



Synthèses de nanocarbones fluorés pour le stockage électrochimique de l'énergie

Yasser Ahmad

► To cite this version:

Yasser Ahmad. Synthèses de nanocarbones fluorés pour le stockage électrochimique de l'énergie. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2013. Français. ⟨NNT : 2013CLF22381⟩. ⟨tel-00917849⟩

HAL Id: tel-00917849

<https://theses.hal.science/tel-00917849v1>

Submitted on 12 Dec 2013

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.



HAL Authorization

N° d'Ordre : D.U. **2381**

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N°762

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie, Sciences des Matériaux

Par

Yasser AHMAD

Master Recherche

Synthèses de nanocarbones fluorés pour le stockage électrochimique de l'énergie

Soutenue publiquement le 4 Octobre 2013, devant la commission d'examen

Président	M André HAMWI, <i>Professeur, Université Blaise Pascal</i>
Rapporteurs	M Emmanuel FLAHAUT, <i>Directeur de Recherche – Université de Toulouse</i> M Daniel LEMORDANT, <i>Professeur – Université de Tours</i>
Examineurs	Mme Sandrine BERTHON-FABRY, <i>Enseignant Chercheur- Mines ParisTech</i> M Marc Dubois, <i>Professeur, Université Blaise Pascal</i> Mme Katia GUERIN, <i>Maitre de Conférences, Université Blaise Pascal</i>
Invité	M Grégory SCHMIDT, <i>ARKEMA</i>

Remerciements

Un moment émouvant est le jour où on entreprend d'écrire sa page de remerciements, cette page souvent très attendue de tous. Cela signifie que la fin est proche, ce qui en soi est une très bonne nouvelle. On devrait donc se réjouir de les écrire, mais à cette occasion, il nous manque toujours des mots pour exprimer nos sentiments. J'ai essayé d'exprimer par écrit, à travers le choix de mes mots les plus sincères, mes ressentis que j'espère perçus à travers ces quelques lignes.

Je tiens à remercier Monsieur Fabrice Leroux, Responsable de l'équipe Matériaux Inorganiques de l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand. J'associe Madame Anne Marie Delort, Directrice de Recherche au CNRS et Directrice de cet institut à ces remerciements, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je poursuivrai en exprimant mes remerciements les plus respectueux à l'ensemble des membres de jury.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait M. André Hamwi, Professeur à l'Université Blaise Pascal, en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je suis très honoré que M. Emmanuel Flahaut, Directeur de Recherche à l'Université de Toulouse, et M. Daniel Lemordant, Professeur à l'Université de Tours, aient accepté de juger ce mémoire.

Je tiens également à remercier Mme Sandrine Berthon-Fabry, Enseignant Chercheur à l'Université de Mines Paris Tech, d'avoir examiné de mémoire et pour son sourire communicatif.

Je tiens à exprimer une profonde reconnaissance à Monsieur André Hamwi. Durant ces trois années, j'ai eu l'occasion de travailler et discuter avec lui des sujets de la science, et là sans aucun doute, M. Hamwi constitue une source inépuisable d'idées et d'inspirations, mais aussi des sujets en dehors de la science, que ce soit durant nos voyages pour des congrès scientifiques ou dans autres occasions. Je le remercie pour ses conseils, sa gentillesse, sa bonne humeur et sa disponibilité.

Je voudrais remercier très sincèrement M. Marc Dubois, Professeur à l'Université Blaise Pascal, qui a dirigé ma thèse avec beaucoup de patience. Je lui suis très reconnaissant pour ses conseils toujours très pertinents, sa disponibilité, son efficacité...

Mes remerciements s'adressent également à Mme Katia Guérin Araujo Da Silva, Maître de Conférences à l'Université Blaise Pascal, qui a dirigé ce travail avec compétence et enthousiasme. Je la remercie pour son oreille attentive, son dynamisme et pour l'ensemble des discussions scientifiques ou non que nous avons pu avoir.

Je leur suis reconnaissant d'avoir dirigé ces travaux de thèse avec rigueur et compétence, et de leur disponibilité jusqu'au bout même pour les derniers détails. J'espère avoir pu exprimer l'expression de ma gratitude la plus sincère à travers ces quelques mots.

Je voudrais également remercier M. Rodolphe Thirouard, technicien universitaire, M. Joël Cellier, assistant ingénieur CNRS, Mlle Elodie Petit, assistante ingénieur CNRS, pour leur disponibilité et leur aide, en particulier technique. Je remercie également Lawrence Frezet pour son aide précieuse dans plusieurs domaines.

Je remercie également Anne Marie Gélinaud et Bertrand Devouard pour leur aide dans diverses techniques de caractérisation et conseils précieux.

J'exprime toute ma sympathie aux collègues de bureau passés et présents... à Nicolas B, Nicolas L. Elodie, Nadiège, Jeremy, Nathalie, Léa, Zouina, ... à toutes les personnes que j'ai côtoyées pendant ces trois années: Rachid, Fadi, Azzam, Claire, Olivier, Thomas, Pierre... les membres de laboratoire, les personnels du département de chimie...

Je n'oublie pas mes parents, mes frères et sœurs pour leur soutien au moment le plus difficile, sans qui tout cela n'aurait pu être possible. Je me permets aussi de remercier Mme Liliane El Ferekh, responsable au Centre Culturel Français au Liban, pour son support depuis les premiers jours de ma présence en France. Leur soutien et leur foi en moi était durant ces trois années, malgré la distance, ma source de motivation, sans eux tout cela n'aurait certainement pas été possible.

Je terminerai par remercier Liliane, mon amie, qui malgré toutes les difficultés et les dures sessions de chimiothérapie, la douleur et le désespoir qu'elle avait vécue, était et restera présente pour toujours. Sa présence et ses encouragements étaient pour moi les piliers fondateurs de ce que je suis et de ce que je fais.

Finalement, que la France reçoive mes remerciements et ma reconnaissance sincère, pour m'avoir accueilli et parce qu'elle m'a permis de continuer mes études supérieures dans ses universités considérées parmi les pôles scientifiques les plus intéressants dans le monde.

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
1. Le carbone	9
1.1 Les différentes variétés allotropiques du carbone	9
1.1.1 Le diamant-3D	10
1.1.2 Le graphite-2D	10
1.1.3 Les nanodisques/nanocônes de carbone 2D.....	11
1.1.4 Le graphène-2D	14
1.1.5 Les fullerènes – 0D	17
1.1.6 Les nanotubes de carbone-1D.....	17
1.1.7 Les noirs de carbone graphitisés 0D	20
2. Fonctionnalisation et propriétés attendues du carbone.....	22
2.1 La fluoration: cas particulier de la fonctionnalisation covalente.....	23
2.2 Méthodes de fluoration.....	25
2.2.1 Fluoration directe F_2	25
2.2.2 Sous fluoration	26
2.2.3 Fluoration contrôlée par agent fluorant	27
2.2.4 Fluoration catalytique	30
2.3 Nature de la liaison C-F	32
3. Propriétés et applications des nanocarbones fluorés	35
3.1 La lubrification	35
3.2 Les carbones fluorés comme matériaux d'électrode positive de batterie primaire au lithium	37
3.2.1 Généralités	37
3.2.2 La fluoration contrôlée	43
4. Type du précurseur carboné - Effet de la courbure	45
CHAPITRE II. FLUORURES DE CARBONE COMMERCIAUX ET PISTES D'AMÉLIORATION	57
1. Les carbones fluorés commerciaux de l'étude.....	61
1.1 Caractérisation physicochimique	62
1.1.1 La RMN du solide	62
1.1.2 Diffraction des rayons X.....	65
1.1.3 Spectroscopie Infrarouge.....	67
1.1.4 Diffusion Raman.....	68
1.1.5 La spectrométrie photoélectronique X	70
1.2 Propriétés électrochimiques	72
1.2.1 Elaboration de l'électrode positive	72
1.2.2 Description de la cellule électrochimique utilisée	72
1.2.3 Protocole de test appliqué.....	73

1.3 Mécanisme de décharge des carbones fluorés commerciaux.....	73
1.3.1. Courbes de décharges galvanostatiques	74
1.3.2 Influence du précurseur carboné: échantillons ARC.....	76
1.3.3 Mécanisme de décharge de GN48	81
1.3.4 Influence de la répartition des zones fluorées et non fluorées dans la matrice carbonée	85
2. Pré-exfoliation des carbones fluorés: vers le design de réservoir à LiF	87
2.1 Fluoration des graphites exfoliés (GE)	91
2.2 Application en pile au lithium	99
3. Pistes pour améliorer les performances électrochimiques des carbones fluorés pour piles primaires .	104
3.1 Choix du précurseur carboné à fluorer	105
3.2 Méthode de fluoration utilisée	106
3.3 Système électrochimique	107
4. Conclusion	109

CHAPITRE III. FLUORATION DE NANOSTRUCTURES CARBONÉES OUVERTES OU FERMÉES..... 113

1. Synthèse de nanomatériaux carbonés fluorés	116
1.1 Les nanofibres de carbone: structure fermée 1D de tubes emboîtés	116
1.2 Mélange de nanocônes/nanodisques de carbone (CNC/NDC) : structure ouverte (2D)	119
1.3 Les noirs de carbone graphitisés (OD).....	121
2. Choix de la méthode de fluoration.....	123
2.1 Méthodes de fluoration disponibles au laboratoire	123
2.1.1 La fluoration directe	124
2.1.2 La fluoration contrôlée par agent fluorant solide	125
2.2 Synthèses: fluorations directe et contrôlée.....	127
2.3 La fluoration statique (FS).....	127
2.3.1 Protocole expérimental	128
2.3.2 Relevés pression-temps : limite d'exploitation des données enregistrées	129
2.3 Evaluation du taux de fluoration F/C	133
3. Caractérisations physicochimiques des nanocarbones fluorés	135
3.1 Analyse structurale	136
3.1.1 DRX	136
3.1.2 Diffusion Raman	137
3.2 Nature de la liaison C-F et des défauts structuraux.....	138
3.2.1 Spectroscopie Infra-rouge	139
3.2.3 Stabilité thermique.....	141
3.3 Analyse texturale (MEB et MET)	142
3.3.1 Les nanofibres fluorées	143
3.3.2 Les nanodisques/nanocônes fluorés	145
3.3.3 Les noirs de carbone graphitisés	146

3.4 Conclusion partielle	149
4. Performances électrochimiques de nanostructures carbonées fluorées comme matériaux d'électrode de pile au lithium	150
4.1 Paramètres influençant les performances électrochimiques.....	150
4.1.1 Influence de la méthode de fluoration.....	150
4.1.2 Optimisation des performances électrochimiques	155
4.1.3 Etude du mécanisme de décharge des nanofibres fluorées.....	158
4.1.3.1 Evolution de la structure avec la profondeur de décharge	159
4.1.3.2 Evolution des liaisons C-F avec la profondeur de décharge	160
4.1.3.3 Evolution de la texture avec la profondeur de décharge	162
4.1.4 Conclusion partielle.....	164
4.2 Effet de la dimensionnalité du nanocarbone fluoré	164
5. Conclusion	177

CHAPITRE IV. EXTRACAPACITÉS DE PILES AU LITHIUM CONTENANT DES CARBONES FLUORÉS..... 183

1. Introduction.....	187
2. Synthèse des NDC fluorés	191
3. Caractérisation physico-chimique des NDC fluorés	191
3.1 Caractérisation structurale (DRX)	191
3.2 RMN	192
3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	193
3.4 Microscopie à force atomique (AFM)	194
3.5 Analyses thermogravimétriques (ATG).....	195
3.6 Discussion	200
4. Effet de l'électrolyte, mécanisme de décharge.....	203
5. Présentation des DWCNT et FWCNT	209
5.1 Synthèse des nanotubes de carbone fluorés.....	209
5.2 Caractérisation spectroscopique	210
5.3 Décharges galvanostatiques	212
6. Conclusion	214

CONCLUSION GÉNÉRALE 221

ANNEXES..... 229

Annexe 1. Techniques de caractérisation.....	233
1. Résonance Magnétique Nucléaire.....	233
2. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).....	241

3.	Diffraction des rayons X	244
4.	Spectroscopie Raman.....	245
5.	Microscopie à force atomique	248
6.	Spectrométrie photoélectronique X (XPS).....	251
Annexe 2. Les systèmes lithium-chlorure de thionyle (Li/SOCl ₂).....		257

INTRODUCTION GENERALE

Introduction

Actuellement le thème des énergies renouvelables est parmi les plus importants et le plus étudié par la recherche scientifique et les entreprises, car il s'avère nécessaire de trouver des nouvelles sources énergétiques comme alternatives aux combustibles fossiles, notamment avec les nouvelles technologies liées aux véhicules électriques ou hybrides. Le travail sur la batterie au lithium débuta en 1912 avec G.N Lewis, mais il a fallu attendre jusqu'au début des années 70 pour voir la mise sur le marché des premières batteries non rechargeables au lithium. Le lithium est le plus léger des métaux. Associé à un matériau de cathode, la pile offre une différence de potentiel la plus élevée et génère la plus grande quantité d'énergie. En fonction de leur conception et des matériaux utilisés, leur tension délivrée varie de 1,5 à 3,7 V pouvant aller jusqu'à 4,5V, soit plus du double de celle délivrée par les piles salines et alcalines. Elles sont utilisées dans les appareils électroniques de consommation courante, tels que les téléphones portables, les caméras, mais aussi dans des solutions de haute technologie comme des pacemakers ou des neurostimulateurs. Pour les systèmes primaires (piles non réversibles), l'anode de lithium peut être couplée principalement à quatre matériaux cathodiques (MnO_2 , SO_2 , SOCl_2 et les carbones fluorés CF_x) car chacun présente un certain avantage par rapport aux autres dans des domaines d'applications particuliers. Par exemple, les piles au dioxyde de soufre (Li/SO_2) et chlorure de thionyle (Li/SOCl_2) possèdent une énergie et une densité de puissance relativement élevées dans une large gamme de températures de fonctionnement, mais souffrent de problèmes de sécurité et environnementaux qui les rendent ensuite impropres à de nombreuses applications. Les piles à base de dioxyde de manganèse (Li/MnO_2) et carbones fluorés (Li/CF_x) s'avèrent sûres et relativement inoffensives vis-à-vis de l'environnement, mais ne répondent pas aux besoins de puissance requis par certaines applications. Ainsi, de multiples travaux de recherches académiques et industrielles portent sur le développement des carbones fluorés pour les applications de puissance.

Combinant deux éléments atypiques de la classification périodique, les carbones fluorés sont considérés comme prometteurs tant pour des recherches académiques que pour leur possible impact sociétal. Le carbone, sous ses nombreuses formes allotropiques, réagit avec le fluor, l'élément le plus électronégatif du tableau périodique, dans une large gamme de température, allant de l'ambiante jusqu'à 600°C selon la structure et la chimie du précurseur. Contrairement aux hydrures dans lesquelles la liaison C-H est purement covalente, la liaison C-F est hautement versatile dans les carbones fluorés ; elle peut revêtir un caractère ionique dans les composés d'intercalation du graphite, comme purement covalente dans les graphites fluorés synthétisés à haute température. Des états intermédiaires sont observés dans lesquelles des atomes de carbones fluorés hybridés sp^3 , et non-fluorés sp^2 , coexistent dans les feuillets. Cette versatilité de liaison carbone-fluor, ainsi que la diversité des formes possibles des carbones fluorés permet d'obtenir des matériaux aux performances électrochimiques ajustables en fonction de l'application souhaitée de la pile au lithium utilisant ce type de cathode. Ainsi, les carbones fluorés sont d'excellents candidats servant comme matériaux de cathode pour les piles primaires au lithium. La matière active est constituée par un carbone fluoré obtenu par réaction de fluor moléculaire F_2 ou atomique $\text{F}^\bullet$ avec le carbone, dans diverses conditions de températures et de pression augmentant encore la diversité et la modularité.

Les principaux carbones fluorés connus comme matériaux de cathode pour les piles primaires au lithium sont le graphite et le coke de pétrole. Ces derniers sont utilisés depuis longtemps du fait de leurs bonnes performances électrochimiques et la facilité d'obtention de ces matériaux à des coûts relativement bas. La réaction globale de décharge dans une pile Li/CF_x est une réaction à un électron par liaison CF, qui peut s'écrire : $n\text{Li} + (\text{CF})_n \rightarrow n\text{C} + n\text{LiF}$. D'après cette équation, le CF_x est converti en carbone élémentaire et, par apport de lithium de l'électrolyte, en fluorure de lithium solide

qui reste à la cathode. Bien que les principes fondamentaux de cette décharge électrochimique soient connus, le mécanisme de défluoration reste ambigu et controversé. Ainsi, les causes de limitations en performances électrochimiques des systèmes commerciaux restent mal connues. Une étude des mécanismes de décharges s'avère indispensable pour comprendre l'évolution de l'électrode de la pile au cours de la décharge et ainsi améliorer les performances électrochimiques des systèmes Li/CFx.

Depuis quelques années, grâce à la nanostructuration et au développement des méthodes de synthèse toujours plus performantes, les carbones nanostructurés ont émergé et suscitent depuis un énorme intérêt dans le monde de la recherche autant fondamentale qu'appliquée grâce à leur propriétés exceptionnelles en particulier pour les applications électrochimiques. La nanostructuration des matériaux de l'électrode s'est révélée importante pour améliorer les performances électrochimiques. En effet, les matériaux d'électrode nanostructurés peuvent non seulement augmenter l'électroactivité des ions Li^+ , mais aussi améliorer la capacité de débit (c'est-à-dire d'obtenir des fortes densités de puissance). La possibilité de débit élevé, résultant directement des distances de transport plus courtes pour les électrons et pour les ions F^- et/ou Li^+ , est un point clé de notre étude.

Les nanofibres de carbones sont parmi les premiers matériaux nanométriques fluorés testés dans les piles au lithium. Leur succès réside dans une méthode de fluoration spécifique appelée sous-fluoruration développée au laboratoire par HAMWI et al. Dans ce procédé, une partie des atomes de carbone est volontairement exclue de la fluoration pour maintenir des domaines graphitiques conducteurs intimement mélangés, à l'échelle nanométrique, à la matrice fluorocarbonée active mais isolante. C'est ainsi que Yazami et al. ont obtenu d'excellents résultats avec les nanofibres de carbones sous-fluorés en terme de densités de puissance, environ 8000 W.kg^{-1} furent mesurés à comparer aux 1400 W.kg^{-1} disponibles avec les matériaux conventionnels. En outre, une densité de courant de 6C a pu être utilisée pour de telles nanofibres de carbone fluorées, remédiant ainsi à la principale défaillance des carbones fluorés en termes de densité de puissance. L'avènement des nanocarbones fluorés développés depuis peu au laboratoire et plus particulièrement durant cette thèse permet d'envisager de nouvelles performances pour répondre au cahier de charges des piles primaires au lithium. L'amélioration d'au moins un des paramètres électrochimiques (potentiel, densité d'énergie et de puissance) est notre but principal. Ainsi, d'autres formes de nanocarbonate qui changent par leur facteur forme, leur structure et leur dimensionnalité ont été étudiées pour mettre en évidence l'impact de la nanostructuration et de la structure (fermée ou ouverte) sur les diffusions ioniques durant le mécanisme de décharge. Les nanofibres de carbone (1D) ayant une structure fermée se présentant sous forme de tube emboîtés ont déjà été le sujet de nombreux travaux et de publications montrant leurs performances électrochimiques, surtout par Yazami et al, pour les NFC sous-fluorées. D'autres nanocarbones sont étudiés dans ce travail, en premier lieu les nanodisques/nanocônes de carbone qui se présentent sous forme de structure ouverte avec des disques bi-dimensionnels (2D), ainsi que des noirs de carbone graphitisés (0D) qui possèdent une structure en quasi-sphères intermédiaire entre celle des nanofibres (1D, fermée) et des nanodisques (2D, ouverte). Les NCG et NDC constituent les deux cas extrême en termes de dimensionnalité par rapport aux NFC. Les conditions de fluoration ont été ainsi ajustées selon la réactivité supposée du nanocarbonate de départ servant de matrice hôte afin d'obtenir le maximum de performances électrochimiques.

En effet, la très grande réactivité du fluor moléculaire peut induire des mécanismes de fluoration spécifiques à chaque nanostructure conduisant à des répartitions variables de zones fluorées et non fluorées mais aussi à la création de défauts structuraux, voire de décomposition, en particulier pour les nanocarbones. De ce fait, la fluoration par agent fluorant solide libérant du fluor atomique a aussi été étudiée, afin de privilégier la formation de liaisons C-F au détriment de groupements CF_2 ou CF_3 ainsi que pour obtenir une répartition homogène des atomes de fluor dans tout le volume de la matrice carbonée (optimisant ainsi la sous-fluoruration). Ces deux méthodes de fluoration, appliquées aux

différents nanocarbones étudiés, ont systématiquement été comparées l'une à l'autre. La compréhension des mécanismes de fluoration et de décharge a été possible grâce aux différentes techniques de caractérisation complémentaires, notamment la RMN du solide, riche en informations sur les carbones fluorés avec le croisement des données obtenues sur les noyaux ^{13}C et ^{19}F , mais aussi grâce aux techniques de microscopies électroniques couplées à l'analyse élémentaire. Cette caractérisation physico-chimique approfondie permet ensuite de comprendre les différences en termes de performances électrochimiques obtenues.

Ainsi, les degrés de liberté disponibles pour l'ajustement des propriétés applicatives souhaitées, résident dans le choix du taux de fluoration, du facteur de forme du nanocarbonate et de la morphologie du précurseur carboné. Les conditions de fluoration, à savoir la température et la nature de l'agent fluorant (fluor moléculaire ou atomique) constituent également des paramètres clés à prendre en compte. Le sujet de cette thèse s'intègre dans cette stratégie de modulation des conditions de synthèse et du type de nanocarbonate de départ, et propose de s'intéresser aux récentes avancées en termes d'obtention de nouveaux nanocarbones fluorés pour une utilisation électrochimique.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente, de façon détaillée la bibliographie concernant différents nanocarbones; de leurs synthèses à leur applications actuelles. Les travaux précédents sur les carbones fluorés permettront de situer le contexte de l'étude en insistant sur la versatilité de la liaison C-F et ses conséquences.

Afin de poser l'état actuel du marché et les limitations en performances, les fluorures de carbone commerciaux (caractérisations et performances) seront développés dans le second chapitre. L'étude de leur mécanisme de décharge via une caractérisation physico-chimique poussée de la cathode à différentes profondeurs de la décharge a permis de remonter aux causes de leur limitations en performances. Ainsi des pistes d'améliorations seront proposées pour pallier les défaillances des systèmes Li/CFx.

Le chapitre III développe pour les trois poudres de nanocarbones fluorés étudiés les aspects liés à la synthèse, la caractérisation physico-chimique et les performances électrochimiques pour étudier l'effet de la dimensionnalité. Le facteur de forme du nanocarbonate a été ainsi changé grâce à l'utilisation de trois types de nanocarbones (les noirs de carbone graphitisés NCG: 0D, les nanofibres NFC: 1D et les nanodisques NDC: 2D). En outre, nous présenterons la méthode de fluoration la plus adéquate pour fluorer ces structures sans les dégrader, la fluoration et la décomposition étant souvent concurrentielles. Tout ceci a pour objectif d'obtenir un maximum de performances électrochimiques lorsque ces matériaux sont utilisés comme matériaux d'électrode de pile primaires au lithium. L'effet de l'électrolyte sera aussi discuté. L'étude physico-chimique sera aussi plus systématique avec toute la palette de techniques disponible à l'ICCF (DRX, RMN du solide, diffusion Raman, IRATR, MEB, MET, ATG).

Le chapitre IV sera consacré aux extracapacités électrochimiques par rapport aux valeurs théoriques obtenues avec des produits fluorés spéciaux synthétisés au laboratoire, et l'explication de ce phénomène ainsi qu'à une étude du mécanisme de décharge (caractérisation approfondie à différents moments de décharge) des différents fluorocarbones utilisés.

Nous concluons enfin en résumant succinctement les principaux résultats obtenus d'un point de vue de la synthèse et des performances électrochimiques pour les différents (nano) carbones fluorés synthétisés, ce qui ouvrira dans un second temps sur les multiples perspectives possibles de ce travail.

Chapitre I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

SOMMAIRE : CHAPITRE 1

1. Le carbone	9
1.1 Les différentes variétés allotropiques du carbone	9
1.1.1 Le diamant-3D	10
1.1.2 Le graphite-2D	10
1.1.3 Les nanodisques/nanocônes de carbone 2D.....	11
1.1.4 Le graphène-2D	14
1.1.5 Les fullerènes – 0D	17
1.1.6 Les nanotubes de carbone-1D.....	17
1.1.7 Les noirs de carbone graphitisés 0D	20
2. Fonctionnalisation et propriétés attendues du carbone.....	22
2.1 La fluoration: cas particulier de la fonctionnalisation covalente.....	23
2.2 Méthodes de fluoration.....	25
2.2.1 Fluoration directe F_2	25
2.2.2 Sous fluoration	26
2.2.3 Fluoration contrôlée par agent fluorant	27
2.2.4 Fluoration catalytique	30
2.3 Nature de la liaison C-F	32
3. Propriétés et applications des nanocarbones fluorés	35
3.1 La lubrification	35
3.2 Les carbones fluorés comme matériaux d'électrode positive de batterie primaire au lithium	37
3.2.1 Généralités	37
3.2.2 La fluoration contrôlée	43
4. Type du précurseur carboné - Effet de la courbure	45

1. Le carbone

Le carbone est un des éléments naturels qui se trouve à l'origine de toutes les formes de vie, aussi bien chez l'homme que dans le monde animal et végétal. Il est présent sur terre depuis la formation de celle-ci, et il en est le dixième élément le plus abondant. Ses propriétés chimiques uniques lui ont valu d'être l'objet de nombreuses recherches et ce depuis la nuit des temps. Il rentre dans la composition d'un nombre considérable de composés ou de matériaux à la fois à l'état d'élément atomique ou en association avec d'autres éléments chimiques de la classification périodique, dont près d'un million de molécules organiques par exemple.

Le carbone est unique dans ses propriétés chimiques parce qu'il forme un nombre de composés supérieur à l'addition de toutes les combinaisons impliquant les autres éléments. Les atomes de carbone sont capables de se lier d'une manière variée à un grand nombre d'atomes identiques. Ces dernières années, parallèlement au formidable essor qu'a connu la recherche sur les nanomatériaux, de nombreux intérêts se sont portés sur les carbones comme matériaux multi-usages. En particulier, leurs applications ont été intensivement étudiées dans le domaine du stockage de l'énergie comme dans les batteries, les supercondensateurs, les piles à combustible ou encore le stockage de gaz. Un seul et même élément est à l'origine de ces multiples propriétés : le carbone du fait de son polymorphisme riche et de sa grande diversité structurale et cristalline. Ainsi parmi les variétés cristallines organisées du carbone identifiées à ce jour, on distingue des réseaux tri, bi et, unidimensionnels et enfin de dimensionnalité nulle.

Avant de décrire les méthodes d'obtention, de caractérisation et les applications de cet élément surprenant à plus d'un titre, il apparaît comme nécessaire de présenter les différentes variétés allotropiques du carbone.

1.1 Les différentes variétés allotropiques du carbone

Selon sa valence lorsqu'il est engagé dans une molécule, le carbone peut adopter principalement trois hybridations, appelées hybridations sp , sp^2 et sp^3 . Les trois orbitales atomiques hybrides impliquées sont obtenues par recouvrement des orbitales atomiques OA (s , p) de l'atome isolé et sont alors à l'origine de la géométrie de la molécule lorsque le carbone se combine par liaison covalente (Figure 1). L'exposant dans sp^n , soit sp , sp^2 ou sp^3 , indique le nombre d'OA ($2p$) impliquées dans l'hybridation. Les deux orbitales sp , obtenues par la combinaison d'une OA s d'une OA p pointent leurs lobes positifs à 180° l'un de l'autre et donnent ainsi un caractère linéaire à la molécule formée. Celle-ci se forme par l'établissement de liaisons covalentes, σ ou π , par recouvrement d'orbitales atomiques hybrides (OAH) entre elles ou avec des OA d'autres éléments, citons par exemple une OA ($1s$) de l'hydrogène. Les trois orbitales sp^2 sont coplanaires avec un angle de liaisons résultant proche de 120° . Les quatre orbitales sp^3 donnent un arrangement tétraédrique.

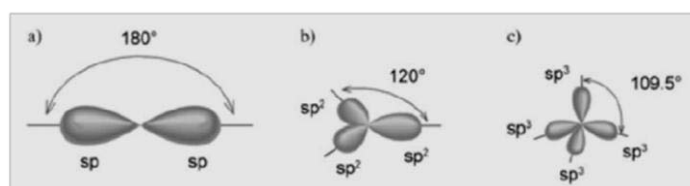


Figure 1. Représentation des orbitales atomiques hybrides de types (a) sp , (b) sp^2 et (c) sp^3 du carbone

Le carbone existe ainsi sous plusieurs formes cristallines selon son hybridation: le diamant, le graphite, les nanotubes et les fullerènes.

1.1.1 Le diamant-3D

Le diamant est une forme métastable du carbone dans les conditions de température et de pression normales. Dans son état naturel, le diamant possède une structure dérivée de la structure cubique à faces centrées (cfc), appelée structure type diamant où, en plus des atomes aux sommets du cube et aux centres de chaque face, quatre des huit sites tétraédriques définis par une telle structure sont occupés ; cet arrangement conduit finalement à huit atomes par maille (contre 4 pour une structure cfc classique). Le paramètre de maille de cette structure est de 0,356 nm avec une distance inter-atomique égale à 0,154 nm. Chaque atome de carbone est ainsi associé de façon tétraédrique à ses quatre voisins les plus proches (hybridation sp^3 du carbone), et complète ainsi sa couche extérieure. Ces liaisons covalentes directionnelles, fortes et donc difficiles à rompre, couvrent tout le cristal, expliquant sa très grande dureté et sa forte conduction thermique, exclusivement par le réseau puisque qu'aucun électron n'est mobile.

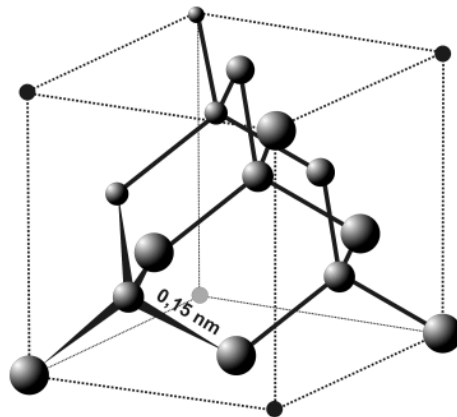


Figure 2. Disposition des atomes de carbone dans la structure cubique du diamant

1.1.2 Le graphite-2D

Le graphite, comme le diamant, est l'un des allotropes naturels du carbone. Il présente une structure lamellaire constituée d'un empilement de feuillets (Figure 3). Chaque feuillet, ou plan de graphène, est constitué d'atomes de carbone hybridés sp^2 fortement liés par des liaisons covalentes, formant un réseau hexagonal de paramètre de maille $a=b=0,246$ nm, la longueur de la liaison C-C étant de 0,142 nm. Les liaisons entre les feuillets sont faibles, de type van der Waals ce qui explique le clivage aisé du graphite et sa faible dureté. La structure thermodynamiquement stable est décrite par une séquence d'empilement de plans de type ABAB, les plans A et B étant décalés d'une longueur de liaison. La distance interfeuillet est de 0,335 nm. Le paramètre c s'établit comme 2 fois la distance interfeuillet.

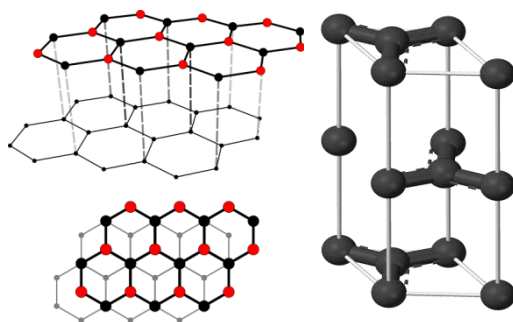


Figure 3. Structure[1] et maille cristalline du graphite ($a=b=2,46\text{\AA}$, $c=6,7\text{\AA}$, l'angle entre a et b est de 120°)

1.1.3 Les nanodisques/nanocônes de carbone 2D

Les nanodisques et nanocônes de carbone sont issus de la famille des fullerènes et des nanotubes de carbone. Ils sont constitués de plans de graphène empilés [2] sous formes de disque ou de cône respectivement. Historiquement, les travaux sur les nanocônes de carbone ont débuté avec Bacon[3]. Ce n'est qu'en 1994, après la publication de calculs théoriques[4, 5] sur la formation des nanocônes que ces matériaux ont fait l'objet de travaux de synthèse[6].

Désormais ces matériaux sont importants pour la science et les aspects d'ingénierie, et cela revient aux propriétés électroniques exceptionnelles [7-11], que possèdent ces matériaux ce qui les implique dans nombreuses applications en nanosciences telles que les nanoélectroniques [12], le stockage de l'hydrogène [13] ou les pièges moléculaires [14].

Beaucoup de recherches ont été axées sur l'élaboration d'un processus d'auto-assemblage pour fabriquer des nanostructures de carbone avec un angle au sommet pointu pour améliorer leurs propriétés d'émission, comme par exemple les nanocônes de carbone [15]. En outre, une structure de forme conique offre une plus grande stabilité thermique et mécanique qu'une structure étroite cylindrique comme les nanotubes de carbone [16]. Les nanocônes de carbone ont été synthétisés pour la première fois en 1994 par Ge et Sattler [17]. Dans la phase de vapeur chaude de carbone, des cônes ouverts à leurs extrémités dits « open-ended » avec le plus petit angle au sommet ont été observés en simultané avec des fullerènes en forme de cône. En 1997, des cônes « open-ended » avec les cinq angles au sommet possibles (Figure 4) ont été synthétisés par accident [18] par pyrolyse d'huiles lourdes dans un procédé connu sous le nom de « Kvaerner's carbon black and hydrogen process » [19].

La Figure 5 montre une image de microscopie électronique à balayage d'un échantillon brut de ce processus, qui est dominé par des disques plats.

Les nanocônes obtenus ne peuvent présenter que cinq angles de sommet possibles, conformément à la règle d'Euler. Le théorème d'Euler prévoit la formation d'un fullerène à partir de 12 pentagones disposés dans un réseau hexagonal. Si ce nombre est réduit à 6 pentagones, la structure formée est un nanotube fermé à ses deux extrémités. Pour un nombre de pentagones inférieur, la théorie prévoit la formation de nanocônes. Les cinq valeurs d'angle de sommet possibles sont reprises dans le tableau suivant [20].

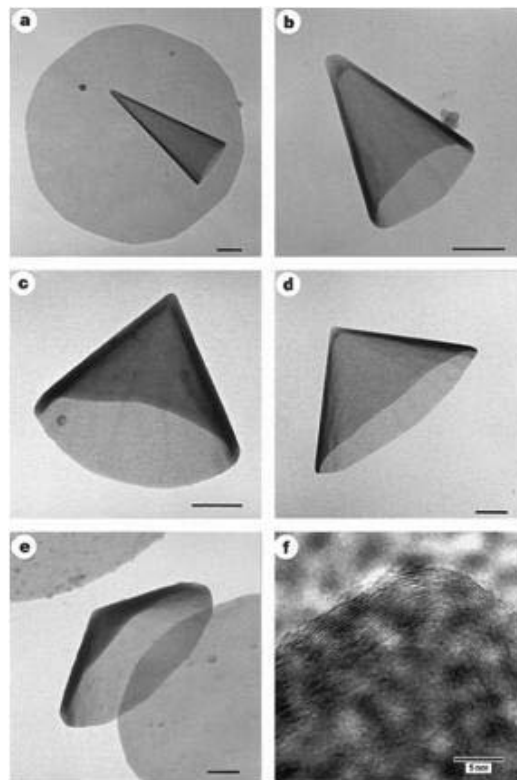


Figure 4. Images MET haute résolution de cinq formes possibles des nanocônes de carbone synthétisés par Krishnan et al. [18]. La dernière image représente les multicouches de ces nanocônes

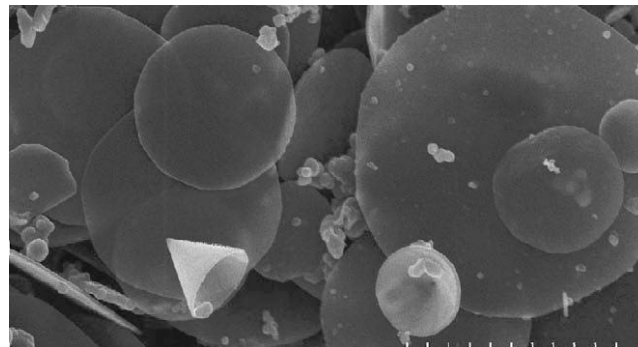


Figure 5. Image MEB d'un échantillon brut issu du procédé « Kvaerner's carbon black and hydrogen process » [21].

En 2005, des nanocônes de carbone hautement orientés ont été synthétisés sur un support de silicium en utilisant une méthode mixte combinant le dépôt en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition CVD) et le plasma par micro-ondes (Microwave Plasma CVD MP-CVD), avec comme gaz sources H_2 et CH_4 [22]. Un film de cobalt de 10 nm d'épaisseur est tout d'abord déposé sur un substrat de silicium par dépôt physique en phase vapeur (PVD) afin d'agir comme catalyseur. Le plasma est utilisé pendant 10 minutes avec un débit de H_2 de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ pour activer la couche mince de cobalt et donner lieu à des nanoparticules bien dispersées avec une distribution de tailles comprise entre 40 et 95 nm. Puis, le substrat décoré de nanoparticules a été utilisé pour synthétiser les nanostructures de

carbone par MP-CVD à environ 600°C pendant 10 minutes, en faisant varier le ratio H_2/CH_4 et la polarisation du substrat. Les caractérisations menées montrent que les nanocônes de carbone formés sont essentiellement constitués de particules de cobalt, de plans de graphène, de graphite désordonné, de silicium et de carbone amorphe.

Tableau 1. Caractéristiques des différents types de nanocônes en fonction du nombre de pentagones qui les compose

Nombre de pentagones	Angle au sommet (°)	Type de nanocarbone
0	180,0	Feuillet de graphène
1	112,9	Nanocône de 5 ^{ème} ordre
2	83,6	Nanocône de 4 ^{ème} ordre
3	60,0	Nanocône de 3 ^{ème} ordre
4	38,9	Nanocône de 2 nd ordre
5	19,2	Nanocône de 1 ^{er} ordre
6	0,0	Nanotube fermé

D'autres méthodes de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD) ont permis d'aboutir à des couches de nanocônes uniformes et alignées, soit sur un support de silicium en utilisant un mélange C_2H_2/NH_3 [23] soit par décomposition du mélange $Ar-H_2-CH_4$ catalysé par Ni [24].

De nouvelles nanostructures de carbone en forme de cône ont également été reportées dans la littérature, telles que les nanocônes graphitiques [18, 25], les nanocornes [26], ou les nanopipettes [27]. Les nanocornes de carbone (CNH pour *carbon nanohorn*) dits à simple paroi [26] ont été synthétisées par la méthode de l'ablation laser en utilisant une tige de graphite pur comme cible d'irradiation laser. Contrairement aux nanotubes de carbone monoparois, les nanocornes de carbone sont fermées par une extrémité conique [28] et présentent un diamètre typique de 2 à 5 nm [29]. Toutefois les nanocornes de carbone forment généralement des agrégats sphériques avec des diamètres de 50 à 100 nm [30]. D'un point de vue morphologie, ils ressemblent à un nanotube dont les parois ne seraient pas parallèles et ayant une extrémité cône, comme l'illustre la figure 6.

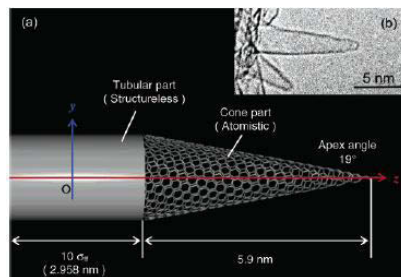


Figure 6. Représentation schématique d'une nanocorne de carbone (a) et image MET de ce matériau [31]

Par rapport aux SWCNT, les CNH présentent des avantages uniques. En règle générale, des particules métalliques sont utilisées en tant que catalyseur pour la production de SWCNT et l'élimination de ces particules résiduelles peut causer des dommages irréversibles aux tubes. Un traitement acide par exemple peut provoquer la fixation d'oxygène sur la surface des tubes. Les CNHs sont en revanche produits sans catalyseur métallique avec un degré de pureté élevé et un bon rendement [32]. De plus, ils présentent une grande surface spécifique ($> 200 \text{ m}^2/\text{g}$) et un large volume de pores ($1,1 \text{ cm}^3/\text{g}$) [33,

34], pouvant offrir des espaces nanométriques dans lesquels une quantité importante de gaz pourrait être adsorbée, conduisant à des applications comme l'adsorption d'hydrogène [31].

1.1.4 Le graphène-2D

Le graphène est un cristal bidimensionnel (monoplan) de carbone dont l'empilement constitue le graphite. Il s'agit d'une couche d'atome de carbone constituée par la répétition de motifs hexagonaux où tous les atomes sont en hybridation sp^2 .

200 fois plus résistant que l'acier, mais 6 fois plus léger et 100 fois plus conducteur que le silicium, il serait difficile de passer sous silence le récent développement de ce matériau en raison de ses propriétés spectaculaires [35] notamment électroniques pour la conception de transistors ultrarapides. Isolé pour la première fois en 2004 par une équipe américaine [36], le graphène a été élu matériau de l'année en 2008 [37]. Cette découverte a valu à André Geim et Konstantin Novoselov, le prix Nobel de physique en octobre 2010 [38]. La technique de synthèse consiste alors en une décomposition thermique d'une surface de carbure de silicium (6H-SiC) sous vide à 1300°C. Cette décomposition conduit à l'évaporation des couches superficielles d'atomes de silicium. Après un temps bien déterminé, les atomes de carbone restants se réorganisent en fines couches de graphène à la surface d'un cristal. Le graphène obtenu est dit graphène épitaxié.

Les transistors en silicium constituent l'essentiel de l'industrie électronique actuellement. Or sa pureté doit être presque parfaite car les électrons circulant dans ce réseau cristallin changent de comportement chaque fois qu'ils entrent en collision avec la moindre impureté ou défaut. Ces collisions sont d'ailleurs à l'origine d'échauffement dans les transistors en silicium qu'il faut absolument évacuer pour un fonctionnement optimal.

Dans le graphène, la trajectoire des électrons demeure inchangée sur de très grandes distances (un micromètre environ) au regard de l'échelle atomique. La grande mobilité électronique ($200\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) fait que ce matériau est particulièrement attractif pour l'électronique haute fréquence. Cette grande mobilité dans le graphène implique que la libération de chaleur est quasi inexistante, ce qui permettrait une miniaturisation encore plus poussée des transistors. Le graphène étant un cristal bidimensionnel, les électrons se déplacent sur le graphène à une vitesse de $1\,000\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, soit 30 fois leur vitesse dans le silicium. Grâce aussi à ses propriétés de cristal bidimensionnel et à une capacité récemment découverte d'auto-refroidissement très rapide, un transistor de graphène ne s'échauffe que très peu. Les récentes publications scientifiques sur ce matériau suggèrent de nombreuses applications possibles. Cependant, sa production reste encore problématique et très onéreuse: selon certaines sources, un mètre carré reviendrait à 600 milliards d'euros [39]. Jusqu'à 2009, seulement deux sociétés en fabriquent, à savoir Graphene Industries et Graphene Works.

➤ Applications

Depuis que le graphène a été isolé, les progrès réalisés dans ce domaine ont été spectaculaires. Les publications spécialisées regorgent d'articles qui présentent ce cristal de carbone comme la panacée. Transparent, il constitue un excellent conducteur électrique, au moins cent fois plus efficient que le silicium. Un écran de graphène serait, en soi, conducteur, et n'aurait donc pas besoin de tout un réseau de circuits. LG développe des écrans fabriqués en graphène, qui peuvent être pliés ou roulés sur eux-mêmes pour occuper le minimum d'espace. En effet, le matériau étant flexible, il pourrait non seulement être roulé, mais encore recouvrir des surfaces non planes, laissant ainsi augurer des écrans sphériques, coniques ou cylindriques. Il est très abordable, puisque c'est un composant du graphite. L'université de Columbia assure aussi que c'est le matériau le plus résistant au monde [40].

➤ *Synthèse*

Les feuillets de graphène sont encore difficiles à fabriquer. Pourtant plusieurs approches existent:

1. la technique de clivage micromécanique, du graphène de haute qualité peut ainsi être obtenu mais seulement en quantités infimes. Novoselov et al. [41] ont réussi à isoler des feuillets de graphène en utilisant une méthode simple, l'exfoliation micromécanique qui consiste à placer un scotch sur du graphite pyrolytique ordonné commercial (Highly Oriented Pyrolytic Graphite HOPG). Cette dernière technique a permis aux scientifiques du monde entier d'isoler des graphènes simple et double couche (single et double layer graphene, SLG et DLG, respectivement).

2. par voie chimique: le principe consiste à oxyder du graphite dans un milieu acide et oxydant afin de réduire les interactions interfeuillets (par exemple un mélange d'acide sulfurique et permanganate de potassium) [42] puis à utiliser un solvant réducteur, l'hydrazine par exemple, pour convertir l'oxyde graphénique en graphène. On peut ainsi produire de grandes quantités de graphène, mais de mauvaise qualité avec quelques monocouches (1%) mais principalement du graphène à trois couches. L'exfoliation du graphite naturel en phase liquide a été rapportée [43]. Le graphène est aussi produit par la décomposition catalytique à haute température d'un gaz carboné (méthane, éthylène...) sur un métal, en général, du cuivre, du nickel ou encore de l'iridium. La température optimale de réaction dépend du type de gaz et du métal. On distingue deux grandes familles de réaction:

- Sur des métaux comme le cuivre, la décomposition du gaz carboné produit des atomes de carbone qui restent en surface du fait de leur très faible solubilité dans ce métal, et interagissent alors pour former une couche de graphène en surface.
- Sur des métaux comme le nickel, la forte variation de solubilité du carbone dans le métal en fonction de la température permet, une fois le carbone produit, sa diffusion dans le métal à haute température, puis son retrait en surface lorsque la température diminue et, par conséquent, sa combinaison en graphène. Cette technique produit en général quelques couches de graphène.

3. le procédé électrique, en faisant passer un courant électrique à travers un nanotube [44], plus précisément des MWCNT sans recours à des produits chimiques ou autres méthodes défavorables, avec la possibilité de conserver ou même améliorer la qualité du tissu MWCNT. En effet, les MWCNT et sous une forte polarisation électrique présentent une superplasticité ou peuvent subir une défaillance structurelle importante sans destruction des couches. Ensuite, un traitement thermique approprié est réalisé sous vide permet de rompre les liaisons entre les feuillets et obtenir du graphène. La microscopie électronique à transmission in situ MET permet de mettre en évidence la présence des nanorubans de graphène (GNRs) [44].

4. le procédé physico-chimique en intégrant les tubes dans une matrice polymère suivi d'un traitement par plasma [45],

5. la réduction des parties fluorées de graphène en utilisant une irradiation par faisceau d'électrons [46]. Les structures qui en résultent sont soit des nanorubans CNR (Carbon NanoRibbons) ou des feuillets de graphène. Une nouvelle méthode d'obtention de multicouches de graphène à partir de la fluoration a été récemment publiée par notre équipe [47]. Elle consiste en 2 étapes avec, dans un premier temps la fluoration d'un mélange de nanocônes/nanodisques de carbone par un agent fluorant solide (TbF_4) qui, par décomposition thermique, libère du fluor atomique permettant une fluoration homogène de la matrice carbonée. Les parties fluorées sont ensuite éliminées par un traitement thermique à 600°C sous air. Cette défluoration thermique provoque un amincissement des nanodisques et l'obtention de matériaux multicouches de graphène avec 7-10 nm

d'épaisseur et de 400-500 nm de largeur. Cette méthode reste à optimiser pour réduire le nombre final de couches.

Avec la multitude de travaux sur la synthèse de feuillets de graphène, plusieurs défis technologiques doivent être surmontés pour que le graphène soit viable technologiquement, notamment la capacité du graphène à passer d'un état conducteur à un état isolant (caractère semi-conducteur). La modification chimique, largement inspirée des travaux sur les nanotubes de carbone [48, 49], par greffage d'atomes d'oxygène, d'hydrogène ou des groupements aryls dans le réseau cristallin, a permis l'acquisition d'un caractère semi-conducteur du graphène [50]. Chaque fois qu'une liaison covalente C-H, C-C ou C-O est créée à la surface du graphène, l'état d'hybridation du carbone change, passant de sp^2 à sp^3 , en créant localement une rupture de la délocalisation π . Le nombre de défauts croît avec le taux de greffage générant des changements dans la structure de bandes du graphène, avec l'ouverture du gap potentiellement ajustable. Dans le cadre de ce travail, il est intéressant de s'attarder sur le greffage covalent d'atomes de fluor. Les calculs ont montré que, comme avec l'hydrogène, le greffage du fluor permet d'ouvrir un gap de 4.2 eV pour un fluoration à 100% (3,8 eV pour l'hydrogène CH_1 appelé graphane) [51, 52]. Différents modes de transport électronique sont observés en fonction du taux de fluoration [46, 53]. Pour obtenir les graphènes avec différents taux de fluoration, la stratégie utilisée consistait à fluorer un échantillon de graphite, en flocons ou HOPG, puis à réaliser leur exfoliation mécanique. Les contacts électriques sont alors réalisés pour mesurer les propriétés de conduction. Par défluoruration sous un faisceau électronique, Withers et al ont montré que la résistance du graphène fluoré diminuait d'au moins 7 ordres de grandeur selon la dose d'électrons injectés [46].

Selon différents types de découpage et de recombinaison des feuillets de graphène, les nanotubes de carbone, ou les fullerènes peuvent être obtenus (Figure 7).

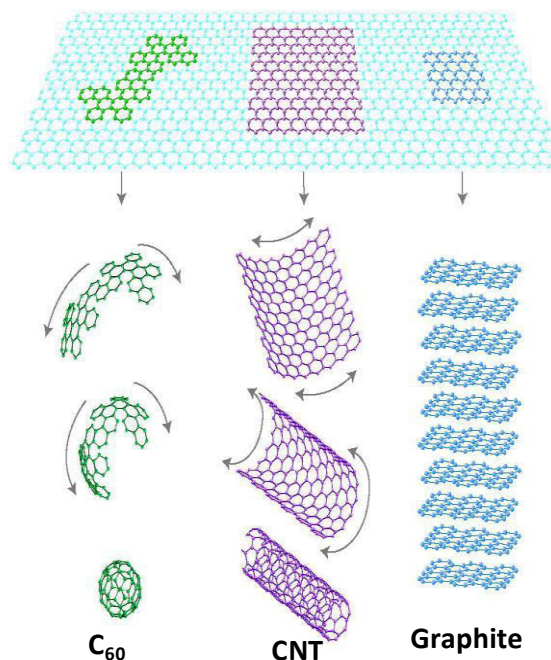


Figure 7. Différents modes de découpage et de recombinaison des feuillets de graphène pour former les fullerènes 0D (C₆₀) ou les nanotubes de carbone 1D (CNT)

1.1.5 Les Fullerènes – 0D

Les fullerènes ont été découverts en 1985 par Kroto et al [54]. Il s'agit de molécules composées uniquement d'atomes de carbone et pouvant prendre la forme d'une sphère, d'un ellipsoïde ou d'un tube. En considérant les modes de connections des motifs carbonés, ils sont comparables au graphite, qui est composé de feuillets d'hexagones de carbones liés, mais contiennent en plus des pentagones, et parfois des heptagones, ce qui empêche le feuillet d'être plan. Ainsi, les fullerènes constituent une famille de molécules fermées et creuses, renfermant un nombre pair d'atomes de carbone (36, 60, 70, 76 ou 84 pour les plus abondants) et dont la géométrie rappelle celle des dômes géodésique créés par l'architecte Buckminster Fuller. A l'état solide, ces molécules sphéroïdales s'empilent pour former un réseau ordonné. La cohésion de l'édifice cristallin, de type moléculaire, est donc assurée par des forces de van der Waals. Une dimensionnalité nulle est souvent attribuée aux fullerènes.

La structure la plus connue parmi les fullerènes est celle constituée de 60 atomes de carbone, soit C_{60} avec 12 pentagones et 20 hexagones (Figure 8). Il s'agit d'arrangements moléculaires offrant un grand volume, pour une résistance et une légèreté inégalées. L'état d'hybridation des atomes de carbone est intermédiaire entre sp^2 et sp^3 . L'empilement de ces entités conduit à des solides de type moléculaires alors que le diamant et le graphite sont des systèmes de type polymérisés qui consistent en un assemblage d'atomes au lieu d'un assemblage moléculaire [55].

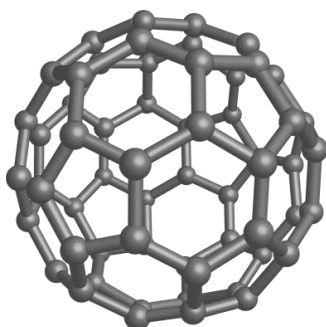


Figure 8. La molécule de C_{60}

Ces entités fascinantes furent le point de départ pour la construction théorique de nouvelles nanostructures. Le C_{60} , le C_{70} , le C_{84} sont les fullerènes les plus connus de même que les nanotubes macromoléculaires de type fulleréniques présentant une extrémité fermée. Ces extrémités fermées s'assimilent à des demi-fullerènes.

1.1.6 Les nanotubes de carbone-1D

La découverte des fullerènes a créé un véritable engouement pour la recherche de nouvelles nanostructures carbonées. Six ans plus tard, soit en 1991, un nouveau membre de la famille du carbone fut découvert par Ijima : les nanotubes; ce microscopiste japonais les a clairement identifiés pour la première fois dans le suie d'une synthèse de fullerènes par arc électrique [56].

Un nanotube de carbone est un objet tubulaire de dimension nanométrique en diamètre et de longueur micrométrique, constitué entièrement d'atomes de carbone. Il consiste en un feuillet de graphène, enroulé sur lui-même, en forme de cylindre, qui peut ou non être fermé à ses extrémités par des demi-fullerènes (Figure 9).

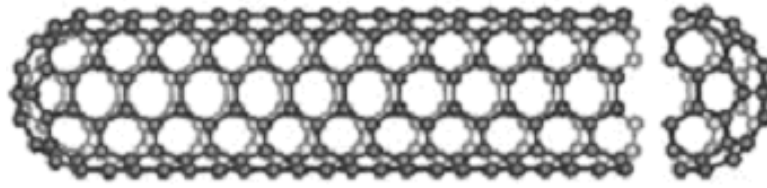


Figure 9. Nanotube de carbone monocouche

On distingue deux types de nanotubes :

- Les nanotubes monofeuillets ou monoparois (SWCNT pour Single Walled Carbon Nanotubes)
- Les nanotubes multifeuillets ou multiparois (MWCNT, Multi Walled Carbon Nanotubes)

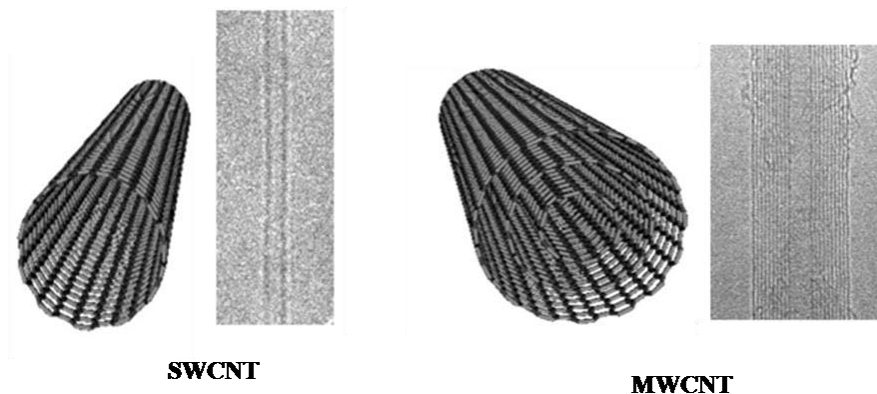


Figure 10. Schématisations et images par microscopies électroniques à transmission de nanotubes mono (SWCNT) et multiparois (MWCNT)

La découverte des nanotubes de carbone monoparois se différencie de celle des multiparois. En effet, la formation des nanotubes monoparois a été reportée pour la première fois dans le périodique « Nature » en 1993 dans deux articles soumis indépendamment, un par Iijima et Ichihashi [57], affiliés chez NEC, et l'autre par Bethune et *al.* chez IBM en Californie [58]. D'un point de vue scientifique, la découverte des nanotubes monoparois peut sans ambiguïté être attribuée à ces deux équipes. En revanche, la découverte des nanotubes multiparois est beaucoup plus controversée. Il est évident que le rapport publié par Iijima en 1991 [56] a accéléré la recherche sur les nanotubes de carbone. Ainsi, la mise au point d'une méthode de synthèse des MWCNT en grande quantité a été développée par Thomas Ebbesen l'année suivante [59]. Cependant, ce rapport ne marque pas de façon univoque la découverte des MWCNT compte tenu des nombreux travaux menés auparavant.

La première synthèse possible formant des filaments de carbone dans un système de décomposition thermique du gaz de méthane fut reportée en 1889 [60], soit 200 ans plutôt. Un tel filament était destiné à l'utilisation dans les ampoules, présentée par Edison à l'exposition universelle de Paris la même année. Malgré le manque d'images de microscopie électronique comme preuve évidente sur les nanotubes de carbone, ces travaux pourraient être considérés comme le premier décrivant la croissance de nanotubes de carbone.

Du fait de l'avancée rapide de la technologie au 20^{ème} siècle, notamment l'apparition du premier appareil commercial de microscopie électronique à transmission (MET) développée par Siemens en 1939, l'étude de la morphologie et de la texture des filaments est devenue possible. Les premières images mettant en évidence la nature tubulaire des filaments avec une taille nanométrique furent publiées par deux russes Radushkevich et Lukyanovich en 1952 [61]. Cette publication a été méconnue de la communauté des scientifiques occidentaux en raison de sa rédaction en langue russe puisque la plupart des bases de données n'incluaient pas les données russes.

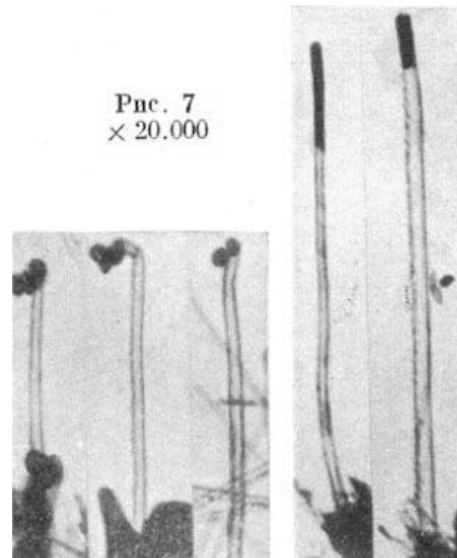


Figure 11. Exemple des images MET des nanotubes de carbone publiées par Radushkevich et Lukyanovich [62]

Il est clairement reporté dans cette publication que les carbones tubes observés sont de l'ordre de 50 nm, soit définitivement nanométrique comme le cliché montré en Figure 11 en atteste. Les nanotubes de carbone observés sont bien de type multicouche compte tenu de sa forme concentrique. Le nombre de plans de graphène est compris entre 15 à 20. Il serait donc judicieux d'attribuer la découverte des nanotubes de carbone multicouches à ces deux scientifiques russes [62].

Dès leur découverte et leur popularisation par Iijima, les nanotubes de carbone ont suscité un fort intérêt car des propriétés exceptionnelles dans de nombreux domaines d'application leurs ont été associées : nanotechnologies [63], capteurs chimiques [64], matériaux composite [65], stockage de l'énergie [66], etc.

Les nanofibres de carbone ont un lien étroit avec les nanotubes de carbone. Selon la classification de Rodriguez et al [67], les nanofibres de carbone peuvent être classées en trois catégories selon leurs morphologies (Figure 12):

- « Platelet Graphite Nanofibers » (PCNFs), les plans de graphène (plaquettes) s'empilent de façon perpendiculaire à l'axe de fibre.
- « Herring-bone Nanofibers » (HBCNFs), les plans de graphène dans ce cas sont inclinés selon un certain angle par rapport à l'axe de la fibre.
- « Tubular Graphite Nanofibers » (TCNFs), plus connu sous le nom de Nanotubes de carbone multicouches dont les plans de graphène sont parallèles à l'axe de fibres.

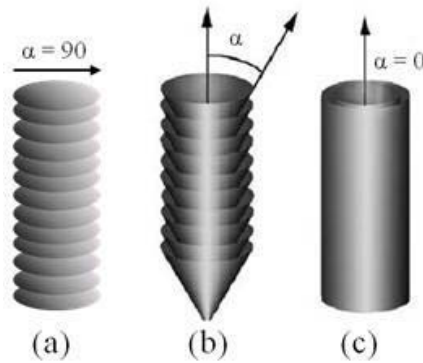


Figure 12. (a) Platelet Graphite Nanofibers, (b) Herring-bone Nanofibers (HBCNFs) et (c) Tubular Graphite Nanofibers (TCNFs) [68]

L'histoire des nanofibres de carbone coïncide avec celle des nanotubes de carbone et ce dès la fin du 19^{ème} siècle [69]. En 1948, Iley et Riley ont découvert que des filaments de carbone peuvent être obtenus par l'interaction entre l'éthylène et la silice à 1200°C [70]. A partir des années 60 et jusqu'aux années 80, les fibres de carbone ont suscité un intérêt fort des chercheurs, et plusieurs études ont été conduites incluant la synthèse de « Vapor-grown carbon fibers » (VGCs), de « whiskers » [71]. L'étude théorique de référence sur la croissance des fibres de carbone a été proposée par Baker et *al.* au début des années 70 [72], et la production en grande quantité a été initiée par Endo quelques années plus tard [73].

Le réel développement des nanofibres de carbone (CNFs) dû attendre l'apparition des nouvelles techniques microscopiques à très haute résolution afin de mieux comprendre leur structure et leur morphologie à l'échelle nanométrique.

1.1.7 Les noirs de carbone graphitisés 0D

Les noirs de carbone ou aussi les oignons de carbone (ou buckyonions) sont des structures de type sphérique multicouches moins bien définies. Leur taille avoisine les quelques dizaines de nanomètres. Ils sont constitués de plusieurs couches de graphène empilées les unes sur les autres en une structure fermée (Figure 13). Ils peuvent être creux ou pleins. Dans ce dernier cas, ils englobent parfois une particule métallique de catalyseur (Ni, Y, Co...). Celles-ci sont essentiellement composées d'atomes de carbone, cependant d'autres éléments comme l'oxygène, l'hydrogène, le soufre et l'azote provenant des précurseurs de synthèse, peuvent être présents en quantités très faibles selon le procédé de synthèse employé.

Le terme « noir de carbone » désigne une large gamme de produits carbonés issus de différents procédés de synthèse tels que le procédé *furnace* (au four), le procédé *channel* (de contact), le procédé *lampblack* (noir de fumée), le procédé noir d'acétylène, le procédé *thermal* (thermique) ou encore le procédé plasma [78]. Récemment des voies de synthèse alternatives ont été étudiées comme par exemple l'utilisation d'un réacteur à flamme en aérosol [79], ou encore à l'aide d'une ressource renouvelable telle que l'écorce de riz, disponible en abondance dans des pays comme la Chine [74].



Figure 13. Image prise par MET d'un chapelet d'oignons.

D'un point de vue chimique, les procédés de fabrication des noirs de carbone peuvent être classés en deux catégories :

- Procédés basés sur la combustion incomplète d'hydrocarbures
- Procédés reposant sur la décomposition thermique d'hydrocarbures

Ces deux procédés diffèrent par la présence ou non d'oxygène dans le milieu. La majeure partie de la production actuelle se fait par le procédé au four, basé sur la combustion incomplète d'un hydrocarbure C_xH_y qui s'obtient par injection du précurseur dans une flamme turbulente. Cette combustion génère l'énergie nécessaire au craquage de la partie non-brûlée de l'hydrocarbure [81-83]. Les températures de formation de noirs de carbone dépendent du rapport carburant/comburant et sont généralement comprises entre 1127°C et 1627°C. Le procédé fonctionne en continu dans un réacteur fermé caractérisé par des vitesses de fluides élevées (Figure 14).

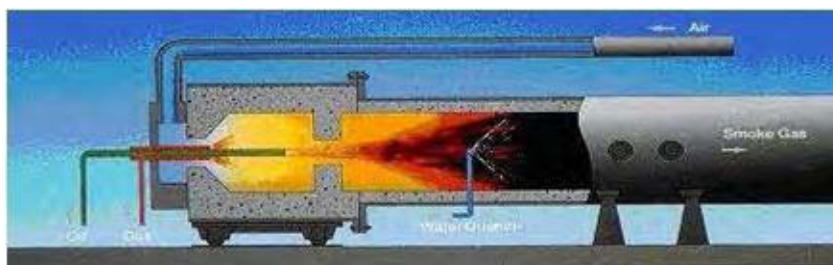


Figure 14. Schéma du procédé four [84]

Si ce procédé est le plus répandu, il présente toutefois de nombreux inconvénients. D'une part il est très polluant car responsable de l'émission de plusieurs millions de tonnes de CO_2 , mais aussi d'autres espèces telles que les NO_x , SH_2 , CO . D'autre part, il présente un rendement très faible en matière première, généralement inférieure à 50%. Ceci est principalement dû au fait que l'essentiel du carbone présent dans la matière première sert à la combustion de la fraction restante.

Pour pallier à ces inconvénients, le procédé plasma semble prometteur. Les premiers brevets déposés pour la production de noirs de carbone par plasma à l'échelle du laboratoire datent de 1920 et sont basés sur le principe de l'arc électrique [85, 86]. De façon générale, la plupart des publications et brevets déposés concerne la technologie des plasmas thermiques [87]. La principale technologie

basées sur les plasmas thermiques qui a été développée est la technologie « Carbon Black & Hydrogen » développée par Kvaerner [88-90] en Norvège.

D'autres technologies de type plasma thermique ont été développées à l'échelle du laboratoire. Il s'agit notamment de la torche plasma utilisée par Fincke et *al.* [91], ou de la technologie plasma hybride couplant une torche DC (courant direct) à une torche radio fréquence RF [92].

2. Fonctionnalisation et propriétés attendues du carbone

Toutes les formes carbonées décrites auparavant présentent un fort potentiel d'applications technologiques. Lorsqu'il s'agit de discuter des applications éventuelles, il est nécessaire de distinguer les applications directes de celles indirectes.

L'application directe des fullerènes, nanotubes et nanoparticules dépend étroitement de leur prix de fabrication et du gain en performances obtenu en utilisant ces matériaux. Les prix de fabrication de ces nouvelles formes de carbone ont considérablement baissé depuis leur première commercialisation, ce qui suggère une forte croissance d'utilisation. Les fullerènes possèdent des propriétés optiques avantageuses en tant que matériau photoconducteur pour la photocopie. Par leur forme sphérique très particulière, l'application dans le domaine de la tribologie paraissait évidente. Dans le domaine biomédical ou encore des conceptions des nouveaux polymères, les fullerènes paraissent également comme des candidats idéaux. Les nanotubes et les nanoparticules de carbone ont un champ d'application plus large à cause de leurs procédés de synthèse à plus grande échelle, et de rendements plus élevés que ceux des fullerènes. Ils peuvent encapsuler et ainsi protéger des atomes, molécules ou composés réactifs. Les nanotubes ont également une place naturelle dans le marché des fibres de carbone par le renfort d'autres matériaux en composites. Les matériaux nanocomposites ont ainsi pris une place importante depuis une dizaine d'années, surtout dans l'industrie aéronautique et les technologies du sport grâce à leur flexibilité unique, leur module d'Young et leur relative légèreté. Quant à l'application indirecte, il apparaît évident que la modification chimique s'avère incontournable. La fonctionnalisation des nanotubes se traduit souvent par une addition des groupements fonctionnels tels que $-OH$, $-COOH$, $>C=O$ etc. Les remarquables propriétés intrinsèques des nanotubes de carbone permettent des applications multiples. Néanmoins, ces nanotubes s'agglomèrent sous forme de fagots à cause d'interactions de type van der Waals, intrinsèquement faibles mais additionnées sur une grande surface (toute la longueur de tubes accolés) deviennent conséquentes. Cela rend difficile leur solubilisation dans l'eau ou dans des solvants organiques. Les dérivés d'addition des nanotubes de carbone permettent de s'affranchir de cette barrière en vue de diversifier les champs d'applications. Cette fonctionnalisation peut prendre la forme d'une fixation plus ou moins aléatoire de groupes fonctionnels, tels que des polymères ou des matrices biopolymériques [93], à la surface du réseau carboné.

Les fonctionnalisations des nanotubes de carbone peuvent se distinguer selon différentes façons selon :

- La cible, SWCNT ou MWCNT ;
- Les sites de réaction, c'est-à-dire la fonctionnalisation des parois ou des défauts comme l'illustre la Figure 15 où les groupements fonctionnels sont ajoutés aux parois et aux extrémités des SWCNT ;
- La méthode avec des fonctionnalisations chimiques ou biologiques ;

- La zone de fonctionnalisation exohedrale ou endohedrale ;
- La nature de la liaison entre les tubes et le groupement fonctionnel, covalente ou non-covalent par π -stacking.

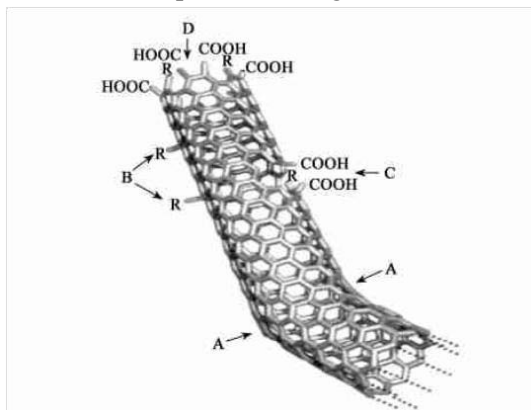


Figure 15. Fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone par l'acide nitrique concentré

2.1 La fluoration: cas particulier de la fonctionnalisation covalente

Parmi les fonctionnalisations covalentes, une retient notre attention, à savoir la fluoration. La chimie du fluor est une chimie difficile à mettre en œuvre à cause de la très grande réactivité du fluor moléculaire. Les enjeux de la maîtrise de cette méthode sont néanmoins considérables en particulier pour les applications électrochimiques et tribologiques.

Le gaz de fluor moléculaire F_2 fut découvert en 1771 par le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele et le chimiste français Henri Moissan l'isola par électrolyse en 1886. F_2 est un gaz plus lourd que l'air, excessivement toxique et agressif. Il donne une couleur jaune pâle à température et pression ambiantes, et possède une odeur caractéristique. Il réagit violemment avec les matières organiques et certaines réactions peuvent être explosives. La manipulation de F_2 demande également un environnement dépourvu d'humidité pour éviter la formation de l'acide fluorhydrique HF.

La fluoration a largement été utilisée comme méthode de fonctionnalisation en particulier en vue de la modification des propriétés physico-chimiques des nanotubes de carbone. Pour ne citer ici que la propriété la plus évidente du greffage de fluor, un caractère hydrophobe marqué est attendu. De part la réactivité de F_2 , la fluoration s'inscrit dans une fonctionnalisation de type covalente. Pour la même raison, l'utilisation de l'élément fluor donne l'espoir d'obtenir de forts taux de greffage que ce soit sur les parois ou aux extrémités.

L'étude de la fluoration des matériaux carbonés a débuté dans les années 30 avec la préparation de graphites fluorés. Ruff et Bretschneider [94, 95] furent les premiers à synthétiser ces produits en remarquant qu'à un taux de fluoration élevé ($CF_{0,92}$), la couleur du composé passait du noir à grisâtre. Une série d'études a ensuite été réalisée [96-98] impliquant différentes formes allotropiques du carbone, plus ou moins exotiques, et permettant une meilleure compréhension théorique sur les graphites fluorés [99].

La réaction gaz/solide mise en jeu est la suivante : $C + \frac{x}{2}F_2 \rightarrow CF_x$ (1)

Lorsque x est inférieur ou égal à 1, le procédé conduit à l'incorporation d'atomes de fluor dans la matrice carbonée. x peut légèrement dépasser l'unité, si des groupements CF_2 et CF_3 sont formés en

bords de plan graphitique et/ou dans les défauts de structure. Dans les cokes de pétrole fluorés, x peut atteindre 1,2 voire 1,3 car la taille des plans carbonés est faible et le ratio carbonés de bords de plan sur carbonés totaux augmente par rapport au graphite. Pour des matériaux réactifs de par leur porosité, leur haute surface spécifique, comme les carbonés activés [100, 101] ou leur nature chimique, comme les polymères [102, 103], le taux de fluoration peut dépasser 3 et former des groupements volatils comme CF_4 et C_2F_6 ; le carbone se décompose alors et « brûle » sous atmosphère fluorée comme il peut le faire avec l'oxygène de l'air à haute température ($< 600^\circ\text{C}$).

Quatre facteurs principaux influent sur la réactivité du carbone en milieu fluoré :

- La réaction gaz/solide dépend de la taille des grains ou des particules du précurseur et de sa surface accessible au fluor. Plus la taille de cristallites et le taux de carbone sp^2 seront faibles, plus la température de fluoration sera basse. En outre, un développement de la porosité induira une réactivité forte vis-à-vis du fluor par augmentation de la surface de contact entre le gaz et le carbone.
- Le taux de graphitisation : son accroissement induit des températures de fluoration plus élevées (graphite et nanofibres graphitées). Un ordre cristallin implique la diffusion du fluor dans l'espace de van der Waals ainsi qu'une réorganisation structurale à grande échelle, qui ne peuvent se produire sans catalyse qu'à température supérieure à 350°C pour le graphite.
- A taux de graphitisation comparable, une structure fermée, constituée de tubes emboîtés ou de feuillets enroulés comme dans le cas de nanofibres de carbone traités à 1800°C sous argon, sera moins réactive qu'une structure ouverte comme le graphite. La différence se réalise sur l'accès du fluor dans la structure hôte. Ainsi, à 380°C sous flux de fluor moléculaire, le graphite présentera un taux de fluoration élevé, $\text{CF}_{0,61}$ avec une structure de type $(\text{C}_2\text{F})_n$, alors que les nanofibres seront seulement fluorées sur les tubes externes avec un rapport molaire F/C de 0,06. Cette différence structure fermée/ouverte sera souvent évoquée tout au long de ce manuscrit.
- La courbure dans le cas des fullerènes et dérivés implique une part d'hybridation sp^3 dans le précurseur carboné. Les contraintes ainsi générées peuvent être en partie libérées si la fluoration se déroule avec conversion de l'hybridation de sp^2 en sp^3 lors de la formation de la liaison C-F. Ainsi, une courbure forte induira une réactivité accrue, expliquant le positionnement des nanotubes et fullerènes dans la Figure 16.
- Hormis les carbonés type diamant purement sp^3 inertes vis-à-vis du fluor dans la gamme de températures considérées, plus la longueur de cristallites et le taux de carbone sp^2 seront faibles, plus la température de fluoration sera faible.
- En outre, un développement de la porosité induira une réactivité forte vis-à-vis du fluor par accroissement de la surface d'échange entre les réactifs.

Ainsi, la réactivité des différentes formes allotropiques de carbone vis-à-vis du fluor moléculaire peut être séparée en trois zones de température T_F lorsque l'on procède en mode dynamique, i.e. sous flux de fluor gazeux moléculaire pur (Figure 16):

- A basse température ($-10 < T_F < 50^\circ\text{C}$) pour les fullerènes C_{60} , C_{70} et des carbonés non-cristallisés désordonnés, la fluoration est efficace et un taux de fluoration F/C proche de 1 peut même être atteint.
- A température moyenne ($50 < T_F < 300^\circ\text{C}$), les nanotubes monocouches SWCNT réagissent.

- A haute température ($T_F > 300^\circ\text{C}$), la fluoration des graphites et des nanotubes multicouches NFC ne commençant qu'à une température supérieure à 300°C du fait de leur degré élevé de graphitisation ou de l'accessibilité limitée aux tubes internes.

Le cas du graphène est particulier vis-à-vis de la fluoration car il ne s'agit que d'une surface constituée de carbones sp^2 , extrêmement réactive. A cause de ces difficultés expérimentales et du risque de décomposition sous atmosphère fluorée, la fluoration du graphène n'a été reportée que tardivement malgré les potentialités en microélectronique (ouverture du gap ajustable selon le taux de fluoration) [53]. Plutôt que le fluor moléculaire, le difluorure de Xénon XeF_2 a été employé.

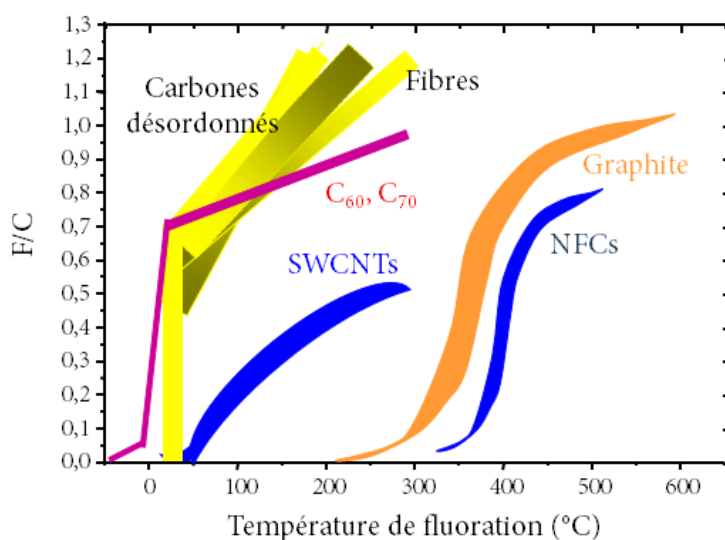


Figure 16. Evolution du taux de fluoration de différents précurseurs carbonés en fonction de la température de fluoration sous flux de fluor gazeux moléculaire

2.2 Méthodes de fluoration

Il existe différents dispositifs de fluoration par interaction d'espèces gazeuses fluorées sur le solide carboné. Trois d'entre eux sont disponibles au laboratoire. Quelle que soit la méthode de fluoration, les interactions gaz-solide seront modulées par les lois de chauffe et de refroidissement du réacteur, le débit des gaz, la température et la pression du milieu réactionnel, la stœchiométrie gaz-solide, la pureté des réactifs et le temps de mise en contact.

2.2.1 Fluoration directe F_2

La fluoration directe ou dynamique utilise le fluor moléculaire F_2 , comme agent fluorant, c'est la méthode la plus répandue car c'est une technique de synthèse efficace et relativement simple. Les paramètres ajustables sont le temps de réaction, sa température, le débit de fluor gazeux, sa dilution avec un gaz inerte comme le diazote. Toutefois, des limites apparaissent lors de la fluoration de certains matériaux dits « fragiles » de type polymère, carbones poreux ou SWCNT, dues à la grande réactivité du fluor moléculaire. En effet, lorsqu'un flux dynamique est utilisé, le fluor moléculaire se

trouve toujours en excès à la surface du carbone pouvant conduire à une dégradation si la température est trop élevée ou si l'agent fluorant est introduit trop rapidement. Ainsi, la fluoration par décomposition thermique d'un agent fluorant solide semble être une alternative adaptée pour ces matériaux, en considérant son efficacité pour la synthèse des fullerènes fluorés [104, 105].

2.2.2 La sous fluoration

Un nouveau concept de matériau fluoré d'électrode a été proposé par Hamwi et Yazami [106], avec une utilisation des graphites fluorés à taux de fluoration moyens : la sous-fluoration. Dans ce procédé, une partie des atomes de carbone est volontairement exclue de la fluoration pour maintenir des domaines graphitiques conducteurs intimement mélangés, à l'échelle nanométrique, à la matrice fluorocarbonée active mais isolante. Les chemins de conduction dans l'électrode s'en trouvent améliorés et des densités de puissance jusqu'à quatre fois supérieures à celles pour des carbones fluorés commerciaux ont ainsi été obtenues [106]. La sous-fluoration, mise au point et brevetée à l'ICCF [107], permet une fluoration en limitant la formation des groupements CF_2 et CF_3 , et en même temps, de garder des zones graphitiques conductrices qui contribuent aux chemins de conduction dans l'électrode. Les tests électrochimiques ont montré que ces piles peuvent être déchargées à de forte densité de courant appliquée (jusqu'à 5C), et être utilisées à très basses températures. Une électrode constituée du graphite sous fluoré entre $\text{CF}_{0,54}$ et $\text{CF}_{0,65}$ est capable de délivrer à -40°C une capacité spécifique cinq fois supérieure par rapport à une électrode commerciale [108].

D'abord développée pour le graphite, et grâce au développement des méthodes de synthèse plus performantes et en utilisant des carbones nanostructurés, cette sous-fluoration a trouvé son aboutissement avec des nanocarbons, comme des nanofibres. Elle nécessite un contrôle drastique des conditions de fluoration pour maintenir les nanodomaines graphitiques. Les nanofibres de carbone ont les premiers matériaux nanométriques sous-fluorés testés dans les piles au lithium.

Lorsque qu'un fort courant est requis dans un temps court, le matériau cathodique travaille alors en puissance, le flux électronique doit être amené rapidement dans les zones actives, c'est-à-dire les parties fluorées; la sous-fluoration implique un mélange intime de celles-ci avec les domaines non-fluorés conducteurs. Les domaines fluorés, qui sont les parties actives électrochimiquement du matériau de cathode, sont mélangées à l'échelle nanométrique avec des domaines non-fluorés qui assurent le flux rapide d'électrons durant le processus électrochimique. Ce dernier point joue un rôle clé dans l'amélioration de la conductivité électrique intrinsèque des CF_x et est à l'origine de densité d'énergie et de puissance élevées. Ainsi, un maximum de 8057 W.kg^{-1} en densité de puissance a été atteint pour les nanofibres sous-fluorées [106]. En outre, une densité de courant de 6C a pu être utilisée pour de telles nanofibres de carbone fluorées. Ces valeurs électrochimiques aussi élevées peuvent être corrélées à la quantité de carbone non-fluoré situé dans le noyau des nanofibres de carbone; l'estimation effectuée par la RMN du solide du noyau ^{13}C prédit qu'en minimum 10% de carbone non-fluoré sont nécessaires afin d'assurer un bon comportement conducteur [109]. C'est ainsi que d'excellents résultats ont été obtenus avec les nanofibres en terme de densités de puissance, s'établissant à environ 8000 W.kg^{-1} [107, 109] à comparer aux 1400 W.kg^{-1} alors disponibles commercialement.

Les mécanismes de fluoration des nanofibres ont été élucidés (Figure 17). Pour des températures de fluoration inférieures à 420°C , une fluoration de surface des nanofibres de carbone est favorisée. Entre 420°C et 472°C , la fluoration progresse de l'extérieur de la nanofibre de carbone vers le cœur. La phase fluorée formée est bien structurée et permet le maintien de l'aspect 1D de ces nanoobjets. Au-delà de 472°C , la forte réactivité du fluor entraîne la décomposition partielle des nanofibres aussi appelée exfoliation et le matériau se déstructure.

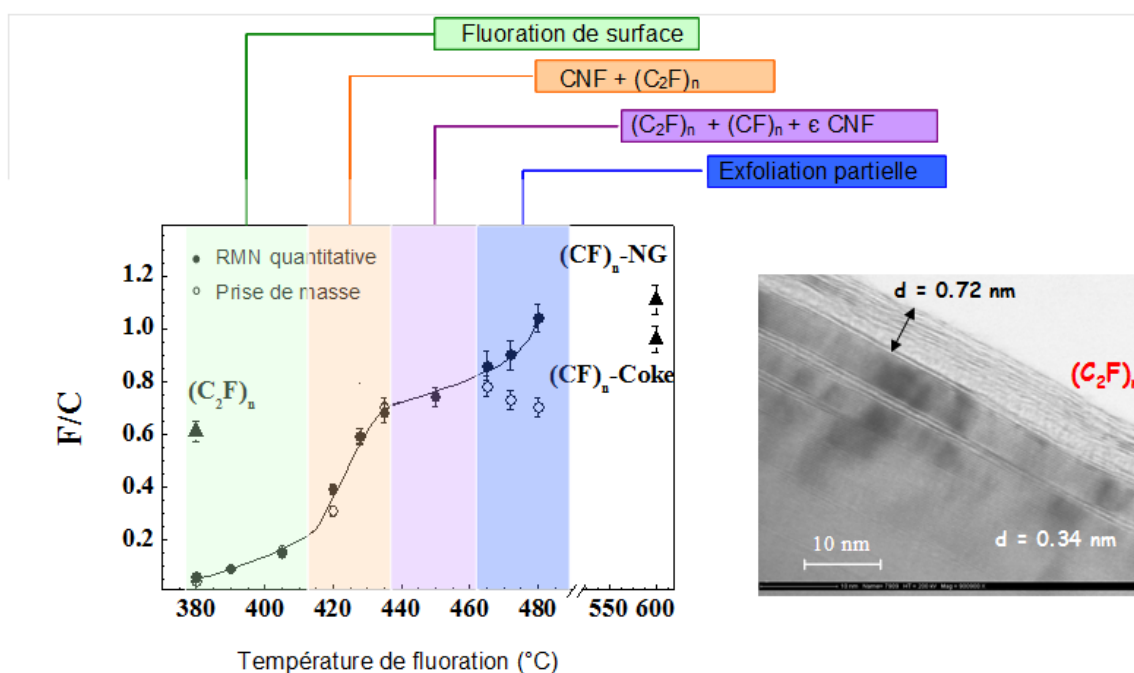


Figure 17. Evolution du taux de fluoration de nanofibres de carbone en fonction de la température de fluoration et Cliché MET d'une nanofibre de carbone fluorée à 420°C montrant la progression de la fluoration de l'extérieur de la fibre vers l'intérieur

2.2.3 Fluoruration contrôlée par agent fluorant

Une alternative pour limiter la dégradation est la méthode de fluoration par décomposition d'un agent fluorant solide, tel que TbF₄ [110] ou XeF₂. Principalement connue pour la synthèse des fullerènes fluorés [104, 105], la fluoration par agent fluorant solide n'a été que peu étudiée pour les matériaux carbonés graphitisés. Cette méthode a pour objectif de fournir exactement la quantité de fluor nécessaire à une matrice, de façon à favoriser la stœchiométrie désirée et à limiter sa décomposition. Cette technique est ainsi appelée « fluoration contrôlée ».

La fluoration par agent fluorant solide permet une libération par décomposition thermique ou mécanique du fluor atomique F[•], le but étant de contrôler l'apport de fluor et éventuellement de moduler la covalence de la liaison C-F en jouant sur la différence de réactivité entre fluor atomique et fluor moléculaire. Cette méthode de fluoration a également la particularité de répartir le fluor atomique au sein du matériau de façon homogène comparativement à une fluoration directe.

Parmi les différents agents fluorants solides existants, le tétrafluorure de terbium TbF₄ a été sélectionné du fait de nombreux avantages. En effet, sa température de décomposition thermique est relativement basse (300-400°C) en relation avec une enthalpie de formation faible (Figure 18) évitant ainsi sa sublimation synonyme de perte de rendement comme pour CeF₄[111]; la quantification est alors possible selon le mécanisme réactionnel suivant : $\text{TbF}_4 \rightarrow \text{TbF}_3 + \text{F}^\bullet$

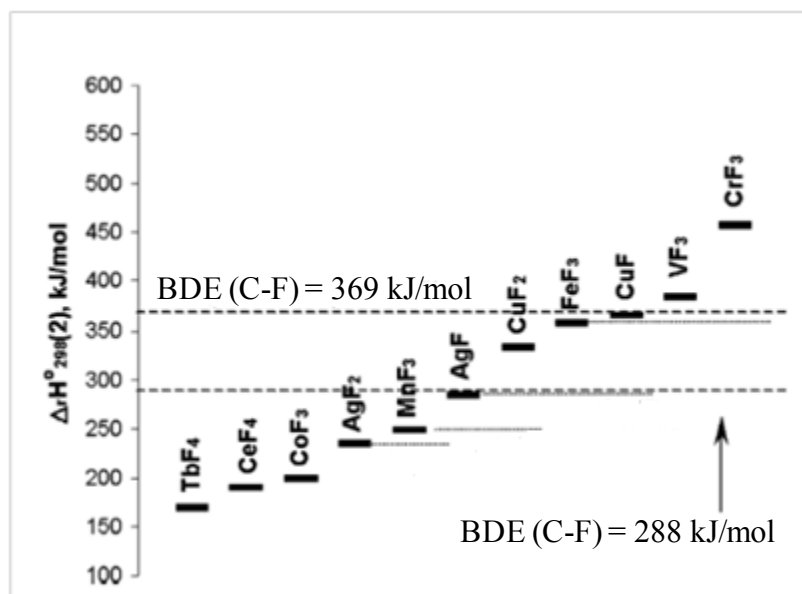


Figure 18. Echelle du pouvoir fluorant de fluorures inorganiques [112]

Les fluorures de terbium tétravalents présentent un caractère ionique prédominant et sont, à ce titre, des isolants électroniques [113]. Cette caractéristique n'est vraie que pour les composés comportant uniquement du terbium tétravalent qui sont des poudres blanches. Lorsque deux degrés d'oxydation du terbium sont présents simultanément, les composés colorés peuvent présenter une conduction de type hopping électronique entre Tb^{3+} et Tb^{4+} .

Par ailleurs, selon une étude de Chilingarov et *al.* [110], TbF_4 constitue un excellent générateur de fluor atomique $\text{F}^\bullet$. Le fluor atomique peut se recombinaison en fluor moléculaire et l'équilibre $2\text{F}^\bullet \leftrightarrow \text{F}_2$ s'établit. La réactivité de $\text{F}^\bullet$ étant supérieure à F_2 , il est consommé lors de la réaction avec le carbone et l'équilibre est déplacé dans le sens de sa formation au détriment de F_2 . Cet équilibre permet de maintenir une concentration constante et un apport régulier de fluor atomique sur une dizaine d'heures dans nos conditions expérimentales.

Les différences de réactivité entre carbone et fluor sont apparentes sur la Figure 16 en considérant la réaction avec le fluor moléculaire. Le laboratoire dispose d'une gamme élargie d'agents fluorants solides par la possibilité de fluorer différents précurseurs sous F_2 , par exemple des chlorures, des nitrates, des oxydes de métaux de transition pour former les fluorures correspondants à leur plus haut degré d'oxydation (FeF_3 et CoF_3 par exemple). Ceux-ci sont aussi identifiés comme agents fluorants susceptibles de libérer du fluor atomique. Le difluorure de xénon (XeF_2) est également synthétisé au laboratoire. Son mode d'action diffère par rapport à TbF_4 . En effet, il se décompose spontanément à la surface du carbone pour libérer le fluor atomique, naissant donc extrêmement réactif vis-à-vis du carbone, et du xénon gazeux, inerte chimiquement. Le mélange direct des cristaux de XeF_2 et de la poudre de carbone est donc envisageable mais risque d'induire une fluoration très inhomogène. La méthode privilégiée consiste à séparer l'agent fluorant et le carbone dans le réacteur fermé. L'équilibre de sublimation $\text{XeF}_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{XeF}_2(\text{g})$ est alors mis à profit. En effet, XeF_2 se présente sous la forme d'un solide cristallisé à température ambiante mais possède une pression de vapeur qui augmente drastiquement avec la température passant de 3,8 mm Hg à 25°C à 318 mm Hg à 100°C.

Le fluor atomique possède une réactivité supposée supérieure au fluor moléculaire F_2 et une diffusion dans la matrice carbonée facilitée selon ses dimensions. Ainsi, quelle que soit la matrice fluorée, polymère (polyéthylène) [114], carbure (SiC) [115], ou nanotubes de carbone monoparois (SWCNT)

[116] les mécanismes de fluoration diffèrent selon que l'espèce réactive est $F^\bullet$ ou F_2 . Ceci est bien illustré par l'exemple de la fluoration de SWCNT (HiPCO) [116]. La première différence est visualisée par microscopie électronique en transmission (MET). Les tubes fluorés par XeF_2 apparaissent plus isolés. De plus, leur surface est moins altérée par la fluoration. La caractérisation des tubes fluorés par spectroscopie Raman en étudiant les modes de respiration à basses fréquences et l'analyse de propriétés optiques ont démontré que la fluoration par $F^\bullet$ concernait tous les tubes quelle que soit leur position dans le fagot y compris pour les moins fluorés avec une composition de $CF_{0.05}$. Au contraire, avec un taux de fluoration similaire ($CF_{0.04}$), certains modes de respiration sont conservés pour les tubes traités par F_2 , probablement à cause des tubes positionnés à l'intérieur des fagots et difficilement accessibles pour le fluor moléculaire. La répartition du fluor à la surface d'un tube est également différente. La fluoration par F_2 conduit à des zones fluorées larges coexistant avec des segments non-fluorés (Figure 19). Des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité sous-entendu électronique (Density Functional Theory ou DFT) ont été menés pour expliquer ces différences en considérant un objet formé d'une répétition infinie de segments de tubes (8,8) [117]. L'action catalytique de l'acide fluorhydrique a été prise en compte [118]. Ces molécules sont toujours présentes à la surface du carbone du fait de l'adsorption d'eau, qui se convertit en HF lors de l'apport de fluor. Du fait de la grande différence des énergies de liaison entre la molécule HF et un segment non-fluoré d'une part, 0,15 eV selon un mode d'interaction faible de type physisorption, et un bord de segment fluoré d'autre part, 0,47 eV (chimisorption), le second processus est privilégié ; la fluoration se poursuit à partir des bords fluorés et ces parties croissent selon une addition 1,2 par l'effet catalytique de HF (Figure 20). La situation est différente pour le fluor atomique car l'énergie de liaison est forte, 2,38 eV, et l'addition se réalise donc spontanément. Ensuite, du fait de la répulsion électrostatique créée par les fluors greffés, les autres atomes de fluor se répartissent de manière homogène le long du tube. Ce scénario est en bon accord avec les données de RMN [116].

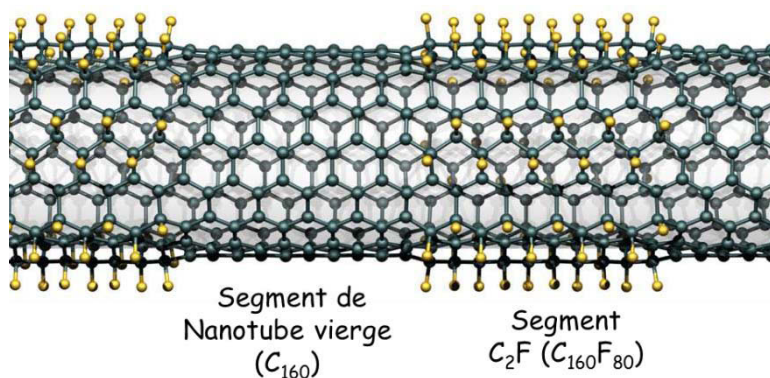


Figure 19. Représentation d'un nanotube fluoré par F_2 (a)

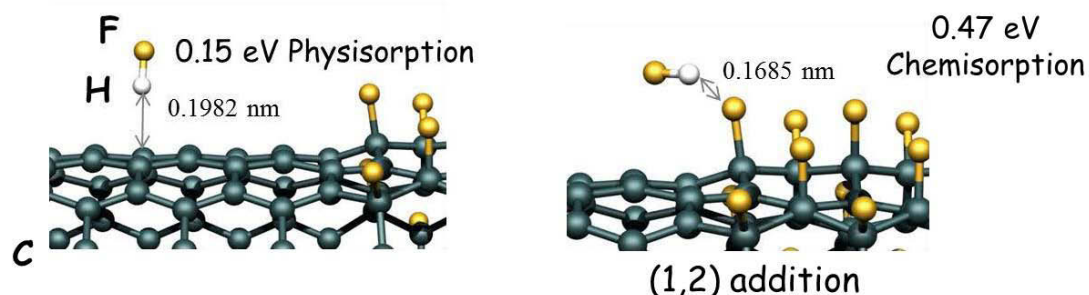


Figure 20. Mode d'interaction de HF avec les segments non-fluorés (physisorption) et fluorés (chimisorption) (b).

2.2.4 Fluoration catalytique

Alors qu'usuellement la fluoration du graphite n'est efficace qu'à haute température, supérieure à 300°C, elle a été obtenue à température ambiante grâce à une atmosphère catalytique constituée d'un mélange gazeux de F_2 , HF et d'un fluorure inorganique volatil (IF_5 , BF_3 , ClF_x). La covalence de la liaison est affaiblie dans les matériaux obtenus. Avec le double objectif d'augmenter le taux de fluoration et de moduler la covalence, ces graphites fluorés ont subi un post-traitement sous fluor moléculaire dans une large gamme de température. Ce procédé, dit de bi-fluoration, protégé par un brevet, permet de privilégier soit des potentiels de décharges élevés à faibles températures de post-traitement, soit des fortes capacités à hautes températures, ou encore d'obtenir des énergies largement supérieures aux produits commerciaux dans le domaine intermédiaire.

Pour comprendre ce procédé, il faut revenir aux composés d'intercalation du graphite (GICs) impliquant des ions fluorures F^- . Dans ceux-ci, la planéité des feuillets graphitiques est maintenue (Figure 21). La nature de la liaison C-F dépend de la concentration en ions fluorures et du stade formé [119]. Pour des stades élevés contenant peu d'espèces intercalées ($C_xF = C_{>20}F$), la liaison C-F est ionique. Lorsque x dans C_xF est compris entre 4 et 10 (stades 2-3), la formation des liaisons C-F entraîne une localisation des électrons des plans graphitiques mais la liaison demeure ionique. Pour le stade 1 ($C_{2 < x < 4}F$), le caractère de la liaison se transforme passant de purement ionique à semi-ionique. Alors que pour les GICs de stades supérieurs ou égaux à 2, les diffractogrammes de rayons X peuvent être décrits par le modèle classique des stades d'intercalation (le diamètre de l'ion fluorure étant pris égal à 0,26 – 0,27 nm), la modélisation du stade 1 est plus complexe. Un mécanisme de bi-intercalation est suggéré mettant en jeu plusieurs types de feuillets intercalés dans lesquels la liaison C-F est : i) ionique avec une distance interfeuillets d_c de 0,60 nm ii) semi-ionique où la distance C-F est égale à 0,17 nm ($d_c = 0,47$ nm) et iii) également semi-ionique avec la même distance C-F mais une double couche de fluorures créant une distance supérieure entre les feuillets, comprise entre 0,57 et 0,60 nm.

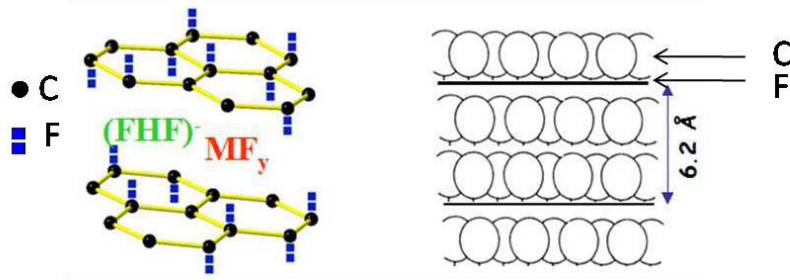
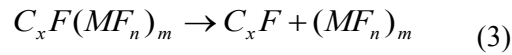
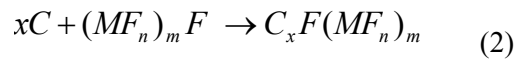
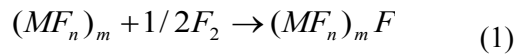
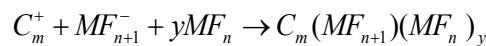
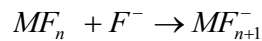
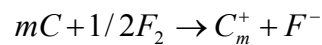


Figure 21. Structure du graphite intercalé par les ions fluorures

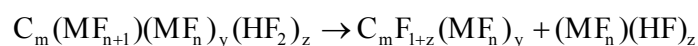
Pour augmenter la réactivité du fluor gazeux sur le graphite et donc pour réaliser une fluoration à basse température, des fluorures inorganiques non-volatils comme AlF_3 , MgF_2 , AgF , CuF_2 et LiF peuvent être mélangés à la poudre de graphite [120, 121]. Les composés d'intercalation sont alors obtenus en quelques heures à 200-300°C (si la température est abaissée, le temps de synthèse est de quelques semaines). La composition générale, calculée par prise de masse, du stade 1 (période d'identité $I_c = 0,934$ nm) alors obtenue est $\text{C}_{3-9}(\text{MF}_n)_{0,15-0,3}$. Ce stade 1 correspond à un composé de bi-intercalation où des liaisons C-F ioniques et semi-ioniques coexistent. Les mécanismes d'intercalation des ions fluorures sont complexes faisant intervenir une complexation (1), l'intercalation (2) puis la décomposition (3) selon les réactions :



Comme pour l'ajout d'un fluorure inorganique, la présence d'acide fluorhydrique (sous forme liquide ou gaz même à l'état de traces) améliore la réactivité du fluor sur le graphite [122, 123]. Ceci a été mis à profit à l'ICCF, pour induire la fluoration du graphite à température ambiante [124, 125]. Un mélange gazeux MF_n -HF anhydre- F_2 est alors employé à température ambiante ($\text{MF}_n = \text{IF}_5$, IF_7 , BrF_5 , ReF_6 , ClF_3 , WF_6 , MoF_6 , BF_3) pour former des graphites fluorés de composition incluse entre les deux extrêmes $\text{CF}_{0,85}\text{M}_{0,02}$ (de couleur blanche, avec IF_7 et IF_5 uniquement) et $\text{CF}_{0,52}\text{M}_{0,06}$ (noir, avec tous les fluorures inorganiques). Le mécanisme réactionnel proposé implique dans une première étape l'oxydation du graphite par le fluor :



Par ailleurs, en présence d'un mélange gazeux F_2 -HF, l'intercalation d'espèce HF_2^- et l'oxydation du GIC se produisent simultanément formant des composés ternaires $\text{C}_m(\text{MF}_{n+1})(\text{MF}_n)_y(\text{HF}_2)_z$ qui se décomposent :



La fluoration du graphite est corrélée à l'acidité de Lewis du fluorure MF_n et au taux de complexation de MF_n par HF. Le taux de fluoration le plus élevé est obtenu en utilisant IF_5 comme catalyseur qui est considéré comme un acide de Lewis légèrement plus faible que HF.

Du point de vue structural, la période d'identité dans ces composés, variant de 5,7 à 0,61 nm, fut expliquée par une séquence alternée d'empilement des plans fluorocarbonés de densités en fluor différentes et donc impliquant deux distances interfeuillets d_1 et d_2 (Figure 22).

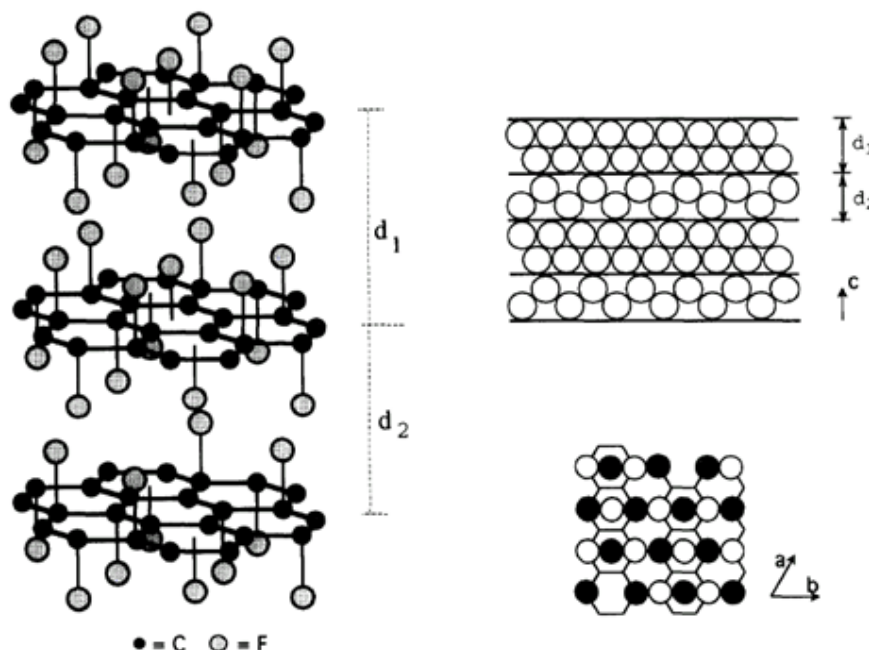


Figure 22. Modèle structural de stade 1 du graphite fluoré synthétisé à température ambiante sous atmosphère catalytique F_2 , HF, MF_n

2.3 Nature de la liaison C-F

La force des interactions entre le carbone et le fluor peut varier dans de larges proportions contrairement aux composés carbone/hydrogène (C/H), dans lesquels la liaison C-H est purement covalente. Il peut s'agir d'une interaction faible dans le cas de l'adsorption du fluor à la surface du matériau carboné, ou au contraire, quand la réaction se produit à haute température sous fluor gazeux, la liaison sera forte, c'est-à-dire covalente. Ainsi, la nature des liaisons peut prendre un caractère covalent, « semi-ionique » [126] ou ionique et être modulée par la méthode de fluoration mise en œuvre.

Dans un premier temps, nous décrirons les graphites fluorés covalents puis l'affaiblissement possible de sa covalence en fonction de l'environnement de la liaison C-F. Les graphites fluorés seront les matériaux de référence.

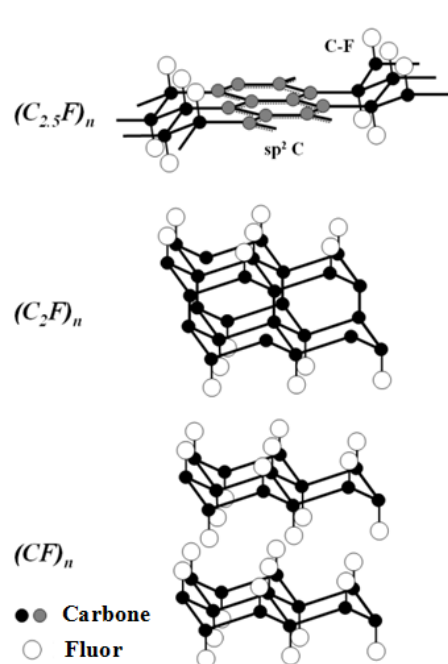


Figure 23. Empilement des couches fluorocarbonées dans un composé d'intercalation du graphite avec le fluor $(C_{2.5}F)_n$ et les graphites fluorés $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$

La fluoration conduit essentiellement à la formation d'une liaison forte entre les atomes de carbone et de fluor (C-F). Il est aussi possible que la fluoration forme des groupements de type CF_2 , CF_3 en bords des plans du graphène ou aux extrémités des nanotubes [127]. Les études sur les graphites fluorés ont montré que, quand la température de réaction est fixée entre 350°C à 640°C, deux phases fluorées se forment : le poly(monofluorure de dicarbone) $(C_2F)_n$ et le poly(monofluorure de carbone) $(CF)_n$. Plus précisément, ces deux types sont formés dans les domaines de températures 300-400°C et 400-640°C, respectivement.

Quel que soit le composé, l'atome de carbone requière une hybridation sp^3 en s'associant avec le fluor créant une distorsion du réseau de carbone. Ce réseau hexagonal passe de planaire à une configuration chaise ou bateau dans le cas des graphites fluorés (Figure 23). Les liaisons C-F sont perpendiculaires au plan déformé.

La structure des $(CF)_n$ (Figure 24.a) fut d'abord décrite selon un arrangement des feuillets fluorocarbonés de type A/A' dans lequel les cycles à 6 carbones sont en configuration soit chaise connectée en position *trans* [128, 129] soit bateau en connexion *cis-trans* [128, 130]. La forme chaise est la conformation stable mais, suivant les conditions de synthèse, la proportion de cette configuration peut varier [131]. La distance interfeuille est de l'ordre de 0,567 nm. Cette phase comprend une seule couche d'atomes de carbone entre les deux couches d'atomes de fluor adjacentes.

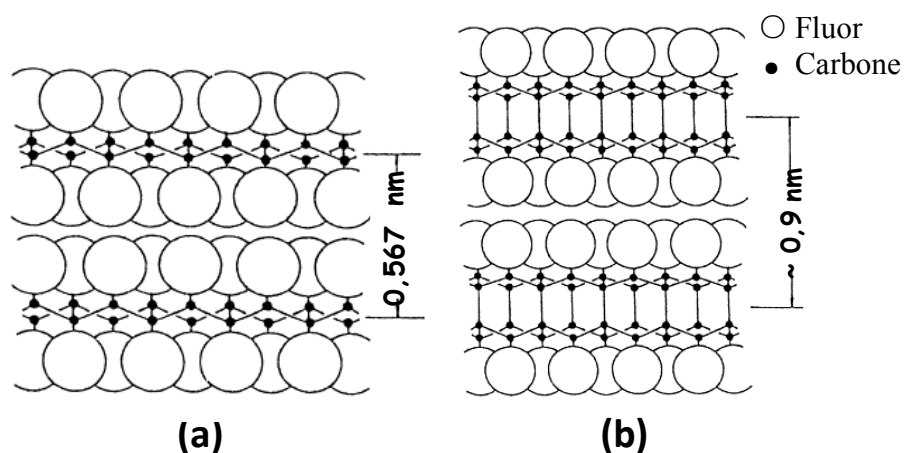


Figure 24. Modèles structuraux proposés pour décrire les graphites fluorés covalents $(CF)_n$ (a) et $(C_2F)_n$ (b)

La phase $(C_2F)_n$, moins dense en fluor, est arrangée selon un type AB/B'A' avec une périodicité proche de 0,9 nm [131, 132]. La structure peut être décrite selon deux couches d'atomes de fluor adjacentes séparées par deux couches d'atomes de carbone liés par une liaison covalente C-C selon l'axe c dans le réseau hexagonal, où le carbone est hybridé en sp^3 (Figure 24. b).

Les plans fluorocarbonés sont très similaires dans les deux phases $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$: la distance F-F vaut 0,25 – 0,26 nm et chaque atome de fluor est entouré de six voisins, trois atomes de fluor dans le plan contenant le carbone considéré et trois autres dans le plan adjacent. Ainsi, les distances C-F dans ces phases sont toutes de 0,136 nm, déterminées par Sato et *al.* [133] en utilisant la diffraction neutronique. Cette valeur est de 0,137 nm en considérant un calcul théorique DFT [128], et de 0,139 nm $\pm$ 0,002 par mesure en RMN du solide du ^{13}C en polarisation croisée inverse (inverse CP-MAS) [134].

Lorsque le taux de fluoration maximal n'est pas atteint dans un plan graphitique, une partie des atomes de carbone conserve leur hybridation sp^2 originelle. Des liaisons C-F impliquant un carbone sp^3 coexistent avec ces atomes non-fluorés. Il en résulte une hyperconjugaison entre ces liaisons C-F et les orbitales atomiques ($2p_z$) non-impliquées dans l'hybridation sp^2 du carbone non-fluoré voisin. Cette hyperconjugaison affaiblit la liaison C-F, qui reste néanmoins covalente. Ce phénomène a été mis en évidence par Sato et *al.* [135] sur un composé d'intercalation graphite-fluor (GIC-F) puis confirmé par RMN du solide sur un composé de type $(C_{2,5}F)_n$ [136]. Le terme « semi-covalent » ou « semi-ionique » avait auparavant été souvent employé, nous privilégierons, dans la suite de ce mémoire, la notion de « covalence affaiblie ». Un caractère ionique pour la liaison C-F est observé dans des composés d'intercalation du graphite impliquant l'ion F^- [137].

Lorsque l'on s'intéresse à des nano-objets courbés tels que des nanotubes de carbone, la courbure du réseau carboné agit aussi de manière notable sur la nature de la liaison C-F. En effet, une courbure trop importante gêne le changement d'hybridation des atomes de carbone lors de la fluoration. Une hybridation purement sp^3 n'est pas obtenue et le caractère sp^2 résiduel aboutit à une efficacité moindre du recouvrement entre les orbitales atomiques hybrides du carbone et les orbitales atomiques du fluor. Ainsi la covalence est affaiblie et la longueur de liaison C-F augmente à cause de cette courbure [138]. Dans la série fullerènes, nanotubes de carbone simple, double et multiparois, et graphite, lorsque la courbure du matériau de départ avant fluoration diminue, la covalence augmente. Ceci a été mesuré expérimentalement par la variation des déplacements chimiques en RMN du solide sur les noyaux ^{19}F

et ^{13}C [139]. En outre, la courbure induit initialement une part d'hybridation sp^3 dans le précurseur pour la fluoration. Les contraintes qui en découlent peuvent être relâchées par le changement d'hybridation lors de la fluoration, ce qui se traduit par des températures de réaction d'autant plus faibles que la courbure est forte.

La richesse de la combinaison entre le fluor et le carbone s'exprime par la diversité des formes de carbones, comme nous l'avons décrit précédemment, mais aussi par la versatilité de la liaison C-F. La fluoration des matériaux carbonés dépend de plusieurs paramètres tels que la nature des matériaux de départ, la température et la méthode de fluoration. Cette multitude de paramètres conduit à des liaisons C-F différentes. Il est important de disposer des techniques de caractérisation adaptées. Nous détaillerons les plus utilisées dans le chapitre 2 en faisant un inventaire des carbones fluorés disponibles industriellement, de leurs caractérisations physico-chimiques à leurs performances comme cathode de batterie primaire au lithium.

Nous venons de décrire la versatilité de la combinaison entre le fluor et le carbone. Sa conséquence directe sera un large champ d'applications couvrant tout le domaine de taux de fluoration.

3. Propriétés et applications des nanocarbones fluorés

La fluoration est l'un des moyens les plus efficaces pour modifier les propriétés physico-chimiques des matériaux de carbone afin d'élargir leur domaine d'application. De nombreuses applications sont attendues pour les matériaux carbonés fluorés tels que l'utilisation comme matériau d'électrode pour batteries primaires au lithium [140], comme lubrifiants solides [141], ou en tant que réservoir de très forts oxydants moléculaires tels que BrF_3 et ClF_3 [142]. Ces applications couvrent toute la gamme de taux de fluoration x dans CF_x (x est aussi le rapport atomique F/C), d'une valeur proche de zéro (c'est-à-dire une fonctionnalisation de surface) à 1 (CF_1).

3.1 La lubrification

La lubrification requière un taux de fluoration de faible à élevé. D'une part, leur bidimensionnalité et le glissement facilité par la répulsion entre plans fluorocarbonés sont alors mis à profit.

Le graphite est utilisable comme matériau de frottement de -180 à $+650$ °C et jusqu'à 750 °C en atmosphère neutre mais il n'est efficace que s'il adsorbe un film de gaz, d'huiles ou surtout d'eau ; ses propriétés tribologiques sont donc diminuées à chaud, sous vide ou dans les milieux anhydres (il tend alors à devenir abrasif). L'incorporation de fluor dans le graphite crée une répulsion supplémentaire entre les atomes de fluor en raison de sa forte électronégativité, ce qui améliore les performances tribologiques.

Incorporés dans des matériaux composites, des huiles et des graisses, afin de diminuer l'augmentation de la température due au frottement [143], les fluorures de graphite possèdent les qualités nécessaires à l'utilisation en tant que lubrifiant solide :

- La capacité de former une couche adhérente,
- Une faible dureté, car cette propriété est associée à une faible résistance au cisaillement, donc à un coefficient de frottement peu important,
- Une structure lamellaire qui permet une orientation préférentielle et un clivage facile correspondant à la faible résistance au cisaillement,

- Une stabilité thermique jusqu'à 400°C et un maintien de des propriétés malgré les variations de température. Il y a décomposition à 450°C avec formation de gaz fluorés et d'un résidu de carbone,
- Une solubilité limitée dans les métaux,
- Une inertie chimique aussi grande que possible pour ne pas attaquer les surfaces
- Des qualités en tant que anticorrosif, hydrophobe et oléofuge,
- Une grande pureté qui évite la présence de particules étrangères et plus particulièrement abrasives.

Si le graphite a longtemps été considéré comme le meilleur lubrifiant tant en air humide qu'en air sec, il devient néanmoins abrasif en l'absence d'humidité, rendant son utilisation limitée. L'incorporation de fluor dans le graphite peut créer une répulsion supplémentaire entre les atomes de fluor en raison de sa forte électronégativité, ce qui améliore les performances tribologiques [144, 145]. Les carbones fluorés ou CF_x utilisés comme lubrifiants tiennent jusqu'à 400°C en continu, 600°C en pointe dans l'air, voire 700°C dans le vide [146], ce qui de ce point de vue les place un peu au-dessus du bisulfure de molybdène.

Les premiers travaux impliquant l'ICCF et le Groupe de Technologie des Surface et Interfaces (GTSI) de l'Université des Antilles et de Guyane pour améliorer les performances tribologiques de carbones fluorés ont consisté à utiliser des carbones fluorés nanostructurés (nanotubes multiparois), pour réduire les forces de surface. Les coefficients de frottement ont été mesurés en fonction du taux de fluoration x dans CF_x dans une gamme allant de 0 à 1 [147, 148]. L'incorporation d'atomes de fluor sur les parois externes induit une baisse régulière du coefficient de frottement de 0,14 pour les fibres vierges à 0,085 pour $CF_{0,15}$. Au-dessus de ce taux de fluoration, les performances tribologiques sont quasi-constantes (Figure 25). Un moyen d'abaisser encore les coefficients de frottement, déjà excellents, consiste à disperser la poudre dans un liquide organique comme le pentane. L'énergie de surface est alors d'avantage réduite et les coefficients de frottement s'établissent à 0,04-0,05. La forte influence du pentane, d'autant plus marquée que le taux de fluoration est faible, démontre que les effets de surface sont dominants.

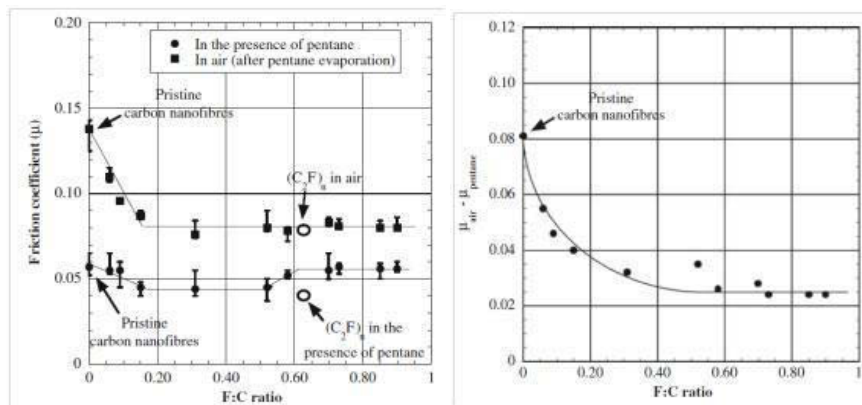


Figure 25. Evolution des coefficients de frottement et de la différence entre les valeurs à l'air et dans le pentane en fonction du rapport molaire F/C [149]

En outre, d'autres nanocarbone de dimensionnalités différentes ont été évaluées, comme les nanodisques bi-dimensionnels et les noirs de carbones sphériques [150, 151]. Là encore, des coefficients de frottement bas ont été mesurés grâce à la présence de fluor.

La fin de ce chapitre sera dédiée à l'application visée, à savoir les batteries primaires au lithium utilisant les nanocarbones fluorés comme cathode.

3.2 Les carbones fluorés comme matériaux d'électrode positive de batterie primaire au lithium

3.2.1 Généralités

Du point de vue performances électrochimiques, les batteries lithium ions ou métallique sont très étudiées car elles représentent un système de stockage performant en termes de potentiels d'utilisation et de densités d'énergie. De manière générale, on demande beaucoup à une batterie: une grande capacité énergétique, une durée de vie élevée tout présentant une sûreté de fonctionnement, un moindre coût, une faible nocivité pour l'environnement, sans parler des impératifs liés à certaines applications, en conditions extrêmes de température ou montées en modules compactes avec une gestion nécessaire de son échauffement.

Parmi les batteries au lithium, deux grandes catégories se distinguent :

i) Les batteries à ions lithium (appelées en anglais « Li-ion batteries »). C'est un type de batterie secondaire (rechargeable) utilisée souvent dans les produits électroniques de consommation tels que les téléphones cellulaires, les ordinateurs portatifs, les véhicules électriques...

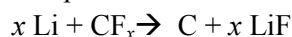
ii) Les batteries au lithium métal. Ce type de batterie peut être à la fois une batterie primaire mais aussi secondaire. Elle contient des anodes de lithium métallique ou de composés lithiés et des cathodes de chimies diverses et variées telles que les carbones fluorés CF_x, le dioxyde de manganèse MnO₂, le dichlorure de thionyle SOCl₂ et le dioxyde de soufre SO₂. Le marché de ces systèmes est important (1,6 billions \$ par an) de par la multiplicité des applications: médicales, militaires, appareils photos et autres, où ces systèmes sont nécessaires.

Les travaux sur les batteries au lithium ont débuté en 1912 avec G. N. Lewis ; cependant il a fallu attendre jusqu'au début des années 1970 pour la mise sur le marché des premières batteries non-rechargeables au lithium. Le lithium étant le plus léger des métaux, il offre théoriquement le plus grand potentiel électrochimique et il génère la plus grande quantité d'énergie. En fonction de leur conception et des matériaux utilisés, la tension délivrée varie de 1,5 à 3,7V pouvant aller jusqu'à 4,5V, soit plus du double de celle délivrée par les piles salines et alcalines.

Pour les systèmes primaires (piles non-réversibles), l'anode de lithium peut être couplée principalement à quatre matériaux cathodiques, à savoir MnO₂, SO₂, SOCl₂ et CF_x ; Chacune de ces cathodes présente ses avantages et inconvénients propres en fonction des domaines visés. Les applications sous différentes formes (boutons, cylindriques, ovale, prismatiques) sont vastes et englobent, entre autres, les piles boutons pour calculatrices, appareils photos, montres, le domaine militaire avec des systèmes embarqués pour de longues missions, le médical par des piles pour pompes délivrant des drogues, des neurostimulateurs ou encore des pacemakers. Par exemple, les piles au dioxyde de soufre et chlorure de thionyle ont une énergie et une densité de puissance relativement élevées avec une large gamme de températures de fonctionnement (de -40°C jusqu'à +75°C), mais souffrent de problèmes de sécurité et environnementaux qui les rendent ensuite impropres à de nombreuses applications. Les piles à base de dioxyde de manganèse sont sûres et relativement inoffensives vis-à-vis de l'environnement, mais ne répondent pas aux besoins de puissance requis par certaines applications.

Parmi les matériaux cathodiques employés (MnO_2 , SO_2 , SOCl_2), les carbones fluorés présentent un certain nombre d'avantages qui les rendent incontournables.

La réaction globale de décharge dans une pile **Li/CF_x** s'effectue selon la réaction



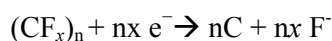
Dans cette réaction l'ion lithium venant de l'électrolyte se combine avec l'ion fluor formé à la cathode pour constituer du fluorure de lithium insoluble qui reste dans la cathode. La réaction est complètement irréversible. Les ions Li^+ provenant de l'électrolyte forment alors avec F^- le LiF.

Sur le plan électrochimique, cette réaction globale est la résultante de deux demi-réactions électrochimiques:

- la réaction d'oxydation à l'anode avec passage en solution des ions lithium formés :



- Les ions Li^+ diffusent alors par l'intermédiaire de l'électrolyte vers la cathode en carbone fluoré. la réaction électrochimique de réduction de CF_x à la cathode:



La première approche développée par de nombreux laboratoires universitaires pour synthétiser du carbone fluoré a été de se focaliser sur l'obtention d'un taux de fluoration maximal. Pour favoriser la réactivité entre le carbone et le fluor, la méthode de fluoration choisie a été la fluoration directe qui consiste à la mise en contact du fluor gazeux dilué ou non avec la matrice à fluorer dans un réacteur fermé ou sous courant de fluor (procédé dynamique) à des températures variables entre la température ambiante et 600°C généralement dépendant du type de la matrice carbonée. Pour atteindre la saturation en fluor des variétés allotropiques du carbone (graphite, carbone vitreux, carbones activés, nanotube de carbone mono ou multiparois, fullerènes ...), il faut moduler la température de fluoration. Entre ces différents types, et également dans une même famille, l'hybridation des atomes de carbone varie, modifiant les propriétés électroniques, leur conductivité, l'affinité électronique et donc la réactivité vis-à-vis du fluor. Plus le taux de cristallinité sera important, plus la température de fluoration sera élevée, de même plus le carbone sera hybridé sp^2 , plus la saturation en fluor sera obtenue pour des fortes températures.

Cependant, les cathodes constituées des carbones fluorées obtenus après saturation en fluor n'ont pas les mêmes performances électrochimiques en termes de capacité et de potentiel moyen de décharge. Plus la température de fluoration du carbone sera élevée, plus la capacité sera elle aussi importante. En fait, ce n'est pas la température de fluoration en elle-même qui est à corrélérer avec les performances électrochimiques, mais la nature et la quantité des liaisons formée entre le carbone et le fluor. Lors de la fluoration, le carbone peut réagir avec le fluor pour former des liaisons simple carbone-fluor, mais aussi des groupements CF_2 et CF_3 . De plus si la réactivité du fluor avec le carbone est trop forte, la fixation de fluor dans le carbone peut être concurrencée par la décomposition de la matrice carbonée initiale à cause de la formation d'espèces alkyles perfluorées gazeuses tels que CF_4 et C_2F_6 ,... . Seules les liaisons simples carbone-fluor ont une énergie de dissociation suffisamment inférieure à l'énergie nécessaire pour la formation d'un fluorure de lithium (énergie de dissociation de la liaison C-F pour H_3CF : 460 kJ.mol^{-1} , H_2CF_2 : 497 kJ.mol^{-1} , HCF_3 : 526 kJ.mol^{-1} et CF_4 : 545 kJ.mol^{-1} à comparer à l'énergie standard de formation de LiF: -587 kJ.mol^{-1} [153, 154]. Ainsi si lors de la saturation en fluor, on forme majoritairement des groupements CF_2 et CF_3 et non des liaisons simples C-F, la capacité sera faible. De plus le potentiel moyen de décharge pourra être arbitrairement abaissé à causes des

surtensions liées à la mauvaise diffusion de lithium et du fluor lors du processus électrochimique à causes des fortes teneurs en groupement CF_2 et CF_3 . Ainsi, pour les matrices carbonées faiblement cristallisées telles que les charbons actifs ou les brais, possédant de nombreux bords de plans graphitiques et des défauts structuraux de types liaisons pendantes, la fluoration directe va favoriser la formation de groupements CF_2 et CF_3 . Par contre, pour les carbones de structure mieux ordonnée, comme les cokes et les graphites, la fluoration directe conduira à la formation majoritaire de liaisons simples carbone-fluor. Pour toutes les raisons développées plus haut, notre stratégie de développement de nouveaux carbones fluorés pour application pile au lithium est basée sur la sélection de la nature de la liaison C-F, le taux de fluoration n'étant qu'un objectif de second ordre. Il paraissait alors logique de développer des méthodes de fluoration alternative limitant la réactivité de la matrice vis-à-vis du fluor et par conséquent, permettant de limiter ce type de défauts.

L'énergie utilisable de la pile ne présente qu'une faible proportion car les pertes d'énergie durant le processus de décharge dans la cellule électrochimique sont nombreuses. Dans ce cas, elle sera la différence entre l'énergie libérée pour la formation de LiF et l'énergie de la liaison C-F. Le potentiel de décharge d'une électrode de carbone fluoré dépend donc de la nature de liaison C-F et sera d'autant plus faible que la liaison C-F sera stable, c'est-à-dire covalente [134]. La Figure 26 montre les énergies mises en jeu lors d'une décharge électrochimique de graphites fluorés avec différentes natures de liaison.

Pour évaluer leurs performances électrochimiques, les matériaux sont soumis à une décharge galvanostatique. Cette technique consiste à imposer un courant I d'intensité constante et à suivre l'évolution de la tension d'électrode en fonction du temps. La courbe de décharge (Figure 27) permet d'accéder à des valeurs caractéristiques de l'électrode en fluorure de carbone telles que :

- le potentiel à circuit ouvert noté **OCV** (en Volt)
- la capacité $Q_{\text{exp}} = I \times t / m$ (en mAh.g^{-1} ou Ah.kg^{-1}) avec t la durée de la décharge jusqu'à 1,5 V en heure et m la masse de fluorure de carbone en milligramme,
- le potentiel de décharge ou de plateau, noté $E_{1/2}$, en Volt, obtenu à $Q/2$ qui peut varier entre 3,4V et 2V en fonction de la covalence de la liaison C-F.
- On déduit de la capacité et du potentiel de décharge, l'énergie spécifique E , en Wh.kg^{-1} , qui est $E = Q_{\text{exp}} \times E_{1/2}$

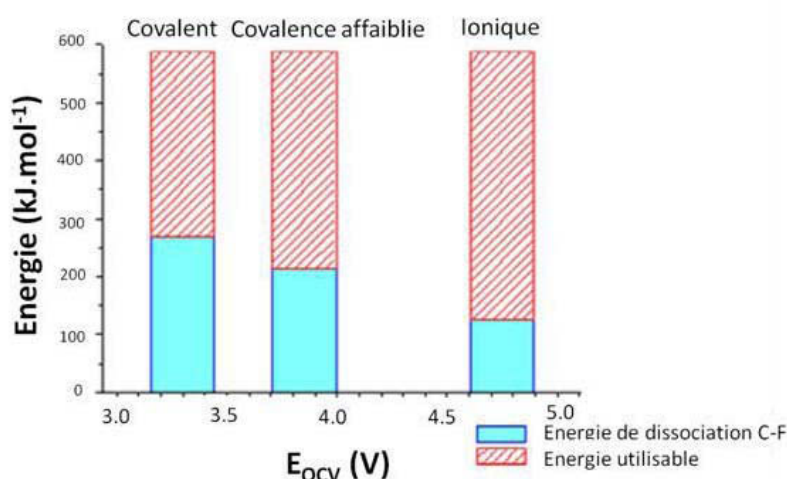


Figure 26. Energies mises en jeu lors d'une décharge électrochimique de graphites fluorés possédant différentes liaisons. E_{ocv} correspond au potentiel en circuit ouvert [134]

- On peut aussi s'intéresser à la puissance spécifique P en W.kg^{-1} qui vaut

$$P = E_{1/2} * I/m$$

La puissance spécifique est maximale pour de fortes densité de courant $d = I/m$ d'unité mA.g^{-1} ou C .

- C se réfère à la capacité théorique $Q_{\text{théo}}$ qui s'exprime suivant l'égalité suivante :

$$Q_{\text{théo}} = (96500 * x) / (3,6 * (12 + 19x))$$

Où x correspond au taux de fluoration F/C pour un composé CF_x , 12 et 19 les masses molaires du carbone et du fluor, respectivement.

Si une densité de courant de $C/10$ est appliquée, cela signifie qu'en appliquant une densité de courant de $Q_{\text{théo}} / 10$, la capacité théorique du matériau sera récupérée en 10h. Avec une densité de courant $6C$, cela signifie qu'en appliquant une densité de courant $6 * Q_{\text{théo}}$, la capacité théorique sera atteinte en $1\text{h}/6$ soit 10min.

- Connaissant la capacité théorique et la capacité expérimentale obtenue après décharge, on peut alors en déduire le rendement faradique η

$$\eta = Q_{\text{exp}} / Q_{\text{théo}}$$

Pour maximiser les capacités massiques et les densités d'énergie, il faut maximiser le nombre de moles de fluor inséré dans la matrice carbonée. Le maximum théorique est alors d'un atome de fluor par atome de carbone. Pour un composé C_1F_1 , la capacité théorique $Q_{\text{théo}}$ est de 865 mAh.g^{-1}

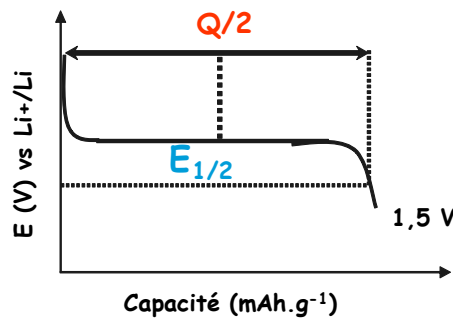


Figure 27. Schéma d'une courbe typique de décharge galvanostatique d'un carbone fluoré

Le Tableau 2 et la Figure 28 comparent les différents matériaux cathodiques. Le potentiel de circuit ouvert des carbones fluorés est élevé, leur profil de décharge est parfaitement plat, leur densité d'énergie est intrinsèquement élevée, en particulier massique, leur taux d'auto-décharge est faible (inférieur à 2% par an), leur stabilité thermique est étendue (jusqu'à 400-500°C à l'air), leurs performances sont très reproductibles, ils sont sûrs et peuvent être montés dans différentes configuration (bobinés, spiralés, bouton, cylindrique). Par contre leur caractère isolant limite leurs vitesses de décharge, qui restent faibles à moyennes, et une forte surtension peut être observée au début du processus électrochimique. Leurs principaux défauts peuvent être leurs coûts de synthèse et les effets thermiques qu'engendre la décharge. Le coût de synthèse peut être limité en considérant des hybrides CF_x/MnO_2 comme l'a proposé SAFT.

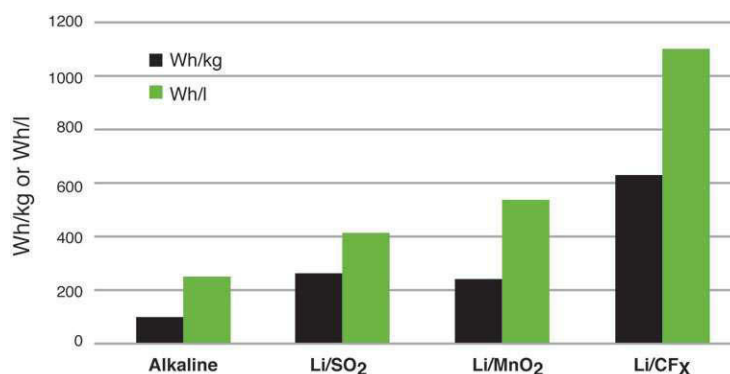


Figure 28. Comparaison des densités d'énergie gravimétriques et volumétriques pour quatre types de piles primaires [155]

Pour contrer la principale faiblesse des carbones fluorés, de multiples travaux de recherches académique et industrielle portent sur les applications de puissance. Comme nous l'avons vu, la grande versatilité du procédé de fluoration et la richesse des variétés allotropiques du carbone, en particulier les nanocarbons, autorisent des modulations de la nature de la liaison C-F, de purement ionique à covalente, mais aussi un contrôle de la répartition des zones fluorées et non-fluorées. Ceci a conduit à un regain d'intérêt récent pour les carbones fluorés, pourtant connus depuis longtemps. Les batteries primaires (piles) lithium/((CF)_n(HT) (graphites fluorés covalents préparés à hautes températures), ont été commercialisées dans les années 70 [156, 157] par Matsushita au Japon ou Rayovak aux Etats-Unis par exemple. Ce furent les premières piles utilisant du lithium métallique comme matériau d'électrode et un solvant organique comme électrolyte. Plusieurs types de batteries Li/(CF)_n ont alors été développées pour diverses utilisations, les piles cylindriques puis les piles bouton.

Tableau 2. Performances comparées des batteries primaires au lithium

	Li/MnO ₂	Li/SO ₂	Li/SOCl ₂	Li/CF _x	Li/CF _x /MnO ₂
Densité d'énergie massique (Wh/kg)	150-300	150-315	220-560	260-780	784
Densité d'énergie volumique (Wh/L)	300-710	230-530	700-1041	440-1478	1039
Densité de puissance massique (W/kg)	250-400	100-230	100-210	50-80 (un modèle à 233)	165
Température d'utilisation (°C)	-20 à 60	-55 à 70	-55 à 150	-20 à 130	-40 à 90
Durée de vie typique (années)	5 – 10	10	15-20	15	10
Coût par rapport à l'énergie délivrée	modérée	faible	modérée	élevé	modérée-élevé

Depuis la commercialisation des piles $\text{Li}/(\text{CF})_n$, plusieurs graphites fluorés ont été proposés comme matériaux d'électrode notamment les composés d'intercalation graphite-fluor préparés à température ambiante, les graphites fluorés préparés à partir de résidus carbonés obtenus par décomposition d'oxyde graphitique ou les oxydes graphitiques fluorés [158]. D'autres matériaux cathodiques comme les graphites fluorés préparés à basse température, initiés par Hamwi et *al.* [159], ont aussi prouvé leurs remarquables performances électrochimiques en milieu électrolyte liquide [158] et solide [160].

Deux caractéristiques importantes sont à évaluer pour ce type de matériau : la nature de la liaison entre le carbone et le fluor ainsi que la quantité d'espèces résiduelles intercalées. La nature de la liaison, entre les atomes de carbone et les atomes de fluor, varie avec le stade et la quantité d'atomes de fluor intercalés. La liaison passe d'ionique à « semi-ionique, ou semi-covalente », lorsque le taux de fluor augmente et le stade diminue. Les techniques de caractérisation qui ont été utilisées pour qualifier la nature de la liaison sont les spectroscopies XPS, FTIR et RMN ^{19}F et ^{13}C .

Tableau 3. Nature et longueur des liaisons C-F dans CyF [143]

y dans C_yF	Stade	Nature liaison C-F	Longueur liaison C-F (Å)
$y > 20$	Elevé	Ionique	3,0
$10 > y > 4$	2 à 3	plutôt ionique	3,0
$4 \geq y \geq 2$	1	semi-covalente	1,7

Pour déterminer la nature et la quantité des espèces intercalées, la RMN du fluor 19 a été utile car les fluorures inorganiques intercalés, isolés dans la matrice, sont mobiles et donnent des signaux très fins facilement identifiables. Par exemple, IF_5 , IF_6^- et IF_7 ont été identifiés lorsque le catalyseur était IF_5 gazeux. En outre, la résonance paramagnétique nucléaire (RPE) a mis en évidence l'intercalation du fluorure inorganique volatile sous sa forme oxydée MF_{n+1}^- (ou MF_{n+2}^{2-}) qui s'accompagne d'un transfert de charge entre l'espèce intercalée et la matrice carbonée hôte ; celle-ci devient alors excédentaire en charges positives et déficitaire en électrons, d'où la réponse en RPE. La densité de spins électroniques (nombre de spin rapporté à une masse) alors mesurée renseignait sur la concentration de l'espèce chargée intercalée.

Les performances électrochimiques de ces matériaux ont été évaluées, et le Tableau 4 suivant montre les données électrochimiques extraites à partir des courbes de décharges galvanostatiques des matériaux préparés à température ambiante RT par fluoration catalytique à partir du mélange $\text{IF}_5/\text{HF}/\text{F}_2$ [140, 159, 161-163] et à haute température par fluoration directe pour des conditions électrochimiques comparables (même électrolyte: LiClO_4 PC 1M, densité de courant $\cong 0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$).

Tableau 4. Performances électrochimiques de matériaux préparés à basse et haute températures

	OCV (V vs. Li ⁺ /Li)	Q _{théo} (Ah.kg ⁻¹)	Q _{exp} (Ah.kg ⁻¹)	E _{1/2} (V vs. Li ⁺ /Li)	Energie spécifique (Wh.kg ⁻¹)
CF _{1,03} (RT)	3,44	874	570	3,15	1796
(CF) _n	3,28	864	505	2,30	1162
(C ₂ F) _n	3,30	623	500	2,41	1210

Le potentiel moyen de décharge des fluorures de graphite préparés à température ambiante peut atteindre 3,15 V mais les capacités associées aux cathodes de fluorure de graphite préparé à basse température restent plus faibles. Pour pallier ces performances plus faibles, des traitements de refluoration sous fluor moléculaire pur ont permis non seulement d'atteindre des capacités comparables à celle des produits commerciaux mais à plus fort potentiels moyens de décharge. Des fluorures de graphite ont ainsi été obtenus de manière originale, la bi-fluoration ; ils présentaient des potentiels variant entre 3,15 V et 2,4 V et des densités d'énergie pouvant atteindre 2300 Wh/kg. Affaiblir la covalence des liaisons carbone-fluor est un défi relevé par la fluoration catalytique, faut-il encore que le fluor fixé le soit suffisamment pour ne pas être solubilisé dans l'électrolyte et faut-il encore savoir désintercaler le plus grand nombre de fluorure inorganiques catalytiques. La refluoration s'est avérée une solution efficace pour diminuer le taux de résidus catalytiques et pour garantir le maintien des performances électrochimiques après stockage (en d'autres termes limiter l'auto-décharge).

Les piles commerciales peuvent délivrer typiquement une densité d'énergie de l'ordre de 700 Wh.kg⁻¹ à température ambiante et à faible densité de courant appliquée (C/100). Les graphites fluorés utilisés possèdent une composition comprise entre CF_{1,05} et CF_{1,1}, délivrant une capacité d'environ 800 mAh.g⁻¹ à 2,5 V dans les mêmes conditions [164]. En considérant, l'équation globale de décharge CF_x + xLi → C + xLiF et dans l'espoir d'obtenir les capacités les plus élevées, les cathodes ont très souvent un taux de fluoration élevé pour contenir un maximum de fluor dans la matrice hôte. Cependant, un tel taux de fluoration rend le matériau isolant alors qu'il est initialement conducteur avant fluoration. De plus, dans la composition de ces matériaux hautement fluorés, non seulement les liaisons C-F sont présentes, mais également les groupements CF₂ et CF₃, notamment en bords de plan de graphène, alors que ces groupements sont inactifs électrochimiquement. Le processus de réduction à très haut taux de fluoration devient donc inefficace. De plus, les piles commerciales avec un tel taux de fluor ne fonctionnent qu'avec une densité de courant de décharge faible (< C/50) [108].

3.2.2 La fluoration contrôlée

Malgré les excellentes performances électrochimiques des matériaux sous-fluorés pour des taux de fluoration x dans CF_x (soit F/C) compris entre 0,7 et 0,8, les teneurs en groupements électrochimiquement inactifs voire cinétiquement bloquants CF₂, CF₃ et liaisons pendantes évaluées par RMN et résonance paramagnétique électronique (RPE) peuvent encore être diminuées. Pour atteindre un tel objectif, la fluoration par agents fluorants solides a été entreprise.

Les performances électrochimiques des nanofibres de carbone fluorées par TbF₄ sont meilleures en termes de potentiel moyen de décharge et de capacité que celles obtenues par fluoration directe. A

faible densité de courant, à la fois capacité et potentiel moyen de décharge sont plus élevés et sont à corréluer au faible taux de CF_2 , CF_3 et liaisons pendantes [166, 167]. En terme de puissance, des densités de courant similaires à celles obtenues par fluoration directe ont été obtenues et à même densité de courant les performances sont meilleures (Figure 29). Par exemple, pour un même taux de fluoration ($x=\text{F/C}=0,7$), le temps de fonctionnement de la pile (sa capacité) et son potentiel d'utilisation (E) sont plus élevés pour un matériau fluoré par agent fluorant que par fluoration directe.

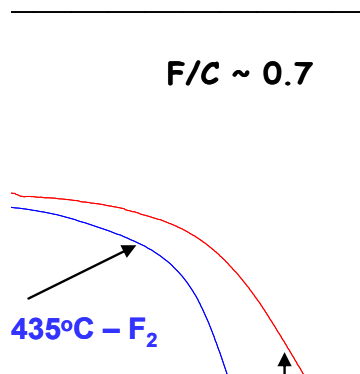


Figure 29. Courbes de décharge galvanostatique à 10 mA/g de pile au lithium à cathode de carbone fluoré soit par fluoration directe ($435^\circ\text{C}-\text{F}_2$), soit par agent fluorant ($480^\circ\text{C}-\text{TbF}_4$), (Electrolyte: LiClO_4 PC 1M)

Les différentes distributions des zones fluorées et non-fluorées dans l'échantillon issu de la fluoration directe (nommé D-435) et contrôlée (C-480) ont été mises en évidence par microscopie électronique à transmission MET (Figure 30).

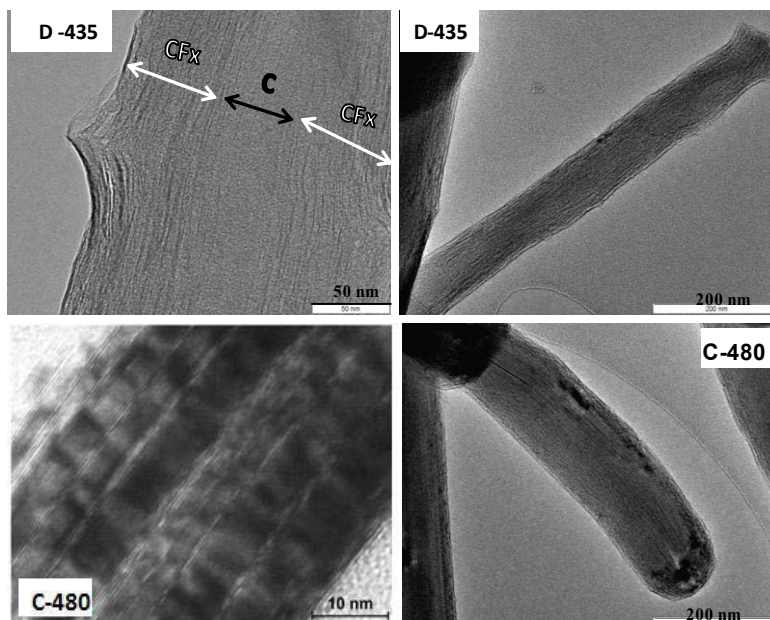


Figure 30. Images MET des NFC issues de la fluoration directe (D-435) et de la fluoration contrôlée (C-480)

- Pour la méthode directe (échantillon D-435), la progression des atomes de fluor s'effectue à partir des couches externes vers le cœur des nanofibres. Le noyau reste alors non-fluoré comme le montre la microscopie.
- Pour la méthode contrôlée, et grâce à une diffusion plus importante du fluor atomique par rapport au fluor moléculaire à cause d'une température plus importante comparé à la fluoration directe (480 et 435°C respectivement), la totalité du volume des fibres est fluoré. Les parties fluorées sont réparties d'une façon homogène dans toute la matrice carbonée.

4. Type du précurseur carboné-Effet de la courbure

La modulation de la nature de la liaison C-F dans un carbone fluoré a toujours été un challenge pour les chercheurs. En effet cette liaison est versatile, d'un caractère purement covalent à une liaison ionique plus faible en passant par un état intermédiaire que nous avons nommé covalence affaiblie (cf. chapitre 1). Cette versatilité conditionne les applications de ces matériaux, notamment électrochimiques. De manière générale, la force de la liaison C-F dépend de plusieurs paramètres tels que la nature du matériau du départ, de la température et de la méthode de fluoration. L'influence de la température a été le premier paramètre étudié de manière approfondie, notamment dans les graphites fluorés, l'augmentation de la température de fluoration étant favorable à l'augmentation du caractère covalent du graphite fluoré, cependant il est inévitable de former également des groupements CF_2 et CF_3 lorsque la température de fluoration est plus élevée. La présence importante de ces groupements influe directement sur les performances électrochimiques c'est pourquoi nous cherchons à minimiser la température.

Très peu d'études ont été consacrées à la force des liaisons C-F, autrement dit la covalence, en fonction de forme de la matrice carbonée de départ et plus particulièrement leur courbure. Une étude récente issue du laboratoire [168] est l'une des rares travaux qui a montré l'effet de la courbure de la matrice de départ sur la covalence de liaison C-F. L'effet sur la covalence de la courbure de la matrice carbonée a été mis en évidence en comparant différentes matrices en utilisant des objets plans, comme le graphite ou tubulaires mais avec une courbure très faible comme les nanotubes de carbone (mono, bi et multiparois) ou grande avec les nanofibres. L'influence de la courbure des nanotubes a été démontrée par la variation du déplacement chimique en fluor 19 corrélé avec le nombre d'onde IR de l'élongation C-F, ces paramètres étant fortement dépendants de la nature de la liaison entre les atomes de carbone et de fluor (Figure 31). Deux cas limites ont été définis: les graphites fluorés plans présentant une courbure nulle et les fullerènes hautement fluorés sphériques pour une courbure maximale. Les graphites fluorés préparés à haute température possèdent des liaisons C-F purement covalentes, alors qu'elles sont affaiblies à cause de la courbure des fullerènes et de la perturbation qui en résulte lors de la formation des orbitales moléculaires (Figure 32). La courbure entrave la conversion de l'hybridation du carbone de sp^2 à sp^3 , qui reste incomplète. Le recouvrement des orbitales atomiques du carbone et du fluor n'est alors pas optimal et cela réduit le caractère covalent de la liaison C-F créée. Les nanotubes fluorés présentent une covalence intermédiaire entre ces deux cas limites. L'affaiblissement de la covalence est d'autant plus important que la courbure est grande.

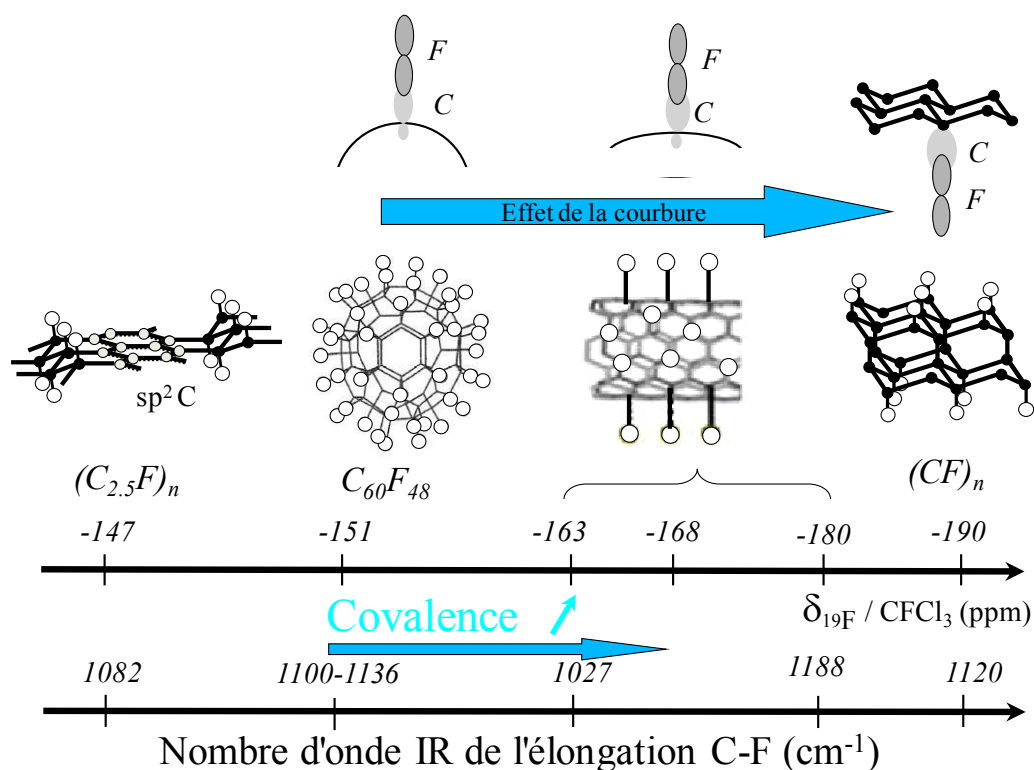


Figure 31. Schéma de l'effet de la courbure des différents types de matériaux carbonés en considérant les nombres d'onde IR de l'élongation C-F et les déplacements chimiques $\delta^{19}F$ [168].

Pour une courbure maximale, une gêne sphérique peut aussi intervenir lorsque le taux de fluoration est important. Un exemple schématique de cette gêne est représenté dans la Figure 32 pour le cas des fullerènes hautement fluorés de composition $C_{60}F_{48}$ (qui présentent une géométrie sphérique contrairement aux composés moins fluorés). Certaines liaisons sont plus longues et génèrent aussi un affaiblissement de la covalence des liaisons C-F (Figure 31).

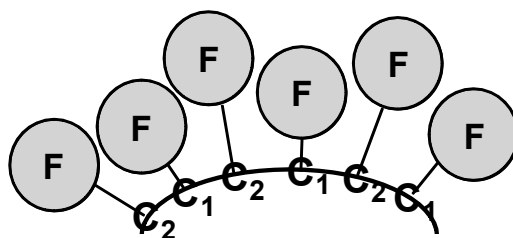


Figure 32. Schéma représentatif de l'effet de la gêne stérique dans un fullerène hautement fluoré

De ce fait, l'ajustement du potentiel moyen de décharge de la pile au lithium est possible selon la courbure, c'est à dire le diamètre des tubes extérieurs. Les tests électrochimiques réalisés en mode galvanostatique montrent que le potentiel diminue de 2,9 à 2,3 V par rapport à Li^+/Li^0 selon la classification suivante: SWCNT, MWCNT et nanofibres de carbone, qui peuvent être décrites comme des MWCNT de grand diamètre en raison du nombre élevé des tubes (Figure 33).

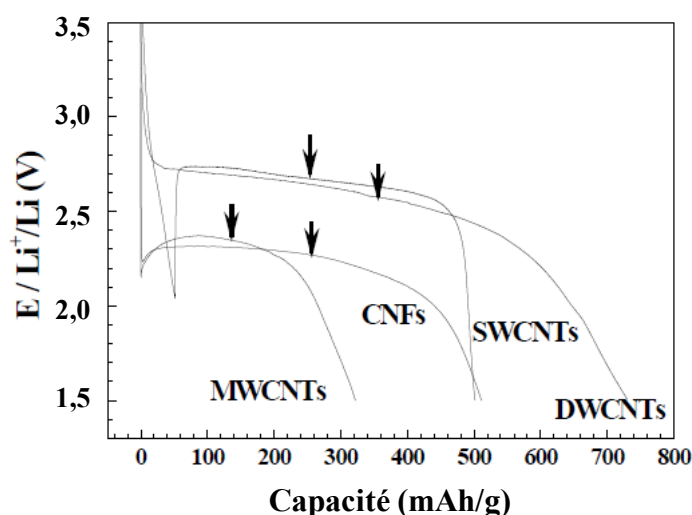


Figure 33. Courbes de décharges galvanostatiques (à 10 mA/g) des nanotubes de carbone fluorés (SWCNT, MWCNT et NFC). Les flèches indiquent le potentiel moyen de décharge $E_{1/2}$.

Le cas de fullerènes hautement fluorés est différent car plusieurs types de liaisons coexistent, comme l'atteste la RMN du fluor 19 avec différentes bandes ($\delta_{19F} = -170,7$; $-162,9$; $-153,7$; $-145,4$ et $-136,7$ ppm) et sont progressivement rompues pendant le processus électrochimique avec un potentiel variant entre 2,0 et 3,6 V (figure 33). Pour tous les carbones fluorés, plus la liaison est forte, donc plus son déplacement chimique en RMN est petit, plus le potentiel d'électroréduction est bas.

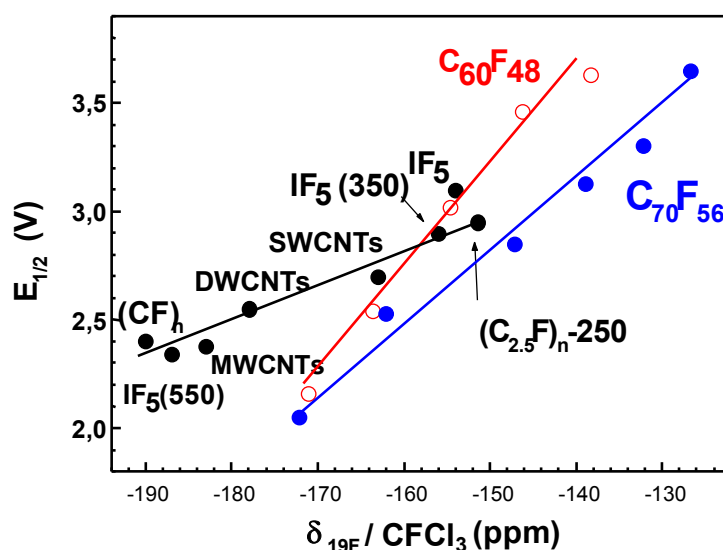


Figure 34. Corrélation entre le potentiel de décharge ($E_{1/2}$ ou E_{C-F}) et les déplacements chimiques en RMN du ^{19}F pour une série de C_{60} fluoré, C_{70} , graphites et nanocarbones.

Comme nous l'avons discuté précédemment la nanostructuration doit permettre un gain de performances électrochimiques, y compris pour les carbones fluorés.

Ce chapitre montre la richesse de la combinaison entre le carbone et le fluor, deux éléments atypiques de la classification périodique du fait d'une réactivité et d'une électronégativité exceptionnelle du fluor

et d'une grande richesse de variétés allotropique du carbone. La liaison C-F résultante est hautement versatile et modulable en fonction de l'application désirée (tribologie, stockage d'énergie). L'enjeu principal de ce travail s'intègre ainsi dans ce contexte de recherche sur la synthèse de nouveaux carbones fluorés pour pile au lithium à performances électrochimiques améliorées. La stratégie globale consiste en la modulation à la fois des conditions de synthèses en utilisant différents agents fluorants (F_2 , F°) et des précurseurs carbonés nanostructurés (nanofibres, nanocônes/nanodisques, nanocarbones graphitisés,...) pour préparer des nanocarbones fluorés inédits. Notre objectif est d'exploiter les potentialités de la sous-fluoration en nanostructurant les zones fluorées actives électrochimiquement mais isolantes et non-fluorées conductrices dans des nanocarbones de différentes dimensionnalités, sphériques (0D) comme les noirs de carbone, tubulaires (1D) comme les nanofibres, ou discotiques (2D) comme les nanodisques. La notion de structure ouverte (disques empilés) ou fermée (tubes emboîtés) sera aussi considérée pour répartir les domaines fluorés et non-fluorés. Le contrôle pourra être fait par l'espèce réactive F_2 ou F° .

Dans un premier temps, un état de l'art des carbones fluorés commerciaux et issus du laboratoire sera développé dans le second chapitre d'un point de vue expérimental en comparant les différents matériaux selon les mêmes conditions opératoires de tests. La compréhension des performances passe par une caractérisation physico-chimique fine. Le principe et la pertinence pour les CFx des techniques choisies, résonance magnétique nucléaire du solide, diffusion Raman, diffraction des rayons, spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X, seront alors présentés. Les limites des CFx commerciaux seront alors posées en considérant également les mécanismes de décharge de la batterie. Les données serviront de références pour les développements des chapitres 3 et 4.

Références

- [1] Marchand A, Delhaes P. Les carbones eds.: Masson et Armand Collin . 1996.
- [2] Lin CT, Lee CY, Chiu HT, Chin TS. Graphene Structure in Carbon Nanocones and Nanodiscs. *Langmuir*. 2007;23(26):12806-10.
- [3] Bacon R. Growth, structure, and properties of graphite whiskers. *Journal of Applied Physics*. 1960;31:283-90.
- [4] Balaban AT, Klein DJ, Liu X. Graphitic cones. *Carbon*. 1994;32:357-9.
- [5] Terrones H. Curved graphite and its mathematical transformations. *Journal of Mathematical Chemistry*. 1994;15:143-56.
- [6] Andersen HH. Handbook of theoretical and computational nanotechnology. 2006;8:507-36.
- [7] Han J, Jaffe R. Energetics and geometries of carbon nanoconic tips. *J Chem Phys*. 1998;108:2817-23.
- [8] Charlier JC, Rignanes GM. Electronic Structure of Carbon Nanocones. *Physical Review Letters*. 2001;86:5970-3.
- [9] Azevedo S. Effect of substitutional atoms in carbon nanocones. *Physics Letters A*. 2004;325:283-6.
- [10] Jordan SP, Crespi VH. Theory of carbon nanocones: Mechanical chiral inversion of a micron-scale three-dimensional object. *Physical Review Letters*. 2004;93(25):Nº: 255504.
- [11] Yeh CM, Chen MY, Wang JH, Gan JY, Kou CS. Field emission from a composite structure consisting of vertically aligned single-walled carbon nanotubes and carbon nanocones. *Nanotechnology*. 2006;17:5930-4.
- [12] Timp G. *Nanotechnology*. Springer ed; 1999.
- [13] Frankland SJV, Brenner DW. Hydrogen Raman shifts in carbon nanotubes from molecular dynamics simulation. *Chemical Physics Letters*. 2001;334(1-3):18-23.
- [14] Trzaskowski B, Jalbout AF, Adamowicz L. Functionalization of carbon nanocones by free radicals: A theoretical study. *Chemical Physics Letters*. 2007;444(4-6):314-8.
- [15] Chii-Ruey L, Tzyy-Jiann W, Kwang-Chang C, Chih-Hong C. Nano-tip diamond-like carbon fabrication utilizing plasma sheath potential drop technique. *Materials Chemistry and Physics*. 2001;72(2):126-9.
- [16] Merkulov VI, Melechko AV, Guillorn MA, Lowndes DH, Simpson ML. Sharpening of carbon nanocone tips during plasma-enhanced chemical vapor growth. *Chemical Physics Letters*. 2001;350(5-6):381-5.
- [17] Ge M, Sattler K. Observation of fullerene cones. *Chemical Physics Letters*. 1994;220(3-5):192-6.
- [18] Krishnan A, Dujardin E, Treacy NMJ, Hugdah J, Lynum S, Ebbesen TW. Graphitic cones and the nucleation of curved carbon surfaces. *Nature*. 1997;388:451-4.
- [19] Kvaerner, Production of micro domain particles by use of a plasma process. Patent PCT/NO98/00093.
- [20] Balaban AT, ed. *Nanostructures: Novel Architecture*: Mircea V. Diudea 2005.
- [21] Heiberg-Andersen H, Skjeltorp AT, Sattler K. Carbon nanocones: A variety of non-crystalline graphite. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008;354(47-51):5247-9.
- [22] Wang WH, Lin YT, Kuo CT. Nanofabrication and properties of the highly oriented carbon nanocones. *Diamond and Related Materials*. 2005;14(3-7):907-12.
- [23] Tan CK, Loh KP, Thong JTL, Sow CH, Zhang H. Plasma synthesis of well-aligned carbon nanocones. *Diamond and Related Materials*. 2005;14(3-7):902-6.
- [24] Tsakadze ZL, Levchenko I, Ostrikov K, Xu S. Plasma-assisted self-organized growth of uniform carbon nanocone arrays. *Carbon*. 2007;45(10):2022-30.
- [25] Gogotsi Y, Dimovski S, Libera JA. Conical crystals of graphite. *Carbon*. 2002;40(12):2263-7.
- [26] Iijima S, Yudasaka M, Yamada R, Bandow S, Suenaga K, Kokai F, et al. Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns. *Chemical Physics Letters*. 1999;309(3-4):165-70.
- [27] Mani RC, Li X, Sunkara MK, Rajan K. Carbon Nanopipettes. *Nano Letters*. 2003;3(5):671-3.
- [28] Utsumi S, Urita K, Kanoh H, Yudasaka M, Suenaga K, Iijima S, et al. Preparing a Magnetically Responsive Single-Wall Carbon Nanohorn Colloid by Anchoring Magnetite Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006;110(14):7165-70.
- [29] Krungleviciute V, Migone AD, Pepka M. Characterization of single-walled carbon nanohorns using neon adsorption isotherms. *Carbon*. 2009;47(3):769-74.
- [30] Yuge R, Ichihashi T, Shimakawa Y, Kubo Y, Yudasaka M, Iijima S. Preferential deposition of Pt nanoparticles inside singlewalled carbon nanohorns. *Advanced Materials*. 2004;16(16):1420-3.

- [31] Tanaka H, Kanoh H, Yudasaka M, Iijima S, Kaneko K. Quantum Effects on Hydrogen Isotope Adsorption on Single-Wall Carbon Nanohorns. *Journal of the American Chemical Society*. 2005;127(20):7511-6.
- [32] Tao Y, Noguchi D, Yang C-M, Kanoh H, Tanaka H, Yudasaka M, et al. Conductive and Mesoporous Single-Wall Carbon Nanohorn/Organic Aerogel Composites. *Langmuir*. 2007;23(18):9155-7.
- [33] Li N, Wang Z, Zhao K, Shi Z, Gu Z, Xu S. Synthesis of single-wall carbon nanohorns by arc-discharge in air and their formation mechanism. *Carbon*. 2010;48(5):1580-5.
- [34] Norbert Molitor, Tsuzuki Kitamura. Carbon Nanohorns (CNHs), A new class of nanoporous carbons. Nanofair Dresden. 12-13 June 2012.
- [35] Huard B, Sulpizio JA, Stander N, Todd K, Yang B, Goldhaber-Gordon D. Transport Measurements Across a Tunable Potential Barrier in Graphene. *Physical Review Letters*. 2007;98(23):236803.
- [36] Berger C, Song Z, Li T, Li X, Ogbazghi AY, Feng R, et al. Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004;108(52):19912-6.
- [37] Franck Daninos, « Le graphène, matériau de l'année », *La Recherche*, janvier 2009, p30-35
- [38] « Distingué par le comité Nobel, le graphène va révolutionner l'industrie électronique », *Le Monde*, 7 octobre 2010, p. 6.
- [39] Daninos F. *La Recherche*, Palmarès 2008.
- [40] Chen C, Rosenblatt S, Bolotin KI, Kalb W, Kim P, Kymissis I, Stormer HL, Heinz TF, Hone J. Performance of monolayer graphene nanomechanical resonators with electrical readout. *Nature Nanotechnology*. 2009;4:861-7.
- [41] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 2004;306(5696):666-9.
- [42] Kosynkin DV, Higginbotham AL, Sinitskii A, Lomeda JR, Dimiev A, Price BK, et al. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*. 2009;458(7240):872-6.
- [43] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, Blighe FM, Sun Z, De S. et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology*. 2008;3(9):563-8.
- [44] Kim K, Sussman A, Zettl A. Graphene Nanoribbons Obtained by Electrically Unwrapping Carbon Nanotubes. *ACS Nano*. 2010;4(3):1362-6.
- [45] Jiao L, Zhang L, Wang X, Diankov G, Dai H. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature*. 2009;458(7240):877-80.
- [46] Withers F, Bointon TH, Dubois M, Russo S, Craciun MF. Nanopatterning of fluorinated graphene by electron beam irradiation. *Nano Letters*. 2011;11(9):3912-6.
- [47] Ahmad Y, Disa E, Dubois M, Guérin K, Dubois V, Zhang W, et al. The synthesis of multilayer graphene materials by the fluorination of carbon nanodiscs/nanocones. *Carbon*. 2012;50(10):3897-908.
- [48] Hu H, Zhao B, Hamon MA, Kamaras K, Itkis MF, Haddon RC. Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes by Addition of Dichlorocarbene. *Journal of the American Chemical Society*. 2003;125:14893–900.
- [49] Kamaras K, Itkis ME, Hu H, Zhao B, Haddon RC. Covalent bond formation to a carbon nanotube metal. *Science*. 2003;301:1501-2.
- [50] Bekyarova E, Itkis ME, Ramesh P, Berger C, Sprinkle M, de Heer WA, et al. Chemical Modification of Epitaxial Graphene: Spontaneous Grafting of Aryl Groups. *Journal of the American Chemical Society*. 2009;131(4):1336-7.
- [51] Sofo JO, Chaudhari AS, Barber GD. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. *Physical Review B*. 2007;75(15):153401.
- [52] Boukhvalov DW, Katsnelson MI. Chemical functionalization of graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009;21(34):344205.
- [53] Withers F, Dubois M, Savchenko AK. Electron properties of fluorinated single-layer graphene transistors. *Physical Review B*. 2010;82(7):073403.
- [54] Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. C-60 – BUCKMINSTERFULLERENE. *Nature*. 1985;318:162-3.
- [55] Giraudet J. Thèse « Dérivés fluorés des différentes variétés allotropiques du carbone – Synthèse, caractérisation et application aux matériaux d'électrode ». Université Blaise Pascal. 2002.

-
- [56] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991;354:56-8.
- [57] Iijima S. TI. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*. 1993;363:603-5.
- [58] Bethune DS, Kiang CH, Vries MS, Gorman G, Sovay R, Vazquez J, et al. Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layerwalls. *Nature*. 1993;363:605-7.
- [59] Ebbesen TW, Ajayan PM. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*. 1992;358:220-2.
- [60] Hughes TV, Chambers CR. US Patent, 1889, 405480.
- [61] Radushkevich LV, Lukyanovich VM. O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. *Zurn Fisic Chim*. 1952;26:88-95.
- [62] Monthieux M, Kuznetsov VL. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*. 2006;44:1621-3.
- [63] Collins P, Zettl A, Bando H, Thess A, R S. Nanotube nanodevice. *Science*. 1997;278:100-3.
- [64] Ong J, Franklin N, Zhou C, Chapline M, Peng S, Cho K, et al. Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors. *Science*. 2000;287:622-5.
- [65] Paradise M, Goswami T. Carbon nanotubes – Production and industrial applications. *Materials and Design*. 2007;28(5):1477-89.
- [66] Journet C, Maser W, Bernier P, Loiseau A, Lamy M, Chapelle S, et al. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric arc discharge. *Nature*. 1997;388:756-8.
- [67] Rodriguez NM, Chambers A, Baker RTK. Catalytic engineering of carbon nanostructures. *Langmuir*. 1995;11(10):3862-6.
- [68] Belluci S, Malesevic A. Physics of carbon nanostructures physical properties of ceramic and carbon nanoscale structures. Berlin Heidelberg: Springer. 2011.
- [69] Hughes TV, Chambers CR. US Patent. 1889:405480.
- [70] Iley R, Riley HL. The deposition of carbon on vitreous silica. *Journal of the Chemical Society*. 1948;9:1362-6.
- [71] Huang CW, Wu HC, Lin WH, Li YY. Temperature effect on the formation of catalysts for growth of carbon nanofibers. *Carbon*. 2009;47:795-803.
- [72] Baker RTK, Barber MA, Waite RJ, Harris PS, Feates FS. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene. *Journal of Catalysis*. 1972;26(1):51-62.
- [73] Endo M. *ChemTech*. 1988;18(9):568-76.
- [74] Wang L, Wang X, Zou B, Ma X, Qu Y, Rong C, et al. Preparation of carbon black from rice husk by hydrolysis, carbonization and pyrolysis. *Bioresource Technology*. 2011;102(17):8220-4.
- [75] Guo XF, Kim GJ. Ultrafine carbon black produced by pyrolysis of polyethylene using a novel DC-thermal plasma process. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2008;69(5-6):1224-7.
- [76] Hulicova-Jurcakova D, Seredych M, Jin Y, Lu GQ, Bandosz TJ. Specific anion and cation capacitance in porous carbon blacks. *Carbon*. 2010;48(6):1767-78.
- [77] Cuerda-Correa EM, Domínguez-Vargas JR, Olivares-Marín FJ, Beltrán dHJ. On the use of carbon blacks as potential low-cost adsorbents for the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from river water. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;177(1-3):1046-53.
- [78] Donnet, Bansal, Wang. *Carbon Black Science and Technology*. Second Edition ed. New York: Marcel Dekker; 1993.
- [79] Nadimpalli NKV, Buddhiraju VS, Runkana V. Modeling and simulation of carbon black synthesis in an aerosol flame reactor. *Advanced Powder Technology*. 2011;22(1):141-9.
- [80] Moreno M. Synthèse en phase gazeuse de nanoparticules de carbone par plasma hors équilibre. *Ecole des Mines de Paris*, 2006.
- [81] GFEC. *Les carbones*. Masson ed. Paris: P.Pacault 1965.
- [82] Probst N, Fabry F, Grivei E, Gruenberger T. Une nouvelle génération des noirs de carbone. *L'actualité chimique*. 2006;29:295-6.
- [83] Pontier Johnson M, Donnet JB, Wang TK, Wang CC, Locke RW, Brinson BE, et al. A dynamic continuum of nanostructured carbons in the combustion furnace. *Carbon* 2002;40(2):189-94.
- [84] Donnet, Bansal, Wang. *Carbon Black Science and Technology*. Second Edition ed New York: Marcel Dekker. 1993.
- [85] Rose James R, inventor Process of an apparatus for producing carbon and gaseous fuel patent 1,352,085,. 1920.
-

- [86] Jakowsky JJ, inventor Process and apparatus for manufacture of carbon black unsaturated gases and hydrogen patent 1,597,277. August 1926.
- [87] Gonzales-Aguilar J, Moreno M, Fulcheri L. Carbon nanostructures production by gas-phase plasma processes at atmospheric pressure Journal of Physics D: Applied Physics. 2007;40:2361-74.
- [88] Kvaerner, inventor A method for decomposition of hydrocarbons patent 92/00196. 1992.
- [89] Kvaerner, inventor System for the production of carbon black patent 93/00057. 1993.
- [90] Kvaerner, inventor Production of carbon black patent 93/00058. 1993.
- [91] Fincke JR, Anderson RP, Hyde TA, Detering BA. Plasma Pyrolysis of Methane to Hydrogen and Carbon Black. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2002;41(6):1425-35.
- [92] Kim KS, Seo JH, Nam JS, Ju WT, Hong SH. Production of hydrogen and carbon black by methane decomposition using DC – RF hybrid thermal plasmas. IEE Transactions on plasma science. 2005;33(2):813-23.
- [93] Hirsch A , Vostrowsky O. Functional Organic Materials: syntheses, strategies and applications 2007 Weinheim Wiley-VCH, 3.
- [94] Ruff O, Bretschneider O. The reaction products of the different forms of carbon with fluorine, II (Carbon-monofluoride). Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1934;217(1):1-18.
- [95] Ruff O, Bretschneider O. The composition and the formation heat of carbon-fluoride mixtures formed from Norit and SiC (As well as information on the formation heat of CF₄ and SiC). Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1934;217(1):19-21.
- [96] Rudorff W. SALZARTIGE VERBINDUNGEN DES GRAPHITS MIT FLUSSSAURE. Zeitschrift Fur Anorganische Chemie. 1947;254(5-6):319-28.
- [97] Rudorff W, Rudorff G. *TETRAKOHLENSTOFFMONOFLUORID, EINE NEUE GRAPHIT-FLUOR-VERBINDUNG. Chemische Berichte-Recueil. 1947;80(5):417-23.
- [98] Rudorff W, Rudorff G. ZUR KONSTITUTION DES KOHLENSTOFF-MONOFLUORIDS. Zeitschrift Fur Anorganische Chemie. 1947;253(5-6):281-96.
- [99] Kuriakos.Ak, Margrave JL. KINETICS OF REACTIONS OF ELEMENTAL FLUORINE .4. FLUORINATION OF GRAPHITE. The Journal of Physical Chemistry. 1965;69(8):2772-5.
- [100] Kaneko Y, Abe M, Ogino K. Adsorption characteristics of organic compounds dissolved in water on surface-improved activated carbon fibres. Colloids and Surfaces. 1989;37(0):211-22.
- [101] Menendez JA, Phillips J, Xia B, Radovic LR. On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: in the search of carbons with stable basic properties. Langmuir. 1996;12(18):4404-10.
- [102] Lagow RJ. Fluorine Compounds, Organic, Direct Fluorination. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: John Wiley & Sons, Inc. 2000.
- [103] Kharitonov AP. Direct fluorination of polymers - from fundamental research to industrial applications. Progress in Organic Coatings. 2008;61:192-204.
- [104] Boltalina OV. Fluorination of fullerenes and their derivatives. Journal of Fluorine Chemistry. 2000;101(2):273-8.
- [105] Taylor R. Why fluorinate fullerenes? Journal of Fluorine Chemistry. 2004;125(3):359-68.
- [106] Yazami R, Hamwi A, Guérin K, Ozawa Y, Dubois M, Giraudet J, et al. Fluorinated carbon nanofibres for high energy and high power densities primary lithium batteries. Electrochemistry Communications. 2007;9:1850-5.
- [107] Hamwi A, Yazami R, inventor Electrochemistry of carbon subfluorides EP 1999812 A2. 2008.
- [108] Whitacre J, Yazami R, Hamwi A, Smart MC , Bennett W, Prakash GKS, et al. Low operational temperature Li-CFx batteries using cathodes containing sub-fluorinated graphitic materials. Journal of Power Sources. 2006;160:577-84.
- [109] Yazami R, Hamwi A, Guérin K, Ozawa Y, Dubois M, Giraudet J, et al. Fluorinated carbon nanofibres for high energy and high power densities primary lithium batteries. Electrochemistry Communications. 2007;9(7):1850-5.
- [110] Chilingarov NS, Rau JV, Sidorov LN, Bencze L, Popovic A, Sukhoverkhov VF. Atomic fluorine in thermal reactions involving solid TbF₄. Journal of Fluorine Chemistry. 2000;104(2):291-5.
- [111] Gibson JK, Haire RG. Thermal decomposition of curium tetrafluoride and terbium tetrafluoride. Journal of Solid State Chemistry. 1988;73(2):524-30.

- [112] Goryunkov AA, Markov VY, Boltalina OV, Žemva B, Abdul-Sada AK, Taylor R. Reaction of silver(I) and (II) fluorides with C60: thermodynamic control over fluorination level. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2001;112(2):191-6.
- [113] El-Ghozzi M, Avignant D. Crystal chemistry and magnetic structures of Tb(IV) fluorides. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2001;107(2):229-33.
- [114] Kharitonov AP, Simbirtseva GV, Bouznik VM, Chepezubov MG, Dubois M, Guérin K, et al. Modification of ultra-high-molecular weight polyethylene by various fluorinating routes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2011;49(16):3559-73.
- [115] Batisse N, Guérin K, Dubois M, Hamwi A, Spinelle L, Tomasella E. Fluorination of silicon carbide thin films using pure F₂ gas or XeF₂. *Thin Solid Films*. 2010;518(23):6746-51.
- [116] Zhang W, Bonnet P, Dubois M, Ewels CP, Guérin K, Petit E, et al. Comparative Study of SWCNT Fluorination by Atomic and Molecular Fluorine. *Chemistry of Materials*. 2012;24(10):1744-51.
- [117] Van Lier G, Ewels CP, Zuliani F, De Vita A, Charlier J-C. Theoretical Analysis of Fluorine Addition to Single-Walled Carbon Nanotubes: Functionalization Routes and Addition Patterns. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005;109(13):6153-8.
- [118] Osuna SI, Torrent-Sucarrat M, Solà M, Geerlings P, Ewels CP, Lier GV. Reaction Mechanisms for Graphene and Carbon Nanotube Fluorination. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010;114(8):3340-5.
- [119] Nakajima T. Fluorine carbon and fluoride carbon materials. New York: Marcel Dekker 1995, p. 11-20.
- [120] Nakajima T, Kawaguchi M, Watanabe N. Ternary Intercalation Compound of Graphite with Aluminum Fluoride and Fluorine. *Chemistry Letters*. 1981:1045-8.
- [121] Nakajima T, Kawaguchi M, Watanabe N. Graphite Intercalation Compound of Magnesium Fluoride and Fluorine. *Carbon*. 1982;20(4):287-91.
- [122] Rudorff W, Rudorff G. Zur Konstitution des Kohlenstoff-Monofluorides. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1947;253:281.
- [123] Takenaka H, Kawaguchi M, Lemer M, Bartlett N. Synthesis and characterizations of graphite fluorides by electrochemical fluorination in aqueous and anhydrous hydrogen fluoride. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1987;1431-2.
- [124] Hamwi A. Fluorine reactivity with graphite and fullerenes. Fluoride derivatives and some practical electrochemical applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1996;57(6-8):677-88.
- [125] Hamwi A, Yazami R, inventors; Secondary solid electrolyte lithium battery patent WO90/07798. 1990.
- [126] Tressaud A, Moguet F, Flandrois S, Chambon M, Guimon C, Nansé G, et al. On the nature of C-F bonds in various fluorinated carbon materials : XPS and TEM investigation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1996;57(6-8):745-51.
- [127] Kita Y, Watanabe N, Fujii Y. Chemical composition and crystal structure of graphite fluoride. *Journal of American Chemical Society*. 1979;101(14):3832-41.
- [128] Charlier JC, Gonze X, Michenaud JP. 1st-principles study of graphite monofluoride (CF)_n. *Physical Review B*. 1993;47(24):16162-8.
- [129] Rüdorff W, Rüdorff G. Zur Konstitution des Kohlenstoff-Monofluorids. *Z Anorg Allg Chem*. 1947;253(281-96).
- [130] Ebet LB, Brauman JI, Huggins RA. Carbon monofluoride. Evidence for a structure containing an infinite array of cyclohexane boats. *Journal of the American Chemical Society*. 1974;96:7841-2.
- [131] Touhara H, Kadono K, Fujii Y, Watanabe N. On the Structure of Graphite Fluoride. *Z Anorg Allgem Chem*. 1987;544:7-20.
- [132] Watanabe N. Characteristics and applications of graphite fluoride. *Physica B*. 1981;105:17-21.
- [133] Sato Y, Itoh K, Hagiwara R, Fukunaga T, Ito Y. Short-range structures of poly(dicarbon monofluoride) (C₂F)_n and poly(carbon monofluoride) (CF)_n. *Carbon*. 2004;42:2897-903.
- [134] Delabarre C. Thèse « Contribution à l'étude de la fonctionnalisation et de l'intercalation des nanotubes de carbone – Applcation à l'élaboration de strectures nanofilamentaires », Université Blaise Pascal, 2005.
- [135] Sato Y, Itoh K, Hagiwara R, Fukunaga T, Ito Y. On the so-called "semi-ionic" C-F bond character in fluorine-GIC. *Carbon*. 2004;42(15):3243-9.
- [136] Giraudet J, Dubois M, Guérin K, Delabarre C, Hamwi A, Masin F. Solid-State NMR Study of the Post-Fluorination of (C₂.5F)_n Fluorine-GIC. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2007;111(51):14143-51.

- [137] Panich AM. Nuclear magnetic resonance study of fluorine-graphite intercalation compounds and graphite fluorides. *Synthetic Metals*. 1999;100:169-85.
- [138] Zhang W, Dubois M, Guerin K, Bonnet P, Kharbache H, Masin F, et al. Effect of curvature on C-F bonding in fluorinated carbons: from fullerene and derivatives to graphite. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2010;12(6).
- [139] Zhang W, Dubois M, Guerin K, Bonnet P, Kharbache H, Masin F, et al. Effect of curvature on C-F bonding in fluorinated carbons: from fullerene and derivatives to graphite. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2010;12(6):1388-98.
- [140] Watanabe N, Nakajima T, Touhara H. *Graphite Fluorides*. Amsterdam, Elsevier. 1988.
- [141] Fusaro RL, Sliney HE. Graphite Fluoride, a New Solid Lubricant. *ASLE Transactions*. 1970;13:56-65.
- [142] Nazarov AS, Makotchenko VG. Dicarbox monofluoride: a solid host for containment of volatiles. *Inorganic Materials* 2002;38(3):278-82.
- [143] Nakajima T. Fluorine-Carbon and Fluoride-Carbon Materials: Chemistry, Physics, and Applications / ed. par Marcel Dekker, New York (1995)p.355-380.
- [144] Fusaro RL, Sliney HE. Graphite fluoride (CF_x)_n- A new solid lubricant. *ASLE Trans*. 1970;13(1):56-65.
- [145] Pauleau Y. Propriétés tribologiques de revêtements et couches minces anti frottement à haute température. *Revue Générale Thermique*. 1997;36:192-208.
- [146] Ayel J. Lubrifiants. *Techniques de l'Ingénieur*. 1997.
- [147] Thomas P, Delbé K, Himmel D, Mansot JL, Cadoré F, Guérin K, et al. Tribological properties of low-temperature graphite fluorides. Influence of the structure on the lubricating performances. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2006;67(5-6):1095-9.
- [148] Zhang W, Moch L, Dubois M, Gu, rin K, Giraudet J, et al. Direct Fluorination of Carbon Nanocones and Nanodiscs. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2009;9(7):4496-501.
- [149] Thomas P, Himmel, D., Mansot, J.L., Dubois, M., Guérin, K., Zhang, W., Hamwi, A.. Tribological properties of fluorinated carbon nanofibres. *Tribology Letters*. 2009;34:49-59.
- [150] Thomas P HD, Mansot JL, Zhang W, Dubois M, Guérin K, Hamwi A. Friction Properties of Fluorinated Carbon Nanodiscs and Nanocones. *Tribology Letters* 2011;41:353-62.
- [151] Nomède-Martyr N, Disa E, Thomas P, Romana L, Mansot J-L, Dubois M, et al. Tribological properties of fluorinated nanocarbons with different shape factors. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2012;144(0):10-6.
- [152] Hamwi A., Guérin K., Dubois M. *Fluorinated Materials for Energy Conversion Chapter 17*, Elsevier, Oxford, UK. 2005.
- [153] Lide DE. *Handbook of chemistry and Physics*, 83rd edn., CRC Press, Boca Raton, FL, 2002.
- [154] Chen SS, Rodgers AS, Choo J, Wilhoit RC, Zwolinski BJ. Ideal gas thermodynamic properties of six fluoroethanes. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1975;4(2):441-56.
- [155] A Primer on Primary Lithium Batteries, Contour Energy Systems, 2011, pages 1-7.
- [156] Fukuda M. IT. Proc. of 9th International Power Sources Symposium, London (1974) 713.
- [157] Fukuda M., T. I. Prog. Batteries Solar Cells 1 (1978) 26.
- [158] Hamwi A. Fluorine reactivity with graphite and fullerenes fluoride derivatives and some practical electrochemical applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1996;57:677-88.
- [159] Hamwi A, Daoud M, Cousseins JC. Graphite fluorides prepared at room-temperature: a very good electrochemical-behavior as cathode material in lithium non-aqueous electrolyte cell. *Synthetic Metals*. 1989;30:23-31.
- [160] Yazami R, Hamwi A. A reversible electrode based on graphite fluoride prepared at room temperature for lithium intercalation. *Solid State Ionics*. 1990;40-41:982-4.
- [161] Hany P, Yazami R, Hamwi A. Low-temperature carbon fluoride for high power density lithium primary batteries. *Journal of Power Sources*. 1997;68:708-10.
- [162] Yazami R, Hamwi A. A new graphite fluoride compound as electrode material for lithium intercalation in solid state cells. *Solid State Ionics*. 1988;28-30:1756-61.
- [163] Root MJ, Dumas R, Yazami R, A. H. The effect of carbon starting material on carbon fluoride synthesized at room temperature. *Journal of the Electrochemical Society*. 2001;148:339-45.
- [164] Linden D, Reddy TB. *Handbook of Batteries*, 333rd ed. McGraw Hill, New York, 2001.

- [165] Groult H, Julien CM, Bahloul A, Leclerc S, Briot E, Mauger A. Improvements of the electrochemical features of graphite fluorides in primary lithium battery by electrodeposition of polypyrrole. *Electrochemistry Communications*. 2011;13(10):1074-6.
- [166] Zhang W, Guérin K, Dubois M, Fawal ZE, Ivanov DA, Vidal L, et al. Carbon nanofibres fluorinated using TbF_4 as fluorinating agent. Part I: Structural properties. *Carbon*. 2008;46(7):1010-6.
- [167] Zhang W, Guérin K, Dubois M, Houdayer A, Masin F, Hamwi A. Carbon nanofibres fluorinated using TbF_4 as fluorinating agent. Part II: Adsorption and electrochemical properties. *Carbon*. 2008;46(7):1017-24.
- [168] Dubois M, Guerin K, Zhang W, Ahmad Y, Hamwi A, Fawal Z, et al. Tuning the discharge potential of fluorinated carbon used as electrode in primary lithium battery. *Electrochimica Acta*. 2012;59:485-91.

Chapitre II. FLUORURES DE CARBONE COMMERCIAUX ET PISTES D'AMELIORATION

SOMMAIRE : CHAPITRE 2

1. Les carbones fluorés commerciaux de l'étude.....	61
1.1 Caractérisation physicochimique	62
1.1.1 La RMN du solide	62
1.1.2 Diffraction des rayons X.....	65
1.1.3 Spectroscopie Infrarouge.....	67
1.1.4 Diffusion Raman.....	68
1.1.5 La spectrométrie photoélectronique X	70
1.2 Propriétés électrochimiques.....	72
1.2.1 Elaboration de l'électrode positive	72
1.2.2. Description de la cellule électrochimique utilisée	72
1.2.3 Protocole de test appliqué.....	73
1.3 Mécanisme de décharge des carbones fluorés commerciaux.....	73
1.3.1. Courbes de décharges galvanostatiques	74
1.3.2 Influence du précurseur carboné: échantillons ARC.....	76
1.3.3 Mécanisme de décharge de GN48.....	81
1.3.4 Influence de la répartition des zones fluorées et non fluorées dans la matrice carbonée	85
2. Pré-exfoliation des carbones fluorés: vers le design de réservoir à LiF	87
2.1 Fluoration des graphites exfoliés (GE).....	91
2.2 Application en pile au lithium	99
3. Pistes pour améliorer les performances électrochimiques des carbones fluorés pour piles primaires .	104
3.1 Choix du précurseur carboné à fluorer	105
3.2 Méthode de fluoration utilisée	106
3.3 Système électrochimique.....	107
4. Conclusion	109

Bien que les piles primaires au lithium utilisant une cathode de carbone fluoré (Li/CF_x) possèdent de nombreux avantages tels qu'une densité d'énergie élevée (jusqu'à 2200 Wh.kg⁻¹), un potentiel moyen de décharge moyennement élevé (environ 2,4V vs Li⁺/Li), une durée de vie longue (supérieure à 10 ans à température ambiante), la densité de puissance de ces systèmes reste limitée en raison des faibles cinétiques associées à la mauvaise conductivité électrique du matériau CF_x.

Ce chapitre se concentre dans un premier temps sur les performances électrochimiques de fluorures de carbone industriels, fournis par la société SAFT lors d'un contrat de recherche, en relation avec leur structure et plus particulièrement sur leur mécanisme de décharge. Ainsi, les évolutions au cours de la décharge électrochimique de certains paramètres physico-chimiques tels que la liaison C-F et la structure ont été suivies par différentes techniques de caractérisation complémentaires comme la diffraction des rayons X et la RMN à l'état solide sur les noyaux ¹³C et ¹⁹F initialement puis en fonction de la profondeur de décharge. Une sélection a été opérée pour présenter un exemple typique de carbones fluorés provenant de deux compagnies importantes de production de ce matériau. Cela posera ainsi l'état actuel du marché et les limites en performances de ces produits ; notre démarche tout au long de ce travail a consisté à dépasser celles-ci.

Cette étude des fluorures de carbone commerciaux permettra ensuite une comparaison avec les nanocarbones fluorés originaux préparés au laboratoire initiée dans ce chapitre puis développée dans les deux suivants. Une première piste d'amélioration sera aussi proposée.

1. Les carbones fluorés commerciaux de l'étude

Les tests électrochimiques ont été réalisés avec trois carbones fluorés représentatifs comme matériaux d'électrode, provenant de la société SAFT. La non-connaissance des paramètres de synthèse oblige à faire des suppositions sur les conditions de fluoration. Les deux produits provenant de la société ARC, sont notés i) ARC1000 qui découle de la fluoration à une température inconnue de coke de pétrole. Le taux de fluoration (Tableau 5) suggère une température de traitement élevée et ii) ARC3000 qui résulte de la fluoration directe à une température inconnue, mais certainement élevée, d'un graphite. Le troisième produit de la société LODESTAR, noté GN48, provient d'un graphite naturel fluoré à 480°C.

Les principales caractéristiques fournies par les fournisseurs sont résumées dans le Tableau 5.

Tableau 5. Tableau descriptif des carbones fluorés commerciaux étudiés

Produit	Précurseur	Procédé de fabrication	Fluor* (% massique)	F/C
ARC1000	Coke de pétrole	Fluoration directe à T _F inconnue	62,6	1,06
ARC3000	Graphite	Fluoration directe à T _F inconnue	57,3	0,85
GN48	Graphite	Fluoration directe à 480°C	48,5	0,59

* par analyse élémentaire

A partir du pourcentage massique en fluor (Tableau 5), le rapport F/C correspondant au rapport molaire des deux éléments fluor et carbone est obtenu. Les deux échantillons ARC présentent des taux de fluoration élevés (1,06 et 0,85 pour ARC1000 et ARC3000 respectivement).

L'échantillon LODESTAR (GN48) présente un taux de fluoration beaucoup plus faible que ceux des échantillons ARC. La fluoration des carbones conduit à la formation de liaisons C-F covalentes mais aussi des groupements CF_2 voire CF_3 en cas d'hyperfluoruration, aux bords de plans graphiques. Le taux de ces groupements hyperfluorés, dépendant de la méthode de fluoration (température, débit en fluor, loi de chauffe, température d'introduction du fluor) et du précurseur, influera sur les performances comme nous le verrons par la suite.

La couleur varie pour les carbones fluorés du noir au blanc selon le taux de fluoration croissant. L'échantillon ARC1000 est de couleur blanchâtre, en accord avec le fort taux de fluoration de 1,06. Le produit ARC3000 présente une couleur grise claire et possède un taux de fluoration de 0,85. La légère différence de couleur entre ces deux produits est liée aux propriétés électroniques non-équivalentes à cause de la nature des précurseurs. ARC1000 est issu d'un coke de pétrole moins bien organisé structuralement que le graphite ARC 3000. La différence sur l'ordre structural bien que nuancée du fait de la désorganisation induite par la fluoration existe après ce traitement.

L'échantillon GN48 synthétisé à partir de précurseurs graphitiques est de couleur grise foncée avec un taux de fluoration moyennement élevé de 0,59.

La caractérisation physicochimique qui suit permet d'introduire les techniques pertinentes pour les carbones fluorés ; elles seront employées tout au long de ce travail.

1.1 Caractérisation physicochimique

1.1.1 La RMN du solide

La *Résonance Magnétique Nucléaire* (RMN), permettant une quantification moyenne dans tout le volume de l'échantillon, est une technique de référence pour l'étude de carbones fluorés. Cette technique offre les avantages d'être non destructive, les contributions des différents types de liaison sont bien séparées, grâce notamment à la technique de rotation à l'angle magique, les effets de couplage dipolaire et de l'anisotropie de déplacement chimique étant alors moyennés voire annulés dans certains cas.

Contrairement à la diffraction des rayons X (DRX), la RMN du solide reste sensible pour des matériaux non organisés cristallographiquement fournissant des informations multiples sur l'environnement local du noyau considéré. Elle est donc une technique bien adaptée pour l'étude des carbones fluorés. La force des interactions entre les noyaux de fluor et de carbone renseigne sur la nature de la liaison C-F et donc, indirectement, sur l'état d'hybridation des atomes de carbone. Les mesures RMN sont réalisées sur les noyaux ^{19}F et ^{13}C , en rotation à l'angle magique (MAS pour Magic Angle Spinning). Cette technique permet de réduire, voire d'annuler, les phénomènes de couplage dipolaire qui constitue le phénomène majeur en ^{19}F ou l'anisotropie de déplacement chimique dans le cas de ^{13}C . En effet, contrairement à la RMN du liquide, pour laquelle le mouvement moléculaire rapide moyenne les interactions dipolaires et l'anisotropie de déplacement chimique, celles-ci dominent les mécanismes de relaxation nucléaire dans les solides se traduisant par un élargissement et une déformation des spectres. L'échantillon placé dans un rotor est mis en rotation en l'orientant suivant un angle de $54,74^\circ$ par rapport au champ magnétique statique B_0 , le but étant de simuler le mouvement moléculaire isotrope possible en phase liquide.

D'après Resing *et al.* [1], le signal en RMN ^{13}C du graphite pur (carbone sp^2) est attendu vers 120 ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Cependant, à cause de la faible interaction entre les atomes de fluor et les carbones graphitiques possédant une hybridation sp^2 , le déplacement chimique δ se situe

dans un domaine compris entre 128 et 145 ppm. La grande variété des formes allotropiques de carbone et la nature des interactions C-F font que ce domaine est assez large. Il s'agit d'une interaction faible entre les atomes de C et F, notée C--F. Quand le caractère covalent de la liaison augmente, *i.e.* l'interaction C-F impliquant un atome de carbone hybridé sp^3 est plus forte, le déplacement chimique observé est compris entre 84 et 90 ppm (Figure 35). Enfin, les atomes de carbone possédant une hybridation sp^3 de type diamant présente un déplacement chimique proche de 35 ppm. Ils peuvent aussi interagir avec les fluors voisins, ce qui génère un déplacement de leur bande isotrope à 42 ppm. Ce signal est caractéristique de la phase $(C_2F)_n$.

Dans le cas général, lorsque les mesures sont réalisées sur le noyau ^{19}F , quatre contributions peuvent être enregistrées : les groupements CF_3 (-78/88 ppm/ $CFCl_3$), CF_2 (-120/130 ppm), les liaisons C-F covalentes (de -150 ppm pour la covalence affaiblie à -190 ppm dans le cas d'une liaison purement covalente). Le gain en résolution permis par la rotation à l'angle magique permet de séparer les différentes contributions. La gamme de déplacements chimiques est donc large lorsque la mesure est réalisée tant en ^{19}F ($\sim -78 \rightarrow -190$ ppm/ $CFCl_3$) qu'en ^{13}C (35 $\rightarrow$ 145 ppm/TMS). La Figure 35 résume les déplacements chimiques attendus pour les différentes contributions dans le cas du graphite fluoré. Pour les carbones en interaction avec le fluor, sp^2 ou sp^3 , la résonance est décalée vers les plus fortes valeurs de déplacements chimiques par comparaison avec la référence, graphite ou diamant, respectivement. Les ions fluorures intercalés présentent un déplacement chimique proche de -170 ppm en ^{19}F .

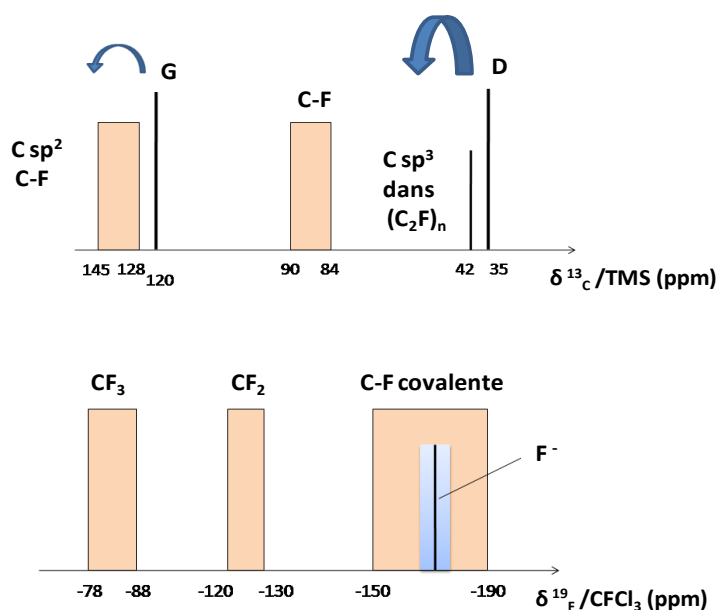


Figure 35. Déplacements chimiques pour différentes contributions dans le cas de carbone fluoré

De plus, les informations sur les différents noyaux en RMN peuvent être croisées pour identifier leurs environnements chimiques. Les mesures par RMN sont réalisées sur les noyaux ^{13}C et ^{19}F sur un spectromètre Bruker AVANCE III en MAS. Les vitesses de rotation maximales accessibles sont 15 et 35 kHz grâce à deux sondes fonctionnant avec des rotors de 4 et 2,5 mm, respectivement. Le fort couplage dipolaire homonucléaire en RMN du fluor oblige souvent à travailler à la plus grande vitesse.

➤ ^{13}C RMN MAS

Les spectres ^{13}C RMN MAS présentés en Figure 36 indiquent la formation d'une liaison covalente entre les atomes de fluor et de carbone par la présence d'une bande principale à 88 ppm/TMS pour les

différents produits. Cependant pour GN48, cette bande est décalée vers les basses fréquences traduisant un affaiblissement de la covalence. Un pic supplémentaire situé à 42 ppm est observé pour ARC3000 caractéristique de carbones non fluorés hybridés sp^3 et sa présence indique la formation d'une phase structurale de type $(C_2F)_n$. Cette phase intermédiaire se forme lorsque le précurseur est suffisamment ordonné structuralement, c'est-à-dire graphité [2, 3]. Ainsi, elle n'est pas observée pour ARC1000 formé à partir de coke de pétrole.

Le spectre de GN48 présente une bande large centrée à 120 ppm, attribuée à des carbones graphitiques, hybridés sp^2 sans interaction avec les atomes de fluor voisins.

Ces observations témoignant de la formation de phase $(C_2F)_n$ pour ARC3000 et de la présence de carbones graphitiques pour les composés GN48, seront confirmées par diffraction des rayons X de ces produits.

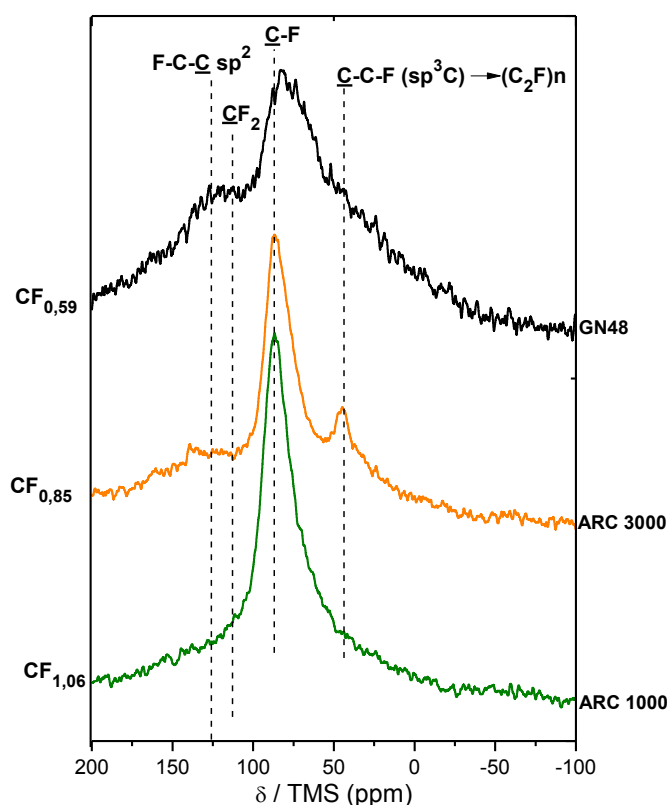


Figure 36. Spectres ^{13}C RMN MAS des CF_x commerciaux (10kHz)

➤ ^{19}F RMN MAS

Les spectres ^{19}F RMN MAS des échantillons commerciaux ont été enregistrés à température ambiante avec une vitesse de rotation de 34kHz (Figure 37). Celle-ci permet de distinguer les différents types de liaisons C-F. La bande de résonance présentant un déplacement chimique ($\delta = -190$ ppm/ $CFCl_3$) indique une liaison C-F à caractère purement covalent. En effet, cette valeur est proche de celle de la liaison covalente observée dans un graphite fluoré [2, 4, 5]. Dans ce type de liaison, l'hybridation des atomes de carbone est sp^3 . Pour l'échantillon GN48, la nature de la liaison C-F est moins covalente que pour les échantillons ARC, ceci est observée par un faible déplacement de la bande C-F vers les plus petites valeurs. Il faut noter la largeur de la raie de résonance pour ce produit qui peut être induite par deux phénomènes : la présence d'électron de conduction et de différents types de liaisons C-F présentant des déplacements chimiques proches formant une enveloppe large.

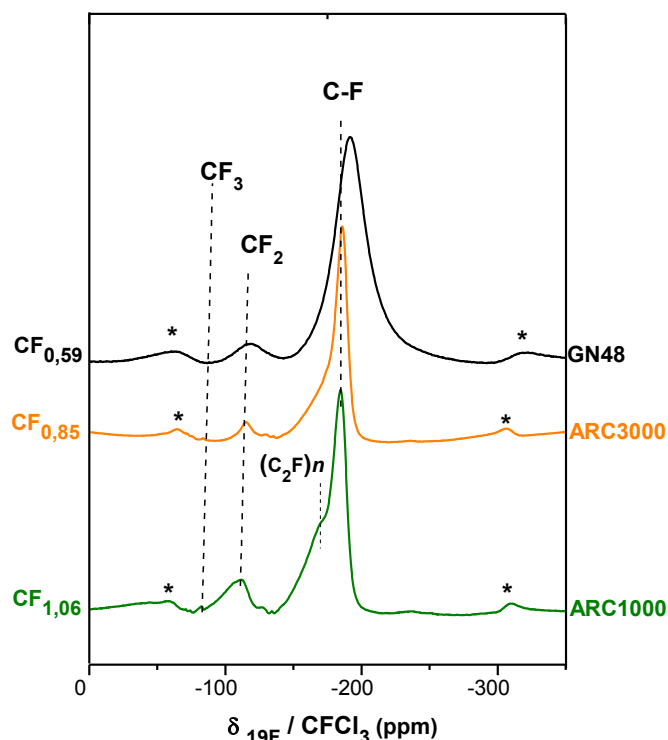


Figure 37. Spectres ^{19}F MAS RMN des carbones fluorés avec une vitesse de rotation de 34kHz.
(*) marquent les bandes de rotation du pic C-F

Il faut aussi relever l'épaule à -170 ppm pour ARC3000 qui ne peut être attribué à une bande de rotation. Cette résonance est liée à l'affaiblissement d'une liaison C-F par la présence dans son environnement proche de carbones sp^3 non-fluorés ; cette configuration est typique de la phase structurale $(\text{C}_2\text{F})_n$, en accord avec les données sur les noyaux ^{13}C .

Les déplacements chimiques δ de -125 ppm et -77 ppm / CFCl_3 sont attribués aux groupements CF_2 et CF_3 respectivement. La quantité de ces groupements est toujours corrélée à un désordre structural, ceux-ci étant souvent localisés en bords de plans carbonés et sur les défauts créés par la fluoration. La présence des contributions des groupements CF_2 et dans une moindre mesure de CF_3 atteste d'une température de fluoration élevée. Les groupements CF_3 peuvent être dotés d'un mouvement de rotation autour de la liaison C-C, expliquant la finesse du pic par comparaison avec le pic de la liaison C-F. Pour ce dernier, la largeur s'explique soit par un couplage homonucléaire fort entre noyaux de fluor 19, soit par la présence de plusieurs environnements (liaisons) très proches formant aussi une enveloppe large. En partant d'un coke de pétrole, la formation de CF_2 est attendue à cause de la faible organisation structurale initiale, c'est-à-dire que les feuillets graphitiques sont peu étendus et mal empilés. Il est plus surprenant de trouver autant de CF_2 dans le GN48 compte tenu du taux de fluoration plus faible $\text{CF}_{0,59}$. Ce produit est certainement hautement fluoré en surface, avec par conséquent davantage de CF_2 , et un cœur de grain plus faiblement fluoré voire non-fluoré. La diffraction des rayons X a été menée pour confirmer cette hypothèse.

1.1.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une des techniques d'analyse communément utilisées pour la caractérisation structurale des matériaux. Le principe général repose sur l'interaction entre

l'échantillon et des rayons X et sur l'enregistrement de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'orientation dans l'espace.

Les rayons X constituent une onde électromagnétique qui interagit avec le nuage électronique des atomes. Comme dans le cas de la spectroscopie Raman, plusieurs types d'interactions se produisent, mais seule la diffusion élastique est exploitée. En diffraction X, les rayons X "rebondissent" sur le nuage électronique puis sont diffusés dans toutes les directions de l'espace, en conservant la même énergie et la même longueur d'onde que le rayon incident. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, le flux de photons X sera important ou au contraire très faible. Ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X. L'intensité des pics diffusés est enregistrée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. Alors que la spectroscopie FT-IR permet une identification directe des liaisons chimiques constitutives du matériau, la DRX renseigne sur ses propriétés cristallographiques. En utilisant la loi de Bragg, il est possible de prédire la position des pics correspondants aux interférences constructives, appelés "pics de diffraction" :

$$2d\sin\theta=n\lambda$$

avec d la distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques,

θ le demi-angle de déviation,

n l'ordre de réflexion (nombre entier),

et λ la longueur d'onde des rayons X.

En connaissant la position des principaux pics de diffraction, il est donc possible de remonter à la distance interréticulaire d , notion importante dans la caractérisation des matériaux carbonés.

Un autre paramètre peut être déduit des diffractogrammes: la longueur de cohérence L_c , qui est le reflet de la taille des cristallites parallèlement à l'axe cristallographique c (axe d'empilement des feuillets de graphène).

Celle-ci est calculée à partir de la formule de Scherrer :

$$L_c = K \cdot \lambda / \Delta\theta \cdot \cos\theta$$

avec λ la longueur d'onde des rayons X,

$\Delta\theta$ la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction,

θ le demi-angle de déviation,

et K un facteur multiplicatif généralement pris égal à 0,9.

Le diffractomètre que nous avons utilisé dans notre étude est un diffractomètre Philips X'Pert respectant un montage Bragg-Brentano de type " θ - θ " (cf. annexe). Celui-ci présente l'avantage de collecter un maximum d'intensité au niveau du détecteur. En effet, le faisceau de rayons X sort divergent du tube et, de par la géométrie du système, converge sur le détecteur. Ce montage comprend deux moteurs permettant de positionner le détecteur et le tube à rayons X. Le dispositif, appelé goniomètre, règle les angles d'incidence et de diffraction. Pour atténuer les effets dus à l'état de surface de l'échantillon, celui-ci est placé sur un support rotatif dont on contrôle la vitesse angulaire.

Le rayon incident est focalisé sur la radiation $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) sélectionnée à l'aide d'un monochromateur arrière à lame de graphite. L'ensemble est piloté par un ordinateur qui permet l'acquisition des données et leur représentation graphique sous forme d'un tracé en continu. L'enregistrement est réalisé en mode continu avec un temps d'acquisition total de 1000 s.

La cristallinité des produits a été étudiée grâce aux diffractogrammes de rayons X enregistrés entre 8 et 70° en 2θ sur un diffractomètre Phillips X'pert Pro en utilisant la radiation $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$).

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des différents produits industriels sont comparés sur la Figure 38.

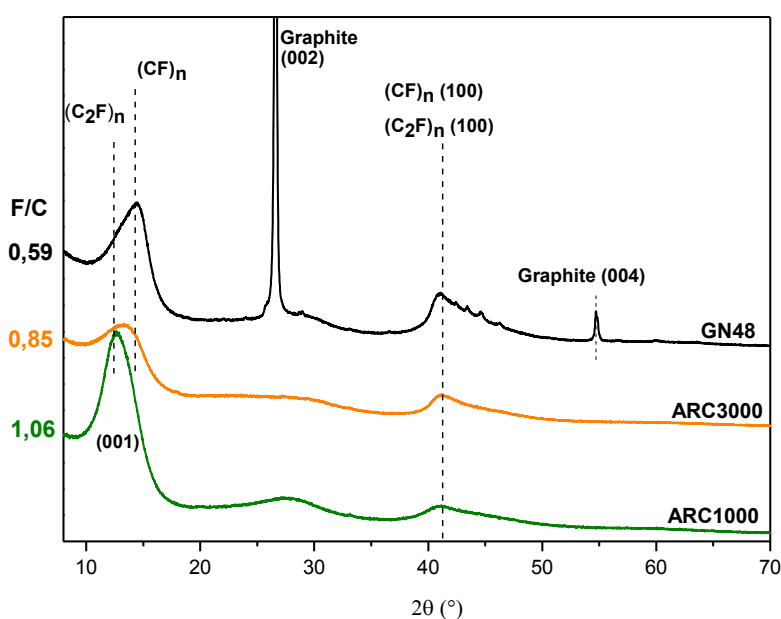


Figure 38. Diagramme de diffraction des rayons X des carbones commerciaux fluorés

L'échantillon GN48 se distingue par la présence du pic caractéristique de graphite non-fluoré ($2\theta = 26,5^\circ$, $d = 0,335 \text{ nm}$). Les parties fluorées adoptent une structure $(CF)_n$ avec une distance interfeuillet d'environ $0,62 \text{ nm}$. Le pic (001) se décale vers les bas angles pour les autres échantillons indiquant un mélange $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$, la phase majoritaire étant $(CF)_n$. Afin d'évaluer au mieux la force de la liaison C-F, une autre méthode de caractérisation a été utilisée: la spectroscopie infrarouge.

1.1.3 Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est sans doute la méthode la plus simple à mettre en œuvre et la plus directe. Cette technique reflète directement les différentes énergies de vibration de la liaison C-F au travers de sa fréquence de vibration ν . Cette fréquence de vibration dépend de la nature de la liaison formée lors du processus de fluoration. Une bande observée vers 1220 cm^{-1} est caractéristique d'un caractère covalent de la liaison C-F comme dans le cas d'un graphite fluoré préparé à haute température [6]. Cette fréquence se déplace progressivement vers 1100 cm^{-1} quand le caractère covalent s'affaiblit. Cette diminution du nombre d'onde est due à l'hyperconjugaison entre les liaisons C-F et les carbones non-fluorés voisins. L'appareillage est un spectromètre Infrarouge THERMO à transformée de Fourier. Les spectres ont été enregistrés en mode réflectance totale atténuée ATR (Attenuated Total Reflectance) sur un domaine de nombres d'onde

400-4000 cm^{-1} par l'accumulation de 120 scans avec une résolution de 2 cm^{-1} . Le mode ATR implique la propagation du rayonnement dans un cristal d'indice élevé et son absorption-réflexion à l'interface cristal-échantillon. Pour un angle d'incidence supérieur à un angle critique, la réflexion est totale à l'interface. Les conditions de continuité du champ électrique vont cependant imposer l'existence, dans le second milieu d'une onde évanescente dont l'amplitude va s'amortir exponentiellement et pour laquelle on définit une profondeur de pénétration. En pratique, les épaisseurs analysées seront d'autant plus faibles que l'indice de réfraction du cristal, l'angle d'incidence et le nombre d'onde du rayonnement seront élevés. Quoiqu'il en soit, elles ne seront en général pas supérieures à quelques μm . Vu ces faibles profondeurs de pénétration, cette technique analyse la surface des échantillons. Cette technique est donc bien adaptée à l'analyse des produits déposés sur un substrat non-transparent au rayonnement infrarouge, les films polymères épais mais également les poudres. Dans ce dernier cas, l'échantillon ne nécessite pas de préparation et peut être étudié tel-quel.

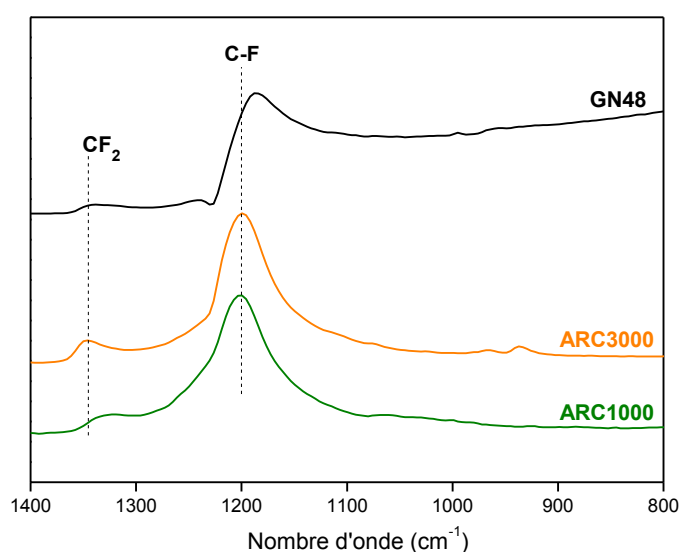


Figure 39. Spectres infrarouge des trois échantillons étudiés

Les échantillons ARC1000 et ARC3000 présentent une bande à 1200 cm^{-1} , attribuée à la vibration de la liaison C-F covalente [5, 7]. Pour le composé GN48, cette bande est décalée à 1185 cm^{-1} , caractéristique d'une liaison C-F affaiblie du fait de la présence dans son environnement d'atomes de carbone non fluorés [8, 9] et de leur hyperconjugaison comme l'a montré Sato [10]. Le composé ARC3000 se différencie des autres échantillons par la position et l'intensité d'une bande à 1346 cm^{-1} liée à la présence de groupements CF_2 localisés sur les bords de plans [9].

1.1.4 Diffusion Raman

La spectroscopie Raman, basée sur la diffusion inélastique d'un rayonnement lumineux, est une technique largement répandue aujourd'hui pour l'analyse de nombreux composés chimiques sous forme liquide, solide, voire même gazeux de par sa bonne sensibilité, sa rapidité de mise en œuvre et son caractère non destructif.

Les spectres Raman de carbones comportent généralement deux bandes caractéristiques notées D (pour désordre) et G (graphite). Pour une longueur d'onde d'excitation dans le visible (le vert dû à un laser à l'argon ionisé), ces deux pics correspondent à des modes de vibrations associées à des carbones

hybridés sp^2 , l'excitation résonant avec les orbitales π de ces sites les rendant dominants par rapport aux C sp^3 [11].

Ainsi, les paramètres dont va dépendre le spectre sont la présence de chaînes ou de cycles de carbone sp^2 , le degré de désordre des longueurs et des angles de liaisons, la taille des particules de la phase sp^2 et le rapport sp^2/sp^3 .

La bande G est liée au mode de vibration d'élongation de la liaison entre toutes les paires de carbones hybridés sp^2 aussi bien dans les cycles que dans les chaînes. Dans le graphite cristallin, ce mode correspond à la symétrie E_{2g} en donnant un pic à 1580 cm^{-1} . Un élargissement de cette bande est interprété comme une augmentation du désordre des angles de liaisons [12].

La bande D est quant à elle visible dans la gamme $1300\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$. Elle est absente dans le graphite cristallin à cause de restrictions de symétrie, ainsi que dans des carbones purement sp^3 sans cycles. Elle apparaît lorsque les plans de graphite sont subdivisés en unités plus petites en cas de carbones interstitiels ou de lacunes, son intensité étant dès lors un indicateur du taux de désordre des carbones [13].

Les paramètres importants extraits des spectres permettant de caractériser les carbones sont le rapport I_D/I_G , les positions des bandes D et G et leurs profils (notamment la largeur à mi-hauteur).

Mais afin de pouvoir déterminer le rapport I_D/I_G ou la largeur à mi-hauteur par exemple, il est indispensable au préalable de procéder à un ajustement numérique correcte du spectre expérimental et à sa déconvolution via des lorentziennes (un exemple de déconvolution est présenté en annexe). Une fois le spectre simulé, on peut accéder au rapport I_D/I_G (intensités qui correspondent dans ce cas à l'aire des pics déconvolués) qui lui-même permet d'accéder à la valeur moyenne de la longueur de cohérence des plans de graphite noté L_a , paramètre important pour la quantification du désordre du carbone étudié. Pour un carbone sp^2 en mélange avec des carbones sp^3 , le calcul de L_a est alors [13]:

$$I_D/I_G = C'(\lambda) \cdot L_a^2$$

où $C'(\lambda)$ vaut $0,55\text{ nm}$ pour une longueur d'onde incidente de $514,5\text{ nm}$ (laser à argon ionisé).

Les spectres Raman ont fait l'objet d'une acquisition par un spectromètre JOBIN-YVON T64000 avec un détecteur multicanaux. Le rayonnement incident de longueur d'onde $514,5\text{ nm}$ est produit par un laser à argon ionisé avec une puissance appliquée de 10 mW pour éviter la dégradation de l'échantillon. Les temps d'acquisition sont de 480 s par cycle (3 cycles sont appliqués). Ils ont fait l'objet d'une normalisation par rapport à l'intensité de la bande G.

La vibration de la liaison C-F n'est pas observable en Raman car elle est non polarisable. De plus, la fluorescence augmente avec le taux de fluoration. Cette technique ne sonde donc que les zones non-fluorées, néanmoins affectées par les zones fluorées voisines.

Il faut noter que seul le spectre Raman du GN48 a pu être enregistré (Figure 40), ceux des autres produits ne sont pas présentés à cause de la forte fluorescence due aux taux élevés de fluoration. Le microRaman utilisé permet de sonder différentes parties de l'échantillon et trois zones ont ainsi été étudiées et présentaient des intensités relatives variables montrant l'inhomogénéité de ce produit (Figure 40a).

Le spectre Raman du GN48 présenté, le plus représentatif des différentes contributions vues, montre deux bandes de vibration (Figure 40b) :

- La bande à 1344 cm^{-1} , attribuée au mode de vibration D.
- Un signal fin à 1573 cm^{-1} est attribué à la bande G. La présence de cette bande liée à du graphite est en accord avec la diffraction des rayons X et semble se superposer à la bande G large de carbones amorphisés par la fluoration pour GN48.

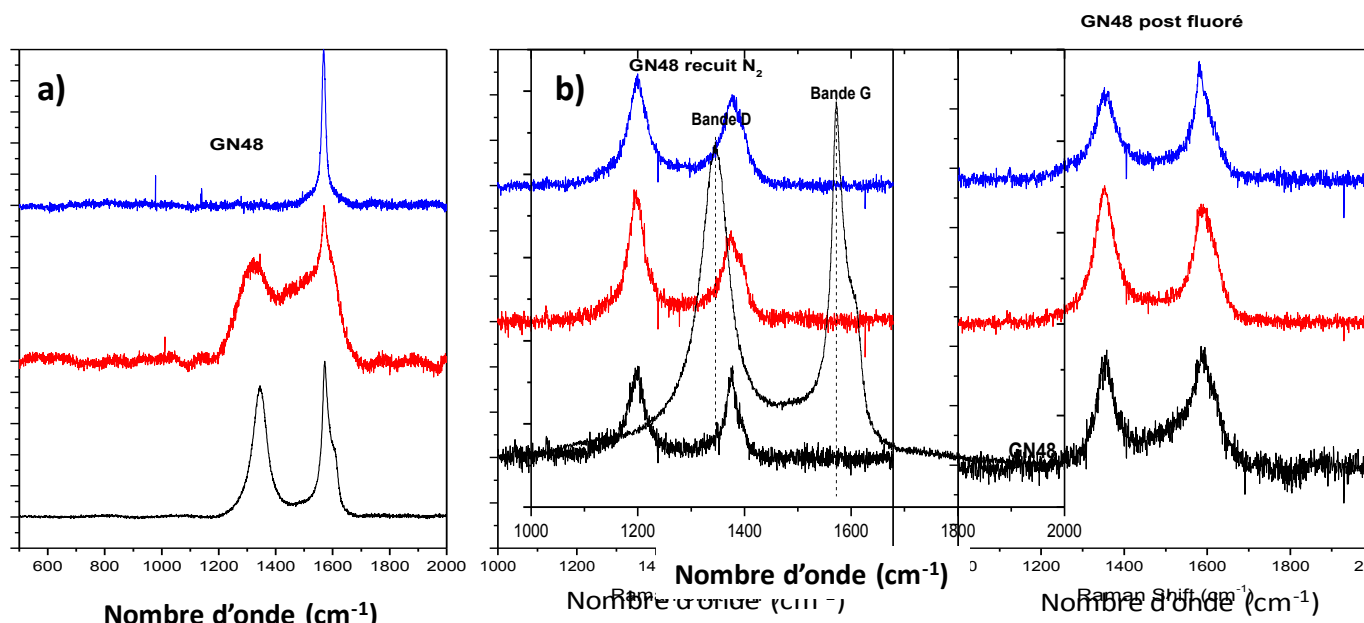


Figure 40. Spectres de diffusion Raman de GN48 montrant son inhomogénéité (a) et spectre Raman le plus représentatif (b)

Tableau 6. Paramètres obtenus d'après les spectres Raman de l'échantillon GN48

Échantillon	Position de la bande D (cm ⁻¹)	Position de la bande G (cm ⁻¹)	Largeur à mi-hauteur de la bande D (cm ⁻¹)	Largeur à mi-hauteur de la bande G (cm ⁻¹)	I _D /I _G
GN48	1344	1573	80	37	2,10

1.1.5 La spectrométrie photoélectronique X

L'XPS (X-ray Photoelectrons Spectroscopy) prend en compte l'énergie de dissociation des différents types de liaison, localisée en surface des matériaux analysés. L'analyse peut être réalisée sur les différents éléments, les régions C_{1s} et F_{1s} sont sondées. Pour la quantification, des facteurs de sensibilité doivent être affectés à chaque élément, typiquement 1 et 0,25 pour les photoélectrons F_{1s} et C_{1s}. L'analyse des spectres demande une déconvolution minutieuse d'autant que toutes les contributions de chaque type de liaison sont assez proches les unes des autres (rendant parfois ambiguë l'interprétation). Un écart important peut être relevé entre le taux de fluoration obtenu par XPS, sondant la surface et le taux global par analyse élémentaire ou RMN. Cette différence est mise à profit pour mettre en évidence les gradients de fluoration entre la surface et le volume du grain.

Les spectres XPS ont été acquis à l'aide d'un spectromètre VG ESCALAB 250 de Thermo Electron. La source d'excitation est monochromatique avec la raie Al K α (1486,6 eV). La surface analysée possède un diamètre de 400 μ m dans nos conditions de mesures.

Les spectres de photoélectrons sont calibrés en énergie de liaison par rapport à l'énergie de la composante C-C du carbone C_{1s} à 284,8 eV. La charge est compensée par un faisceau d'électrons (-2 eV). La résolution en énergie est définie par la largeur à mi-hauteur de pic Ag 3d^{5/2} égale à 0,44 eV pour les spectres à haute résolution et 1,0 eV pour les larges spectres. Le vide dans la chambre d'analyse a été maintenu à 10⁻⁹ torrs.

Le spectre XPS du GN48 et de ARC1000 sont montrés à la Figure 41 a et b, respectivement. La composition surfacique des deux produits en atomes de carbone, du fluor et d'oxygène (en pourcentage atomique) est donnée dans le Tableau 7. Elle a été calculée à partir des intensités intégrales des pics (C 1s, O 1s et F 1s) dans le spectre XPS. Le taux volumique moyen de fluoration (déterminé par gravimétrie) et la teneur surfacique déterminée par XPS sont aussi comparés dans le Tableau 7. Les calculs effectués ne tiennent pas compte de la teneur en oxygène en surface, cette dernière étant très faible (elle ne dépasse pas les 1,4 % pour les échantillons étudiés).

Energie de liaison E (ev) Energie de liaison E (ev)

Figure 41. Spectres XPS de GN48 (a) et de l'ARC1000 (b)

Tableau 7. F/C volumique et surfacique (calculé à partir de la composition surfacique de l'XPS) des produits fluorés

Échantillon	F/C volumique	Composition de surface (données XPS, % at)			F/C surfacique (XPS)
		C	O	F	
GN48	0,59	56,00	1,31	42,69	0,76
ARC1000	1,06	47,32	0,58	52,10	1,10

Pour GN48 et contrairement à ARC1000, la valeur du taux de fluor déterminée par XPS à la surface du matériau diffère de la valeur de F/C volumique (c'est-à-dire moyennée dans la totalité du matériau). La valeur de F/C s'établit à 0,76 en surface pour une valeur volumique de 0,59. Une sur-concentration en fluor est présente en surface du GN48 ; elle peut être facilement comprise par un effet « core-shell » obtenu par la progression du fluor des feuillets externes vers le cœur du matériau durant un processus incomplet de fluoration. Ces observations confirment l'hypothèse tirée de caractérisations DRX, Raman et RMN du ^{13}C témoignant de la présence de carbones graphitiques pour le composé GN48. Nous pouvons conclure ici que ces carbones graphitiques sont présents pour GN48 dans le cœur de grain, la couche externe étant fluorée voire perfluorée en surface avec la présence non-négligeable de groupements CF_2 (vue en RMN du ^{19}F et FTIR). Les produits ARC sont fluorés de manière homogène dans le volume à la composition maximale proche de CF_1 (légèrement supérieure du fait de la présence de groupements CF_2). A ce stade de l'étude, nous pouvons déduire les méthodes de fluoration pour ces carbones fluorés commerciaux : les produits ARC sont préparés à haute température, probablement proche de 600°C , jusqu'à saturation en fluor alors que la fluoration de GN48 est conduite à 480°C (données fabricant) pendant un temps plus court. Cette caractérisation physico-chimique nous permet d'appréhender les performances électrochimiques des trois composés.

1.2 Propriétés électrochimiques

1.2.1 Elaboration de l'électrode positive

L'électrode en carbone fluoré utilisée dans les cellules électrochimiques est élaborée sous forme de dépôt sur des supports en inox. Du fait du caractère isolant des composés, on formule le plus souvent un composite percolant à partir de 80% en masse de matériau actif en CF_x, 10% de noir d'acétylène (Carbone Lorraine) pour assurer la conductivité électronique et 10% de polyfluorure de vinylidène (Aldrich) servant de liant. Ce mélange est agité dans du carbonate de propylène (PC) liquide puis la dispersion homogène est déposée sur des plots en inox de diamètre 10 mm ; le solvant est ensuite évaporé à environ 120°C. Les dépôts secs obtenus sont dégazés sous vide à 110°C pendant une heure puis sous vide à température ambiante pendant une nuit afin d'éliminer toutes traces de solvant, d'humidité et d'oxygène. La masse active du dépôt, c'est-à-dire du carbone fluoré dans le mélange, de l'ordre de 2 à 5 mg est ensuite déterminée avec précision.

1.2.2. Description de la cellule électrochimique utilisée

Les cellules électrochimiques utilisées sont de type Swagelok à deux électrodes en acier inox constituées d'un piston à chaque extrémité (Figure 42). Le montage des cellules est réalisé en boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon pour éviter toute oxydation et/ou nitruration de la surface du lithium avec les traces d'humidité, d'oxygène ou d'azote.

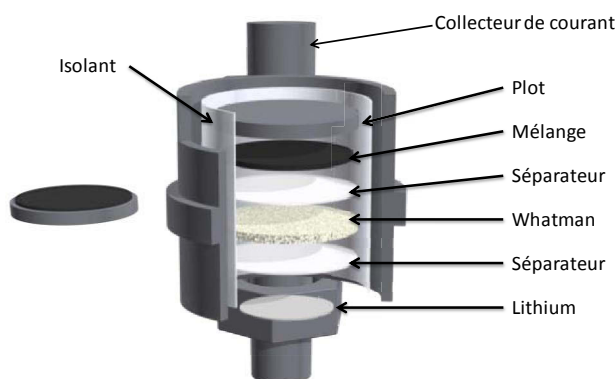


Figure 42. Différentes composantes de la pile de type Swagelok

L'électrode négative de la cellule est un disque de lithium métallique d'épaisseur 0,3 mm et de diamètre 8 mm alors que le séparateur choisi est constitué d'un film polymérique de polypropylène (Celgard) de diamètre 12 mm, d'une épaisseur de 25 μm et d'un diamètre de pore moyen de 0,064 μm . L'électrode positive est le dépôt précédemment présenté. Les deux électrodes sont séparées par une solution électrolytique non-aqueuse car la présence d'eau est néfaste pour le système en provoquant l'oxydation du lithium. L'électrolyte utilisé est préparé à partir de sel de lithium LiPF₆ concentré à une mole par litre dissout dans un mélange ternaire de carbonate d'éthylène (EC), de carbonate de propylène (PC) et de carbonate de diméthyle (DMC), selon les proportions volumiques 1/1/3. L'électrolyte sera noté EC/PC/3DMC LiPF₆ 1M. Le lithium joue le double rôle de contre-électrode et d'électrode de référence. Les potentiels mesurés se situent dans le domaine de stabilité électrochimique des solvants de l'électrolyte, c'est-à-dire entre 4,5 et 0,0 par rapport au couple redox Li⁺/Li.

1.2.3 Protocole de test appliqué

Les propriétés électrochimiques ont été obtenues en mode galvanostatique. Cette technique consiste à imposer un courant I d'intensité constante et à suivre l'évolution de la tension de la pile en fonction du temps. La décharge galvanostatique induit une réduction (notre cas) ou une oxydation de l'électrode de travail et une mesure de la variation temporelle de son potentiel par rapport à l'électrode de référence (Li^+/Li) est enregistrée. Tous les tests électrochimiques ont été réalisés à l'aide d'un système informatisé VMP2/Z de Biologic.

Avant une décharge galvanostatique, les cellules sont mises en relaxation pendant 5 heures jusqu'à ce que le potentiel se stabilise. La densité de courant appliquée d est systématiquement de 10 mA.g^{-1} . Cette faible valeur est habituellement utilisée en laboratoire pour s'affranchir des effets cinétiques.

Lorsque le courant est appliqué, le potentiel chute brusquement en deçà du potentiel normal de décharge de la pile ; cette chute ohmique est attribuée au caractère isolant des carbones fluorés car il faut alors un certain temps pour que le matériau accumule assez d'électrons et devienne conducteur par formation de carbone [14, 15].

1.3 Mécanisme de décharge des carbones fluorés commerciaux

Les carbones fluorés à base de graphite ou de coke de pétrole sont utilisés depuis longtemps comme matériaux d'électrode de pile au lithium, cependant leurs mécanismes de décharge sont encore mal connus. Bien que les principes fondamentaux de la procédure de décharge électrochimique sont connus, la structure de la cathode CF_x lors de la décharge et le mécanisme du processus de défluoration au niveau moléculaire qui pourraient être responsables de l'amélioration des performances électrochimiques ne sont pas connus. D'après la réaction globale de décharge, le CF_x est converti en carbone élémentaire qui est plus conducteur que CF_x réduisant ainsi la résistance interne de la pile, et la formation simultanée du LiF qui précipite à la cathode. Les mécanismes de décharges restent ambigus et une connaissance plus approfondie du mode de fonctionnement d'une pile en cours de la décharge semble être indispensable pour améliorer les performances électrochimiques des systèmes Li/CF_x . Zhang et al. [16] ont étudié le mécanisme de décharge des systèmes Li/CF_x en se basant sur les valeurs du potentiel à circuit ouvert OCV. Ils ont conclu que la décharge de la cathode CF_x a lieu entre une phase CF_x et une phase intermédiaire d'un composé d'intercalation de graphite (GIC) à travers un modèle de rétrécissement du noyau (« shrinking core »). Ce modèle « core/shell » (Figure 43) consiste en un cœur de carbone fluoré CF_x et une enveloppe d'un produit intermédiaire de GIC constitué de carbone et de fluorure de lithium LiF . L'enveloppe du produit évolue avec le processus de décharge et sa composition varie en fonction de la décomposition de la phase intermédiaire de GIC [16]. Les auteurs ont montré à partir des résultats obtenus de polarisation (dc-polarisation) et d'impédance, que l'impédance globale d'une cellule Li / CF_x est dominée par la résistance de la cathode CF_x , et que les performances à basse température et la capacité de débit d'une cellule Li / CF_x sont aussi déterminées par cette cathode. Les auteurs ont suggéré que l'amélioration future des performances des cellules Li / CF_x devrait être axée sur le matériau de cathode, y compris le matériau CF_x et l'électrode, ainsi que sur les solvants électrolytiques qui influent sur la formation de la phase intermédiaire.

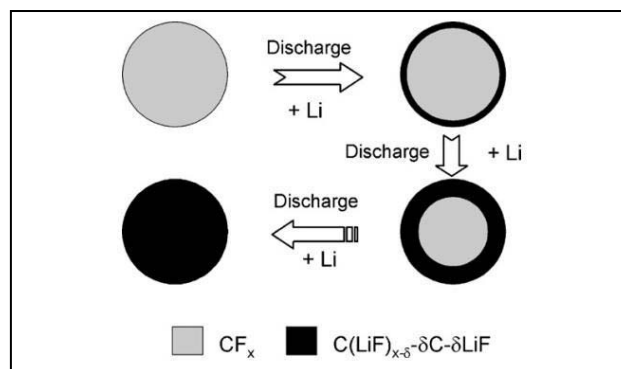


Figure 43. Illustration schématique d'un modèle « core-shell » pour une décharge d'une pile Li/CFx [16]

Des études électrochimiques sur trois types de carbones fluorés (à base de nanofibres de carbone, de coke de pétrole et de graphite) ont mis en évidence des performances électrochimiques améliorées lorsque les nanofibres de carbone sont utilisées comme précurseur de la fluoration, comparé aux autres types de CFx (coke de pétrole ou graphite fluorés) [17]. Dans une tentative d'améliorer la compréhension sur ce résultat, DeSilva et al. [18] ont étudié le mécanisme de décharge des carbones fluorés par RMN du solide des noyaux ^{13}C et ^{19}F (en rotation à l'angle magique). La RMN a été utilisée pour identifier les facteurs structuraux et/ou chimiques, atomiques et/ou moléculaires qui pourraient expliquer les différences de performances électrochimiques entre les différents types de CFx, ainsi que le mécanisme de décharge et une possible formation de composés intermédiaires lors de la décharge. La RMN du ^{19}F et du ^{13}C révèle un comportement très similaire de formation de LiF pour les 3 types de CFx de différentes morphologies. Contrairement aux échantillons lithiés chimiquement, la consommation des C-F semi-ioniques est plus rapide que celle de la liaison C-F covalente durant la décharge [19]. Les échantillons qui subissent des décharges rapides présentent des teneurs plus élevées en LiF par rapport à ceux déchargés lentement à des profondeurs de décharge données, probablement en raison de l'inhomogénéité de l'échantillon. Aucun composé métastable pouvant être détecté par la RMN du ^{19}F ou du ^{13}C n'a été trouvé dans les échantillons déchargés. De plus, la RMN du ^{13}C a montré un comportement similaire de formation de carbone (issu de la décharge) pour les 3 types de CFx. Cependant, une observation importante a été révélée pour les CFx à base de nanofibres avec la formation constante de carbone sp^3 pour des taux de décharges élevés. Compte tenu des performances supérieures de ces CFx, il a été supposé qu'un réarrangement structural du réseau de carbone sp^3 a eu lieu, ce qui stabilise le matériau pour des profondeurs de décharge élevées. Les preuves de la stabilité des CFx à bases des nanofibres ont été avancées par les auteurs à partir des mesures de RMN ^7Li et ^{19}F qui suggèrent que le LiF formé lors de la décharge est exclu de la structure plus facilement que dans le cas de graphite ou de coke de pétrole. Les travaux sur les mécanismes de décharge des systèmes Li/CFx sont jusqu'à présent rares et contradictoires (GIC versus formation de LiF) et les études effectuées ne permettent pas une compréhension approfondie du processus de formation des espèces issues de la décharge, ni sur les phénomènes de diffusions ioniques qui ont lieu durant la décharge. Tout en restant dans le même esprit, et à cause de l'absence de modes de fonctionnement clairs des systèmes Li/CFx durant la décharge, nous avons étudié finement les mécanismes de décharge des carbones fluorés commerciaux pour une contribution sur la compréhension de l'évolution d'une cathode CFx durant la décharge.

1.3.1. Courbes de décharges galvanostatiques

Les différents carbones fluorés industriels ont été caractérisés électrochimiquement par un test de décharge galvanostatique. Afin de favoriser la cinétique de diffusion des ions lithium et/ou fluorures et

donc d'évaluer au mieux les performances de ces cathodes en terme de capacités, de faibles densités de courant ont été appliquées durant ces tests (10mA.g^{-1}).

Les courbes de décharge des trois produits commerciaux lors de décharges complètes sont illustrées en Figure 44. Les grandeurs électrochimiques caractéristiques des produits ont été extraites de chaque courbe et sont reportées dans le Tableau 8.

Pour les produits provenant de la société ARC, le potentiel de décharge est beaucoup plus stable que GN48. Le coke de pétrole fluoré (ARC1000) semble se détacher des autres de par la stabilité de son potentiel électrochimique, tout en délivrant la plus forte capacité.

Les potentiels moyens de décharge des échantillons sont supérieurs pour les échantillons provenant de la société ARC. Ce résultat n'est pas trivial car plus le taux de fluoration est élevé, plus le carbone fluoré est isolant, ce qui entraîne un potentiel moyen de décharge qui devrait être amoindri par des effets de surtension croissants. Le potentiel moyen de décharge de l'échantillon LODESTAR (GN48) souffre de la multiplicité des sites de greffage du fluor, suggérée par RMN du fluor 19. Cette inhomogénéité de fluoration conduit à un potentiel moyen du phénomène de réduction du carbone variable et un plateau de décharge très pentu. Après un traitement de fluoration de 480°C , le rendement faradique est cependant exceptionnellement bon, probablement en accord avec la répartition particulière des zones fluorées et non-fluorées.

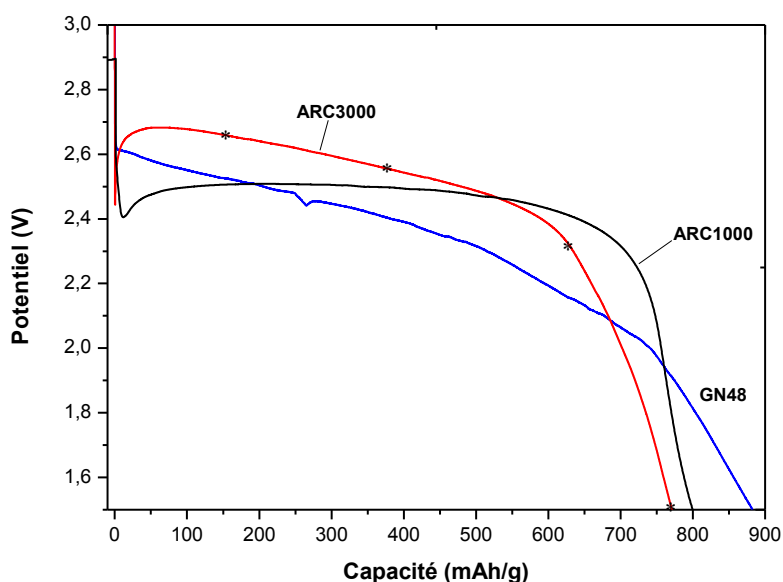


Figure 44. Courbes de décharge galvanostatique à 10mA.g^{-1} des carbones fluorés étudiés

Tableau 8. Données électrochimiques des carbones fluorés pour une densité de courant de 10mA.g^{-1}

Produit	F/C	$Q_{\text{théo}}$ (mAh.g^{-1})	OCV (V)	Q_{exp} (mAh.g^{-1}) (± 10)	$E_{1/2}$ (V) ($\pm 0,02$)	Densité d'énergie (Wh.kg^{-1})	Rendement faradique (%) ($\pm 10\%$)
ARC1000	1,06	881	3,17	800	2,50	2000	91
ARC3000	0,85	809	3,40	771	2,55	1966	95
GN48	0,59	681	3,49	882	2,35	2073	129

Pour mieux comprendre le mécanisme de décharge électrochimique des produits, les échantillons ont ensuite été réduits à différentes profondeurs de décharge telles que présentées sur la courbe de l'ARC3000 sous forme d'étoiles et récupérés pour analyses physico-chimiques par différentes techniques comme la diffraction des rayons X et la diffusion Raman pour caractériser l'évolution de la structure, la RMN du ^{19}F pour l'évolution de la liaison C-F, et la microscopie électronique à balayage pour étudier l'évolution de la morphologie de la matrice fluorocarbonée au fur et à mesure de la décharge.

1.3.2 Influence du précurseur carboné: échantillons ARC

i. Evolution de la structure

➤ Etude par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X du produit ARC1000 (Figure 45) montrent un élargissement de la raie liée à la phase fluorocarbonée lorsque le taux de décharge augmente. Cet élargissement est similaire pour le composé ARC3000 non déchargé, il traduit dans ce dernier cas un caractère biphasique $(\text{CF})_n$ et $(\text{C}_2\text{F})_n$. Pour l'ARC3000, il s'agit probablement de deux phases avec une densité différente en fluor car la phase $(\text{C}_2\text{F})_n$ n'a jamais été observée avec un coke fluoré. Plus le taux de décharge diminue plus la phase $(\text{CF})_n$ est convertie en phase $(\text{C}_2\text{F})_n$ (ARC3000) ou fluorocarboné moins riche en fluor (ARC1000) puis en carbone. Pour le composé ARC3000, un ordre cristallin du carbone est récupéré, comme l'atteste la relative finesse du pic centré à 24° en 2θ ($d = 0,34 \text{ nm}$), alors que pour ARC1000 le carbone reformé est amorphe. La défluoration électrochimique conduit donc à une reconstruction du carbone pour ARC3000 contrairement à ARC1000. L'influence du précurseur initial de la fluoration (coke de pétrole ou graphite) est donc ainsi clairement révélée. Le fluorure de lithium quant à lui est formé de façon progressive avec la profondeur de décharge. Sa cristallinité est élevée comme en témoigne la finesse des pics relatifs à cette phase.

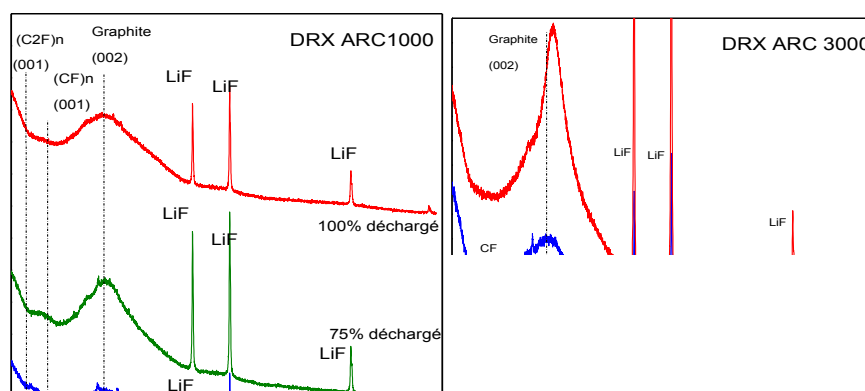


Figure 45. Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons ARC1000 (à gauche) et ARC3000 (à droite) à différentes profondeurs de décharge

➤ Etude par diffusion Raman

Afin de comparer le taux de désordre du carbone à différentes profondeurs de décharge, les spectres Raman des produits ARC1000 et ARC3000 sont représentés après normalisation par rapport à la bande G (Figure 46). L'échantillon ARC1000 possède une bande D symétrique marquée et une bande G asymétrique typique de carbones amorphes [20]. Au fur et à mesure de la décharge. La bande D se déplace vers des grandes valeurs de nombres d'onde. Après défluoruration électrochimique, les carbones fluorés hybridés sp^3 sont convertis en carbone hybridés sp^2 expliquant les déplacements. La même tendance est observée pour ARC1000.

Ces changements structuraux sont obligatoirement liés à une évolution de la liaison C-F, qui peut être étudiée par RMN du fluor 19 et spectroscopie infrarouge.

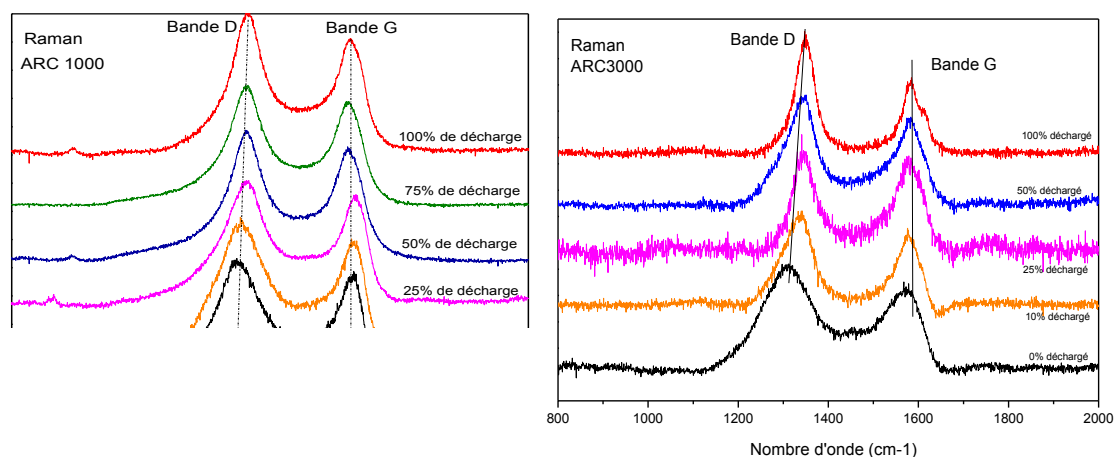


Figure 46. Spectres Raman du composé ARC 1000 (à gauche) et ARC3000 (à droite) à différentes profondeurs de décharge

ii. Conversion des liaisons C-F

➤ Analyse par RMN du solide

Les spectres ^{19}F RMN MAS des composés ARC réduits à différent taux de décharge sont présentés en Figure 47. Les intensités sont normalisées par rapport au pic du liant PVDF contenant des groupements CF_2 (- 92 ppm), inertes durant le processus électrochimique.

Nous pouvons noter qu'au fur et à mesure de la décharge, plusieurs phénomènes se produisent :

- l'apparition puis la croissance de la résonance à des déplacements chimiques compris entre - 204 ppm et -214 ppm attribuée à LiF
- la disparition progressive du pic correspondant aux liaisons C-F compris entre -183 ppm et - 188 ppm.

Ces faits expérimentaux sont en accord avec la formation de particules de LiF .

La teneur en groupement CF_2 renseignée par l'intensité du pic aux alentours de -114 ppm, semble être constante. Ces groupements ne semblent pas être affectés par la décharge électrochimique ; ils sont inactifs électrochimiquement.

La série de pics fins vers -78 ppm est attribuée aux fluorures de phosphore PF_6^- et ses dérivées formées durant le processus électrochimiques et/ou le passage à l'air. En effet, des traces d'électrolyte contenant ces ions peuvent subsister à la surface de l'électrode et ces composés sont alors aussi analysés. L'intensité et le nombre de pics sont variables selon le séchage et le temps d'exposition à l'air, si bien que nous n'avons pas considéré ces informations. Le spectre de LiPF_6 sous forme solide a été enregistré pour vérifier notre attribution, le déplacement chimique du pic large et unique observé est mesuré à -78 ppm. Le couplage dipolaire entre noyaux de fluor est souvent dominant dans les

fluorures ; il est maximal dans une poudre cristallisée comme celle analysée ici pour comparaison et explique la largeur et la présence d'une seule résonance.

Il faut noter que pour le composite non déchargé mais mis en contact avec l'électrolyte, une résonance de faible intensité est observée à la position de LiF; il semblerait donc que l'électrolyte se décompose spontanément à la surface du carbone fluoré.

De plus, pour le composé ARC3000 déchargé à 100%, le mécanisme de diffusion ne semble pas être total car certaines liaisons C-F subsistent. La finesse de la résonance s'explique par leur dilution dans la matrice carbonée, limitant le couplage dipolaire entre noyaux de fluor. Par reconstruction du carbone lors du processus de défluoration électrochimique, certaines liaisons ne sont pas rompues pour ARC3000. Au contraire, sans reconstruction toutes les liaisons sont réduites pour ARC1000.

Figure 47. Spectres ^{19}F RMN MAS (34kHz) de l'échantillon ARC 1000 (a) et ARC 3000 (b) à différentes profondeurs de décharge (PdD)

➤ Analyse par Infrarouge

Dans un premier temps nous avons réalisé les spectres infrarouges en mode ATR. Cependant, il était difficile de distinguer la contribution des C-F vers 1200 cm^{-1} dans le composite non-déchargé, si ce n'est par un épaulement. Les analyses ont alors été reprises en mode transmission, le produit étant inclus dans une pastille de KBr (2 mg pour 200 mg de KBr).

Les spectres obtenus en mode transmission sont représentés en Figure 48 ; seule l'analyse du composé ARC1000 après différent taux de décharge a été réalisée. Contrairement aux spectres infrarouges en mode ATR, nous pouvons visualiser grâce à ce mode l'évolution de la liaison C-F tout au long de la décharge. Les spectres ont été normalisés par rapport aux bandes des groupements CF_2 qui sont inactifs électrochimiquement. Au fur et à mesure de la décharge, une décroissance du pic

caractéristique du composé $(CF)_n$ est observée en accord avec l'analyse par DRX et RMN du fluor. Le caractère conducteur des carbones défluorés gêne la mesure pour 100% de décharge.

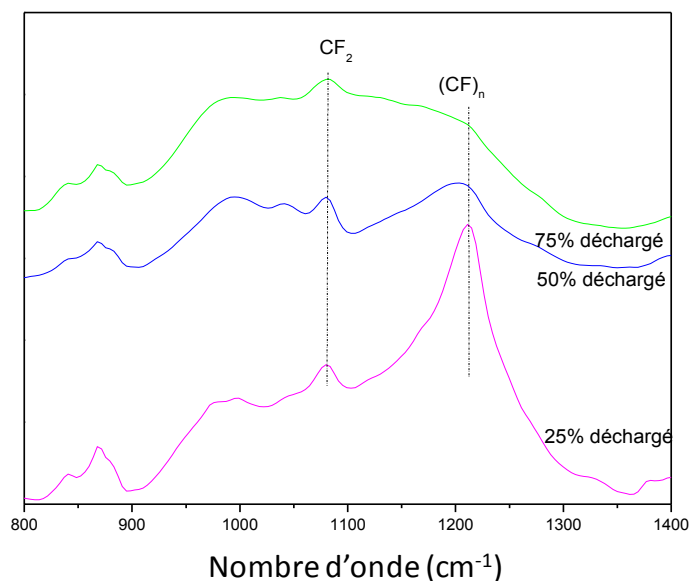


Figure 48. Spectres IR du composé ARC 1000 déchargé à différentes profondeurs de décharge

La présence de LiF et la reconstruction du carbone étant prouvées, il s'agissait de savoir comment les produits de la réduction électrochimique s'organisaient à l'échelle nanométrique.

iii. Quelle répartition pour LiF et le carbone formé ?

➤ Visualisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Une visualisation directe de cette répartition est possible par microscopie électronique à balayage (MEB). En outre, la formation de particules de LiF peut induire par leur croissance entre les plans carbonés une déstructuration de la matrice carbonée. Les images MEB sont montrées en Figure 49.

Le caractère lamellaire apparaît sur les images MEB de la poudre micrométrique. A 10% de décharge pour ARC1000, des particules nanométriques sont visibles à la surface et sur les bords de plan ; en accord avec les analyses RMN et DRX, elles sont attribuées à la formation de LiF. En effet, avec une profondeur de décharge de 25%, la densité de ces particules augmente sans changement majeur de leurs dimensions. A 50% de décharge, les particules croissent et des cristaux cubiques de 300-400 nm de côté, typiques de LiF, sont alors observés. Enfin pour les produits totalement déchargés, il n'y a plus de cubes de LiF. Une perte de cohésion des grains semble s'être produite. Les parties carbonées, toutes recouvertes de petites particules de LiF, apparaissent isolées et davantage planaires. Une exfoliation des grains semble s'être déroulée par la croissance des particules de LiF, qui se retrouvent alors entre les plans de graphène multicouches.

Pour ARC3000, l'exfoliation lors de la décharge ne semble pas se produire. Après une décharge totale, les grains restent microscopiques dans les 3 directions de l'espace. Le carbone se reconstruit pour reformer un objet micrométrique.

Une explication possible des différences entre ARC1000 et ARC3000 tient compte de la formation des particules de LiF. Si LiF est formé massivement en bord de plans, ceux-ci sont écartés et l'exfoliation est amorcée puis se propage ; c'est le cas de l'ARC1000. Une résistance à cette exfoliation dépend du carbone fluoré et donc du précurseur.

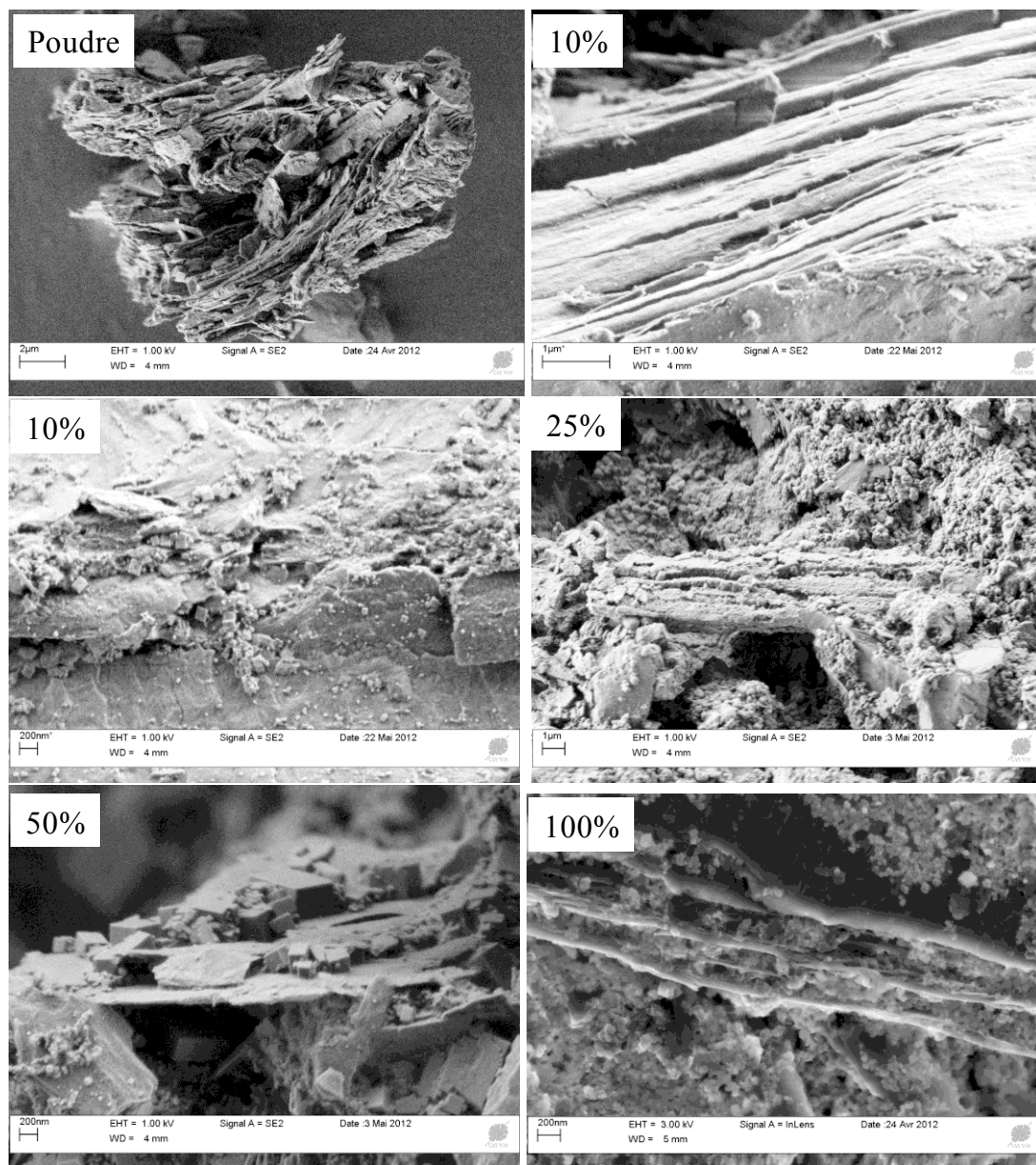


Figure 49. Images MEB de l'ARC 1000 à différentes profondeurs de décharge

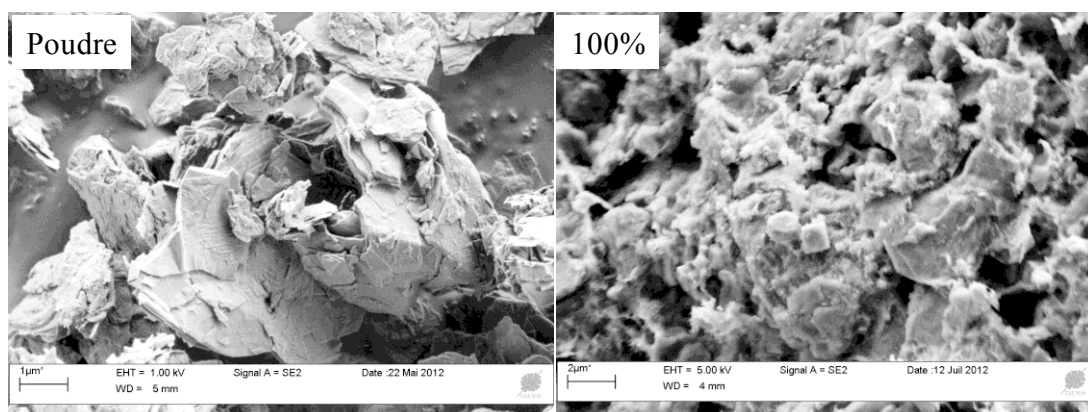


Figure 50. Images MEB de l'ARC 3000 avant et après décharge

Le même schéma d'étude, structurale puis morphologique, a été suivi pour le carbone fluoré GN48.

1.3.3 Mécanisme de décharge de GN48

i. Evolution structurale

➤ Etude par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes X de l'échantillon GN48 réduit à différentes profondeurs de décharge sont montrés à la Figure 51. Malgré un taux de fluoration relativement faible, une seule phase fluorée $(CF)_n$ est observée. La défluoration électrochimique ne conduit pas à une phase intermédiaire de type $(C_2F)_n$ mais seulement à la dilution du fluor dans la structure $(CF)_n$.

Le carbone obtenu en fin de processus est amorphe. Le graphite utilisé comme précurseur de la fluoration n'apparaît pas comme un facteur déterminant de différenciation de mécanisme de décharge de deux carbones fluorés différents (GN48 et ARC 1000).

En outre, les mêmes conclusions que pour les produits ARC peuvent être tirées concernant la formation et la cristallinité de LiF.

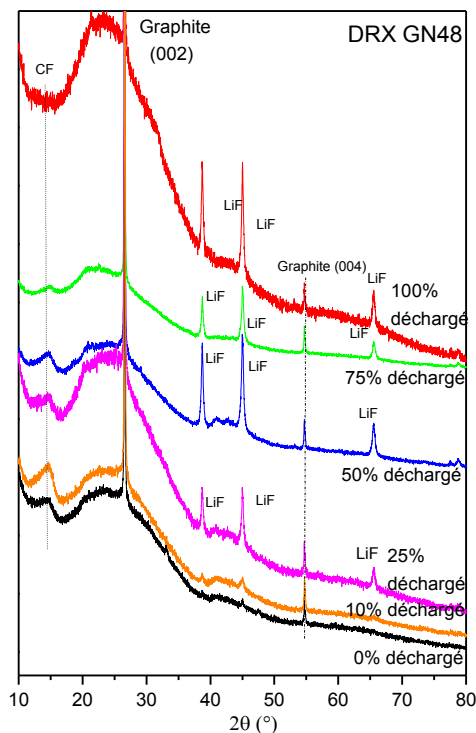


Figure 51. Diagrammes de diffraction des rayons X de l'échantillon GN48 à différents taux de décharge

➤ Etude par diffusion Raman

Comme pour l'échantillon ARC3000, les carbones hybridés sp^3 en interaction avec le fluor, sont convertis en carbones hybridés sp^2 , d'où les déplacements au fur et à mesure de la décharge de la bande D vers des grandes valeurs de nombres d'onde (Figure 52).

Le rapport I_D/I_G est plus important pour ARC 1000 que pour GN48, cela est dû en partie au fait que ce dernier présente un taux de fluoration plus faible ($F/C = 0,59$) que l'échantillon ARC 1000 ($F/C=1,06$). La principale raison est la nature du précurseur, le coke de pétrole (ARC1000) est initialement moins organisé que le graphite (GN48). Enfin, la température de fluoration est certainement plus élevée pour ARC1000 que pour GN48.

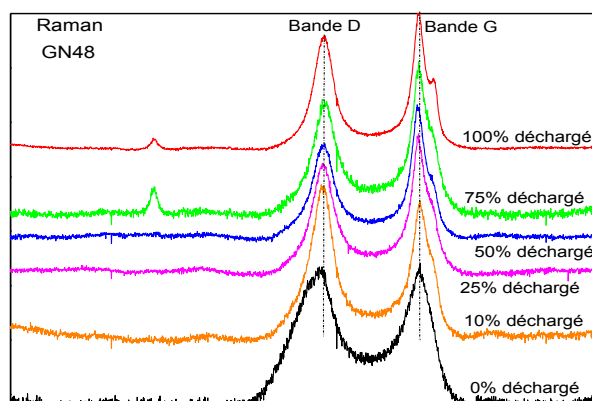


Figure 52. Spectres Raman du composé GN48 à différents taux de décharge

L'intensité de la bande D croît avec la quantité de défauts dans le réseau, néanmoins la liaison covalente entre les atomes de carbone et de fluor peut être considérée comme un défaut. On s'attend donc à avoir une augmentation de l'intensité de la bande D lorsque le taux de fluoration croît. Cette hypothèse est confirmée d'après les Figure 52 et Figure 46. L'aire de la bande D est plus importante pour le composé ARC1000 que pour le composé GN48.

La largeur à mi-hauteur pour les différents taux de décharge de l'échantillon GN48 est inférieure à celle de l'échantillon ARC 1000, en relation avec les différences structurales décrites précédemment.

ii. Conversion de la liaison C-F

➤ Etude par RMN de solide

Comme pour les autres produits, GN48 a été analysé en RMN du fluor 19 à différents taux de décharge (Figure 53). La vitesse de rotation à l'angle magique est de 34 kHz. On retrouve les bandes dues aux espèces phosphorées vers -78 ppm, difficilement interprétables. Les invariants sont les quantités et donc l'intensité des bandes des groupements CF_2 dans le carbone fluoré et le liant PVDF. La teneur en LiF augmente progressivement comme l'atteste la surface intégrée du pic centré à -208 ppm dans les deux cas. LiF n'est détecté ici qu'après une décharge de 25% et pas initialement comme pour ARC3000.

Il faut noter un décalage de 7 ppm entre la bande C-F de la poudre libre et du composite (Figure 53), certainement à cause d'un effet d'écran dans le composite, le noir de carbone conducteur perturbant légèrement la mesure.

La bande de résonance des liaisons C-F se dédouble avec l'apparition d'une composante fine à -182 ppm en plus de la bande large à -187 ppm. La finesse peut s'expliquer par une dilution des atomes de fluor et par conséquent un couplage dipolaire homonucléaire diminué (ce couplage est dominant en fluor 19 pour les carbones fluorés). L'autre hypothèse est la présence d'ions fluorures issus de la décharge électrochimique. Le déplacement chimique est compatible avec cette seconde hypothèse. A 50% de décharge la bande fine est dominante, puis son intensité relative diminue et il ne reste alors qu'une contribution à -187 ppm qui correspond à des liaisons C-F non réduites. Celle-ci diminue encore après une décharge complète et nous observons les C-F non réduits car difficilement accessibles par les électrons.

La bande fine à -182 ppm est déjà présente lorsque qu'aucun électron n'a circulé, c'est-à-dire par la simple mise en contact du composite avec l'électrolyte ou lors de la fabrication du composite.

Figure 53. Spectres ^{19}F RMN MAS (34kHz) de l'échantillon GN48 à différentes profondeurs de décharge

iii. Etude de la morphologie

➤ Visualisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Des différences notables par rapport à ARC1000 sont observées par imagerie MEB (Figure 54). Celles-ci ne se situent pas sur la formation progressive des particules de LiF , communes aux deux produits, mais sur leur taille qui reste nanométrique (de l'ordre de la dizaine de nm). Au fur et à mesure de la décharge, ces particules recouvrent l'ensemble de la surface du carbone défluoré. En fin de décharge, des grains micrométriques demeurent et l'exfoliation comme dans le cas de l'ARC1000 ne se produit pas. Cette conservation de l'intégrité des grains pour le GN48 est probablement due au cœur non-fluoré qui sert alors de renfort, le carbone se reconstruit après défluoration électrochimique sur ce cœur qui demeure inchangé (Schéma 1). Cette distribution d'une couche fluorée sur un cœur carboné est produite par la méthode de fluoration, certainement à haute température sur un temps court (en accord avec les résultats de RMN). Dans le cas de l'ARC1000, la fluoration est totale et concerne tous les carbones. La formation de LiF et sa croissance séparent les plans de graphène (Schéma 1).

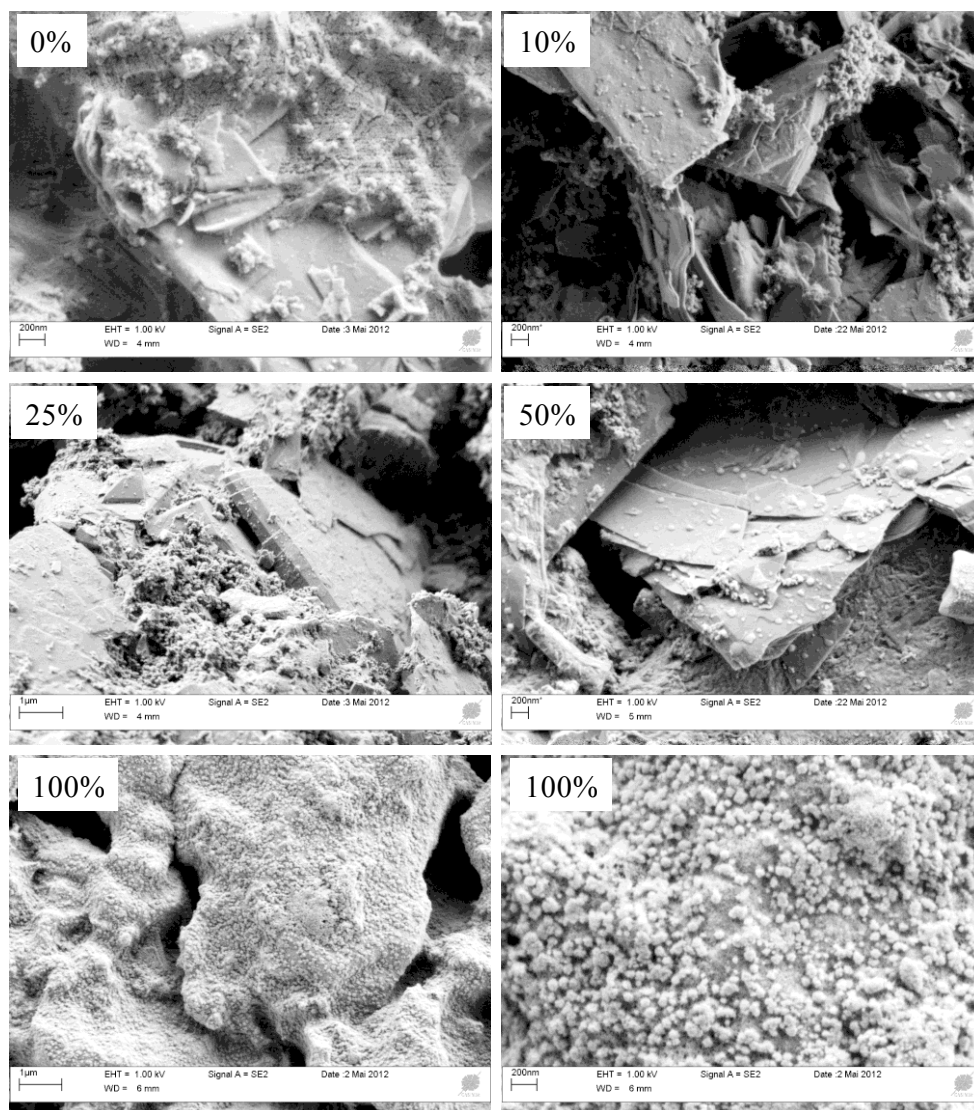


Figure 54. Images MEB du GN48 déchargé à différentes profondeurs de décharge

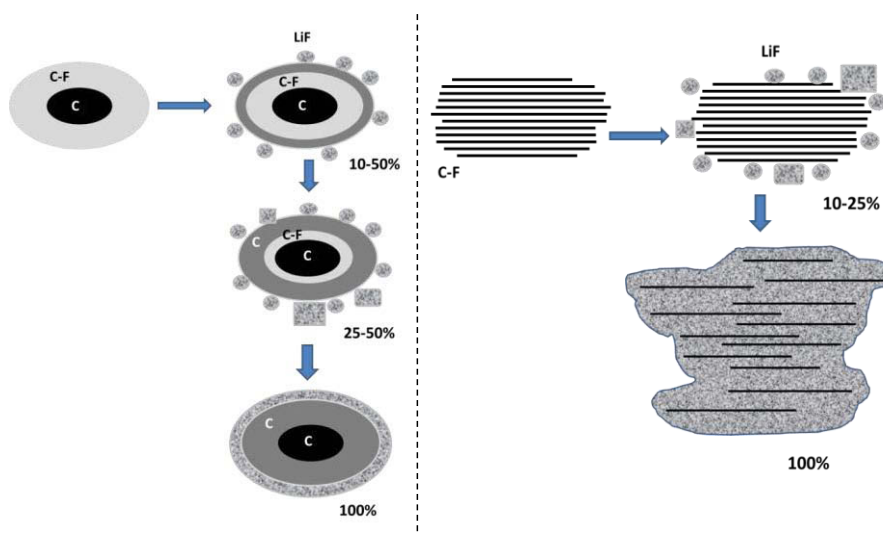


Schéma 1. Décharges de GN48 (à gauche) et ARC1000 (à droite)

Ces études du mécanisme de décharge de différents carbones fluorés commerciaux ont mis en évidence, un rôle majeur de la formation de particules de LiF sur l'exfoliation du carbone résultant. En outre, un effet renfort semble se produire pour le produit GN48. Il nous a semblé intéressant de mieux comprendre ces faits.

1.3.4 Influence de la répartition des zones fluorées et non fluorées dans la matrice carbonée

➤ Post-traitement du GN48

Pour vérifier l'hypothèse de la conservation de l'intégrité des grains pour le GN48 du fait de la présence d'un cœur non-fluoré qui sert alors de renfort, l'échantillon GN48 a été soumis à deux post-traitements de façon à transformer le cœur carboné et de redistribuer les parties fluorées et les zones carbonées :

- Un recuit sous azote à 350°C pendant 2h
- Une fluoration à 200°C pendant 1h puis à 300°C pendant 1h. Cette séquence de fluoration a été élaborée pour refluorer un carbone déjà fluoré. Elle vise à fluorer le cœur sans hyperfluoruration de l'enveloppe.

Le recuit n'a conduit à aucune variation de la masse du produit traité, son taux de fluoration est supposé inchangé et égal à 0,59. Par contre, après le traitement de fluoration, le produit a subi une augmentation de masse que l'on peut corrélérer à un nouveau taux de fluoration F/C égal à 0,73 si l'on suppose qu'aucune décomposition n'a eu lieu.

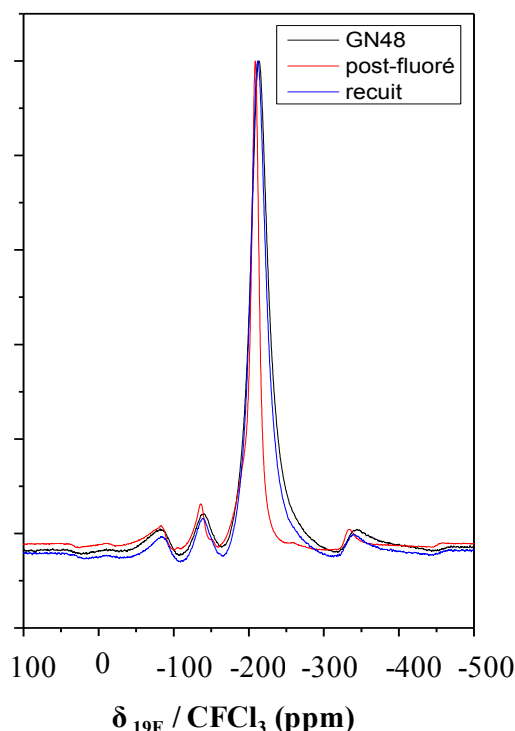


Figure 55. Spectres ^{19}F RMN MAS de GN48, initial (trait noir), après recuit (bleu) et après refluoration (rouge).

Hormis un affinement de la bande isotrope C-F en RMN du fluor 19 (Figure 55), le recuit a provoqué peu de changements sur la nature de la liaison C-F. L'acquisition des spectres ^{13}C a confirmé cette observation. Un signal très large centré à -199 ppm est présent en plus de la résonance des liaisons C-

F; il est lié au cœur carboné qui n'a donc pas été affecté (la largeur est liée à la conduction électronique du carbone). La température de recuit n'a certainement pas permis la diffusion des atomes de fluor. Le recuit a engendré une légère redistribution des parties fluorées, qui se sont homogénéisées, en relation avec l'affinement en RMN. La raie de résonance en ^{19}F est toujours la superposition de plusieurs contributions de noyaux de fluor présentant des environnements légèrement différents, et donc de déplacements chimiques quasi-identiques.

La situation n'est pas la même pour le produit refluoré. La résonance s'est affinée significativement. Les environnements autour des fluors se ressemblent davantage. Ceci est lié à la fluoration du cœur de grain. Le gradient de fluoration de la périphérie vers le cœur s'est atténué par le traitement de refluoration. En ^{13}C , la résonance attribuée aux C sp^2 non fluorés est plus étroite en accord avec un taux de fluoration plus élevé et une baisse de la conductivité électronique.

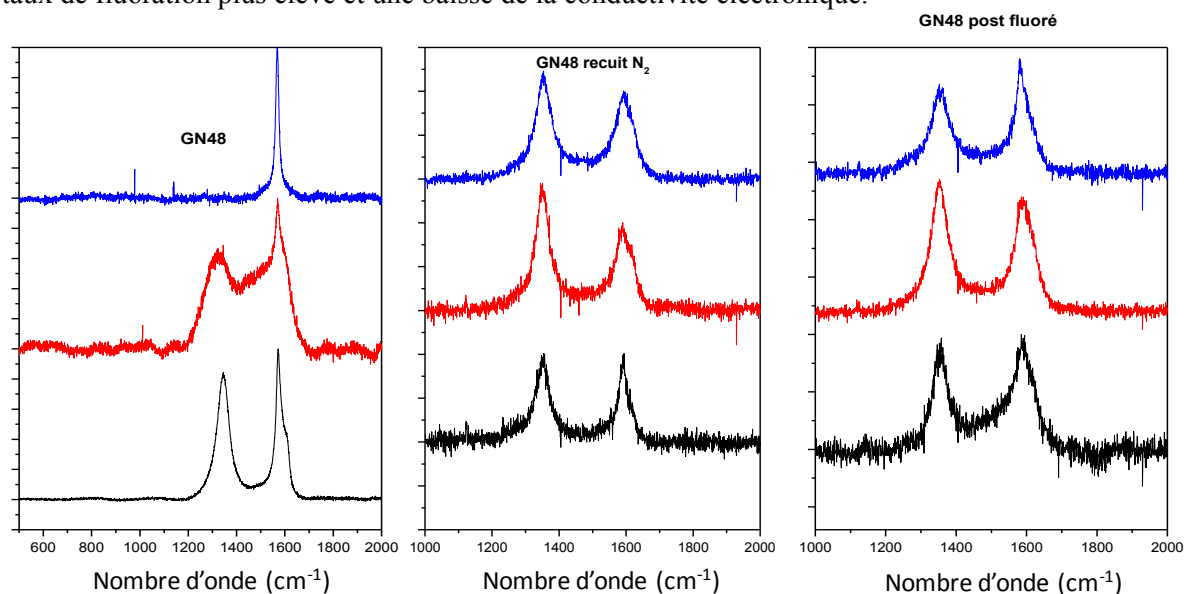


Figure 56. Spectres Raman de GN48 initial, recuit sous N_2 et refluoré ; 3 zones ont été analysées

Plusieurs spectres Raman ont été enregistrés systématiquement pour évaluer l'homogénéité des échantillons (Figure 56). Le GN48 de départ est particulièrement inhomogène présentant des particules de type graphitiques certainement non fluorées et d'autres présentant un très fort désordre pouvant être dû à un effet de fluoration. Le recuit a homogénéisé le désordre dans les particules graphitiques, tout comme la refluoration. Le rapport I_D/I_G est quasi-identique pour les GN48 recuit et refluoré.

➤ Tests électrochimiques

Des décharges électrochimiques ont été réalisées avec le composé GN48 recuit et post-fluoré afin d'évaluer les performances de ces produits (Figure 57). Quel que soit le traitement, les conséquences sont très dommageables sur les performances électrochimiques. Les capacités chutent sensiblement dans les deux cas même après augmentation du taux de fluoration par refluoration (Tableau 9). Ainsi nous pouvons en déduire que le recuit et la post-fluoration ont pour conséquence de perturber la distribution des zones fluorées à la périphérie et le cœur non-fluoré et baisser les performances obtenues.

Par comparaison, nous pouvons émettre l'hypothèse que la distribution des zones fluorées (parties isolantes actives) et non fluorées (parties carbonées conductrices), plus précisément la distribution particules fluorées/particules non fluorées, est nécessaire pour les bonnes performances du GN48.

Cette étude préliminaire sur des carbones fluorés commerciaux a permis de définir les limites en performances des produits disponibles sur le marché. En outre, elle ouvre quelques pistes pour dépasser ces limites.

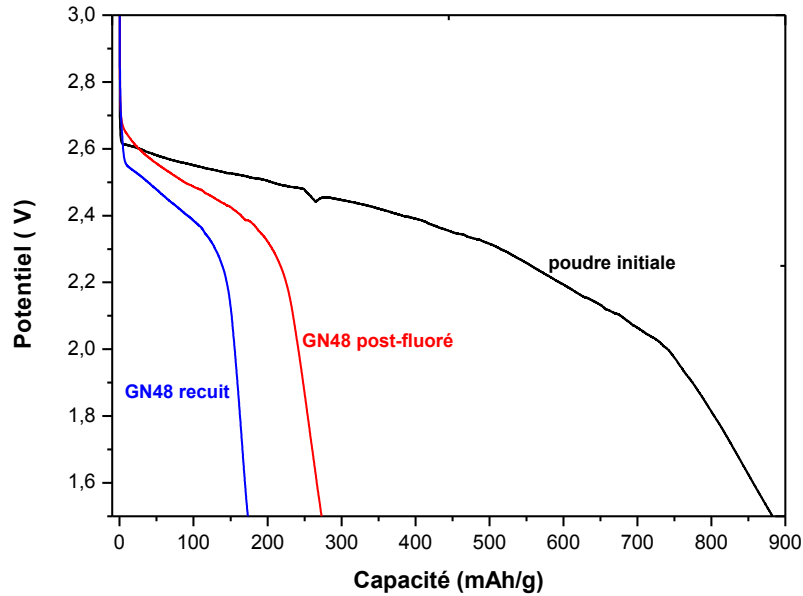


Figure 57. Courbes électrochimiques du composé GN48 avant et après traitements

Tableau 9. Données électrochimiques déduites des courbes de décharge du composé GN48 initial et traité

Echantillon	F/C	$Q_{théo}$ (mAh.g ⁻¹)	OCV (V)	Q_{exp} (mAh.g ⁻¹) (±10)	$E_{1/2}$ (V) (±0,02)	Densité d'énergie (Wh.kg ⁻¹)	Rendement faradique (%) (±10%)
GN48	0,59	681	3,49	882	2,35	2073	129
Recuit	0,59	681	3,07	173	2,41	417	25
Post-fluoré	0,73	756	3,19	273	2,44	666	36

2. Pré-exfoliation des carbones fluorés: vers le design de réservoir à LiF

L'exfoliation durant la défluoruration électrochimique est probablement liée à une accumulation de LiF dans les zones de sortie des ions F⁻, c'est-à-dire en bords de plans. Ce phénomène sera d'autant plus marqué que la densité de courant sera élevée. Une exfoliation massique peut conduire à une perte du contact électrique d'une partie des grains et par conséquent à un rendement faradique faible, les zones détachées ne travaillant plus. Notre étude sur les carbones fluorés commerciaux a montré que l'exfoliation est très dépendante du précurseur. Ces observations pourraient conduire à une nouvelle stratégie pour ces carbones fluorés utilisés comme électrode de pile au lithium. Il s'agirait de concevoir des carbones fluorés de porosité suffisante pour accommoder la croissance de LiF et/ou d'augmenter les zones de sortie des ions F⁻. Dans ce dernier cas, les particules de LiF seraient diluées

sur une plus grande surface sans accumulation. Ce concept consistera à pré-exfolier des carbones fluorés spécifiques afin d'éviter l'exfoliation électrochimique.

L'idée première du concept est d'utiliser la présence de fluorures intercalés après la fluoration du graphite à température ambiante par la fluoration catalytique; ceux-ci assistent la fluoration et peuvent être piégés en fin de synthèse. Ils jouent ensuite un rôle de stabilisateur de la planéité des feuillets carbonés. Ceci a été mis en évidence lors de la post-fluoruration sous F_2 entre 100 et 680°C. La conversion de zones de carbones hybridés sp^2 (planaires) en parties contenant uniquement des carbones sp^3 se déroule après désintercalation des résidus catalytiques (IF_5 , IF_6^- et IF_7). Ceci s'accompagne d'une conversion de la liaison C-F de covalente affaiblie en covalente pure. Ces conversions d'hybridation et de liaison se réalisent progressivement en fonction de la température de post-fluoruration sous F_2 pur. La Figure 58 montre les spectres RMN du carbone 13 et du fluor 19 des produits bi-fluorés (fluorés à température ambiante puis post-fluorés) en fonction de la température de post-fluoruration. Ces études, en bon accord avec la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman [21, 22], montrent clairement :

- que les résidus catalytiques sont éliminés progressivement jusqu'à 500°C; les intensités des raies entre 0 et 240 ppm attribuées aux fluorures d'iode diminuent progressivement.
- Lorsqu'ils sont presque totalement éliminés, les liaisons C-F prennent un caractère de plus en plus covalent comme l'indique le déplacement chimique en ^{19}F qui passe de -170 ppm à -190 ppm.
- Une évolution similaire est soulignée par les déplacements chimiques en ^{13}C , allant de 82 à 88 ppm
- La raie vers 140 ppm, attribuée aux carbones non-fluorés sp^2 en faible interaction avec les C-F voisines, diminue d'intensité montrant ainsi la perte progressive de la planéité (et des carbones sp^2).

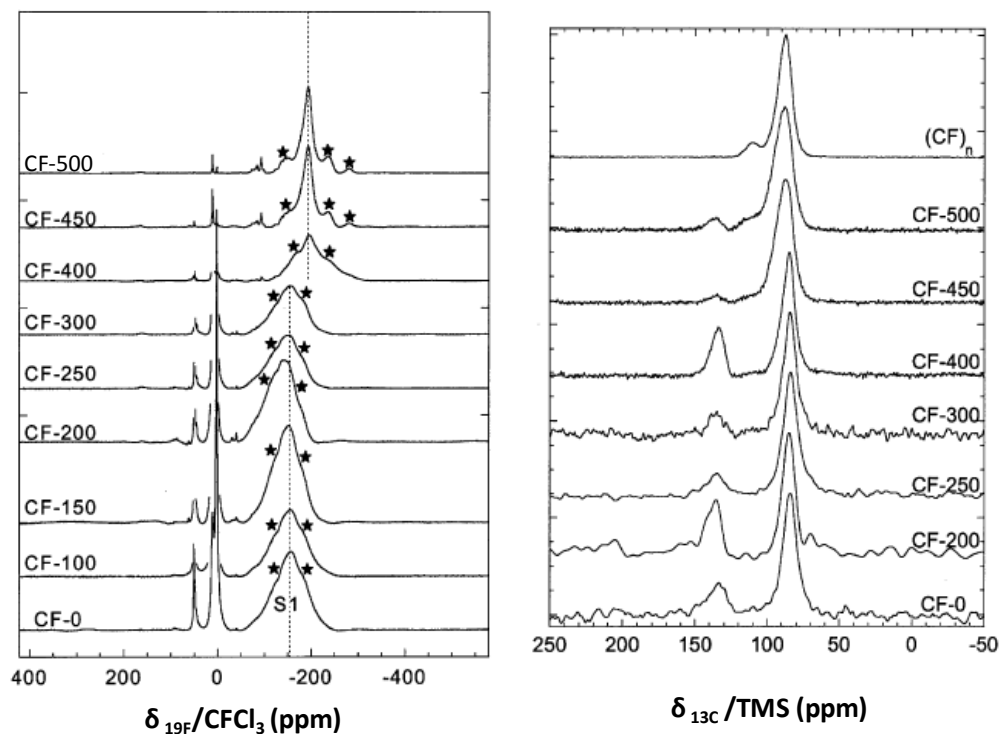


Figure 58. Spectres ^{19}F et ^{13}C RMN (MAS à 12 kHz) des échantillons fluorés avec différentes températures de post-traitement. Les * représentent les bandes de rotation [23]

La Figure 59 résume les étapes de la post-fluoruration, déduites de la caractérisation complète (outre la RMN, les techniques utilisées étaient la DRX, la FTIR, l'analyse thermogravimétrique, la RPE) [21, 22, 24, 25].

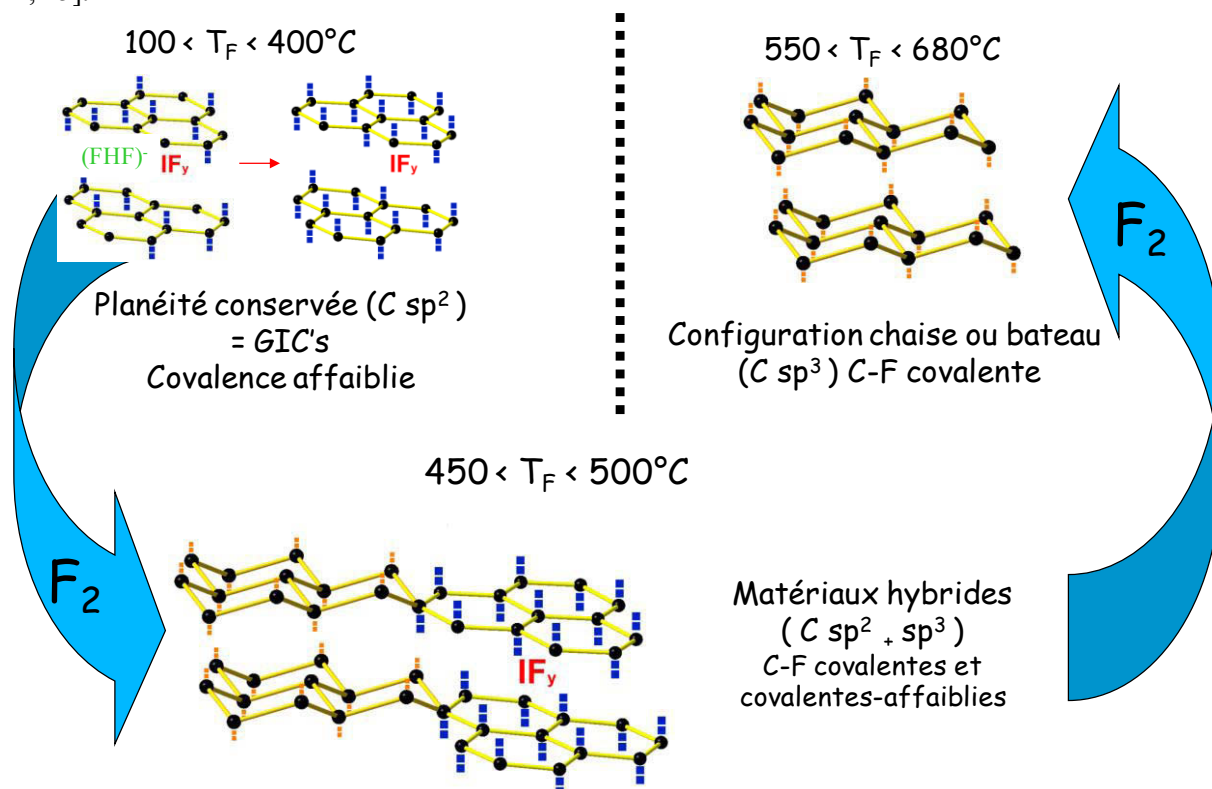


Figure 59. Les étapes de la post-fluoruration de graphite fluoré basse température (cas du mélange catalytique $\text{F}_2(\text{g})/\text{HF}(\text{g})/\text{IF}_3(\text{g})$)

Une exfoliation a alors été réalisée par un choc thermique induit par le passage dans une flamme des graphites bi-fluorés contenant les espèces IF_n intercalées. La brusque augmentation de la température (estimée entre 700 et 1000°C par le rougissement du tube de silice utilisé) provoque une désintercalation rapide de ces espèces ou leur décomposition avec un dégagement gazeux instantané d'espèces iodées (le tube de silice contenant le CF_x se remplit de vapeurs violacées typiques des fluorures d'iode ou d'iode). La violence de cette désintercalation doit permettre l'exfoliation. De plus, la présence initiale de fluor entre les feuillets diminue les interactions de van der Waals et facilite le clivage. Une défluoruration partielle est aussi attendue du fait de la température et du caractère semi-covalent des liaisons C-F.

Nous disposons d'une large gamme de graphites fluorés spéciaux en fonction de la température de post-fluoruration mais nous avons retenu le plus intercalé en IF_n , c'est-à-dire le produit issu de fluoruration initiale à température ambiante, et un composé dans lequel le taux d' IF_n est très faible, à savoir celui post-traité à 400°C. Leur composition chimique complète est $\text{CF}_{0,72}(\text{IF}_n)_{0,02}(\text{HF})_{0,03}$ et $\text{CF}_{0,9}(\text{IF}_n)_\epsilon$ ($n=5$ ou 6, ϵ indique un taux très faible et donc négligé par la suite). La notation choisie est par conséquent $\text{CF}_{0,98}$ et $\text{CF}_{0,90}$ pour les précurseurs et $\text{CF}_{0,98}\text{-EXF}$ et $\text{CF}_{0,9}\text{-EXF}$ pour les produits résultants de l'exfoliation chimique.

➤ Dosage électrochimique

Afin de pouvoir évaluer la quantité des liaisons C-F résiduelles dans les échantillons exfoliés, nous avons choisi d'effectuer un dosage électrochimique de ces matériaux. En effet, la RMN du solide ne permet pas cette quantification, pas plus que l'ATG et l'analyse élémentaire EDS qui ne permettent

qu'une semi-quantification. Les matériaux exfoliés ont servi de matériaux de cathode dans une pile primaire au lithium. La capacité expérimentale obtenue permet de remonter au contenu en fluor dans les échantillons mis en jeu, ces deux paramètres étant directement liés. L'électrochimie est ici employée comme sonde locale quantitative.

Les courbes de décharges galvanostatiques des échantillons $\text{CF}_{0,9}$, $\text{CF}_{0,9}$ -EXF, ainsi que le $\text{CF}_{0,98}$ et $\text{CF}_{0,98}$ -EXF, sont montrées à la Figure 60. Les tests ont été réalisés à faible densité de courant (10mA/g) en utilisant EC/PC/3DMC LiPF_6 1M comme électrolyte.

Figure 60. Courbes de décharges galvanostatiques à 10mA/g de $\text{CF}_{0,9}$ et $\text{CF}_{0,9}$ -EXF (a), de $\text{CF}_{0,98}$ et $\text{CF}_{0,98}$ -EXF (b)

La capacité expérimentale Q_{exp} d'une pile Li/ CF_x est directement liée au contenu en fluor du carbone fluoré servant de cathode. Ainsi, la courbe de décharge de l'échantillon $\text{CF}_{0,9}$ -EXF montre que sa Q_{exp}

est très faible (52 mAh/g), correspondant à un taux de fluor x de 0,02. Le choc thermique permet une défluoration quasi-totale. Par contre, l'échantillon $\text{CF}_{0,98}$ -EXF possède une capacité expérimentale plus importante (221 mAh/g), ce qui montre l'existence des liaisons C-F et que sa défluoration est incomplète. De plus, les similitudes sur les profils de décharge de $\text{CF}_{0,98}$ et $\text{CF}_{0,98}$ -EXF suggère que ce dernier s'avère inhomogène et contient des zones exfoliées et non-modifiées. La microscopie MEB des échantillons $\text{CF}_{0,9}$ et $\text{CF}_{0,98}$ avant et après exfoliation a été réalisée pour le prouver. Les clichés MEB montrés à la Figure 61 mettent en évidence des parties de graphite non exfoliés dans l'échantillon $\text{CF}_{0,98}$ -EXF (Figure 61 c et d) expliquant la capacité de 221 mAh/g obtenue pour cet échantillon.

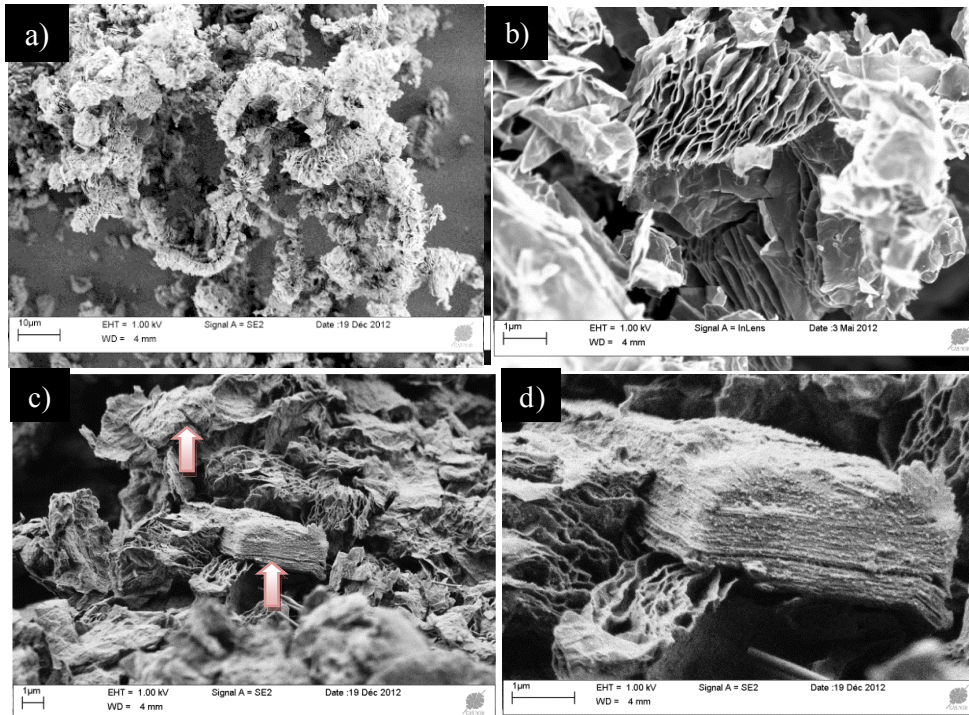


Figure 61. Images MEB du $\text{CF}_{0,9}$ exfolié (a,b) et du $\text{CF}_{0,98}$ exfolié (c,d), les flèches sur la figure c mettent en relief les bouts non exfoliés dans l'échantillon $\text{CF}_{0,98}$ après exfoliation

Suite à ce qui précède, le $\text{CF}_{0,9}$ -EXF, seul échantillon homogène, sera considéré pour la suite car il répond aux critères demandés pour cette étude. En outre, son taux de fluoration initial est dorénavant estimé à $\text{CF}_{0,02}$.

2.1 Fluoration des graphites exfoliés (GE)

Afin d'accroître le taux de fluoration dans l'échantillon $\text{CF}_{0,9}$ -EXF, sa post-fluoration a été réalisée pour augmenter ses performances électrochimiques et pouvoir ensuite envisager son utilisation en pile au lithium.

En général, les températures élevées et les fluorations prolongées provoquent l'effondrement de l'architecture poreuse, ce qui est préjudiciable pour les performances de ces matériaux dans certaines applications. Par exemple, la fluoration des nanotubes de carbone avec un F/C proche de 1 a été obtenue après une fluoration à 600°C, or la structure tubulaire des nanotubes a été détruite et un fluorure de carbone amorphe a été obtenu [26]. C'est pour cette raison que la fluoration de ces structures a été effectuée dans des conditions « douces ». L'échantillon exfolié $\text{CF}_{0,9}$ -EXF a été traité sous un flux de fluor moléculaire à température ambiante (25°C) et à 100°C pendant une durée de 3

heures afin d'accroître le taux de fluor au sein de la matrice sans la détruire. Les échantillons issus de la fluoration seront notés $\text{CF}_{0,9}\text{-EXF-F}_2\text{-RT}$, $\text{CF}_{0,9}\text{-EXF-F}_2\text{-100}^\circ\text{C}$ pour les fluorations à température ambiante et à 100°C , respectivement. Chacune des deux fluorations ont été suivies d'un recuit sous azote à 120°C qui permet de renforcer la covalence des liaisons C-F et d'éliminer le fluor résiduel pouvant s'adsorber sur la matrice carbonée. La fluoration dynamique à température ambiante pour une masse de départ de 100 mg a permis l'obtention d'un taux de fluoration F/C de 0,3 pour l'échantillon $\text{CF}_{0,9}\text{-EXF-F}_2\text{-RT}$, et celle effectuée à 100°C a abouti à un taux F/C de 0,4 pour le $\text{CF}_{0,9}\text{-EXF-F}_2\text{-100}^\circ\text{C}$ (la teneur initiale en fluor $\text{CF}_{0,02}$ est alors négligeable). Ces deux taux ont été calculés par prise de masse. La structure poreuse des graphites exfoliés présente l'avantage d'une meilleure accessibilité du fluor sur les sites de carbone. Un grand nombre de sites de défauts (carbone turbostratique) est également présent dans ceux-ci. Ces deux paramètres autorisent des conditions plus douces pour la fluoration. Ensuite, les échantillons ont fait l'objet d'une caractérisation physico-chimique fine.

2.1.1 Caractérisation physico-chimique

La caractérisation a été menée sur l'ensemble des échantillons (exfoliés et refluorés) pour une meilleure compréhension des propriétés de ces matériaux originaux. Ainsi la spectroscopie IR en mode ATR, la DRX, l'ATG, la RMN, les microscopies électroniques à balayage et à transmission (MEB et MET) ont été effectuées.

Une première indication est donnée par la RMN du fluor (non montrée ici) qui indiquait une défluoration quasi-totale. En effet, un signal extrêmement faible, et donc bruité, est détecté pour les exfoliés et semble indiquer un taux de fluoration très faible, en accord avec l'électrochimie, couplé à la présence d'électron de conduction et/ou de liaisons pendantes.

i. Etude par spectroscopie IR

Les spectres infrarouges en mode ATR sont montrés en Figure 62. La contribution des C-F vers 1200 cm^{-1} est caractéristique de la liaison C-F covalente. Elle est bien marquée pour l'échantillon $\text{CF}_{0,9}$ en raison de la bi-fluoruration. Un épaulement vers 1100 cm^{-1} est aussi observé pour cet échantillon et est attribué à la liaison C-F avec une covalence affaiblie. Après exfoliation, une chute significative des intensités des bandes de vibration est observée pour l'échantillon $\text{CF}_{0,9}\text{-EXF}$ indiquant la défluoration de ce dernier. Après traitement sous fluor, les bandes de vibrations réapparaissent; les échantillons $\text{CF}_{0,9}\text{-EXF-F}_2\text{-RT}$ et $\text{CF}_{0,9}\text{-EXF-F}_2\text{-100}^\circ\text{C}$ contiennent principalement des liaisons à covalence affaiblie mise en évidence par une large bande à 1100 cm^{-1} sur le spectre infrarouge montrant l'efficacité de la fluoration y compris à température ambiante.

Figure 62. Spectres infrarouge des différents échantillons

ii. Diffraction des rayons X

Le degré de cristallinité des produits est mis en évidence grâce aux diffractogrammes de rayons X enregistrés entre 5 et 70° en 2θ (Figure 63). L'échantillon CF_{0,9} (avant exfoliation) se distingue par la présence de pics caractéristiques de graphite fluoré à 14° et 44° en 2θ. Les parties fluorées adoptent une structure (CF)_n avec une distance interfeuille d'environ 0,62 nm. Cette phase (CF)_n est largement majoritaire pour CF_{0,9} en raison de la post-fluoration.

L'échantillon exfolié CF_{0,9}-EXF se caractérise par une organisation structurale minime malgré la défluoration, qui se traduit par la présence d'un pic de faible intensité à 14° relatif à la phase (CF)_n. Une bande large est également visible autour de 26° caractéristique de carbone amorphe. La fluoration du CF_{0,9}-EXF à température ambiante et à 100°C conduit à la fixation du fluor sur la matrice carbonée dans une phase de type (CF)_n, ainsi l'intensité du pic de la phase fluorée croît relativement. Le pic large relatif au carbone amorphe persiste sans s'accroître pour les deux échantillons fluorés.

Figure 63. Diffractogrammes des rayons X des différents échantillons

iii. RMN du ^{19}F

La diffraction des rayons X est limitée pour des matériaux non organisés cristallographiquement. Le matériau exfolié $\text{CF}_{0,9}$ -EXF est peu cristallin, selon deux hypothèses : ils sont amorphes ou constitués de plan de graphène quasi-indépendants. Contrairement à cette technique, la RMN du solide reste sensible pour des matériaux non organisés fournissant des informations multiples sur l'environnement du noyau considéré.

Les spectres RMN MAS du ^{19}F des échantillons à 34 kHz sont montrés à la Figure 64 . L'échantillon issu de la fluoration catalytique et ayant subi un post-traitement sous fluor à 400°C ($\text{CF}_{0,9}$) présente un résonance centrée à -160 ppm pour $\text{CF}_{0,9}$. La post-fluoruration s'accompagne non seulement du renforcement de la covalence de la liaison C-F mais aussi de la diminution de la teneur des espèces iodées intercalées entre les feuillets [21]. Les échantillons exfoliés refluorés quant à eux présentent tous une bande centrée à -180 ppm caractéristique d'une liaison C-F covalente. L'épaule à -150 ppm est indicateur d'une liaison C-F à covalence affaiblie, ce type de liaison résulte dans ce cas des basses températures de fluoruration (25 et 100°C) et des bas taux en fluor F/C qui en résultent (F/C = 0,3 et 0,4) (hyperconjugaison). Les groupements CF_2 sont présents avec une teneur importante dans les échantillons exfoliés refluorés, les bords des plans et défauts structuraux étant nombreux.

Figure 64. Spectres MAS RMN ^{19}F à 34 kHz de $\text{CF}_{0,9}$ et des échantillons exfoliés refluorés (RT et 100°C)

Il faut noter la coexistence de deux types de liaisons C-F pour $\text{CF}_{0,9}$ -EXF- F_2 -RT et $\text{CF}_{0,9}$ -EXF- F_2 -100°C par la présence de deux résonances à - 150 et - 180 ppm.

iv. Analyses thermogravimétriques

Les analyses ont été réalisées sous air, avec une montée en température de 2°C/min. Le précurseur $\text{CF}_{0,9}$ présente une perte de masse entre 478 et 540°C en bon accord avec son taux de fluoruration élevé. La refluoruration nous permet de situer la défluoruration thermique pour $\text{CF}_{0,9}$ -EXF- F_2 -RT et $\text{CF}_{0,9}$ -EXF- F_2 -100°C ; elle intervient entre 300 et 400°C sous air. Dans ce domaine précis de températures, la perte de masse est très faible pour le produit exfolié, confirmant la défluoruration quasi-totale. La perte de masse indique une composition inférieure à $\text{CF}_{0,05}$ (en accord avec le taux de 0,02 calculé à partir

du dosage électrochimique), la seconde perte de masse est attribuée à la combustion du carbone dans l'air.

Figure 65. Courbes ATG du précurseur $\text{CF}_{0,9}$, de l'échantillon exfolié, et des échantillons exfoliés refluorés (RT et 100°C)

Les dérivées des courbes ATG des différents échantillons sont montrées à la Figure 66. Le Tableau 10 rassemble les valeurs de température de défluoration (notée $T_{\text{C-F}}$) et de combustion du carbone (T_{C}) pour les différents échantillons afin de faciliter la comparaison.

Figure 66. Courbes dérivées des courbes ATG des différents échantillons analysés

Tableau 10. Valeurs de T_{C-F} et de T_C déduites des courbes dérivées des échantillons

Échantillon	T_{C-F} (°C)	T_C (°C)
CF _{0,9} - précurseur	478	540
CF _{0,9} - EXF	466	557
CF _{0,9} - EXF-F ₂ -RT	366	503
CF _{0,9} - EXF-F ₂ -100°C	373	497

Les dérivées montrent les similitudes entre le précurseur et l'exfolié quant à la défluoration (à 478 et 466°C, respectivement). Par contre, la refluoration des exfoliés forme des liaisons C-F différentes, affaiblies comme l'attestent les valeurs de T_{C-F} .

A ce stade de l'analyse, nous pouvons dire que le choc thermique a totalement détruit le graphite fluoré et peu d'atomes de fluor subsistent. Lorsque le taux d'espèces iodées intercalées est trop élevé, l'exfoliation chimique, certainement trop rapide dans certaines parties de la poudre, conduit à un produit inhomogène (cas de CF_{0,98}). Un minimum de résidus catalytiques suffit pour l'exfoliation comme dans le cas du graphite fluoré préparé à température ambiante et post-fluoré à 400°C. La DRX ne permet pas de trancher entre une amorphisation et la formation de feuillets de graphène quasi-indépendants et une étude morphologique par microscopies électroniques est nécessaire.

Ces techniques pourront aussi indiquer si le choc thermique s'est réalisé selon le schéma proposé: la volatilisation soudaine des composés intercalés dans l'interfeuillet de graphite fluoré induit une considérable expansion des plaquettes initiales et conduit à l'exfoliation / défluoration du graphite.

v. Microscopies MEB et MET

L'étude par microscopie électronique à balayage permet de visualiser l'état des graphites exfoliés issus du choc thermique. Une morphologie particulière est dévoilée par des images MEB à l'échelle micrométrique. Des vermicules semblables à des accordéons extrêmement poreux sont obtenus (Figure 67). Les graphites exfoliés ainsi préparés présentent donc un aspect allongé dont la longueur, atteignant quelques micromètres. Le résultat est alors une matrice poreuse dont la structure peut se décrire à deux échelles différentes: celle de la porosité entre les vermicules aplaties de graphite exfolié et celle de la porosité à l'intérieur des particules de graphite exfolié. A la plus petite échelle, les matériaux exfoliés possèdent un réseau en nid d'abeille irrégulier et aplati.

Les images MEB des échantillons exfoliés refluorés (CF_{0,9}-EXF-F₂-RT et CF_{0,9}-EXF-F₂-100°C) sont montrées à la Figure 69. La fluoration ne détruit pas la structure poreuse même pour une température de réaction de 100°C. Les échantillons exfoliés présentent le même aspect microscopique poreux, la structure en « vermicelle » sous forme d'accordéons est elle aussi conservée. La rigidité, même sous une atmosphère très oxydante de fluor, est une autre spécificité importante qui rend ces matériaux intéressants.

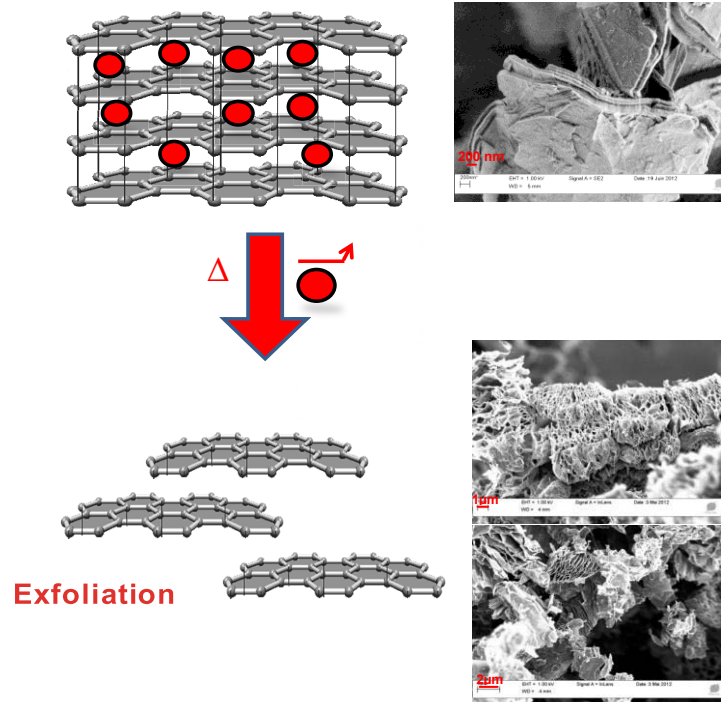


Figure 67. Phénomène d'exfoliation thermique des graphites fluorés et les structures qui en découlent

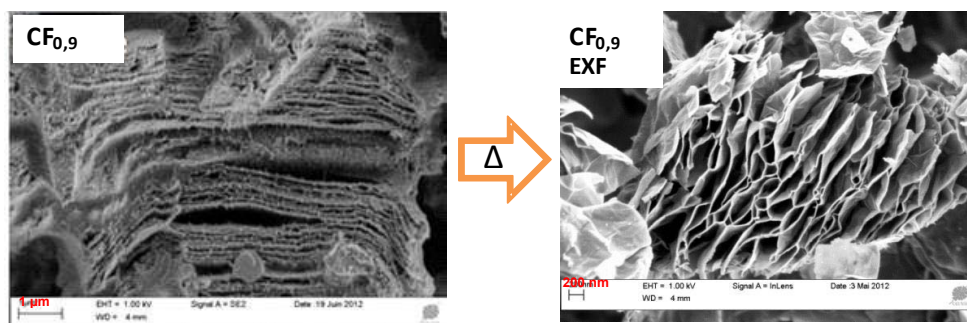


Figure 68. Images MEB à plus grand grossissement de $CF_{0,9}$ avant et après exfoliation

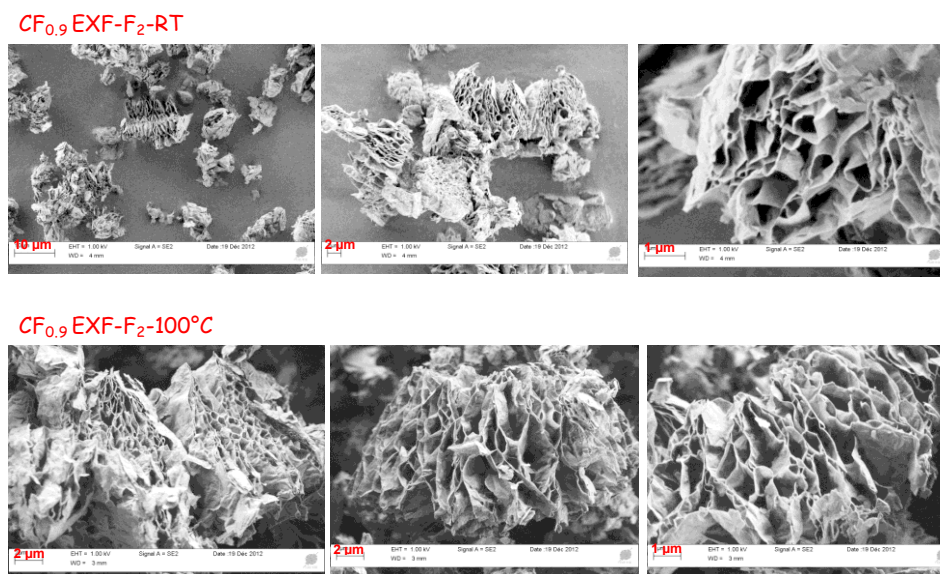


Figure 69. Clichés MEB des échantillons $CF_{0,9}$ EXF fluorés (RT et 100°C)

L'analyse texturale par MEB a été couplée à une microanalyse chimique par énergie dispersive des rayons X (EDX) permettant ainsi de semi-quantifier les éléments C et F notamment (Figure 70). L'analyse chimique des matériaux exfoliés montre que la quantité de fluor résiduelle dans la matrice est très faible, en accord avec l'analyse physico-chimique réalisée et l'électrochimie. Les spectres EDX soulignent la défluoration quasi-totale des graphites fluorés initiaux suite au choc thermique. L'analyse chimique des matériaux exfoliés refluorés montre que la quantité de fluor a considérablement augmenté dans la matrice pour les deux échantillons (Figure 70). Il est à noter que 5 zones ont été sondées par EDX afin d'obtenir des valeurs les plus représentatives de l'ensemble des échantillons. Les rapports F/C calculés à partir de l'analyse chimique (en % atomique) sont cohérentes avec les F/C calculés par gravimétrie (prise de masse) pour les 2 échantillons $\text{CF}_{0,9}\text{-EXF-F}_2\text{-RT}$ et $\text{CF}_{0,9}\text{-EXF-F}_2\text{-100}^\circ\text{C}$ ayant des F/C de 0,3 et 0,4 respectivement.

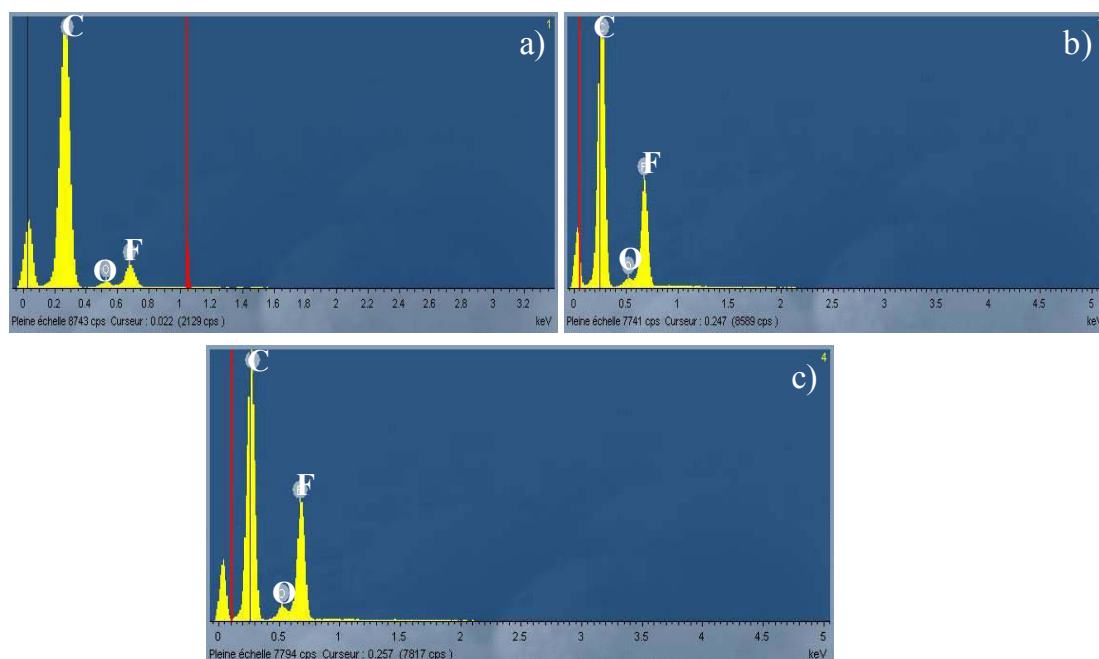


Figure 70. Spectres EDX des échantillons $\text{CF}_{0,9}\text{-EXF-F}_2\text{-RT-CF}_{0,3}$ (a) , $\text{CF}_{0,9}\text{-EXF-F}_2\text{-100}^\circ\text{C-CF}_{0,4}$ (b) et $\text{CF}_{0,98}\text{-EXF-F}_2\text{-RT-CF}_{0,4}$ (c)

Les échantillons exfoliés ont également été caractérisés par la microscopie électronique à transmission (MET). Les contrastes observés sont caractéristiques de l'organisation structurale, de la texture ou bien de la morphologie des particules observées.

Les images MET (Figure 71) mettent en relief un tissu continu avec un nombre de feuillets difficile à définir. Cette morphologie est très similaire à celle du graphène mono, bi ou multi feuillet mais rien ne peut à ce stade en indiquer la nature exacte. Après refluoration à température ambiante et 100°C , les feuillets sont conservés, les bords apparaissent légèrement crénelés par décomposition sous fluor moléculaire (Figure 71 c et d).

Les microscopies électroniques à balayage et à transmission montrent des objets différents: l'exfoliation est évidente par la première technique alors que la formation de feuillets isolés semble se produire pour la seconde. L'explication tient dans l'échantillonnage pour les deux caractérisations. La poudre telle quelle est analysée en MEB alors qu'une sonification dans l'éthanol est nécessaire pour le MET. Cette préparation peut conduire à une séparation des plans graphéniques à la condition qu'ils soient faiblement liés. Si tel est le cas, la sonification devient alors un moyen de séparer les zones fortement exfoliées du reste de l'échantillon.

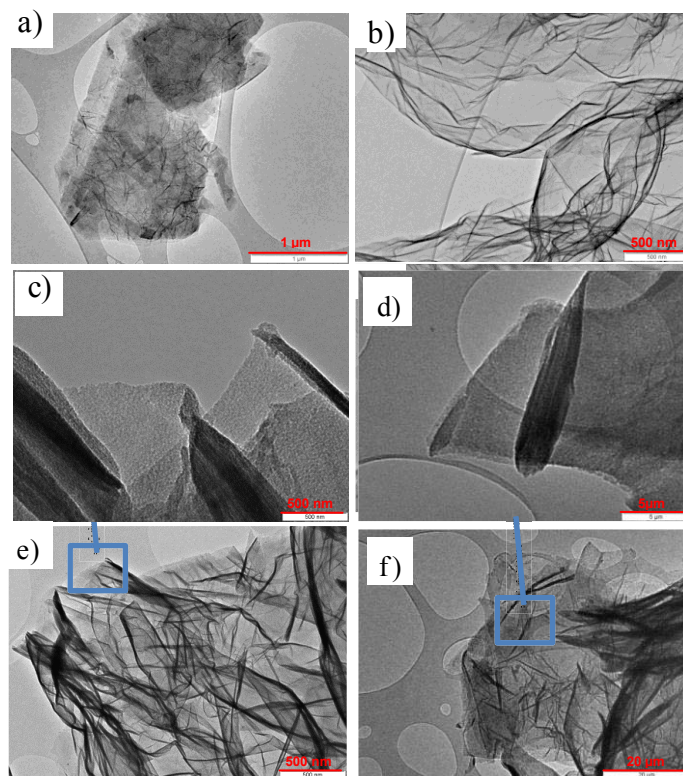


Figure 71. Images MET de $\text{CF}_{0.9}\text{-EXF}$ (a, b), $\text{CF}_{0.9}\text{-EXF-F}_2\text{-RT}$ (c, e) et $\text{CF}_{0.9}\text{-EXF-F}_2\text{-100}^\circ\text{C}$ (d, f)

2.2 Application en pile au lithium

Ces dernières années, l'utilisation des carbones poreux s'est très développée. Les applications potentielles sont nombreuses: matériaux adsorbants [27], électrodes poreuses destinées à l'électrochimie [28-30], électrodes de batteries lithium-ion [31, 32] ou de supercapacités [28]. Une surface spécifique importante, un vaste espace poreux, une faible masse volumique, une bonne capacité de cohésion, une forte conductivité électrique, une perméabilité élevée prédestinent les matériaux exfoliés poreux obtenus à un large panel d'applications.

Pour l'application piles primaires au lithium, la surface et la porosité de carbone sont importantes pour les performances électrochimiques. Une grande aire superficielle de carbone entraîne souvent une grande surface de contact entre l'électrode et l'électrolyte en améliorant la circulation de l'électrolyte dans la structure poreuse (bonne imprégnation). La capacité de stockage peut donc être élevée. Une grande surface pourra aussi servir à augmenter les zones de sorties des ions F^- . Nous avons vu que dans certains carbones fluorés commerciaux, la formation de particules de LiF par recombinaison de F^- libérés par la réduction des liaisons C-F et d'ions Li^+ provenant de l'électrolyte peut provoquer une exfoliation ; dans la zone de recombinaison, c'est-à-dire en bords de plan graphitique, la croissance de LiF peut écarter les plans, créant de nouveaux sites d'accès de Li^+ et de sortie de F^- . L'exfoliation se poursuit donc jusqu'à décohésion des plans et perte du contact électrique des plans avec le reste de l'électrode. Certaines liaisons C-F sont alors rendues inaccessibles et le rendement faradique de la pile décroît. En partant de carbones fluorés pré-exfoliés, ($\text{CF}_{0.90}\text{-EXF-RT}$ et $\text{CF}_{0.90}\text{-EXF-100}$), nous espérons éviter ce phénomène.

➤ Décharges galvanostatiques

Les matériaux ont été inclus dans une électrode composite avec le PVDF comme liant (10% en masse) et du noir de carbone comme conducteur électronique (10%), cette électrode étant déchargée selon les conditions standards décrites précédemment. Les courbes galvanostatiques de CF_{0,90}-EXF ont aussi été montrées précédemment pour comparaison (Figure 60). Les décharges galvanostatiques ont été réalisées à faible densité de courant soit 10 mA.g⁻¹. La capacité expérimentale indiquée est celle relevée lorsque le potentiel atteint 1,5 V. Le Tableau 11 résume les données électrochimiques des séries d'échantillons.

Figure 52. Courbes de décharges galvanostatiques à 10mA.g⁻¹ de CF_{0,9} exfolié, et CF_{0,9} exfolié-fluoré (RT et 100°C)

Comme nous avons montré précédemment, le produit exfolié se caractérise par une capacité extrêmement faible (52 mAh/g) correspondant à taux de fluoration de CF_{0,02}. L'électroréduction se produit à des potentiels inférieurs à 2,7 V montrant que les liaisons C-F résiduelles dans ce produit sont covalentes.

La décharge des exfoliés refluorés montre deux processus selon deux pseudo-plateaux, centré à 3,2 V entre 0 et 200 mAh/g, puis à 2,85 V entre 200 et 600 mAh/g. Ces observations confirment les données de RMN selon lesquelles deux types de liaison C-F coexistent. Il faut noter la parfaite reproductibilité des décharges de même que l'absence de surtension initiale. Les capacités obtenues sont 550 et 600 mAh/g pour CF_{0,90}-EXF-RT et CF_{0,90}-EXF-100°C, respectivement. En considérant un taux de fluoration de CF_{0,4}, la capacité théorique serait de 547 mAh/g. Les rendements faradiques, pour les exfoliés fluorés sont donc proches de 100% voire légèrement supérieurs. Dans la série, la capacité expérimentale obtenue est donc en accord avec la capacité théorique calculée selon les taux de fluoration, indiquant que la majorité des liaisons C-F sont impliquées dans le processus électrochimiques. L'augmentation de la température de refluoration de l'ambiante à 100°C n'a qu'un effet mineur, sur la capacité et le potentiel des matériaux. Les potentiels de décharge est assez stable

en accord avec les covalences déterminées par RMN du ^{19}F (Figure 64). Il est à noter une légère diminution du potentiel enregistrée pour l'échantillon $\text{CF}_{0,9}\text{-EXF-F}_2\text{-100}^\circ\text{C}$ comparé à $\text{CF}_{0,9}\text{-EXF-F}_2\text{-RT}$, à corrélérer avec l'augmentation de la quantité de groupements CF_2 .

Afin de faciliter la comparaison, le Tableau 11 récapitule les résultats des tests galvanostatiques réalisés, à savoir le potentiel moyen de décharge ($E_{1/2}$), le potentiel à circuit ouvert (OCV), la surtension, la chute ohmique au début du processus de décharge Ω , les capacités théoriques et expérimentales, la densité de puissance et le rendement faradique.

La valeur d'OCV reflète le potentiel chimique dans le matériau lors de l'équilibre électrochimique. Quel que soit l'échantillon de départ, sa diminution avec l'augmentation de la température de réaction est corrélée avec la progression des zones fluorées dans l'échantillon.

Tableau 11. Données électrochimiques des composés initiaux, exfoliés et refluorés par une densité de courant de $10\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$

Échantillon	$\text{CF}_{0,9}$ (précurseur)	$\text{CF}_{0,9}\text{-EXF}$	$\text{CF}_{0,9}\text{-EXF-F}_2\text{-RT}$	$\text{CF}_{0,9}\text{-EXF-F}_2\text{-100}^\circ\text{C}$
F/C	0,72	<0,05	$0,30\pm 0,05$	$0,40\pm 0,02$
$E_{1/2} (\text{V}) \pm 0,02\text{V}$	2,80	--	3,20 2,86	3,20 2,83
OCV (V)	3,33	3,08	3,66	3,60
$Q_{\text{théo}} (\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1})$	752	--	454	547
$Q_{\text{exp}} (\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}) \pm 10$	767	52	545	604
Densité d'énergie ($\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)	2147	--	1559	1709
Rendement faradique (%) $\pm 20\%$	100	--	120	110

De toute évidence, optimiser les propriétés électrochimiques de la pile nécessite de fortes concentrations de sites C de sp^3 (pour le stockage du Li), des liaisons C-C pour la conduction électrique et des surfaces spécifiques élevées pour maximiser le nombre de sites fluorés (lié à la capacité) [33]. Les matériaux exfoliés issus sont utiles car ils présentent une structure poreuse, de la résistance chimique même sous atmosphère oxydante sous fluor et de la flexibilité mécanique.

Pour vérifier si ces bons résultats étaient dus à une conservation de la texture lors de la formation de LiF, une visualisation directe par microscopie électronique à balayage a été effectuée sur les échantillons $\text{CF}_{0,9}\text{-EXF-F}_2\text{-RT}$ et $\text{CF}_{0,9}\text{-EXF-F}_2\text{-100}^\circ\text{C}$ après décharge électrochimique complète (Figure 72 et Figure 73).

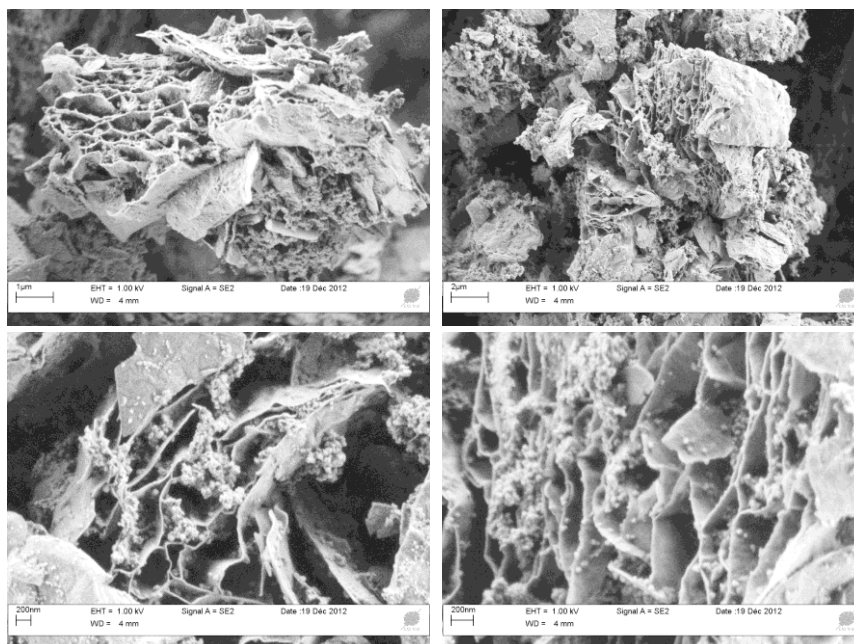


Figure 72. Images MEB du CF_{0,9}-EXF-F₂-RT déchargé

La morphologie en accordéon est conservée après une décharge complète et sert alors de containers pour stocker les particules de LiF formées. Les accordéons et les feuillets sont recouverts de LiF. L'expansion volumique et par la suite l'exfoliation peuvent être évitées.

Une nouvelle stratégie pour les carbones fluorés utilisés comme électrode de pile au lithium a été mise en place. Des carbones fluorés de porosité suffisante pour accommoder la croissance de LiF et/ou d'augmenter les zones de sortie des ions F⁻ ont été obtenus. Par analogie avec l'étude des carbones fluorés commerciaux, les particules de LiF sont formées sur les feuillets et entre les plans graphitiques (les images correspondantes sont montrées en Figure 74 pour comparaison). La réduction électrochimique ne détériore pas la structure poreuse.

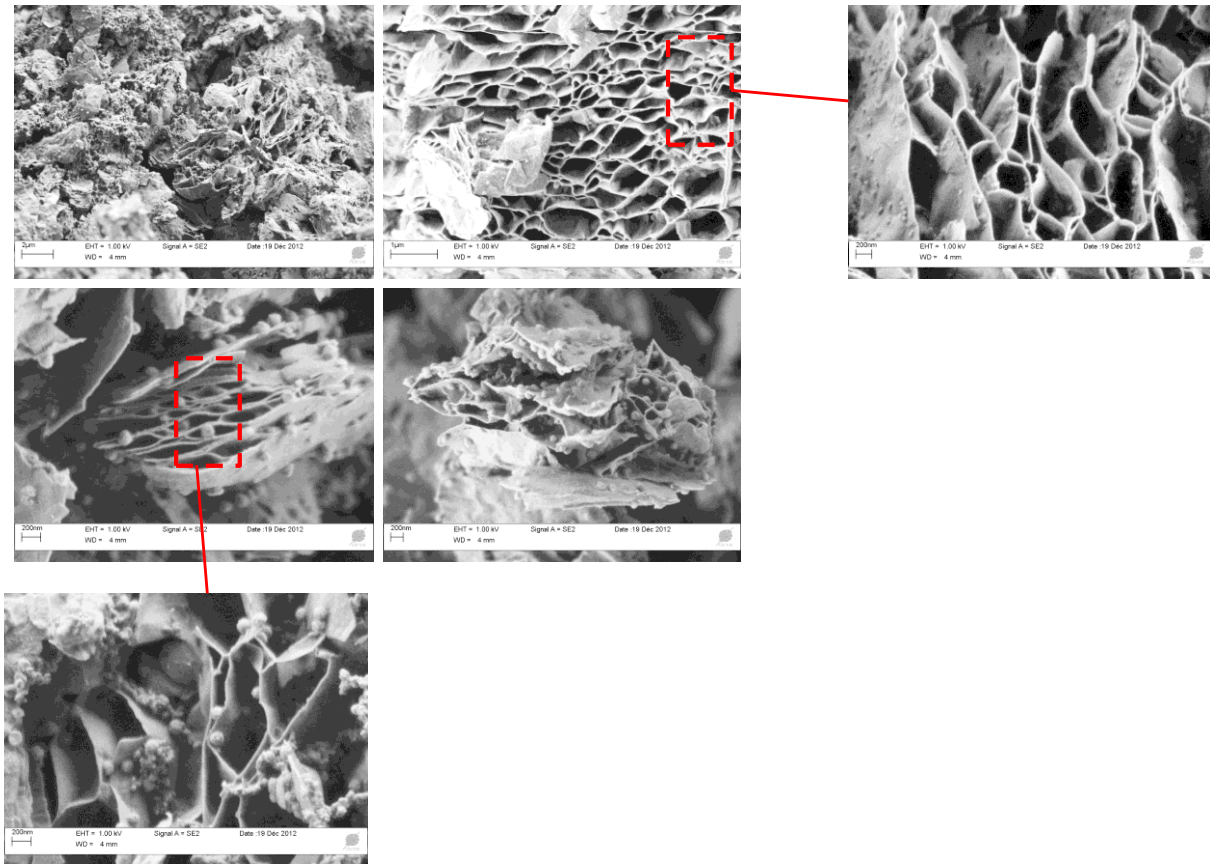


Figure 73. Images MEB du CF_{0.9}-EXF-F₂-100°C déchargé

Les particules de LiF sont diluées sur une grande surface sans accumulation comme l'a montré clairement les figures MEB, ceci grâce à la grande surface spécifique que possèdent ces matériaux poreux. En effet, la MEB montre clairement que la porosité sert de container pour accommoder les particules de LiF, celles-ci sont localisées en surface et à l'intérieur des pores, l'hypothèse est donc validée. Les particules de LiF, de taille nanométrique, sont accommodées dans les pores micrométriques, l'espace d'accommodation est largement suffisant; le blocage des diffusions ioniques sera alors évité. Comme espérée, une pré-exfoliation semble favorable. La preuve de concept a été réalisée mais il reste à vérifier si ce gain est aussi obtenu pour des taux de fluoration supérieurs.

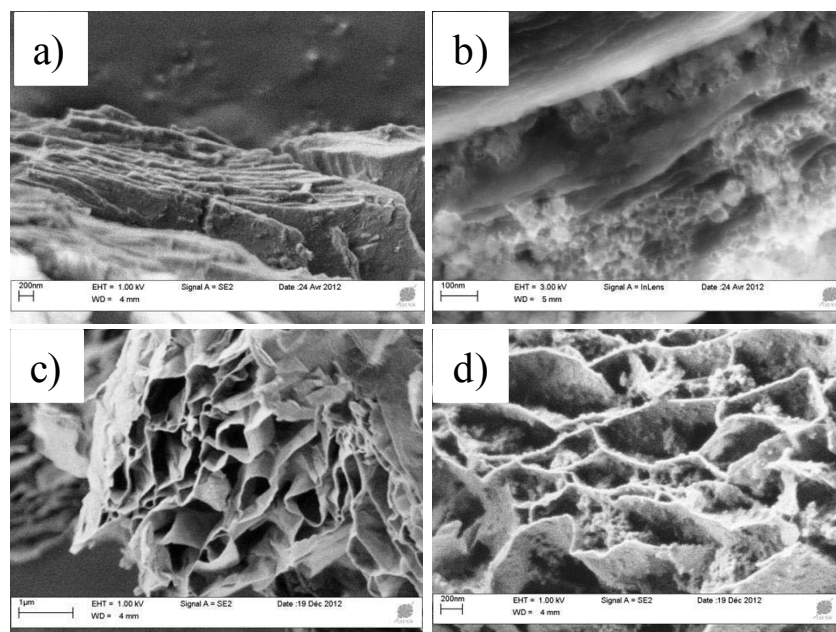


Figure 74. Images MEB montrant un graphite fluoré commercial (a) puis son exfoliation lors de la décharge (b), la structure poreuse de carbones spéciaux issus de l'ICCF (c) et le confinement de particules de LiF dans ces derniers après décharge sans changement notable de leur structure (d)

Les propriétés remarquables des carbones poreux issus de l'exfoliation thermique des graphites fluorés intercalés (résistance chimique et mécanique, maintien de la porosité sous atmosphère agressive de fluor et après des décharges galvanostatiques, porosité micrométrique importante pour accommoder les particules de LiF formées durant la décharge, etc.) rendent leur utilisation pour des procédés électrochimiques parfaitement envisageable. De plus, ces nouveaux matériaux peuvent être applicables dans plusieurs domaines possibles. La plupart des débouchés possibles résident dans leur utilisation dans la catalyse (chimie industrielle et environnementale), adsorption de polluants, électrochimie (électrode de pile à combustible et piles au lithium), compte tenu de leurs nombreux avantages.

Des investigations supplémentaires doivent être menées pour améliorer ces matériaux. Le contrôle de l'exfoliation est l'un des facteurs les plus importants car la quantité des espèces intercalées et probablement la température de l'exfoliation pourront influencer sur la taille des pores. Ce type de matériaux pourra donc satisfaire à des exigences essentielles après certaines améliorations comme par exemple la modification de la surface active et son accroissement à divers degrés, ainsi que la maîtrise de la porosité de matériaux et de leur pureté en vue de fabriquer divers produits présentant des propriétés précises. Les graphites fluorés exfoliés devront être testés en puissance pour évaluer si leur morphologie particulière peut avoir un effet bénéfique.

3. Pistes pour améliorer les performances électrochimiques des carbones fluorés pour piles primaires

Plusieurs degrés de liberté sont possibles pour ajuster les propriétés applicatives souhaitées en pile primaire au lithium. Cette multitude de paramètres conduit à des liaisons C-F différentes. Les différents paramètres sont:

- **Le choix du précurseur carboné à fluorer**, celui-ci peut varier par sa taille (carbone ou nanocarbone), son facteur de forme (structure ouverte ou fermée), sa morphologie, sa

courbure, son taux d'organisation structurale, sa dimensionnalité (unidimensionnelle comme les nanotubes de carbone, bidimensionnelle comme les nanodisques ou tridimensionnelle comme des particules sphériques).

- **Le choix de la méthode de fluoration**, l'impact de ce facteur a été expliqué dans le chapitre I. Les modes de fluoration diffèrent par la température de réaction utilisée, on distingue alors les procédés basse température (RT) et les procédés haute température (HT), par l'agent fluorant (fluor moléculaire F_2 ou atomique $F^\bullet$) qui influe directement sur la répartition des zones fluorées et non fluorées au sein de la matrice carbonée. La réaction peut être réalisée en utilisant un flux de gaz en circuit ouvert (mode dynamique) ou des ajouts ponctuels en réacteur fermé (mode statique). La méthode de fluoration doit être adaptée au taux de cristallinité du précurseur carboné, à son facteur de forme à sa morphologie et à sa surface spécifique.
- **Le système électrochimique utilisé**, plus particulièrement la nature de l'électrolyte par ses deux constituants: le sel de lithium et son solvant. L'effet de l'électrolyte est prédominant et sa modulation affecte directement les performances d'un système électrochimique donné.

3.1 Choix du précurseur carboné à fluorer

Les piles au lithium comme les batteries lithium-ion de première génération utilisent des électrodes constituées de poudre de taille millimétrique et l'électrolyte est piégé à l'intérieur des pores de taille millimétriques d'un séparateur de polypropylène. Bien que la pile possède une densité d'énergie élevée, c'est est un dispositif de faible puissance. La réalisation d'un dispositif à forte densité de puissance est entravée par des problèmes cinétiques dans l'électrode, à savoir la diffusion lente des ions (Li^+ ou F^-) et/ou des électrons.

Une augmentation de la vitesse de diffusion ionique est nécessaire pour répondre aux demandes futures en ce qui concerne le stockage de l'énergie propre. Comme nous allons le voir les nanomatériaux peuvent présenter potentiellement un impact significatif sur les performances des piles primaires au lithium. La réduction de leur dimension permet de faciliter la diffusion ionique, et la puissance de la pile s'en trouvera augmentée [34, 35]. Avec les carbones fluorés s'ajoute le caractère isolant initial et les difficultés inhérentes pour initier le processus électrochimique.

➤ Importance de la nanostructuration

Les dimensions réduites augmentent de façon significative les diffusions ioniques en raison des courtes distances pour le transport des ions à l'intérieur des particules. Dans l'état solide, la diffusion du lithium dans des matériaux d'électrode est déterminée par la constante de temps τ_{eq} conformément à la relation d'Einstein-Schmoluchowski suivante :

$$\tau_{eq} = L^2/2D$$

où L est la longueur de diffusion et D est la constante de diffusion [35].

Deux approches sont possibles à l'heure actuelle pour résoudre les problèmes cinétiques des matériaux d'électrode. La première consiste à augmenter D en dopant les matériaux d'électrode avec des atomes étrangers. Même si la conduction est ainsi améliorée, l'amélioration des performances ne peut être que très limitée. De plus, l'incorporation d'hétéroatomes peut parfois entraîner des structures cristallines instables. Une approche alternative vise à baisser L, ce qui peut être réalisé par la nanostructuration des matériaux. Par exemple, une réduction de L de 10 mm (taille typique des matériaux d'électrode commerciale) à 100 nm pour un matériau ayant une constante de diffusion égale à $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (valeur typique des matériaux d'électrodes), τ_{eq} chute alors de 5000 à 0,5 s [35]. Les effets de la nanostructuration sont si remarquables que les recherches se sont intensifiées dans cette direction au fil des années.

Le temps de diffusion τ_{eq} diminue avec le carré de la taille des particules lors du remplacement des particules micromètres par celles nanométriques [34].

Les résultats bénéfiques de la nanostructuration ont encouragé les chercheurs à réinvestir sur des matériaux qui étaient supposés électrochimiquement inactifs en raison de la mauvaise conductivité électronique et ionique, mais qui pouvaient présenter une amélioration des performances électrochimiques à l'échelle nanométrique. Quelques exemples seront présentés au fil du texte.

De plus, dans les systèmes nanostructurés, la bonne diffusion du Li^+ peut jouer un rôle important dans la capacité globale. Ce mécanisme peut être énergétiquement favorisé pour les particules de taille nanométrique par rapport aux matériaux micrométriques.

1. Les matériaux d'électrodes nanostructurés peuvent non seulement augmenter l'électroactivité des ions Li^+ , mais aussi d'améliorer la capacité de débit (c'est-à-dire d'obtenir des fortes densités de puissance), comme cela a été observé pour de nombreux matériaux d'électrode. La capacité de débit élevé résultant directement des distances de transport plus courtes pour les électrons et pour les ions F^- et/ou Li^+ [34] est un point clé de notre étude.

2. Une grande surface spécifique, induite par le grand rapport atome de surface/atome de cœur, permet une surface de contact élevée avec l'électrolyte et par conséquent un flux élevé des ions lithium à travers l'interface, et par conséquent d'avantages de performances.

3. Pour les très petites particules, les potentiels chimiques pour les ions lithium et les électrons peuvent être modifiés, ce qui entraîne un changement du potentiel d'électrode (thermodynamique de la réaction) [36].

4. La gamme de composition sur lesquels existent des solutions solides est souvent plus importante pour les nanoparticules [37].

La nanostructuration s'accompagne néanmoins d'un certain nombre d'inconvénients :

- Les nanoparticules peuvent être plus difficiles à synthétiser et le contrôle de leurs dimensions est un challenge à relever pour chaque cas.
- Une surface de contact élevée avec l'électrolyte peut conduire à des réactions secondaires importantes avec l'électrolyte, pénalisante pour la batterie, s'ajoutant à la difficulté à maintenir le contact entre les particules tout au long de l'utilisation de l'électrode. Un travail sur le liant de l'électrode est nécessaire.
- La densité d'une nanopoudre est généralement inférieure à celle du même matériau formé à partir de particules de taille micrométrique. Le volume de l'électrode augmente pour la même masse de matériau réduisant ainsi la densité d'énergie volumique.

3.2 Méthode de fluoration utilisée

Les méthodes de fluoration utilisées au laboratoire se divisent en deux types: les procédés basse température (noté RT) et ceux haute température (HT). Elles ont été largement développées dans le chapitre I. Parmi les procédés basse température les plus importants, la fluoration catalytique appliquée au graphite, et qui a permis d'obtenir des teneurs en fluor allant jusqu'à 0,75 à température ambiante. Le taux de fluor, la nature des espèces intercalées et la structure du matériau du départ influent sur les mécanismes de refluoration et donc sur le produit final hautement fluoré [38]. Comme le suggère Sato et al. [39], l'accommodation des atomes de fluor supplémentaire apportés par la refluoration peut être facilitée par le réarrangement des ions fluorures intercalés (ou des fluorures inorganiques dans notre cas) dans le CIG initial formant un graphite fluoré covalent possédant peu de défauts en comparaison avec du $(CF)_n$ conventionnel [38]. La quantité de défaut est surtout limitée par une refluoration réalisée de manière progressive c'est-à-dire sans augmentation brusque de taux de fluor et avec une montée en température lente sous F_2 . La présence d'espèces intercalées résiduelles

renforce la planéité des feuillets fluorocarbonés en limitant la diffusion de fluor et en masquant les liaisons pendantes.

3.3 Système électrochimique

La pile au lithium est désormais la technologie la plus employée pour les systèmes portables. Les matériaux d'électrode ne sont pas les seuls composants à optimiser, l'électrolyte jouant un rôle crucial même si le système n'est pas cyclé. En ce qui concerne les matériaux d'électrodes, la tension utile fournie par la pile dépend de la nature des électrodes utilisées. Le recours à des anodes à faible potentiel avec des cathodes à potentiel élevé permet d'obtenir des tensions de fonctionnement de l'ordre de 3V par rapport à Li^+/Li . Les matériaux d'électrodes doivent permettre d'insérer/convertir une grande quantité de lithium sans changement de structure important. Ils doivent également présenter une bonne conductivité ionique et électronique, afin de minimiser les phénomènes de polarisation aux électrodes. Enfin, ces matériaux doivent être légers, stables vis-à-vis de l'électrolyte, de faible toxicité et d'un coût modéré. Le cadre de notre étude étant fixé, soit un système Lithium//électrolyte//CFx, l'effet de l'électrolyte (solvant et sel de lithium utilisé) sera aussi étudié sur les propriétés électrochimiques de la pile.

L'électrolyte peut être employé sous forme liquide, gel ou solide polymère. Il doit impérativement présenter une bonne conductivité des ions Li^+ combinée à une faible conduction électronique afin d'éviter de court-circuiter la pile. Dans une majorité de système il est constitué d'un sel de lithium dissous dans un solvant aprotique dipolaire. Les réactions secondaires impliquant l'électrolyte lors du fonctionnement de la pile sont inévitables et sont souvent catalysées par les matériaux d'électrode. Les interfaces lithium/électrolyte et CFx/électrolyte sont à considérer.

Les solvants utilisés doivent être aprotiques, car tout proton mobile est inévitablement réduit en hydrogène à bas potentiel. Une constante diélectrique élevée ($\epsilon_r > 30$) est également indispensable afin d'optimiser la dissociation du sel de lithium et donc la conduction ionique de l'électrolyte. Les alkylcarbonates ont été largement employés comme solvants dans les piles au lithium ainsi que dans les batteries lithium-ion. Les esters cycliques comme le carbonate de propylène (PC) et le carbonate d'éthylène (EC) présentent une forte constante diélectrique, liée à leur moment dipolaire élevé. Cependant, leur viscosité est importante du fait de fortes liaisons intermoléculaires. Afin d'améliorer la conductivité ionique de l'électrolyte, ces solvants sont donc utilisés en mélange avec des solvants de faible viscosité, qui sont le plus souvent des carbonates acycliques comme le carbonate de diméthyle (DMC) ou le carbonate de diéthyle (DEC). Les principales propriétés des différents solvants employés dans les piles et accumulateurs lithium-ion sont résumées dans le tableau suivant.

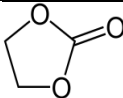
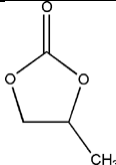
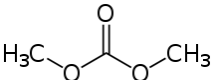
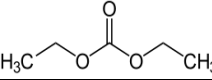
Afin d'optimiser les performances de l'électrolyte, de nouveaux solvants sont actuellement à l'étude, comme le trans-carbonate de butylène [41]. Des alkylcarbonates chlorés [42] et fluorés [43] ont également été étudiés en solvant ou additif avec le graphite comme anode.

Le sel de lithium doit présenter une bonne solubilité et une forte dissociation dans les solvants, d'où l'utilisation de sels comportant un anion volumineux (LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , etc).

Le perchlorate de lithium (LiClO_4) et l'hexafluoroarsénate de lithium (LiAsF_6) sont de moins en moins utilisés dans les piles du commerce car ils sont respectivement explosifs et toxiques.

Le tétrafluoroborate de lithium (LiBF_4) présente quant à lui une conductivité insuffisante dans les solvants aprotiques classiquement utilisés, c'est pourquoi ce sel de lithium est actuellement peu employé.

Tableau 12. Propriétés des alkylcarbonates à 25 °C [40]

Solvant	Structure	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	T _{fusion} (°C)	T _{ebu.} (°C)	η* (mPa.s)	ε _r **	μ*** (D)	ρ**** (g.cm ⁻³)
EC		88	36,4	248	1,90 (40°C)	89,78	4,61	1,321
PC		102	-48,8	242	2,53	64,92	4,81	1,200
DMC		90	4,6	91	0,59 (20°C)	3,107	0,76	1,063
DEC		118	-74,3	126	0,75	2,805	0,96	0,969

* viscosité ** constante diélectrique *** moment dipolaire **** masse volumique

L'hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆) est le sel le plus couramment utilisé dans les piles primaire au lithium ainsi que dans les batteries lithium-ion, en raison de sa forte conductivité ionique, sa large fenêtre de stabilité électrochimique et sa faible toxicité. Cependant, son instabilité thermique et sa sensibilité à l'humidité (formation d'acide fluorhydrique en présence de traces d'eau) ont conduit au développement de nouveaux sels de lithium, comme le fluoroalkylphosphate de lithium ou « LiFAP » (LiPF₃(C₂F₅)₃) [44, 45], ou encore le bis(oxalato)borate de lithium ou « LiBOB » (LiB(C₂O₄)₂) [46]. Ainsi, LiBOB démontre une meilleure stabilité thermique que LiPF₆, mais son coût reste néanmoins un frein à son utilisation. Le recours à des amidures substitués tels le bis(pentafluoroéthylsulfonyl)amidure de lithium ou « LiBETI » (LiN(C₂F₅SO₂)₂) a également donné des résultats prometteurs [47].

Le sel de lithium est généralement introduit à des teneurs de l'ordre de 1 mol.L⁻¹, permettant une conductivité optimale de l'électrolyte et évitant tout phénomène de gradient de concentration. En effet, à forte concentration de sel, la viscosité du milieu augmente entraînant une diminution de la mobilité ionique. De plus, les interactions ioniques et la formation de paires d'ions à forte concentration limitent la conductivité de l'électrolyte, alors que des conductivités de l'ordre du mS.cm⁻¹ à température ambiante sont nécessaires pour assurer un fonctionnement optimal de la pile.

Des additifs peuvent être employés afin d'améliorer les performances électrochimiques ainsi que la sécurité des piles et des batteries lithium-ion [48]. Les composés les plus utilisés sont les carbonates substitués par des halogènes comme le chloroéthylène carbonate [42], l'éthylène et le propylène sulfite [49, 50], ainsi que le vinylène carbonate (VC) [51]. Les additifs permettent d'augmenter la capacité réversible et la cyclabilité dans le cas des batteries secondaires, et d'améliorer les performances capacitives pour les piles primaires.

L'électroréduction des carbones fluorés étant un mécanisme de conversion reformant du carbone avec la formation de LiF. Nous avons choisi ici de développer une analogie avec les piles lithium/chlorure de thionyle.

4. Conclusion

Loin de se contenter d'une description des carbones fluorés commerciaux, de leur caractérisation à leurs performances électrochimiques, ce chapitre nous a permis de préciser les moyens d'investigation utilisés tout au long de ce manuscrit. Les limites des CFx commerciaux ont été définies et quelques précisions sur les mécanismes de décharge ont été apportées. En effet, malgré que les carbones fluorés à base de graphite ou de coke de pétrole soient utilisés depuis longtemps comme matériaux d'électrode de pile au lithium, leurs mécanismes de décharge sont encore mal connus et les études ne prennent pas en compte les morphologies des matériaux actifs. Le principe initial est pourtant simple à comprendre et correspond à deux processus redox permettant d'une part la formation de Li^+ à partir de lithium et d'autre part la défluoration du carbone fluoré.

La multitude de précurseurs possibles et des moyens de fluoration mis en œuvre complicate ce processus comme nous l'avons entraperçu durant ce chapitre. La formation de LiF s'avère être un point clé, entraînant ou non une exfoliation néfaste. La compréhension de ces mécanismes passe par une caractérisation fine des matériaux initiaux après des profondeurs de décharge variables, et ceci avec des outils adaptés. Cette démarche a été adoptée tout au long de cette étude avec la RMN du solide, la diffraction X, les spectroscopies IR et Raman ainsi que l'imagerie MEB.

Les mécanismes de décharge changent selon la répartition des atomes de fluor dans la matrice carbonée, répartis de manière homogène avec une forte concentration, ils conduisent par défluoration électrochimique à une exfoliation du carbone, recouvert de particule de LiF; c'est le cas de l'échantillon ARC1000. Si le cœur du grain est non fluoré, il sert de renfort et évite l'exfoliation. De plus, l'effet renfort paraît permettre une amélioration des performances capacitives de la pile et d'aller au-delà des valeurs théoriques comme pour l'échantillon GN48. Les profils de décharge sont aussi différents selon la répartition du fluor, ce qui impacte les performances électrochimiques. Les résultats électrochimiques obtenus pour les carbones fluorés commerciaux, nous ont amené à considérer la dimensionnalité et le facteur forme du carbone à fluorer, ainsi que la nanostructuration des parties fluorées et carbonées au sein de la matrice. L'effet renfort servira-t-il pour les nanocarbones? L'exfoliation électrochimique due à une accommodation importante de LiF entre les plans se déroulera-t-elle pour les nanocarbones? Sera-t-il possible d'aller au-delà des performances électrochimiques des carbones fluorés commerciaux? Ces questions trouveront leurs réponses dans les chapitres suivants. Il conviendra donc par la suite de vérifier si les observations faites sur les CFx commerciaux sont généralisables à d'autres types de carbones.

Notre démarche de recherche sera basée sur la nanostructuration des parties fluorées et non fluorées pour accroître les capacités et les densités de puissance et d'énergie en modulant les propriétés physico-chimiques par la fluoration. Différents modes de fluoration seront ainsi mis en œuvre.

Une première voie d'amélioration a été entrevue dans ce chapitre en réalisant une pré-exfoliation de CFx, en l'occurrence des graphites fluorés préparés à température ambiante puis post-traités sous F_2 (bi-fluorés), par choc thermique. La présence de résidus catalytiques intercalés et d'atomes de fluor est mise à profit pour réduire les interactions de van der Waals entre feuillets carbonés. La volatilisation soudaine des espèces intercalées et le dégagement gazeux rapide lors du choc thermique provoquent l'exfoliation. La morphologie en accordéon, conservée après refluoration pour accroître le taux de fluoration et compenser la défluoration lors du choc thermique, permet de stocker sans décohésion les particules de LiF formées par électroréduction. Faute de temps, seule la preuve de concept a été développée dans ce chapitre mais les perspectives sont attrayantes: un rendement faradique proche de 100%, voire supérieur, un potentiel de décharge légèrement augmenté par rapport au bi-fluoré précurseur et pas de surtension initiale.

Références

- [1] Chingas GC, Milliken J, Resing HA, Tsang T. Graphite ASF_5 intercalation kinetics and diffusion by NMR imaging. *Synthetic Metals*. 1985;12(1-2):131-6.
- [2] Dubois M, Giraudet J, Guérin K, Hamwi A, Fawal Z, Pirotte P, et al. EPR and Solid-State NMR Studies of Poly(dicarbon monofluoride) $(\text{C}_2\text{F})_n$. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006;110(24):11800-8.
- [3] Panich AM. Nuclear magnetic resonance study of fluorine-graphite intercalation compounds and graphite fluorides. *Synthetic Metals*. 1999;100(2):169-85.
- [4] Giraudet J, Dubois M, Hamwi A, Stone WEE, Pirotte P, Masin F. Solid-State NMR (^{19}F and ^{13}C) Study of Graphite Monofluoride $(\text{CF})_n$: ^{19}F Spin-Lattice Magnetic Relaxation and $^{19}\text{F}/^{13}\text{C}$ Distance Determination by Hartmann-Hahn Cross Polarization. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004;109(1):175-81.
- [5] Panich AM, Nakajima T, Goren SD. ^{19}F NMR study of C-F bonding and localization effects in fluorine-intercalated graphite. *Chemical Physics Letters*. 1997;271(4-6):381-4.
- [6] Mallouk T, Hawkins BL, Conrad MP, Zilm K, Maciel GE, Bartlett N. Raman, Infrared and n.m.r. Studies of the Graphite Hydrofluorides. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A, Mathematical and Physical Sciences*. 1985;314(1528):179-87.
- [7] Panich AM, Nakajima T, Vieth HM, Privalov A, Goren SD. Nuclear magnetic resonance study of fluorine-graphite intercalation compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1998;10(34):7633-42.
- [8] Hamwi A, Daoud M, Cousseins JC. Graphite fluorides prepared at room temperature. 1. Synthesis and characterization. *Synthetic Metals* 1988;26(1):89-98.
- [9] Kita Y, Watanabe N, Fujii Y. Chemical composition and crystal structure of graphite fluoride. *Journal of the American Chemical Society*. 1979;101(14):3832-41.
- [10] Sato Y, Itoh K, Hagiwara R, Fukunaga T, Ito Y. On the so-called "semi-ionic" C-F bond character in fluorine-GIC. *Carbon*. 2004;42(15):3243-9.
- [11] Sails SR, Gardiner DJ, Bowden M, Savage J, Rodway D. Monitoring the quality of diamond films using Raman spectra excited at 514.5 nm and 633 nm. *Diamond and Related Materials*. 1996;5(6-8):589-91.
- [12] McCulloch DG, Prawer S, Hoffman A. Structural investigation of xenon-ion-beam-irradiated glassy carbon. *Physical Review B*. 1994;50(9):5905-17.
- [13] Tuinstra F, Koenig JL. Raman spectrum of graphite. *Journal of Chemical Physics*. 1970;53(3):1126-30.
- [14] Guérin K, Yazami R, Hamwi A. Hybrid-type graphite fluoride as cathode in primary lithium batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters* 2004;7:159-62.
- [15] Root MJ, Dumas R, Yazami R, A. H. The effect of carbon starting material on carbon fluoride synthesized at room temperature. *Journal of the Electrochemical Society*. 2001;148:339-45.
- [16] Zhang SS, Foster D, Wolfenstine J, Read J. Electrochemical characteristic and discharge mechanism of a primary Li/CF_x cell. *Journal of Power Sources*. 2009;187(1):233-7.
- [17] Reddy T. B. *Handbook of Batteries*. 4th ed. Chap. 14. McGraw-Hill; New York: 2010.
- [18] DeSilva JHSR, Vazquez R, Stallworth PE, Reddy TB, Lehn JM, Guo R, et al. Solid-state nuclear magnetic resonance studies of electrochemically discharged CF_x . *Journal of Power Sources*. 2011;196(13):5659-66.
- [19] Leifer ND, Johnson VS, Ben-Ari R, Gan H, Lehn JM, Guo R, Lu W, Muffiletto BC, Reddy T, Stallworth PE, Greenbaum SG. . Solid-state NMR studies of chemically lithiated CF_x . *Journal of the Electrochemical Society*. 2010;157:148-54.
- [20] Ferrari AC, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*. 2000;61(20):14095-107.
- [21] Guérin K, Pinheiro JP, Dubois M, Fawal Z, Masin F, Yazami R, et al. Synthesis and Characterization of Highly Fluorinated Graphite Containing sp^2 and sp^3 Carbon. *Chemistry of Materials*. 2004;16(9):1786-92.
- [22] Dubois M, Guérin K, Pinheiro JP, Fawal Z, Masin F, Hamwi A. NMR and EPR studies of room temperature highly fluorinated graphite heat-treated under fluorine atmosphere. *Carbon*. 2004;42(10):1931-40.
- [23] Giraudet J, Dubois M, Guérin K, Pinheiro JP, Hamwi A, Stone WEE, Pirotte P, Masin F. Solid-state ^{19}F and ^{13}C NMR of room temperature fluorinated graphite and samples thermally treated under fluorine: Low-field and high-resolution studies. *Journal of Solid State Chemistry*. 2005;178:1262-8.

- [24] Giraudet J, Delabarre C, Guérin K, Dubois M, Masin F, Hamwi A. Comparative performances for primary lithium batteries of some covalent and semi-covalent graphite fluorides. *Journal of Power Sources*. 2006;158(2):1365-72.
- [25] Delabarre C, Dubois M, Giraudet J, Guérin K, Hamwi A. Electrochemical performance of low temperature fluorinated graphites used as cathode in primary lithium batteries. *Carbon*. 2006;44(12):2543-8.
- [26] Hamwi A, Alvergnat H, Bonnamy S, Béguin F. Fluorination of carbon nanotubes. *Carbon*. 1997;35(6):723-8.
- [27] Yamamoto T, Sugimoto T, Suzuki T, Mukai SR, Tamon H. Preparation and characterization of carbon cryogel microspheres. *Carbon*. 2002;40(8):1345-51.
- [28] Farmer JC, Fix DV, Mack GV, Pekala RW, Poco JF. Capacitive deionization of NH_4ClO_4 solutions with carbon aerogel electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1996;26:1007.
- [29] Glora M, Wiener M, Petričević R, Pröbstle H, Fricke J. Integration of carbon aerogels in PEM fuel cells. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2001;284:283.
- [30] Petričević R, Glora M, Fricke J. Planar fibre reinforced carbon aerogels for application in PEM fuel cells. *Carbon*. 2001;39(6):857-67.
- [31] Frackowiak E, Béguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*. 2001;39(6):937-50.
- [32] Huang B, Huang Y, Wang Z, Chen L, Xue R, Wang F. Characteristics of pyrolyzed phenol-formaldehyde resin as an anode for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 1996;58(2):231-4.
- [33] Fulvio PF, Brown SS, Adcock J, Mayes RT, Guo B, Sun X-G, et al. Low-Temperature Fluorination of Soft-Templated Mesoporous Carbons for a High-Power Lithium/Carbon Fluoride Battery. *Chemistry of Materials*. 2011;23(20):4420-7.
- [34] Antonino Salvatore Aricò PB, Bruno Scrosati, Jean-Marie Tarascon & Walter van Schalkwijk. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials* 2005;4:366-77.
- [35] Guo YG, Hu JS, Wan LJ. Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Conversion and Storage Devices. *Advanced Materials*. 2008;20(15):2878-87.
- [36] Balaya P, Bhattacharyya AJ, Jamnik J, Zhukovskii YF, Kotomin EA, Maier J. Nano-ionics in the context of lithium batteries. *Journal of Power Sources*. 2006;159(1):171-8.
- [37] Meethong N, Huang H-YS, Carter WC, Chiang Y-M. Size-Dependent Lithium Miscibility Gap in Nanoscale $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2007;10(5):A134-A8.
- [38] Guérin K. HDR «La fluoration du carbone au service du stockage électrochimique de l'Energie », Université Blaise Pascal, 2008.
- [39] Sato Y, Shiraishi S, Mazej Z, Hagiwara R, Ito Y. Direct conversion mechanism of fluorine–GIC into poly(carbon monofluoride), $(\text{CF})_n$. *Carbon*. 2003;41(10):1971-7.
- [40] Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews*. 2004;104(10):4303-418.
- [41] Chung GC, Kim HJ, Yu SI, Jun SH, Choi JW, Kim MH. Origin of Graphite Exfoliation An Investigation of the Important Role of Solvent Cointercalation. *Journal of The Electrochemical Society*. 2000;147(12):4391-8.
- [42] Shu ZX, McMillan RS, Murray JJ, Davidson IJ. Use of chloroethylene carbonate as an electrolyte solvent for a lithium ion battery containing a graphitic anode. *Journal of The Electrochemical Society*. 1995;142:161-162.
- [43] Inaba M, Kawatate Y, Funabiki A, Jeong S-K, Abe T, Ogumi Z. STM study on graphite/electrolyte interface in lithium-ion batteries: solid electrolyte interface formation in trifluoropropylene carbonate solution. *Electrochimica Acta*. 1999;45(1–2):99-105.
- [44] Aurbach D, Talyosef Y, Markovsky B, Markevich E, Zinigrad E, Asraf L, et al. Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review. *Electrochimica Acta*. 2004;50(2–3):247-54.
- [45] Schmidt M, Heider U, Kuehner A, Oesten R, Jungnitz M, Ignat'ev N, et al. Lithium fluoroalkylphosphates: a new class of conducting salts for electrolytes for high energy lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2001;97–98(0):557-60.
- [46] Xu K, Zhang S, Jow TR, Xu W, Angell CA. LiBOB as Salt for Lithium-Ion Batteries: A Possible Solution for High Temperature Operation. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2002;5(1):A26-A9.
- [47] Barlowz CG. Reaction of Water with Hexafluorophosphates and with Li Bis(perfluoroethylsulfonyl)imide Salt. *Electrochemical and Solid State Letters*. 1999;2(8):362-4.

- [48] Zhang SS. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2006;162(2):1379-94.
- [49] Wrodnigg GH, Besenhard JO, Winter M. Ethylene Sulfite as Electrolyte Additive for Lithium-Ion Cells with Graphitic Anodes. *Journal of The Electrochemical Society*. 1999;146(2):470-2.
- [50] Wrodnigg GH, Wrodnigg TM, Besenhard JO, Winter M. Propylene sulfite as film-forming electrolyte additive in lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*. 1999;1(3–4):148-50.
- [51] Aurbach D, Gamolsky K, Markovsky B, Gofer Y, Schmidt M, Heider U. On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*. 2002;47(9):1423-39.

Chapitre III. FLUORATION DE NANOSTRUCTURES CARBONEES OUVERTES OU FERMEES

SOMMAIRE : CHAPITRE 3

1. Synthèse de nanomatériaux carbonés fluorés	116
1.1 Les nanofibres de carbone: structure fermée 1D de tubes emboîtés	116
1.2 Mélange de nanocônes/nanodisques de carbone (CNC/NDC) : structure ouverte (2D)	119
1.3 Les noirs de carbone graphitisés (OD)	121
2. Choix de la méthode de fluoration.....	123
2.1 Méthodes de fluoration disponibles au laboratoire	123
2.1.1 La fluoration directe	124
2.1.2 La fluoration contrôlée par agent fluorant solide	125
2.2 Synthèses: fluorations directe et contrôlée.....	127
2.3 La fluoration statique (FS).....	127
2.3.1 Protocole expérimental	128
2.3.2 Relevés pression-temps : limite d'exploitation des données enregistrées	129
2.3 Evaluation du taux de fluoration F/C	133
3. Caractérisation physico-chimiques des nanocarbones fluorés	135
3.1 Analyse structurale	136
3.1.1 DRX	136
3.1.2 Diffusion Raman	137
3.2 Nature de la liaison C-F et des défauts structuraux.....	138
3.2.1 Spectroscopie Infra-rouge	139
3.2.3 Stabilité thermique.....	141
3.3 Analyse texturale (MEB et MET)	142
3.3.1 Les nanofibres fluorées	143
3.3.2 Les nanodisques/nanocônes fluorés	145
3.3.3 Les noirs de carbone graphitisés	146
3.4 Conclusion partielle	149
4. Performances électrochimiques de nanostructures carbonées fluorées comme matériaux d'électrode de pile au lithium	150
4.1 Paramètres influençant les performances électrochimiques.....	150
4.1.1 Influence de la méthode de fluoration.....	150
4.1.2 Optimisation des performances électrochimiques	155
4.1.3 Etude du mécanisme de décharge des nanofibres fluorées.....	158
4.1.3.1 Evolution de la structure avec la profondeur de décharge	159
4.1.3.2 Evolution des liaisons C-F avec la profondeur de décharge	160
4.1.3.3 Evolution de la texture avec la profondeur de décharge	162
4.1.4 Conclusion partielle.....	164
4.2 Effet de la dimensionnalité du nanocarbonate fluoré	164
5. Conclusion	177

Comme pour tous les systèmes de stockage de l'énergie, les exigences sur les piles primaires au lithium sont très élevées en ce qui concerne la capacité, l'énergie et la puissance. Pour y répondre, la recherche concernant les systèmes primaires s'oriente selon deux axes: le choix du matériau d'électrode idéal et le choix d'un électrolyte convenable.

Nous avons vu auparavant que le problème majeur des systèmes utilisant le graphite fluoré comme matériau d'électrode, vient de l'expansion volumique du matériau actif. En effet, lors du processus électrochimique, l'ion lithium vient s'associer aux ions fluorure F^- incorporé dans la matrice carbonée sous forme de liaison C-F, pour former des particules de LiF(s). L'occupation de ces espaces par le LiF formé, entraîne une augmentation de la distance interfeuillets et donc du volume du matériau. Comme la quantité de particule de LiF formé peut être très importante durant une décharge, cette expansion crée un stress mécanique important au sein de la matrice carbonée. La matrice fluorée de départ perd alors son volume initial à cause des contraintes mécaniques créées par la formation continue de LiF. Le résultat de ces variations est une perte d'intégrité physique de l'électrode, qui s'effrite. Cette exfoliation est à l'origine de perte de contact électrique entre l'interface et le matériau d'électrode et donc perte des performances électrochimiques du matériau mis en jeu.

Pour résumer, l'accommodation de LiF provoque l'expansion volumique de la matrice carbonée, qui va principalement entraîner une perte de matériau actif par exfoliation. Cette perte va avoir un effet direct sur la capacité de l'électrode (moins de matière active implique moins de mAh) et donc sur l'énergie totale que peut stocker l'électrode.

En réponse au problème d'exfoliation cité précédemment, des solutions ont été proposées. Une première a été abordée au chapitre 2 avec une pré-exfoliation capable de former des réservoirs pour LiF. Une autre de ces solutions implique l'utilisation des matériaux carbonés nanostructurés. Le transport de matière au sein des électrodes et de l'électrolyte est largement facilité par l'emploi de ce type de nanomatériaux. Une taille nanométrique confère aux matériaux des propriétés bien spécifiques. Bruce et al. [1] ont dressé une liste des avantages des nanomatériaux:

- 1) l'existence de réactions qui n'ont pas lieu à l'échelle micrométrique, y compris des réactions de décomposition de l'électrolyte,
- 2) une distance de diffusion du lithium plus courte, ce qui augmente la vitesse d'insertion du lithium,
- 3) un transport électronique et ionique amélioré,
- 4) une grande surface interfaciale,
- 5) une meilleure accommodation des contraintes mécaniques

Plus particulièrement, l'utilisation des nanocarbones fluorés comme matériau d'électrode pour les piles primaires au lithium possède plusieurs avantages potentiels. Ceux-ci peuvent être liés à:

- une surface de contact beaucoup plus grande entre le collecteur de courant et la matière active (résistances d'interfaces plus faibles): le transfert des ions Li^+ sera donc facilité, ce qui améliorera la puissance de la pile,
- une réduction du chemin de transport électronique, permettant l'utilisation de composés faiblement conducteurs ou l'application de courants importants,
- une morphologie inter-particulaire qui va créer plus d'espace pour accommoder les variations de volume dues à la formation du LiF dans la structure, l'exfoliation de la matrice est donc évitée grâce à une meilleure résistance mécanique des nanoparticules.

L'objectif premier du laboratoire est de synthétiser des nanocarbones fluorés servant comme matériau de cathode pour pile au lithium à performances électrochimiques améliorées. De nouvelles stratégies de synthèses ont été appliquées sur les nanocarbones de différentes dimensionnalités (0D, 1D et 2D) et

développées tout au long de la thèse en complément de la fluoration directe traditionnellement utilisée. En particulier, de nouvelles méthodologies de fluoration (avec le fluor F_2) ont été mises au point pour fluorer des matrices sensibles telles que des nanocarbones (les nanofibres de carbone notées NFC 1D, un mélange de nanodisques/nanocônes de carbones NDC 2D, et des noirs de carbone graphitisés NCG 0D) sans les dégrader, la fluoration et la décomposition étant souvent concurrentielles.

Pour valider l'effet de la fluoration, les deux principales méthodes pour la détermination du taux de fluoration (prise de masse et la RMN quantitative du fluor) seront également discutées. Même si l'ensemble des méthodes ne sera pas systématiquement appliqué à tous les matériaux, les schémas expérimentaux et les spécificités de chaque méthode seront présentés pour faciliter la comparaison.

1. Synthèse de nanomatériaux carbonés fluorés

Le terme « nanomatériaux de carbone » désigne des matériaux dont au moins une dimension est comprise entre 1 nanomètre et 350 nanomètres. Les nanomatériaux peuvent être des nanoparticules, des nanofibres, des nanocônes, des nanodisques ou encore des nanotubes simples ou multiparois ou des mélanges de ceux-ci. Les nanomatériaux de carbone sont des composés ayant ou non une structure graphite.

Il est important dans un premier temps de caractériser le plus finement possible le nanomatériau précurseur car le taux d'organisation et la dimensionnalité seront un paramètre clé comme va le montrer ce chapitre. Pour ce travail, le choix s'est porté sur trois types de nanocarbones qui diffèrent par leur structure et leur dimensionnalité mais aussi sur le mode d'empilement (ou d'emboîtement): les nanofibres de carbones (NFC) comme archétype de structure fermée 1D de tubes emboîtés, un mélange de nanodisques/nanocônes de carbone comme modèle d'une structure ouverte constituée majoritairement de disques empilés. Pour compléter le panel avec des particules sphériques, des noirs de carbone graphitisés ont également été étudiés. Selon le critère de structure ouverte ou fermée, ils possèdent une structure intermédiaire à celle des nanofibres (fermée) et nanodisques de carbone (ouverte).

1.1 Les nanofibres de carbone: structure fermée 1D de tubes emboîtés

Les nanofibres de carbone notées NFC peuvent être assimilées à des nanotubes multiparois de fort diamètre (Multi Wall Carbon Nanotubes, MWCNT). Elles sont produites par la société MER Corporation, Tuscon, Arizona par une méthode catalytique à basse température de type dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Ces nanofibres possèdent une surface spécifique de $19 \text{ m}^2/\text{g}$. Leur diamètre moyen est de $150 (\pm 30) \text{ nm}$, leur longueur moyenne est estimée à $7 (\pm 2) \mu\text{m}$. La pureté du produit est supérieure à 90%. La microscopie électronique à balayage met en évidence les résidus de la méthode CVD en raison de la présence de nanocapsules (Figure 75a). La purification, assimilable à un recuit, a été réalisée sous atmosphère d'argon à 1800°C afin de supprimer des résidus du procédé de synthèse et à accroître l'ordre cristallin (graphitisation). Aucun autre traitement n'a été appliqué sur ces MWCNT par la suite. La Figure 75 présente des images de microscopies électroniques à balayage (a) et à transmission (b) des nanofibres de carbone. En analysant cette dernière, le diamètre moyen des nanofibres est estimé à 150 nm . Bien que les parois soient clairement identifiées par microscopie électronique à transmission (MET), ces MWCNT peuvent être appelées nanofibres de carbone NFC, car leur canal central est difficilement observable.

De manière à mieux appréhender ces NFC, différentes caractérisations physico-chimiques ont été effectuées, dont notamment la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman qui mettent en relief l'effet du recuit durant la graphitisation des NFC, et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

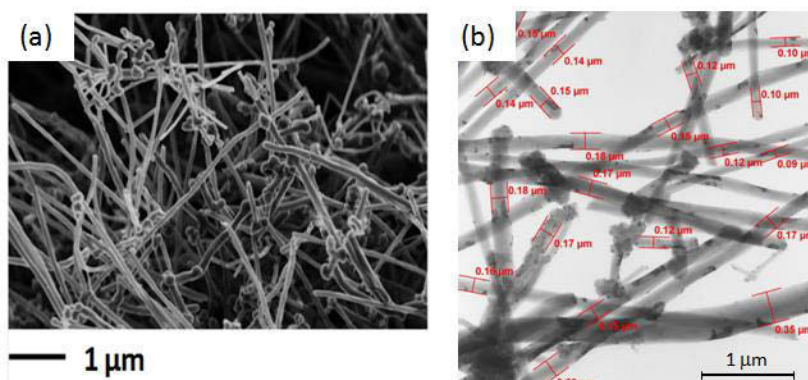


Figure 75. Image MEB (a) et MET (b) des nanofibres de carbone NFC

Le diffractogramme des rayons X et le spectre Raman sont représentés dans la Figure 76.

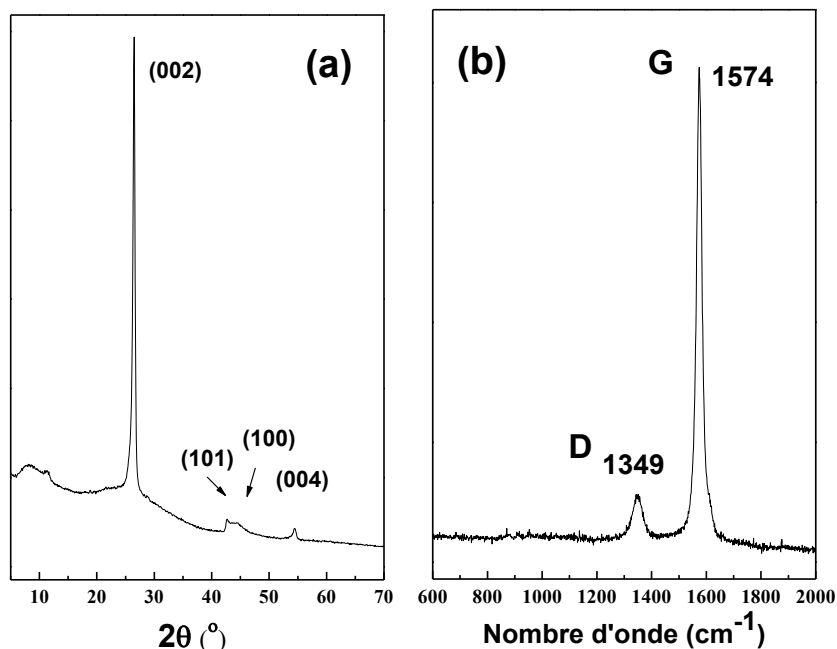


Figure 76. Diffractogramme X (a) et spectre Raman (b) des NFC

Le diffractogramme des NFC vierges est similaire à celui des MWCNTs synthétisés à partir de la décharge électrique [2]. Comme le montre la Figure 76(a), le pic le plus intense du diffractogramme se trouve à une position proche de 26° en 2θ attribué au plan (002) du graphite. Cette position reflète une distance interfeuillet de 0,34 nm (Tableau 13). Cette valeur est également en accord avec l'observation faite en MET (Figure 77) la largeur à mi-hauteur ($\Delta 2\theta = 0,72^\circ$) du pic (002) en DRX caractérise la longueur de cohérence selon l'axe c , qui est estimée à 11,8 nm par la formule de Scherrer[3], ainsi que le nombre moyen des couches de carbone (environ 35). L'analyse Raman confirme les résultats de DRX. En effet, cette technique permet notamment d'accéder à l'état de désordre du carbone caractérisé par la présence d'une bande dite D qui est activée par la présence de défauts dans le plan graphitique. Dans le cas des NFC, la bande D est limitée alors qu'une seconde bande, dite G, liée à la graphitisation du matériau, est observée avec une forte intensité. Le rapport I_D/I_G des surfaces intégrées des bandes D et G fournit une estimation de l'ordre cristallin, la longueur

de cohérence dans le plan (L_a) étant extraite de la formule de Tuinstra et Koenig[4]. Un rapport I_D/I_G de 0,19 indique une longueur de cohérence de 23 nm.

Tableau 13. Paramètres structuraux obtenus d'après le diffractogramme des NFC

hkl	(002)	(100)	(101)	(004)	(110)
2 θ (en °)	26	43	45	54	77
Distance interréticulaire (nm)	0,34	0,21	0,20	0,17	0,12

Tableau 14. Paramètres structuraux issus de la DRX, l'imagerie MET et de la spectroscopie Raman

	DRX	MET	Raman
L_a (nm)			23
Distance interréticulaire (nm)	0,34	0,34	
L_c (nm)	11,8		

Le haut degré de graphitisation est visualisé en MET par la présence sur les clichés de parois parfaitement parallèles sur une longue distance et séparées de 0,34 nm. La microscopie électronique à transmission n'a jamais permis de mettre en évidence la zone centrale, ni de trancher sur le mode de structuration des tubes à savoir s'ils sont emboîtés selon un mode de poupées russes ou enroulés selon le modèle du parchemin.

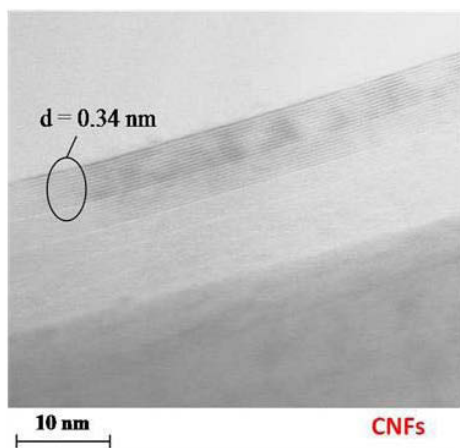


Figure 77. Image MET des NFC MER. La distance interfeuillets mesurée est de 0,34 nm

La stabilité des NFC a été évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG), soulignant leur degré de graphitisation élevé après l'étape de recuit. Les NFC sont stables à l'air jusqu'à une température de 600°C avant leur décomposition.

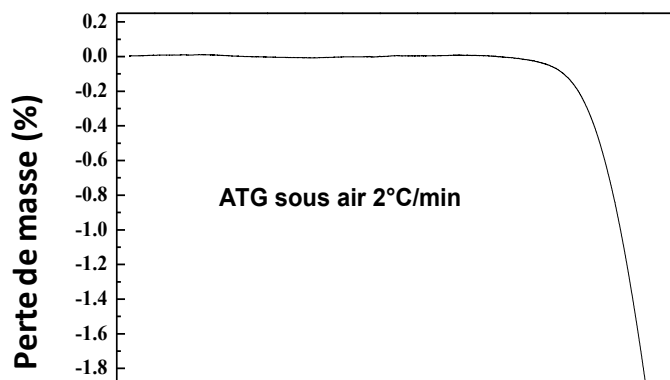


Figure 78. ATG sous air des NFC

1.2 Mélange de nanocônes/nanodisques de carbone (CNC/NDC) : structure ouverte (2D)

Les nanodisques/nanocônes de carbone (NDC) étudiés sont produits par pyrolyse d'huiles lourdes selon le procédé « Carbon Black & Hydrogen » développé par Kvaerner (CBH)[5]. Le produit carboné brut obtenu est constitué selon le producteur norvégien N-Tec, d'un mélange de cônes et de disques de carbone de tailles nanométriques dont la proportion est de 20 et 70% en poids respectivement, les 10% restants étant constitués de carbones amorphes, visibles sur les images MEB de la Figure 79. Dans ce mélange, les nanodisques ont un diamètre compris entre 800 et 3 200 nm et une épaisseur comprise entre 15 et 65 nm, et les nanocônes ont un diamètre compris entre 500 et 2 800 nm et une épaisseur comprise entre 15 et 65 nm, ce qui correspond à un rapport de forme, pour les nanodisques, compris entre 12 et 213 et pour les nanocônes un rapport de forme compris entre 8 et 187 inclus. Le mélange possède une surface spécifique, mesurée par la méthode BET 10 points, de 30 m²/g. Certaines impuretés peuvent aussi présentes dans l'échantillon comme le fer (257 ppm), le silicium (85 ppm), le calcium (65 ppm) et l'aluminium (34 ppm).

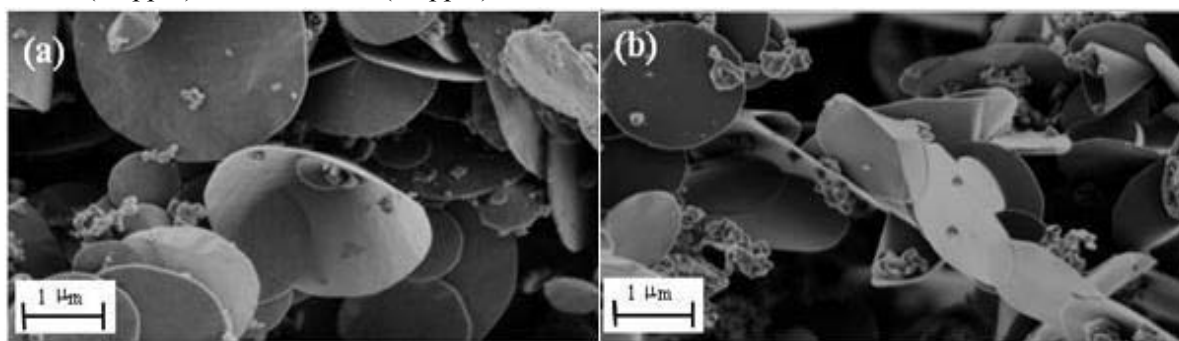


Figure 79. Images MEB des NDC (a) et des NDC traités à 2700 °C (b)

La taille du domaine cristallin, c'est-à-dire la longueur de cohérence selon l'axe c (L_c) déterminée par DRX est d'environ 2 nm, signifiant que les sous produits obtenus sont peu ordonnés. Un traitement thermique assimilé à un recuit a donc été effectué sous argon à 2700°C. Ce dernier permet d'améliorer le degré de cristallinité du matériau puisque L_c atteint une valeur beaucoup plus élevée de 39 nm. Si le recuit a permis d'augmenter le degré de graphitisation du matériau, il n'a en revanche, selon les données fournies par N-Tec, pas eu d'influence majeure sur sa géométrie. Selon ces statistiques

(Figure 80), la distribution en diamètre des nanocônes et nanodisques est assez large, variant de 0,5 à 2,8 μm et de 0,8 à 3,2 μm respectivement. Le diamètre le plus fréquent pour les nanocônes se situe autour d'1 μm , tandis que pour les nanodisques, la distribution s'avère plus dispersée, les diamètres les plus présents étant compris entre 1,0 et 1,6 μm . Les épaisseurs des cônes et des disques varient entre 15 et 65 nm ; toutefois la plus fréquente se situe en moyenne vers 35 nm. Les angles des cônes sont variables (cf. chapitre 1).

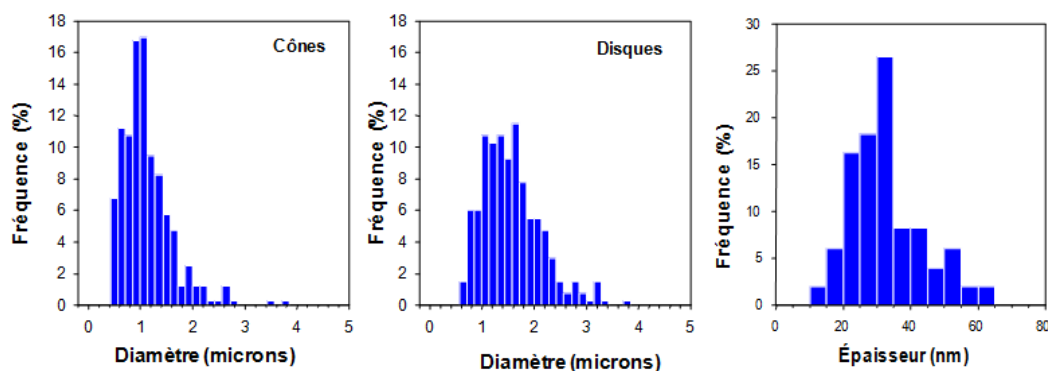


Figure 80. Distribution statistique des diamètres des cônes et des disques, ainsi que leur épaisseur (données producteur)

Différentes caractérisations complémentaires ont été menées sur ce matériau carboné bidimensionnel, notamment la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman. La Figure 81 présente le diffractogramme X et le spectre Raman des NDC.

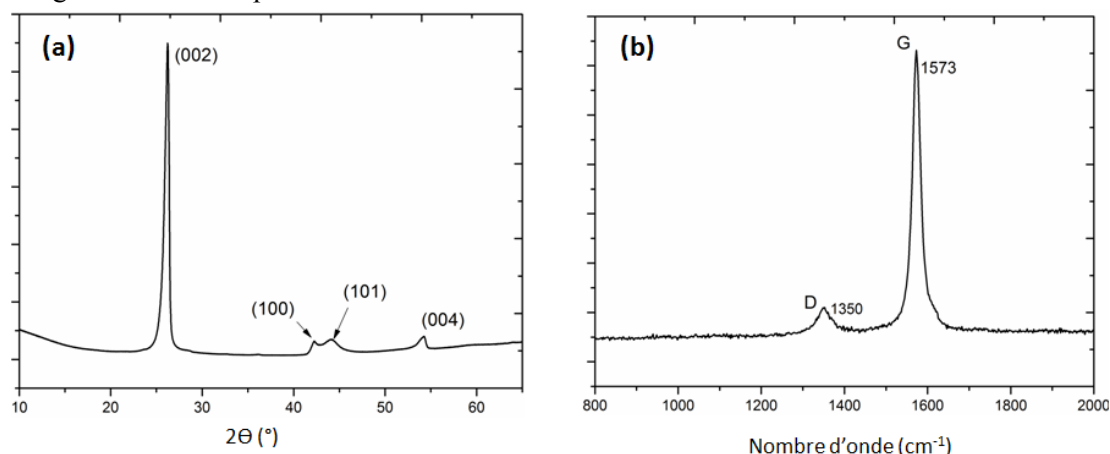


Figure 81. Diffractogramme des rayons X (a) et spectre Raman (b) des NDC.

Dans un premier temps, l'observation du diffractogramme des rayons X (Figure 81 (a)) met en évidence les similitudes du matériau avec du graphite. En effet, les principaux pics identifiés correspondent à la structure du graphite. Les raies (002), (100), (101) et (004) sont pointées pour des valeurs en 2θ respectives de $26,4^\circ$ (ce qui correspond à une distance interfeuillets d de 0,337 nm), $42,7^\circ$ ($d = 0,211$ nm), $44,8^\circ$ (0,202 nm) et $54,4^\circ$ (0,169 nm). De plus, la spectroscopie Raman (Figure 81(b)) confirme la structure graphitique des nanodisques de carbone du fait d'une faible intensité de la bande D situé à 1350 cm^{-1} comparativement à celle de la bande G centrée à 1573 cm^{-1} , liée à l'importante graphitisation du matériau. Le rapport des intensités intégrées des deux bandes I_D/I_G vaut environ 0,15 ce qui correspond à une longueur de cohérence dans le plan L_a de 29 nm.

La stabilité thermique des NDC étudiée sous air jusqu'à 600°C montre sa stabilité thermique étendue avec une décomposition seulement vers $570\text{-}580^\circ\text{C}$. La Figure 82 montre la courbe ATG de cette nanostructure bidimensionnelle (courbe rouge). En comparant les stabilités thermiques des NDC et des nanofibres de carbone monodimensionnelles (Figure 82), on déduit que le comportement en

température est beaucoup plus intéressant pour les nanodisques. En effet, si la perte de masse est très faible ($\sim 0,3\%$) et donc négligeable jusqu'à 500°C pour les nanofibres de carbone, elle est quasi nulle pour les NDC ($\sim 0,1\%$) jusqu'à la même température.

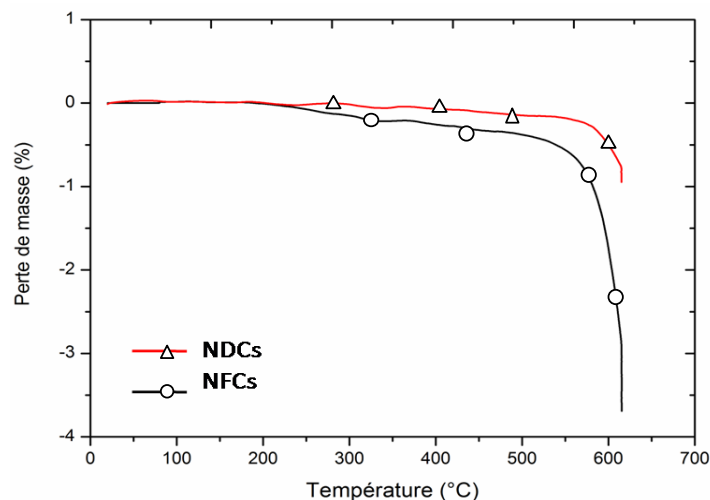


Figure 82. Courbes ATG sous air des NDC (Δ rouge) comparée à celle des NFC ($\circ$ noir). Vitesse de chauffe $2^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$

1.3 Les noirs de carbone graphitisés (0D)

Ce produit commercial, développé par la société Superior Graphite, localisée à Chicago (dans l'Illinois), établit un nouveau réseau de carbone qui apparaît comme des sphères partiellement graphitisées de taille nanométrique (Figure 83). A l'intérieur de ces sphères, les plans de graphène sont empilés les uns au-dessus des autres et la disposition ressemble à un oignon (Figure 84). Les noirs de carbone graphitisés NCG sont synthétisés par décomposition thermique d'hydrocarbures, y compris la détonation, ou par la combustion incomplète de composés hydrogénocarbonés[6]. Les noirs de carbone subissent ensuite un traitement de graphitisation à haute température entre 1500 et 3000°C [6]. Ce traitement a pour effet, non seulement une graphitisation partielle (alignement des plans de graphène), mais aussi une élimination presque totale des impuretés (humidité, espèces volatiles, soufre, cendres) présente dans le précurseur de noirs de carbone, ce qui justifie leur appellation commerciale PUREBLACK carbons® dans quelques références[6]. Cette notion de pureté est très importante pour envisager la fluoruration d'un tel réseau de carbone (en particulier en ce qui concerne l'humidité, car la présence de HF formé par la réaction entre l'eau et le fluor moléculaire conduit à la catalyse localisée du processus de fluoruration et, par conséquent, à des risques d'hétérogénéité dans le matériau final, mais aussi pour l'application en pile au lithium primaire si le HF est libéré dans le milieu électrolytique.

La taille des sphères, autour de 50 nm de diamètre, rend difficile leur observation par MEB (Figure 83). Nous observons des agglomérats de particules, plus ou moins frittées entre elles, mais la résolution ne permet pas de distinguer plus de détails. La microscopie électronique à transmission permet d'observer l'intérieur des sphères et donc l'alignement des plans de graphène (Figure 84). Le traitement thermique effectué après leur synthèse, fait de ces matériaux une nouvelle classe de nanocarbones particulièrement intéressants de par leur structure et leur coût de production. Ils seront notés NCG.

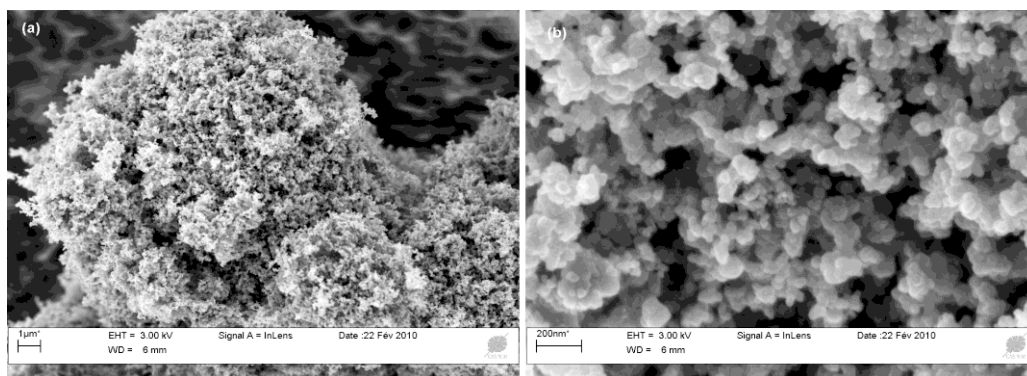


Figure 83. Images MEB de noirs carbone graphitisés (NCG) X5000 (a) et X50000 (b)

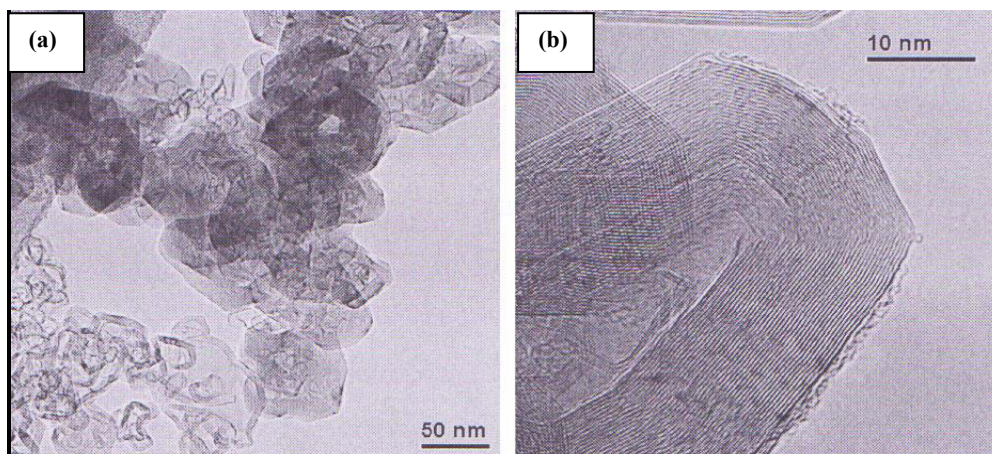


Figure 84. Images MET des noirs de carbone graphitisés

La Figure 84 (a) souligne que ce nanocarbone existe sous forme de structure en chaîne. L'image à plus fort grossissement (Figure 84 (b)) illustre parfaitement les différents feuillets constituant les particules, ce qui confirme la structure graphitique du matériau. Les particules de forme quasi-sphérique ont une taille d'environ 40-50 nm[7], en bon accord avec nos observations. Certaines impuretés peuvent également être présentes comme le fer, le molybdène, le plomb, le zinc et le calcium mais pour la plupart, en concentrations inférieures à la dizaine de ppm.

La diffraction des rayons X et l'analyse Raman ont été menées sur ce précurseur carboné graphitisé. La Figure 85 ci-dessous présente les résultats obtenus.

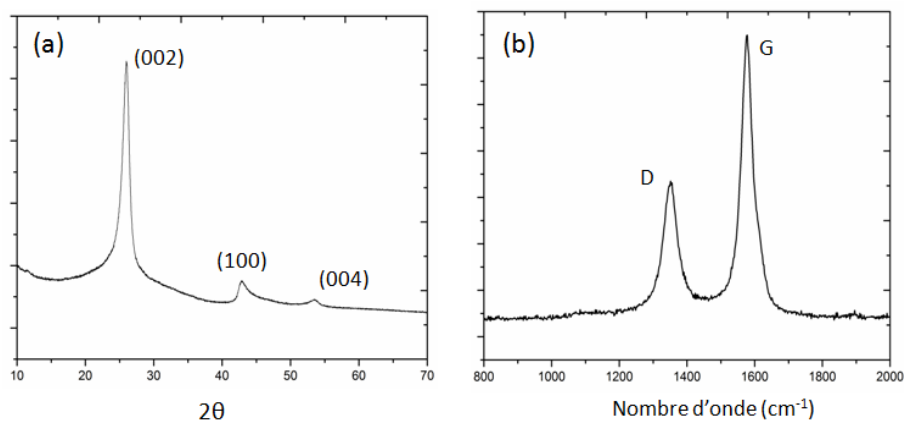


Figure 85. Diagramme DRX (a) et spectre Raman (b) des noirs de carbone graphitisés

L'effet du recuit à haute température se vérifie à l'aide des données de ces deux méthodes de caractérisation. Sur le diffractogramme des NCG (Figure 85(a)) le pic le plus intense est situé à une position proche de 26° en 2θ , attribué au plan (002) du graphite, la distance interfeuillets s'élève à 0,34 nm. L'analyse Raman est en accord avec les résultats DRX avec une forte intensité de la bande G, liée à la graphitisation, alors que la bande D caractéristique du désordre présente une plus faible intensité ($I_D/I_G \approx 0,56$ soit $L_a \approx 7,8$ nm). Il est intéressant de noter que cette bande dite de désordre possède malgré tout une intensité plus importante que celle relative aux NFC ou aux NDC vierges.

Avant d'aborder la fluoration des divers nano-objets, nous avons récapitulé quelques propriétés de ces nanomatériaux utilisés pour favoriser la comparaison (Tableau 15).

Tableau 15. Tableau récapitulatif de quelques propriétés structurales (L_a et L_c), surfacique (S_{BET}) et dimensionnelles des nanocarbones

	NCG		NFC		NDC	
Longueurs de cohérences	L_c (nm)	L_a (nm)	L_c (nm)	L_a (nm)	L_c (nm)	L_a (nm)
	7	8	12	23	43	29
Dimensionnalité	0D		1D		2D	
S_{BET} (m^2/g)	12		19		30	

Le classement suivant peut être établi selon l'ordre cristallin croissant : $NCG < NFC < NDC$.

La stabilité thermique des NCG vierges est comparée à celle des deux autres matériaux (Figure 86). Les NCG présentent une très bonne stabilité thermique sous air. Ils sont comparables au comportement thermique des NDC.

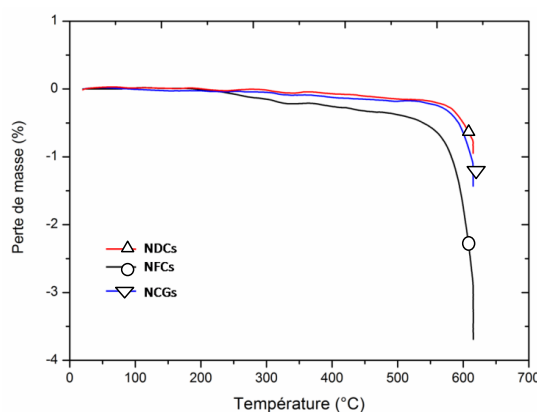


Figure 86. ATG sous air des NFC (O noir) NDC (Δ rouge) et NCG (▽ bleu). Vitesse de chauffe $2^\circ C.min^{-1}$

La connaissance des propriétés structurales des précurseurs, nous permet d'ajuster les conditions de fluoration.

2. Choix de la méthode de fluoration

2.1 Méthodes de fluoration disponibles au laboratoire

Ce travail se focalise sur l'application pour le stockage de l'énergie et plus particulièrement l'utilisation de carbone fluoré comme cathode de pile primaire au lithium. Ce choix s'explique par les

particularités des carbones fluorés comme la multiplicité des liaisons carbone-fluor pouvant être créées en fonction des conditions de fluoration. Or la nature et la force de la liaison formée auront un impact direct sur les performances électrochimiques des piles au lithium constituées à partir de ce type de matériau.

Pour à la fois moduler la force de la liaison C-F et stocker un maximum d'atomes de fluor, un paramètre clé est la méthode de fluoration et au premier ordre la température de synthèse. La partie ci-dessous s'articule autour de la présentation des différentes méthodes de fixation de fluor dans la matrice carbonée mise en œuvre au laboratoire, le choix d'une méthode de fluoration adéquate, et les performances électrochimiques des matériaux obtenus.

2.1.1 La fluoration directe

La technique de fluoration directe (c'est-à-dire sous atmosphère de fluor moléculaire gazeux) est schématisée en Figure 87. Le dispositif comprend un four piloté par un régulateur numérique de température, permettant de chauffer jusqu'à 700°C, dans lequel est placé un réacteur tubulaire horizontal en alliage de type Monel (Nickel/Cuivre). Un système de refroidissement du réacteur par une circulation d'eau est placé aux deux extrémités pour protéger la bride de l'ouverture. Le flux entrant des gaz (N_2 ou F_2) peut être contrôlé par le biais de différentes vannes situées en amont du dispositif. Le diazote desséché sert à purger l'atmosphère du réacteur, que ce soit avant la synthèse pour éliminer l'humidité et l'oxygène résiduel, ou après afin d'éliminer les molécules de F_2 n'ayant pas réagi. En sortie du réacteur, un piège de chaux sodée (CaO , $NaOH$, H_2O) permet une neutralisation du F_2 excédentaire dans le flux en mode dynamique.

L'étape de purge à l'azote avant chaque expérience est importante pour éliminer les traces d'humidité, car le fluor moléculaire F_2 se combine facilement avec l'humidité résiduelle de l'air pour former de l'acide fluorhydrique (HF) qui jouera un rôle de catalyseur dans un processus de fluoration dès la température ambiante, augmentant ainsi de façon aléatoire et localement le taux de fluoration selon le taux d'humidité et la cinétique de réaction.

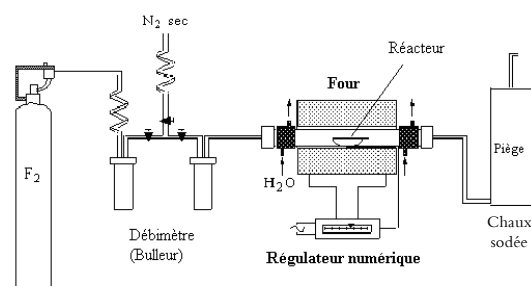


Figure 87. Schéma du banc de fluoration. La chaux sodée permet de neutraliser le F_2 excédentaire.

Le dispositif présenté ci-dessus se situe à l'échelle du laboratoire, permettant de synthétiser jusqu'à quelques centaines de milligrammes de carbone fluoré. L'étude à cette échelle permet une optimisation des conditions de synthèse et une meilleure compréhension de la réactivité du matériau vis-à-vis du fluor. En complément à ce dispositif, la thématique *Fluoration et Matériaux Fluorés* de l'*Institut de Chimie de Clermont Ferrand* est équipée d'un micropilote et d'un four de grande capacité à des fins de pré-industrialisation. Le micropilote comprend un réacteur de grande capacité jusqu'à une centaine de grammes de matériaux carbonés alimenté par un réseau gazeux similaire à la fluoration directe (Figure 88).



Figure 88. Photos des installations à différentes échelles : four à l'échelle de laboratoire, deux fours pour des études pré-industrielles.

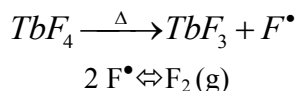
Le protocole expérimental de synthèse consiste à faire réagir directement le fluor gazeux et le matériau carboné dans une gamme étendue de température de fluoruration (25-680°C). Les différentes fluorations ont été effectuées en faisant circuler un flux de fluor moléculaire gazeux F_2 selon un débit de 25-30 mL/min pour de températures comprises entre 380 et 480°C pendant une durée fixe de 3 heures. Pour chaque expérience 200 mg de précurseur carboné sont utilisés. Les fluorations sont effectuées sous une atmosphère de fluor moléculaire (1 atm) sans aucune dilution (Equation 1). Avant et après chaque manipulation, un balayage d'au moins une heure sous azote est effectué.



avec $0 < x < 4$ (si $x < 3$ le composé formé est solide sinon des espèces volatiles type CF_4 ou C_2F_6 sont formées)

2.1.2 La fluoruration contrôlée par agent fluorant solide

Dans le paragraphe 2.1. sur la fluoruration directe, la forte réactivité du fluor moléculaire a été énoncée comme un inconvénient pour certaines matrices, réactives par leur composition chimique, leur courbure ou leur surface spécifique. Le concept de fluoruration contrôlée a été détaillé dans le chapitre 1. Le terme « contrôlée » se réfère d'une part à la quantité de fluor atomique libérée dans un réacteur fermé, ajustée par la masse d'agent fluorant, et d'autre part, à la cinétique de sa libération. Ce dernier point est fondamental si on compare au cas de la fluoruration directe en mode dynamique où un excès de F_2 arrive en permanence sur le matériau cible. Parmi les différents agents fluorants solides existants, le tétrafluorure de terbium TbF_4 a été sélectionné car sa température de décomposition thermique est relativement basse (300-400°C) évitant ainsi sa sublimation synonyme de perte de rendement comme pour CeF_4 [8] ; la quantification est alors possible selon le mécanisme réactionnel suivant:



Pour valider l'hypothèse d'une libération progressive de fluor atomique conduisant à une fluoruration progressive du précurseur, le suivi de la pression relative de fluor libéré par décomposition thermique de $TbF_4(s)$ en fonction de temps a été effectué. La courbe de décomposition thermique est montrée dans la Figure 89. Cette décomposition (masse initiale de TbF_4 de 5g) a été effectuée dans un réacteur de nickel fermé afin de préserver la quantité de fluor définie produite par la décomposition thermique de TbF_4 . Un vide primaire ($\sim 10^{-3}$ atm) fût initialement appliqué dans le réacteur pour éliminer toutes traces d'humidité et d'oxygène pouvant être présentes, et minimiser les erreurs sur la pression mesurée. La température finale a été fixée à 500°C avec une loi de chauffe de 8°C/min. La pression relative dans l'enceinte fermée augmente sur 22 h, passant d'un vide primaire à la valeur calculée pour la quantité de fluor libérée théoriquement connaissant la masse de TbF_4 . Selon la loi des gaz parfait, cette pression aurait dû être atteinte quasi instantanément à la température de 500°C choisie (Figure

89). Ces calculs font intervenir la pression partielle du fluor atomique libérée dans le réacteur lors de la synthèse. Avec $n(F^\bullet) = n(TbF_4)$, et en supposant qu'une mole de TbF_4 libère exactement une mole de fluor atomique. Le volume du réacteur est calculé en tenant compte d'un cylindre de rayon 3 cm et 50 cm de longueur à titre de référence. L'hypothèse de libération du fluor atomique d'une façon lente et progressive est alors validée. Ces calculs montrent aussi que la quantité de fluor atomique théoriquement libéré dans ces conditions contribue à créer une pression $F^\bullet$ proche de celle atmosphérique, ce sont des conditions idéales pour obtenir une fluoration efficace d'une matrice carbonée.

Deux observations valident à posteriori notre protocole expérimental: i) En fin d'expérience, la conversion totale de TbF_4 en TbF_3 a été vérifiée par DRX et par perte de masse. ii) Le décalage entre la pression de fluor atomique attendu (théorique) et la pression réellement obtenue est très faible après 24 heures excluant des phénomènes de passivation de réacteur ou bien de combinaison de fluor atomique pour former le fluor moléculaire ($2 F^\bullet \rightleftharpoons F_2$). Cette évolution progressive traduit une cinétique de décomposition lente et uniforme à 500°C. La fluoration de nombreuses matrices qui étaient trop réactives vis-à-vis du fluor moléculaire même dilué est donc envisageable. Le mécanisme de fluoration induit par la décomposition thermique de TbF_4 est à mettre en relation avec la formation préférentielle de fluor atomique [9]. En effet, à cause d'espèces réactives différentes, F_2 et $F^\bullet$ et d'un apport de gaz non-équivalent, le mécanisme de fluoration des nanocarbones par TbF_4 est différent de celui se déroulant durant la fluoration directe.

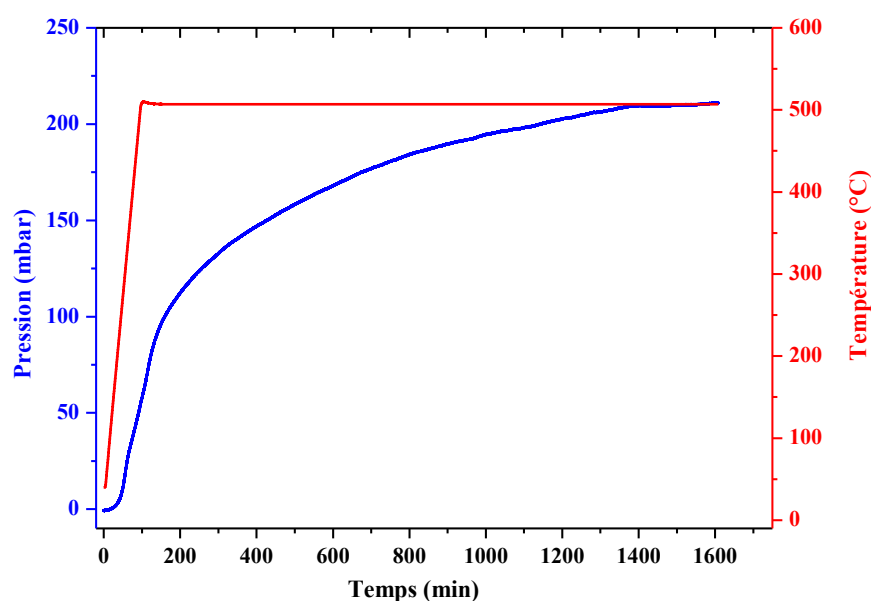


Figure 89. Courbe de suivi de la pression relative en fluor atomique (en mbar) issu de la décomposition thermique de TbF_4 en fonction du temps (loi de chauffe: 8°C/min)

Par la formation de la phase la plus riche en fluor, à savoir $(CF)_n$, dès les plus basses températures de réaction, la fluoration par agent fluorant permet de synthétiser un matériau fluoré homogène et de forts taux de fluoration sont obtenus sans dommage pour la matrice carbonée comme la démontré le cas des nanofibres de carbone[10-13]. La fluoration par décomposition thermique de TbF_4 permet de fournir la quantité nécessaire à la fluoration de la matrice choisie sans la dégrader. Nous disposons de méthodes

de fluoruration pour orienter à façon la nanostructuration des zones fluorées et non-fluorées dans des matrices ouvertes ou fermées.

2.2 Synthèses: fluorations directe et contrôlée

Suivant les protocoles établis pour les NFC, les fluorations des NDC et des NCG ont été réalisées selon deux méthodes, contrôlée et directe. Dans le cas d'une fluoruration directe, le fluor moléculaire F_2 est utilisé au sein d'un réacteur en nickel. Les étapes de fluoruration durent trois heures pour chacune des expériences, et sont précédées et suivies d'un balayage à l'azote. Le balayage réalisé en amont permet d'éliminer l'humidité et l'oxygène résiduel, et celui réalisé en aval de neutraliser les molécules de F_2 n'ayant pas réagi. Les températures de fluoruration ont été ajustées selon chaque type de nanocarbone afin d'obtenir un taux de fluor F/C équivalent pour faciliter la comparaison. Une composition cible de $CF_{0,7-0,8}$ a été choisie car il en résulte des propriétés électrochimiques optimisées[14]. En effet, la température de fluoruration T_F était de 435°C pour les nanofibres de carbones; elles seront notées: NFC-**D**- T_F (**D**irecte). Pour les NDC fluorés par cette méthode, la température de fluoruration T_F utilisée était de 480°C. Ces échantillons sont notés NDC-**D**- T_F . Selon la même logique, les NCG fluorés par F_2 sont notés NCG-**D**- T_F car fluorées à 420°C.

Dans le cas d'une fluoruration contrôlée par agent fluorant TbF_4 , un réacteur de nickel fermé a été employé afin de préserver la quantité de fluor définie produite par la décomposition thermique de TbF_4 . Deux températures sont fixées: la partie contenant TbF_4 a été chauffée à 500°C quelle que soit l'expérience, alors que la zone contenant la matrice carbonée a été portée à des températures de réaction pratiquement identiques selon le type de nanocarbone à savoir 480°C; Les échantillons seront notés : NFC-**C**- T_F , NDC-**C**- T_F et NCG-**C**- T_F respectivement (**C**ontrôlée). L'imprécision sur les températures est estimée à 5°C.

Le Tableau 16 regroupe l'ensemble des échantillons fluorés par F_2 et TbF_4 avec leurs taux de fluoruration F/C déterminés par prise de masse et par RMN ainsi que leurs températures de synthèse T_F .

2.3 La fluoration statique (FS)

Le développement au laboratoire de nouveaux procédés de fluoruration de carbone a permis d'atteindre des performances électrochimiques auparavant jamais envisagées. Il est donc important de continuer à améliorer et pour cela de mettre en œuvre des méthodes de synthèse pour satisfaire au cahier de charge de nouvelles applications industrielles mais aussi d'un point de vue fondamental pour pouvoir préparer des matériaux où la force de la liaison carbone-fluor peut être modulée. La description des méthodes de fluoruration (directe, contrôlée) a permis de montrer que ces procédés sont complémentaires et permettent d'atteindre des performances électrochimiques différentes comme le montrera la partie électrochimique. Or chacune de ces méthodes possède ses propres limitations. De ce fait, et dans le but de développer un protocole expérimental de fluoruration transposable à l'échelle industrielle, la méthode de fluoruration statique a été appliquée pour synthétiser des matériaux fluorés. Cette technique a été réalisée grâce à un nouveau banc de fluoruration piloté, développé au laboratoire qui permet à la fois la fluoruration et l'étude des différents aspects réactionnels dans un système fermé.

Tableau 16. Liste des échantillons de NFC, NDC et NCG fluorés par F_2 (nanocarbone-D- T_F) et par TbF_4 (nanocarbone-C- T_F)

Précurseur	Échantillon	T_F (°C)	F/C (prise de masse Δm) $\pm 0,02$	F/C(RMN) $\pm 0,02$
NFC	NFC-D-435	435	0,80	0,70
	NFC-C-480	480	0,74	0,70
NDC	NDC-D-480	480	0,82	0,80
	NDC-C-480	480	0,81	0,82
NCG	NCG-D-420	420	0,84	0,82
	NCG-C-480	480	0,83	0,83

2.3.1 Protocole expérimental

La procédure d'expérimentation utilisée est la suivante :

- L'échantillon de carbone à fluorer (100 mg) est placé dans une nacelle en nickel passivé au centre du four de fluoration. L'atmosphère du réacteur est neutralisée par un flux à 100 ml.min⁻¹ d'azote pendant 60 min.
- Le réacteur est isolé puis porté à un vide primaire de 1 mbar pendant 60 min. Cette étape permet d'éliminer toute trace d'humidité et ainsi éviter la formation de HF, catalyseur de la fluoration et pouvant donc générer une réaction inhomogène.
- Le fluor moléculaire est introduit grâce à un débit constant de 40mL/min jusqu'à la pression désirée (pression de fluor introduite), choisie égale à 600 mbar car elle correspond à une composition finale théorique de CF_1 en supposant que seul le greffage de fluor par liaison C-F se produit. Lorsque la pression est atteinte, le réacteur est isolé durant toute la durée de la réaction soit 3h.
- La chauffe est ensuite lancée avec une vitesse de montée en température de 8°C/min. La température de pallier (qui représente aussi T_F) a été changée selon chaque type de nanocarbone de façon à pouvoir faire le parallèle entre les méthodes statique et contrôlée.
- A la fin de l'expérience, l'atmosphère du réacteur est neutralisée par un flux rapide d'azote à 100 ml.min⁻¹ qui est maintenu au minimum 1h après retour à température ambiante.

Pendant toute la durée de l'expérience, les variables pression, température et débit de gaz font l'objet d'une acquisition toutes les 500 ms grâce à l'interface informatique. Les images du dispositif utilisé

sont montrées à la



Figure 90.



Figure 90. Photographies du nouveau pilote de fluoruration conçu pour la fluoruration statique

2.3.2 Relevés pression-temps : limite d'exploitation des données enregistrées

Avant fluoruration, un blanc a été effectué en utilisant une quantité précise du fluor moléculaire. L'évolution d'une pression relative de 600 mbar en fluor injectée dans le réacteur à température ambiante, puis chauffée à la même température de fluoruration du nanocarbène et selon la même loi de chauffe, est enregistrée en fonction du temps. Cette expérience s'effectue en absence de toute matrice carbonée dans le réacteur. Ce blanc servira de référence et permettra de mesurer la différence de pression ΔP relative à la consommation du fluor par la matrice carbonée. On fait l'approximation que le fluor gazeux se comporte comme un gaz parfait. Une fois la chauffe est lancée, la pression augmente avec l'augmentation de la température.

Grace à ce blanc, on se rend compte que la pression obtenue pour l'isotherme à 425°C est largement inférieure à celle attendue d'après la loi des gaz parfaits (1008 mbar pour 1405mbar) et qui sera inopportun d'aller analyser les variations de pression à des températures supérieures à la température ambiante. Ceci peut s'expliquer par le fait que la température de fluoruration en cœur de réacteur est différente de la température de consigne imposée par la consigne du four piloté. Des thermocouples positionnés au sein même du cœur du réacteur seront dans un futur proche installé et permettront alors

connaissant précisément la température réactionnelle d'aller modéliser la cinétique réactionnelle et d'accéder aux énergies d'activation des processus de fluoration.

En superposant les courbes $P=f(\text{temps})$ du blanc et celle de la matrice carbonée (celle des NCG à titre d'exemple dans la Figure 91) on en déduit l'absence de tout phénomène réactionnel entre le fluor et le carbone durant la montée en température, les deux tracés étant complètement superposables à ce stade (courbe verte et courbe noire sur la Figure 91). Lorsqu'on atteint la température cible (T_F), la consommation du fluor par la matrice carbonée commence. Cette consommation est représentée par ΔP sur la courbe pression temps et varie selon une loi de décroissance exponentielle comme attendue par les modèles de cinétiques réactionnelles. Si on compare la pression intrinsèque finale du réacteur (P_f) après fluoration, et la pression initiale introduite (P_i), on trouve qu'elles sont différentes pour la fluoration d'un carbone. On peut alors remonter au nombre de moles de fluor qui a réagi avec le carbone et donc au taux de fluoration. Ce taux de fluoration obtenu d'après les courbes de pression sera comparé avec celui obtenu par d'autres méthodes comme la RMN du solide et la prise de masse en sortie de four (Tableau 18).

Figure 91. Courbe Pression-Temps- $T^\circ\text{C}$ des NCG

Le même phénomène est visible sur les courbes pression-temps des NFC et NDC: pas de consommation de fluor durant la montée en température, la consommation se met en place quand la température atteint un palier ($T_F=460^\circ\text{C}$ pour les NDC et 420°C pour les NFC).

Le suivi de la pression intrinsèque totale dans le réacteur permet de renseigner sur la consommation du fluor gazeux et l'éventuelle génération d'autres espèces gazeuses pendant la réaction. Une consommation de fluor entraîne une baisse de la pression tandis qu'une augmentation de pression traduit une éventuelle décomposition (combustion) du carbone sous atmosphère fluorée conduisant à la formation des espèces CF_4 ou C_2F_6 gazeuses. Ainsi, la pression totale est un paramètre expérimental qui permet le suivi de la réaction dans le temps dans les conditions de fluoration statique.

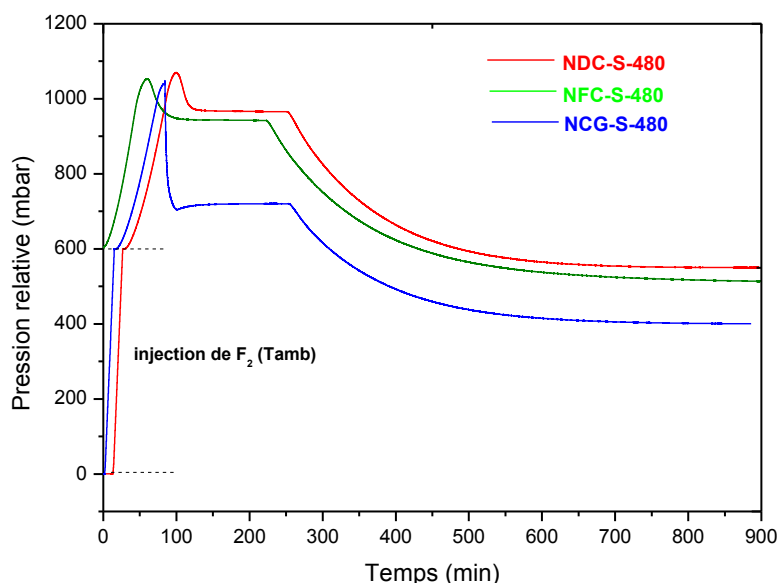


Figure 92. Courbes Pression-Temps des 3 nanocarbone fluorés (T et P constantes)

En comparant les courbes pression-temps des 3 nanocarbone fluorés à une même température de 480°C (Figure 92), on en déduit que les mécanismes réactionnels des nanofibres et des nanodisques de carbone vis-à-vis de fluor semblent presque identiques. Un taux de fluor F/C de 0,9 par prise de masse est obtenu pour ces 2 matrices. Par contre, les noirs de carbone graphitisés NCG révèlent une réactivité différente sous fluor à 480°C avec une baisse rapide de la pression suivie d'une remontée, contrairement aux nanofibres et aux nanodisques où cette évolution reste progressive. Pour mieux mettre en relief ces différents phénomènes de consommation de fluor, la partie de la courbe où la température est constante ($T = 480^{\circ}\text{C}$) est agrandie (Figure 93). L'état pulvérulent et très peu dense de la poudre fluorée des NCG récupérée en fin de fluoruration traduit la mise en place d'un phénomène d'exfoliation macroscopique. Ces différents mécanismes de fluoruration peuvent s'expliquer par des degrés de graphitisation variables entre les nanocarbone (Tableau 15), le moins organisé étant celui qui s'exfolie par une réaction trop rapide avec le fluor. Malgré des réactivités intrinsèques différentes, le scénario de fluoruration semble quasi équivalent pour les nanofibres et nanodisques de carbone. Le degré de graphitisation de ces deux nanocarbone est assez élevé ce qui fournit à ces matériaux une résistance intrinsèque et une tenue améliorée vis-à-vis de l'atmosphère très oxydante du fluor. Or ce paramètre paraît être plus faible pour les noirs de carbone graphitisés. En effet, la perte de l'intégrité physique de la matrice sous atmosphère de fluor et sous effet de la température, prouve que ce nouveau type de nanocarbone doit être utilisé dans des conditions de fluoruration plus douces, c'est à dire des températures plus faibles et/ou une pression en fluor plus faible. Cette étude reflète donc indirectement les propriétés structurales des matériaux. A ce stade nous ne faisons pas entrer la dimensionnalité du nanocarbone dans notre discussion.

Figure 93. Courbes Pression-Temps des 3 nanocarbones utilisés (à $T_F = 480^\circ\text{C}$)

Dans un deuxième temps, nous avons choisi de travailler sur des matériaux fluorés ayant un taux de fluor similaire pour l'application électrochimique. Ainsi, pour obtenir un F/C identique pour les 3 nanocarbones, différentes températures de fluoration ont été utilisées (le temps et la pression du fluor introduit sont identiques): pour les nanocônes (2D) et les nanofibres (1D) T_F est fixée à 460°C et 420°C , respectivement, et celle des NCG (0D) était égale à 425°C . Il paraît important de rappeler ici que plusieurs études préliminaires ont été effectuées dans un premier temps sur chacune des matrices carbonées, afin de déterminer la température de fluoration optimale permettant d'obtenir un taux de fluor de 0,8 tout en évitant la décomposition de la matrice carbonée et aboutir à des fluorocarbones présentant des défauts structuraux minimes. Le but est alors de fixer les atomes de fluor par le biais de liaisons C-F sur toute la surface carbonée. La température et le temps de fluoration étant des paramètres clés de la fluoration, ils ont été drastiquement contrôlés et optimisés pour éviter l'hyperfluoruration qui engendre des groupements CF_2 et CF_3 , voire des CF_4 et C_2F_6 volatiles. Cette diminution du taux de défauts structuraux n'est pas possible sur les matériaux issus de la fluoration directe (flux de F_2) car le contrôle des conditions de synthèse en particulier la quantité de fluor réagissant n'est pas possible. La fluoration statique permet alors une meilleure maîtrise des conditions opératoires grâce à la possibilité de contrôle à la fois de la quantité de fluor, la température de fluoration, la vitesse de chauffe et le temps de fluoration. Le rendement de réaction est aussi optimisé. L'excès de fluor moléculaire inhérent à la méthode dynamique est évité. De ce fait, la méthode statique se rapproche de la fluoration contrôlée à la différence de l'agent fluorant: fluor moléculaire F_2 pour la méthode statique (quantité exacte introduite) et fluor atomique pour la fluoration contrôlée. Du point de vue procédé, la fluoration en mode statique apparaît alors intermédiaire entre les méthodes dynamique (sous flux de F_2) et contrôlée. Le Tableau 17 récapitule d'une façon détaillée les trois méthodes de fluoration pour faciliter la comparaison.

Tableau 17. Comparaison des 3 méthodes de fluoration de carbone (dynamique, statique et contrôlée)

	Fluoration dynamique (FD)	Fluoration statique (FS)	Fluoration contrôlée (FC)
Espèce réactive	F ₂	F ₂	F [•]
Moyen utilisé	Flux de F ₂ gazeux (F ₂ en excès)	Quantité exacte de F ₂	Décomposition thermique (TbF ₄ à 480°C)
Domaine de température	25-600°C	25-600°C	25-550°C
Pression relative du fluor	1 atm	0,1→1,2 atm	0,2 atm
Avantages	✓ Réactivité élevée, ✓ Grandes quantités fluorées ✓ Utilisée pour la fluoration de certains polymères ✓ Différentes échelles	✓ Cinétique contrôlée ✓ Rendement élevé ✓ Diminution de T_F ✓ Moins chère ✓ Fluoration à différentes échelles ✓ Défaut structuraux limités ✓ Atmosphère diluée possible	✓ Cinétique fixée ✓ Contrôle de la quantité de fluor ✓ Diffusion de F[•]>F₂ ✓ Réversibilité de l'agent fluorant ✓ Défaut structuraux limités ✓ Adéquate pour les matrices fragiles
Inconvénients	○ Sécurités ○ Contrôle difficile de la stœchiométrie ○ Rendement faible ○ Exfoliation de la matrice carbonée ○ Limitations pour certains matériaux	○ Installation spéciale ○ Plusieurs ajouts de F₂ (*) (* dans certains cas)	○ Rareté du Terbium ○ Pureté de TbF₄ ○ Cout élevé ○ Faibles quantités fluorées ○ Non industrielle
Paramètres importants	➤ Débit du Fluor ➤ T°C et temps de réaction ➤ Loi de chauffe et de refroidissement	➤ Quantité de fluor ➤ Qualité du vide ➤ T°C et temps de fluoration ➤ Loi de chauffe	➤ Pureté de l'agent fluorant ➤ Qualité du vide ➤ T°C ➤ Loi de chauffe
Type de précurseurs	NFC, NDC, NCG, SWCNT, DWCNT, MWCNT, C ₆₀ , graphite	NFC, NDC, NCG, SWCNT, DWCNT, MWCNT, C ₆₀ , graphite	polymères, NDC, NFC, NCG, SWCNT, MWCNT

2.3 Evaluation du taux de fluoration F/C

En plus des 2 méthodes connues pour la détermination du taux de fluor x dans CF_x, (prise de masse et déconvolution du spectre RMN du ¹³C), une troisième méthode est applicable pour les échantillons

synthétisés en mode statique grâce aux relevés pression-temps enregistrés. Les 3 méthodes de calcul sont brièvement décrites ci-dessous:

- a) par prise de masse: cette méthode consiste à prendre en compte la variation de masse du produit après fluoration en supposant la formation exclusive de liaisons C-F. Cette prise de masse correspond alors à la masse de fluor ayant réagi. Le rapport molaire $x = F/C$ est calculé par la formule:

$$x \text{ dans } CF_x = F/C = ((m_f - m_i)/19) / (m_i/12) \quad (7)$$

où m_i et m_f sont les masses avant et après fluoration

- b) par RMN : La détermination du taux de fluoration se fait à partir d'un spectre RMN du ^{13}C ; cette méthode permet en effet une analyse quantitative des différents atomes de carbone, non-fluorés en hybridation sp^2 sans ou en interaction avec les fluors voisins, fluorés et alors hybridés sp^3 dans des groupements CF et CF_2 . Les déplacements chimiques mesurés en RMN du solide sur les noyaux ^{13}C sont alors respectivement 120, 130-140, 82-90 et 110 ppm/TMS. Le taux de fluoration est estimé à partir des intégrales de ces quatre résonances (notée S_G G pour graphitique, S_C , S_{C-F} , S_{CF_2}). La formule générale utilisée dans notre étude est:

- dans le cas d'un spectre présentant deux résonances (carbone sp^2 et C-F)

$$x \text{ dans } CF_x = F/C = S_{C-F} / (S_C + S_{C-F}) \quad (8)$$

- Dans le cas d'un spectre présentant les trois résonances

$$F/C = (S_{C-F}/(St) + ((S_{CF_2}/St) \times 2)) \text{ avec } St = S_C + S_{C-F} + S_{CF_2} \quad (9)$$

Un exemple de déconvolution d'un spectre typique en utilisant des contributions purement lorentziennes est donné à la Figure 94.

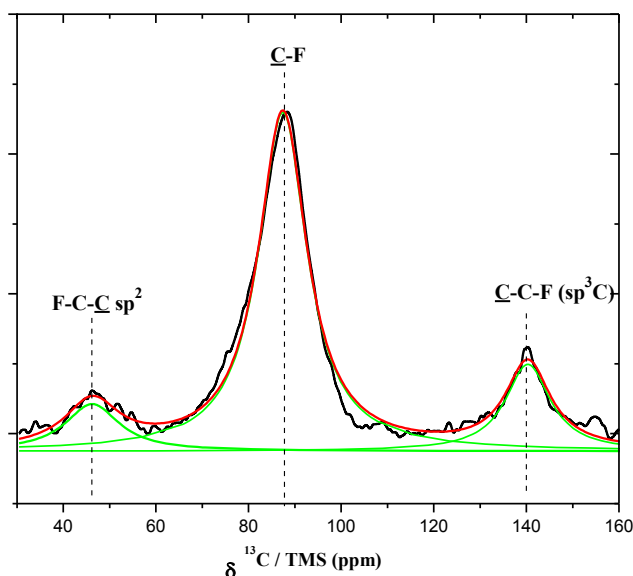


Figure 94. Exemple de déconvolution de spectre ^{13}C RMN (exemple du spectre ^{13}C RMN de NFC-S-420)

- c) Par pression: cette méthode de détermination du taux de fluoration se réalise à partir des variations de pression au sein de l'enceinte réactive fermée enregistrés lors de la réaction du fluor avec le carbone dans le procédé statique. Considérons ΔP , la différence entre les

pressions de fluor introduit dans le réacteur et à l'issue de la réaction (mesurable sur l'enregistrement), la quantité de fluor consommé peut être estimée ; elle est donnée par la relation : $PV = nRT$

$$n_{F_2} = \text{nombre de moles de fluor} = PV/RT \quad (10)$$

$$n_C = m_C/M_C \quad (11)$$

$$\text{D'où : } F/C = 2n_{F_2}/n_C = 2P.V.M_C / R.T.m_C \quad (12)$$

Avec V = volume du réacteur

M_C = masse molaire du carbone

R = constante des gaz parfaits

T = température, toujours la température ambiante

m_C = masse de carbone initiale

Tableau 18. : Récapitulatif des taux de fluoration F/C obtenus par « prise de masse », par RMN quantitative et par pression des nanocarbones fluorés par la méthode statique

Nanocarbone	Température de fluoration T_F (°C)	F/C prise de masse $\pm 0,02$	F/C RMN $\pm 0,02$	F/C pression $\pm 0,02$	Notation
NFC	420	0,8	0,74	*	NFC- S-420
NDC	460	0,81	0,81	0,85	NDC- S-460
NCG	425	0,84	0,83	0,88	NCG- S-425

* inestimable car échantillon préparé dans le macropilote sans suivi précis de pression

Il est intéressant de noter que les taux de fluoration obtenus par prise de masse et par la RMN quantitative restent concordants, contrairement à la fluoration directe par F_2 . Ceci indique que la décomposition sous atmosphère fluorée (libérant des gaz perfluorés), toujours en compétition avec la fluoration (fixant le fluor sur la matrice carbonée), est limitée par la fluoration statique. L'hyperfluoruration (la décomposition) induit une sous-estimation du taux de fluoration calculé par prise de masse.

Pour mieux comprendre le mécanisme de fluoration en mode statique, et pour pouvoir le comparer à celui des 2 autres méthodes de fluoration (dynamique et contrôlée), des caractérisations des produits obtenus par le mode statique ont été effectuées (RMN, DRX, MEB, MET, XPS, IR, Raman). Nous nous intéresserons notamment à la nature de la liaison C-F et à l'évolution du taux défauts structuraux induits par chaque mode de fluoration.

3. Caractérisation physico-chimiques des nanocarbones fluorés

Les propriétés structurales sont des paramètres incontournables pour comprendre les différents mécanismes de fluoration. La caractérisation des produits obtenus par le mode statique a été concentrée sur les aspects physico-chimiques : d'un côté avec les techniques sondant l'ordre à longue distance telles que la DRX, ou l'ordre local (Spectroscopies Raman et Infrarouge, la RMN, la RPE). Le caractère nanométrique des objets oblige aussi à considérer les microscopies électroniques, à balayage ou à transmission. Des tests électrochimiques ont été également réalisés afin de mieux

comprendre les caractéristiques structurales des matériaux fluorés. Cette dernière voie d'analyse est dédiée à la fois à l'application mais est aussi considérée comme une sonde locale des matériaux, sensibles aux défauts structuraux, à l'homogénéité de la fluoration comme à la nature de la liaison C-F. Les matériaux issus de la fluoration directe et contrôlée seront aussi présentés pour comparaison. Les conditions expérimentales ont été détaillées dans le chapitre 1; sauf indication contraires, elles sont identiques à celle employées pour les graphites fluorés commerciaux.

3.1 Analyse structurale

3.1.1 DRX

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur la poudre initiale (Figure 95.a) et des différents échantillons fluorés (Figure 95.b) soulignent l'effet de la fluoration par la conversion progressive de la structure graphitique en une phase fluorée.

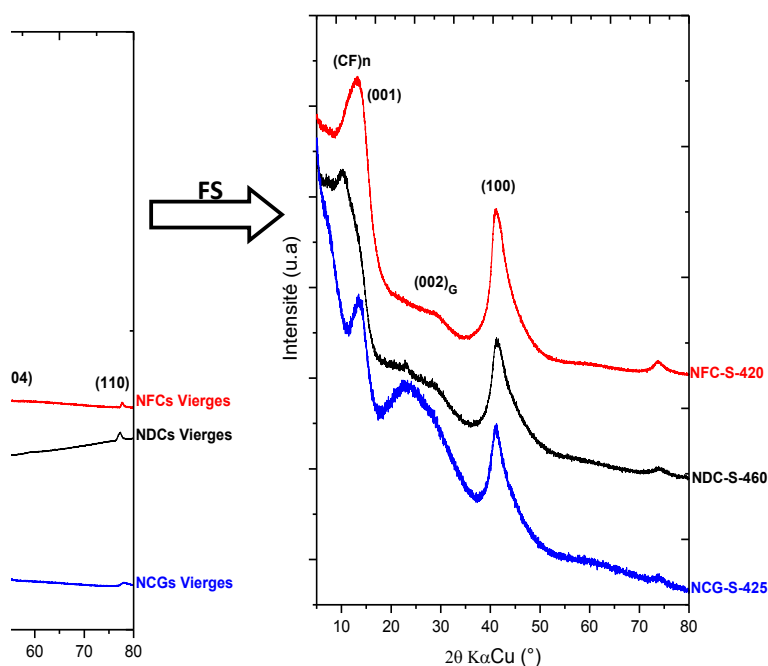


Figure 95. Diagramme de diffraction de rayons X des nanocarbones vierges et fluorés par F_2 en mode statique.

La fluoration des nanocarbones modifie la structure des matériaux; la raie $(002)_G$ du graphite disparaît. Néanmoins pour les NCG, un pic large centré à 26° est observable sur le diagramme. Ceci est relié à la structure sphérique de ces matériaux, et la conservation de quelques domaines non-fluorés et peu organisés reste incontournable, probablement en cœur de particule. Deux nouveaux pics se distinguent, centrés autour de $11-15^\circ$ ($d=0,80-0,59$ nm) et 41° ($d=0,22$ nm) en valeur de 2θ respectivement attribués aux raies (100) et (001) caractéristiques d'une matrice fluorographitique dans un système hexagonal. Ces raies sont facilement identifiables quelle que soit la méthode de fluoration utilisée. La réflexion (001) est positionnée différemment pour les trois carbones fluorés, à 13° ($d=0,68$ nm) pour NCG-S-425 et NFC-S-420, et 10° ($d=0,88$ nm) pour NDC-S-460. Les écarts s'expliquent par une proportion variable de la phase de type $(C_2F)_n$. Elle est nulle pour NCG-S-425 et la distance interfeuillet est caractéristique de la phase de type $(CF)_n$ pure ($d = 0,58$ nm) et augmente légèrement pour NFC-S-420 puis de façon plus importante pour NDC-S-460; d augmente alors pour se rapprocher de la valeur attendue pour la phase $(C_2F)_n$ pure soit $0,80$ nm.

3.1.2 Diffusion Raman

La spectroscopie Raman permet également de mettre en évidence l'ordre structural dans les nanocarbones fluorés. Trois bandes de vibration sont visibles sur les spectres: celles appelées **D** et **D'** respectivement à 1345 et 1600 cm^{-1} , apparaissent lorsque du désordre est présent dans le réseau graphitique [4, 15]. A 1570 cm^{-1} , une autre bande assimilée à la bande **G**, est associée au degré de graphitisation du matériau carboné. Du fait de la formation de liaisons covalentes entre les atomes de carbone et de fluor et du changement simultané d'hybridation des carbones de sp^2 à sp^3 , le réseau carboné est modifié au voisinage des liaisons C-F. De plus, la vibration de la liaison C-F n'est pas visible en diffusion Raman; seul le réseau carboné sera donc pris en compte par cette technique. Pour les échantillons graphitisés comme les NFC, les NDC et les NCG, l'intensité de la bande D est dépendante du taux de fluoruration puisque la présence des atomes de fluor conduit au désordre structural. L'augmentation de la quantité d'atomes de fluor dans le réseau carboné, conduit à une augmentation de l'intensité de la bande D. L'établissement d'une liaison covalente entre un carbone de ce réseau et un fluor peut être considéré comme un défaut, la diffusion Raman ne ciblant que les liaisons C-C. La fluoruration peut aussi induire un élargissement de la bande des modes tangentiels (bande **G**), ainsi que leur déplacement vers les hautes fréquences.

L'intégration des bandes D et G indique, à travers le rapport I_D/I_G , le taux de désordre du matériau. Si on considère à titre d'exemple les nanofibres de carbone, le rapport I_D/I_G des nanofibres de carbone non-fluorées est égal à 0,15. Après fluoruration, il augmente à 1,63 (Tableau 19). Ce rapport a été aussi estimé pour les NCG et les NDC malgré la forte fluorescence, en appliquant une méthode de déconvolution lorentzienne. Ce rapport permet aussi de remonter à la valeur moyenne de la longueur de cohérence (Tableau 19) des plans graphitiques notée L_a , paramètre important pour la quantification du désordre. Le calcul est basé sur la relation de Tuinstra et Koenig [4]:

$$I_D / I_G = \frac{C(\lambda)}{L_a}$$

où $C(\lambda)$ est un paramètre lié à la longueur d'onde d'excitation : $C(\lambda) \approx C_0 + \lambda C_1$ avec, pour $400 \leq \lambda \leq 700$ nm, $C_0 = -12,6$ nm et $C_1 = 0,033$ nm.

La Figure 96 rassemble les spectres Raman des 3 échantillons vierges (Figure 96a) et fluorés (Figure 96 b) par la méthode statique. Les spectres des échantillons vierges ont été normalisés par rapport à la bande G. La bande D est très élevée dans le cas des noirs de carbone graphitisés NCG, son intensité vaut presque la moitié de celle de la bande G. Le taux de défauts ou d'impuretés carbonées (ou carbones amorphes) dans le réseau graphitique des NCG vierges semblent être plus important comparés au nanofibres et au nanodisques. Une correction des graphes était effectuée sur les spectres des échantillons fluorés à cause de la forte fluorescence des matériaux fluorés.

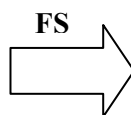


Figure 96. Spectres de diffusion Raman des nanocarbones de départ et des nanocarbones fluorés par la méthode statique

Tableau 19. Rapport I_D/I_G et longueur de cohérence dans le plan a extraits des spectres Raman des nanocarbones fluorés par F_2 statique

Echantillon	I_D/I_G	$L_a(\text{nm})$
NFC-S-420	1,63	2,68
NDC-S-460	1,24	3,52
NCG-S-425	2,23	1,96

En accord avec les données DRX, cette technique indique une conversion progressive de la structure des nanocarbones selon les axes cristallographiques a et c en une phase fluorée moins organisée.

3.2 Nature de la liaison C-F et des défauts structuraux

En complément de la détermination de la structure de la phase fluorée formée, une caractéristique importante est à évaluer pour ce type de matériau: la nature de la liaison entre le carbone et le fluor, car le potentiel délivré par une pile, utilisant ce matériau fluoré comme matériau de cathode, dépend fortement de la nature de cette liaison. Les atomes de carbone et fluor peuvent être faiblement liés et dans ce cas la liaison C-F est dite « ionique » ou bien fortement liés dans une liaison « covalente ». Une liaison intermédiaire appelée « semi-ionique » ou « semi-covalente » peut aussi exister lorsque les liaisons C-F coexistent avec des carbones non-fluorés. Sato [16] a introduit la notion d'hyperconjugaison qui affaiblit la liaison, avec le terme de « covalence affaiblie » qui n'est autre qu'une liaison « semi-covalente » dans son appellation première. Les techniques de caractérisations qui ont été utilisées pour qualifier la nature de liaison sont : les spectroscopies infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), l'analyse thermique ATG et la RMN du ^{13}C et du ^{19}F .

3.2.1 Spectroscopie Infra-rouge

Les spectres infrarouge des 3 échantillons NFC-S-420, NDC-S-460 et NCG-S-425 (Figure 97) présentent une bande principale à 1200 cm^{-1} attribuée à la vibration de la liaison C-F covalente [17, 18]. Les échantillons témoignent aussi de la présence d'une bande à 1346 cm^{-1} liée à la présence de groupements CF_2 localisés sur les bords de plans [19].

Figure 97. Spectres infrarouge des échantillons fluorés par le procédé statique

3.2.2 RMN

Les spectres RMN en rotation à l'angle magique (MAS avec une vitesse de rotation de 10 kHz) du ^{13}C présentés en Figure 98 révèlent la présence d'un pic principal à 88 ppm/TMS pour les différents produits ; ce pic est attribué à des atomes de carbones liés de façon covalente avec les atomes de fluor [20-22].

Dans la séquence d'empilement des plans atomiques de la phase $(\text{C}_2\text{F})_n$, à savoir F/C/C/F, la moitié des atomes de carbone sont fluorés. L'autre moitié, également hybridés sp^3 , est liée uniquement à d'autres atomes de carbone comme dans une structure de type diamant. La raie typique de ces atomes de carbone est observée à 42 ppm et apparaît comme un bon indicateur de la présence de la phase $(\text{C}_2\text{F})_n$. Cette attribution a été proposée par Wilkie et al [23] pour $(\text{C}_x\text{F})_n$ ($x > 1$). En accord avec les données de DRX, la présence d'une phase intermédiaire de type $(\text{C}_2\text{F})_n$ est mise en évidence par la RMN du ^{13}C en faible proportion pour NFC-S-420, en plus fortes quantités pour NDC-S-460 et contrairement à NCG-S-425.

Comme l'a suggérée la DRX, la fluoration modifie progressivement la structure carbonée initiale. La RMN du ^{13}C confirme cette hypothèse en considérant la diminution voire la disparition de la résonance centrée à 120 ppm/TMS. Un tel déplacement chimique est très proche de celui du graphite. La bande vers 140 ppm traduit la présence d'atomes de carbone non-fluorés en faible interaction avec les liaisons C-F voisines, expliquant le décalage par rapport à 120 ppm du déplacement chimique mesuré.

Figure 98. Spectres MAS RMN ^{13}C des nanocarbones fluorés par F_2 statique (avec une vitesse de rotation de 10 kHz)

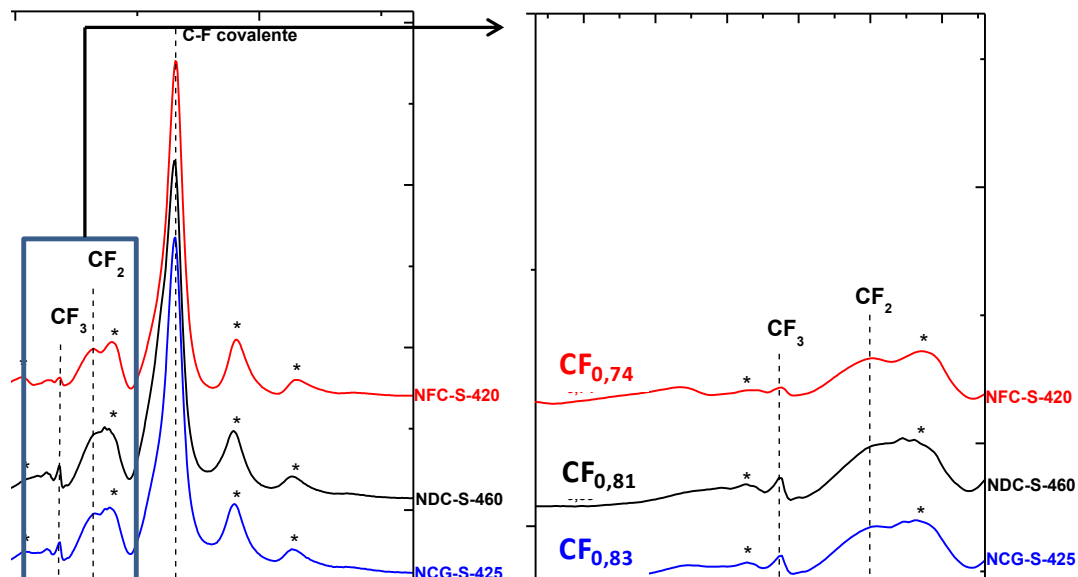


Figure 99. Spectres MAS RMN ^{19}F avec une vitesse de rotation de 14kHz des nanocarbones fluorés en mode statique. (*) marquent les bandes de rotation des pics à -190 et -120 ppm

Une analyse par RMN du ^{19}F a également été effectuée pour confirmer la nature covalente des liaisons C-F et analyser les défauts structuraux des différents échantillons fluorés. Cette technique permet notamment d'apprécier la quantité de groupements CF_2 et CF_3 présents au sein du matériau, à condition d'obtenir une résolution suffisante. En RMN du ^{19}F , l'interaction dominante dans les carbones fluorés est le couplage dipolaire homonucléaire ^{19}F - ^{19}F ; il peut être réduit par la procédure MAS. Les spectres en RMN du ^{19}F ont ainsi été enregistrés avec une vitesse de rotation de 14 kHz. La Figure 99 compare les spectres des produits issus de la fluoruration statique par F_2 . Les spectres ont été normalisés par rapport à l'intensité de la bande C-F pour pouvoir comparer la teneur en groupements CF_2 et CF_3 entre les différents échantillons fluorés.

Quel que soit l'échantillon, il est important de souligner la présence du pic présentant un déplacement chimique à -190 ppm caractéristique d'une liaison C-F covalente. Cette valeur est proche de celle de la liaison covalente observée dans un graphite fluoré [22, 24]. Dans ce type de liaison, les atomes de carbone sont hybridés sp^3 . La présence de groupements CF_2 et CF_3 est toujours corrélée à un désordre structural; ces groupements sont essentiellement localisés aux extrémités des tubes, sur les défauts structuraux et aux bords des plans carbonés. Le pic caractéristique du groupement CF_2 est situé à $\delta = -120$ ppm dans le cas des graphites fluorés; la quantité de CF_2 est presque identique pour les 3 matériaux, ayant un taux de fluoruration équivalent. La quantité de CF_3 est généralement bien corrélée avec celle de CF_2 . Leur présence est aussi détectée, en faible proportion pour les trois nanocarbones avec une bande isotrope à $\delta = -80$ ppm. Localisés sur les bords de plans fluorocarbonés, les groupements CF_3 peuvent être dotés d'un mouvement de rotation autour de la liaison C-C, expliquant la finesse du pic par comparaison avec le pic des liaisons C-F.

L'analyse RMN des nanocarbones fluorés révèle que quel que soit le nanocarbone étudié, la nature de la liaison C-F est purement covalente. En comparant les spectres RMN des 3 échantillons, on voit que la quantité de défauts structuraux de type CF_2 et CF_3 est relativement faible dans les trois échantillons. Ces groupements étant nuisibles pour les performances électrochimiques de la pile en limitant les diffusions ioniques durant le processus électrochimique, on s'attend à des matériaux avec des performances électrochimiques améliorées puisque la teneur en défauts structuraux est faible.

3.2.3 Stabilité thermique

La stabilité thermique des nanocarbones fluorés est un paramètre important permettant de remonter à l'énergie de la liaison C-F. Ainsi, à l'aide d'analyses thermogravimétriques (ATG) (Figure 100), le comportement thermique des différents échantillons fluorés a été étudié. Les expériences ont été réalisées sous air jusqu'à 600°C avec une vitesse de chauffe de $2^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. Le creuset est rempli avec environ $20,000 \pm 0,001$ mg de carbone fluoré. Différents paramètres sont ensuite extraits des courbes ATG obtenues : i) T_{10} : la température correspondant à 10% de perte de masse, ii) $T_{\text{C-F}}$ déterminée à l'aide de la dérivée de la courbe ATG et correspondant à la température de décomposition de la liaison C-F (la défluoruration des nanocarbones fluorés) et enfin iii) T_{C} également déterminée à l'aide de la courbe dérivée, correspondant à la température d'oxydation des parties carbonées non-fluorées, c'est-à-dire la combustion sous air du carbone résiduel. Ces paramètres clés faciliteront la comparaison des stabilités thermiques des différents échantillons. La Figure 100 (a) permet d'apprécier l'allure des courbes ATG obtenues pour des NFC, NCG et NDC fluorés par F_2 en statique.

Quel que soit le nanocarbone fluoré, les courbes ATG présentent deux pertes de masse assimilées respectivement à la défluoruration des nanofibres et à l'oxydation des atomes de carbone non-fluorés ou défluorés avec le dioxygène de l'air (combustion). Les courbes dérivées soulignent clairement ces deux processus par la présence de deux minima bien définis, comme le montre la Figure 100 (b).

Le Tableau 20 résume les valeurs des différents paramètres clés pour chacun des échantillons synthétisés.

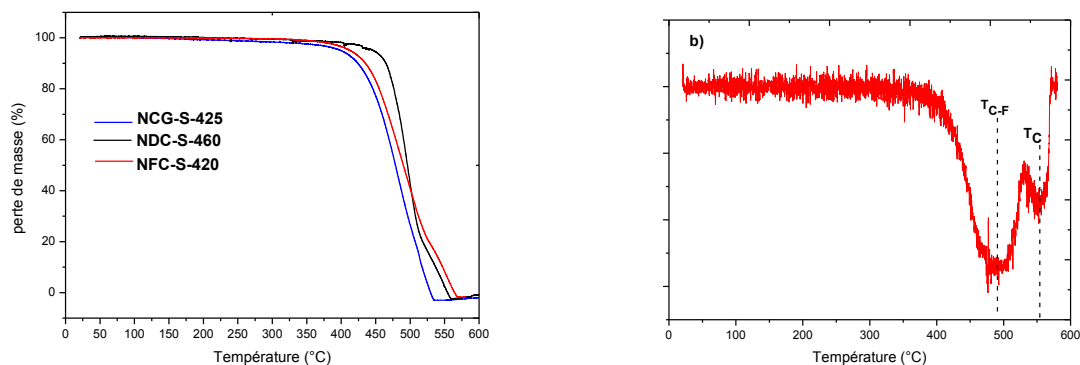


Figure 100. Courbes ATG des 3 nanocarbones fluorés par F_2 statique (NFC-S-420 en rouge, NCG-S-425 en bleu et NDC-S-460 en noir (a)); et (b) exemple de dérivée montrant T_{C-F} et T_C pour des NFC fluorées par F_2 en statique à 420°C

Tableau 20. Liste des échantillons analysés par ATG et des valeurs des différents paramètres clés obtenus

Échantillon	T_F (°C) $\pm 5^\circ\text{C}$	F/C $\pm 0,02$	T_{10} (°C) $\pm 1^\circ\text{C}$	T_{C-F} (°C) $\pm 1^\circ\text{C}$	T_C (°C) $\pm 2^\circ\text{C}$
NFC-S-420	420	0,74	434	489	553
NCG- S-425	425	0,83	423	484	528
NDC- S-460	460	0,81	464	492	554

L'observation de ce tableau révèle que les 3 nanocarbones fluorés présentent une stabilité thermique étendue du point de vue de la liaison C-F en accord avec sa nature purement covalente. La défluoration s'effectue dans la même gamme de température pour les 3 nanocarbones fluorés malgré des températures de fluoration différentes. Ce qui implique que la force de la liaison C-F similaire pour les 3 échantillons. La stabilité de la liaison C-F permet de décaler les températures d'oxydation des carbones résiduels à des températures T_C supérieures à 500°C. Il est aussi intéressant de noter que le procédé de fluoration statique conduit à une température de décomposition de la liaison C-F supérieure à la température de réaction T_F . Le facteur déterminant n'est pas dans ce cas la température de fluoration mais certainement dans les modes de répartition des zones fluorées.

Au contraire de T_C et T_{C-F} , en considérant les températures pour 10 % de perte de masse (T_{10}), un bon accord est trouvé avec les températures de réaction (Tableau 20). T_C semble donc rendre compte de la stabilité intrinsèque des carbones corrélée à la température de synthèse. T_{CF} et T_C sont des paramètres moyennés qui rendent compte des processus thermiques dans l'ensemble du volume et peuvent être affectées par des effets de confinement, c'est-à-dire de répartitions des zones fluorées et non-fluorées. Cet aspect va être approfondi dans la suite de cette partie.

3.3 Analyse texturale (MEB et MET)

L'étude structurale par RMN du solide sur les noyaux ^{13}C (Figure 98) et ^{19}F (Figure 99) a permis de mettre en évidence la formation de liaisons C-F covalentes pour l'ensemble des échantillons fluorés en statique. Des études sur la morphologie des trois nanocarbones fluorés ont été menées, permettant dans un premier temps de visualiser l'état des nanocarbones après la fluoration statique (FS) et dans un deuxième temps les comparer avec les matériaux issus des fluorations contrôlée et dynamique. Ceci

pourra nous renseigner aussi sur les différences en termes de diffusion de fluor dans ces nanostructures, selon que celui-ci soit moléculaire ou atomique [10].

3.3.1 Les nanofibres fluorées

Les clichés MEB de l'échantillon NFC-S-420 sont présentés dans la Figure 101. Ces clichés montrent qu'à cette température de fluoration, la structure tubulaire des nanofibres est conservée. La fluoration statique utilisée dans ces conditions de température, de temps et de pression en fluor injectée, n'entraîne pas l'ouverture des couches fluorocarbonées, contrairement à la fluoration dynamique. En effet, il a été montré que cette dernière détruit partiellement voire complètement la structure tubulaire des NFC au plus hautes températures réactionnelles [12, 13, 25]. Un gonflement des tubes est visible, résultant de l'insertion du fluor et du changement d'hybridation du carbone qui passe de sp^2 à sp^3 . Ce gonflement peut se propager sur l'ensemble des tubes avec, comme dans le cas de la fluoration directe à même taux de fluoration des craquelures et une exfoliation partielle des fibres. Grâce au parfait contrôle des conditions et à la diminution de la température de fluoration T_F que fluoration statique permet, ces craquelures n'existent pas à l'issue du procédé. Une autre différence majeure peut être soulignée comme le montre la Figure 101a : les longueurs moyennes sont supérieures à l'issue de la fluoration statique en comparaison du mode dynamique. Les gonflements observés sur les fibres vierges (Figure 75) semblent être les zones de fragilité du matériau conduisant à leur rupture si le fluor moléculaire est présent en excès [11, 26].

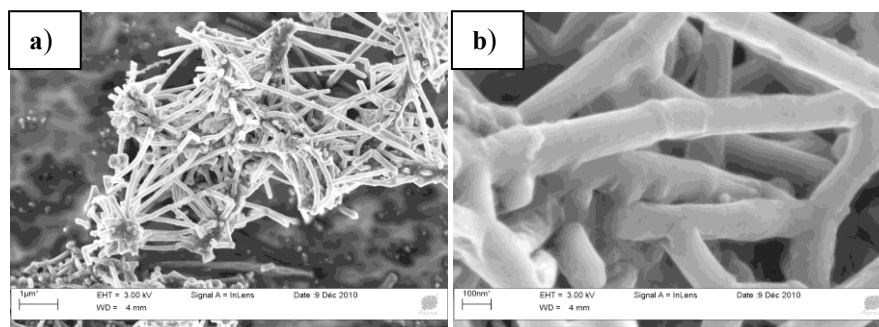


Figure 101. Images MEB des NFC-S-420, a) et b) pour deux agrandissements

En raison de la nanostructuration des fibres, qui peuvent être décrites comme des nanotubes de carbone multi-paroi de forts diamètres, et du post-traitement de graphitisation, leur température de fluoration T_F est supérieure à celle nécessaire pour fluorer le graphite sous une atmosphère pur de fluor moléculaire gazeux (1 atm). En général, la fluoration s'effectue d'une manière progressive c'est à dire que les tubes extérieurs sont tout d'abord fluorés et la fluoration progresse ensuite vers le cœur de la fibre. Différents mécanismes de fluoration peuvent avoir lieu selon le procédé de fluoration utilisé (dynamique, contrôlée ou bien statique). La microscopie électronique à transmission a été effectuée en complément pour visualiser la nanostructuration des nanofibres après la fluoration et comprendre le mécanisme de fluoration propre à chaque méthode. Cette technique permet aussi d'apprécier la répartition des domaines fluorés (parties isolantes) et non-fluorés (zones conductrices) au sein de la matrice carbonée. Cette répartition constitue un paramètre clé qui module aussi bien les stabilités thermiques que les performances électrochimiques de ces matériaux, comme il sera montré dans la partie électrochimie. Les nanofibres fluorées issues du mode dynamique (D-435), contrôlée (C-480) et statique (S-420) sont ainsi comparées (Figure 102).

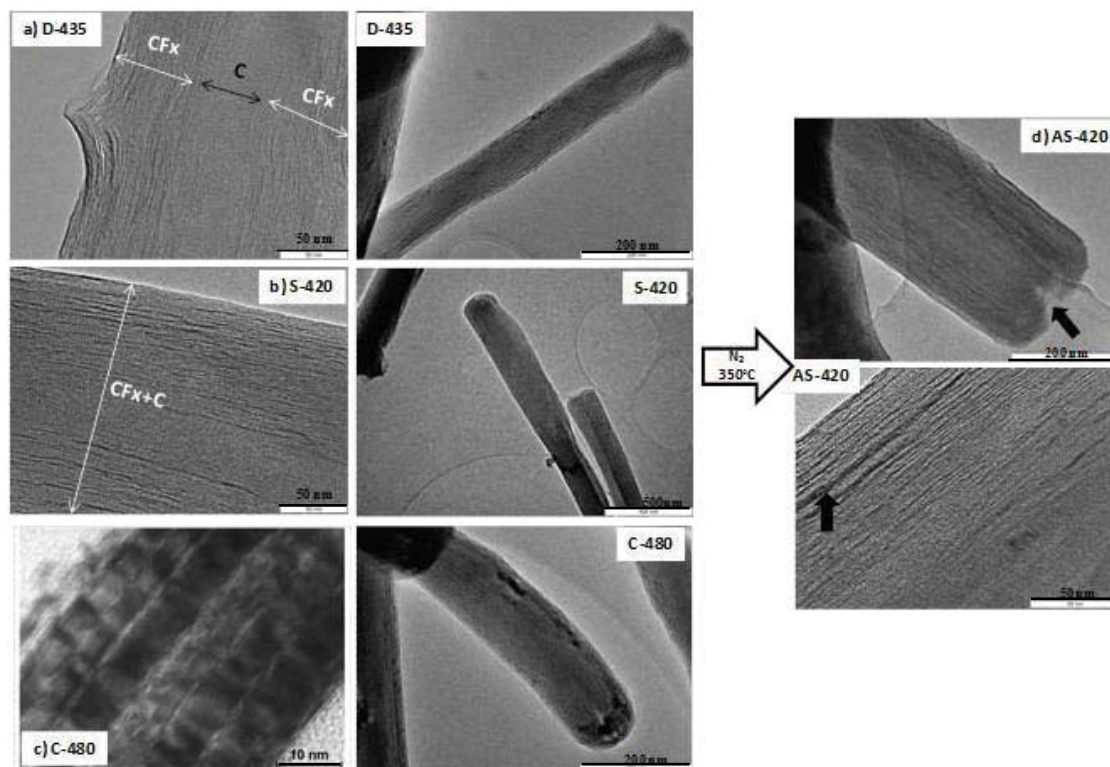


Figure 102. Images MET des nanofibres fluorées en mode (a) dynamique D-435, (b) statique S-420, et (c) contrôlé C-480. AS-420 en d) représente l'échantillon S-420 recuit sous N_2 à $350^\circ C$

- L'observation en MET de l'échantillon issu de la méthode directe, échantillon D-435 (Figure 102a) met en évidence deux organisations différentes, l'une à la périphérie de la fibre avec des plans déformés, typiques de la partie fluorée du fait du désordre induit et du changement d'hybridation, et une autre sous-jacente avec des plans graphités n'ayant pas réagis avec le fluor. Les plans déformés sont principalement localisés à la surface des nanofibres, le cœur graphitique reste inchangé. Ceci confirme la progressivité de la fluoration (de l'extérieur vers l'intérieur de la fibre). L'accommodation des atomes de fluor provoque une augmentation du diamètre moyen des fibres qui, par exemple passe de 150 nm (avant fluoration) à 160 nm après traitement sous fluor à $435^\circ C$. L'observation MET confirme aussi que la détérioration de la structure tubulaire des NFC à cause de l'accommodation du fluor n'a pas eu lieu dans les conditions de température et de temps de fluoration utilisées. Or si la température de fluoration augmente au delà d'une température seuil ($\sim 450^\circ C$), une exfoliation des nanofibres aura lieu, d'abord partielle (observée par la dégradation des premières couches fluorées) puis macroscopique (observée par l'aspect de la poudre obtenue: elle devient alors très peu dense et extrêmement pulvérulente) à des températures de fluoration fortement élevées.
- Les images MET de l'échantillon issu de la méthode contrôlée (Figure 102c), révèlent que la structure tubulaire des NFC est encore conservée. Un accroissement du diamètre des NFC fluorées est également visible en raison de l'incorporation des atomes de fluor dans la matrice carbonée. Ce diamètre passe d'une valeur moyenne de 150 nm pour les NFC de départ à 184 nm pour une température de fluoration de $480^\circ C$. L'accommodation des atomes de fluor entre les plans de graphène procède de façon homogène dans tout le volume des nanofibres comme l'espèce réactive est le fluor atomique au lieu du fluor moléculaire, et grâce à son coefficient de diffusion plus élevée par rapport à F_2 en raison d'une température plus élevée de fluoration ($T_F=480$ et $435^\circ C$ pour la fluoration contrôlée et directe respectivement). Les parties fluorées sont

ensuite dispersées de façon homogène dans tout le volume de la matrice carbonée et sont intimement mélangées avec des nanodomains graphitisés (Figure 102c).

- Le cas de la fluoration statique diffère des deux autres modes, les conditions statiques avec une température plus basse de fluoration (420°C) par rapport au mode dynamique (435°C) et contrôlée (480°C) ainsi que l'ajout de l'exacte quantité du fluor réagissant afin d'éviter l'exfoliation, permettent une diffusion efficace du fluor moléculaire F_2 : les atomes de fluor sont dispersés de manière homogène dans le réseau carboné. Cette répartition favorise la présence d'atomes de carbone non-fluorés en interaction avec des liaisons C-F voisines résultant en la raie à 138 ppm sur le spectre RMN du noyau ^{13}C (Figure 98). En outre, l'observation en MET confirme que la forme tubulaire des fibres est conservée, et que le diamètre moyen des NFC passe de 150 nm avant la fluoration à 220 nm après traitement par le fluor à 420°C. L'expansion volumique des nanofibres issues du mode statique est alors la plus marquée comparée aux autres modes. Les plans de graphène sont plus espacés et la distance interfeuillet évolue de 0,34 à 0,72 nm après la fluoration. Le fluor est dispersé de manière homogène dans tout le volume de la fibre comme le montre la Figure 102 b. Contrairement à la fluoration directe, durant laquelle la fluoration progresse des couches externes vers les couches internes des nanotubes, préservant ainsi un cœur carboné non-fluoré (Figure 102a), la fluoration statique avec la même espèce réactive F_2 aboutit à des matériaux fluorés ayant des parties fluorées et non-fluorées mélangées à l'échelle nanométrique sur tout le volume de la fibre. Cette répartition se rapproche de celle obtenue avec le fluor atomique $F^\bullet$. Les domaines fluorés, qui sont les parties électrochimiquement actives du matériau de cathode, sont intimement mélangés à l'échelle nanométrique avec des domaines non-fluorés qui peuvent assurer le flux d'électrons durant le processus électrochimique. Ce dernier point joue un rôle clé dans l'amélioration de la conductivité électrique intrinsèque des matériaux et est à l'origine de la densité d'énergie élevée, comme nous le verrons dans la partie électrochimie.
- Afin de modifier les propriétés intrinsèques des nanofibres issues de la fluoration statique, un recuit sous azote a été effectué à 350°C sur l'échantillon NFC-S-420. L'échantillon issu est nommé NFC-AS-420. Le premier effet du recuit est l'élimination de certains atomes de fluor de la matrice comme le montre l'évolution de $x = F / C$ passant de 0,74 pour l'échantillon initial à $x = 0,64$ pour NFC-S-420. En outre, les images MET montrent que le recuit endommage les bords de nanofibres (voir les flèches sur la Figure 102d). Il s'agit d'une délamination partielle certainement accompagnée d'une évacuation des espèces volatiles telles que CF_4 et C_2F_6 et/ou de fluors moins fortement liés à la matrice. L'hypothèse que les chemins de diffusion ionique seront fortement perturbés à l'intérieur des fibres peut être faite puis discutée dans la partie électrochimie.

En conclusion, l'observation de la morphologie en microscopies MEB et MET confirme que les mécanismes réactionnels et diffusionnels sont propres à chaque méthode, et que la fluoration statique ne détruit pas la structure tubulaire des NFC malgré l'accommodation importante de fluor ($CF_{\approx 0.8}$). Malgré des espèces réactives différentes ($F^\bullet$ ou F_2), l'état des fibres issues de ce type de fluoration ressemble à celui des fibres issues de la fluoration contrôlée en termes de répartition des zones fluorées et graphitiques qui se mélangent à l'échelle nanométrique, et il s'agit d'une fluoration volumique homogène, sans craquelures et sans exfoliation partielle (détérioration des plans fluorocarbonés) des nanofibres.

3.3.2 Les nanodisques/nanocônes fluorés

Les NDC peuvent être visualisés comme étant un empilement de plusieurs disques. Lors de la fluoration, qu'elle soit réalisée selon la méthode directe, contrôlée ou statique l'accès du fluor dans la

matrice carbonée se réalise principalement par les bords de plan du fait de la structure ouverte, mais aussi dans les défauts de surface telles que des craquelures induite lors de la graphitisation [27].

La diffusion du fluor atomique dans le cas de la fluoration contrôlée permet une répartition homogène du fluor atomique. Au contraire, la fluoration impliquant F_2 sera plus marquée sur les bords de plan en accord avec des observations faites en AFM [10].

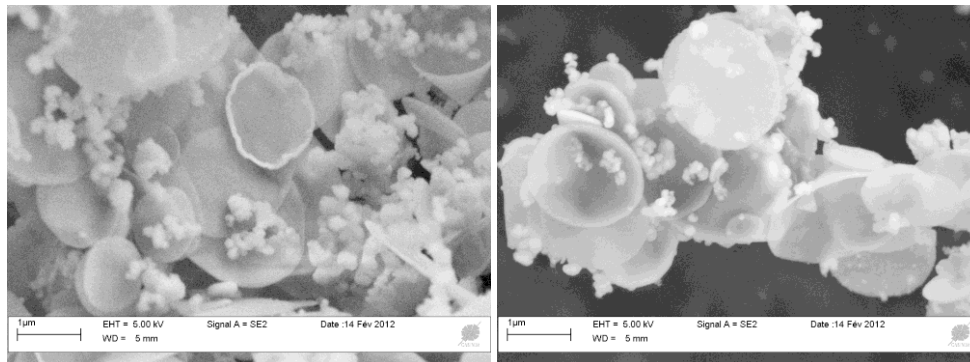


Figure 103. Images MEB des NDC fluorés par fluoration statique ($x=0,8$)

Les images MEB des nanodisques/nanocônes fluorés en mode statique sont présentées dans la Figure 103. La géométrie des disques et des cônes est conservée malgré une température et un taux de fluor élevés. Le gonflement dû à l'insertion de fluor semble être très régulier. Les bords des disques et des cônes sont les sites privilégiés pour la fixation du fluor (et pour la décomposition pour des T_F assez élevées). Une haute température de fluoration directe avec excès de F_2 a inévitablement eu pour conséquence la dégradation de ces bords avec le départ des groupements volatiles tels que CF_4 et C_2F_6 . Or avec le contrôle parfait de la quantité de fluor réagissant et de la température de fluoration qu'offre la fluoration statique, la décomposition n'a pas eu lieu dans nos conditions de synthèse. En raison du caractère non conducteur des carbones fluorés l'enregistrement des images MEB est délicat, nous n'avons pas pu obtenir un nombre suffisant d'images pour vérifier la présence de craquelures et étudier la distribution des diamètres et des épaisseurs des NDC fluorées. Mais une tendance peut être dégagée: par la fluoration statique, les diamètres restent sensiblement les mêmes, la fluoration statique touche tout le volume de façon équivalente, c'est-à-dire que la totalité du volume des disques et des cônes est fluorée, contrairement à la fluoration dynamique où la périphérie des disques était plus gonflée [10]. La fluoration statique semble se rapprocher encore une fois de la fluoration contrôlée par son mécanisme de fluoration. La microscopie à force atomique (AFM) pourrait être réalisée comme pour le mode contrôlé pour vérifier cette hypothèse.

3.3.3 Les noirs de carbone graphitisés

Dans le cas des NCG fluorés, compte-tenu de leur morphologie, ce sont essentiellement des analyses MET qui ont été effectuées. Des échantillons fluorés par F_2 statique à faible comme à fort taux de fluoration ont été caractérisés ce qui permet de mieux comprendre le mécanisme de fluoration de cette matrice. Un effort de compréhension a été porté sur ce matériau avec plusieurs taux de fluoration car il constitue un nouveau type de nanocarbone à dimensionnalité nulle (0D), ayant des propriétés intrinsèques intéressantes ainsi qu'une disponibilité à bas prix comparé aux autres types de nanocarbone, ce qui permet sa transposition à l'échelle industrielle pour des applications électrochimiques (matériaux de cathode) ou tribologique (lubrifiant solide).

La Figure 104 présente les images MET obtenues pour différents échantillons de NCG fluorés par la méthode statique F_2 .

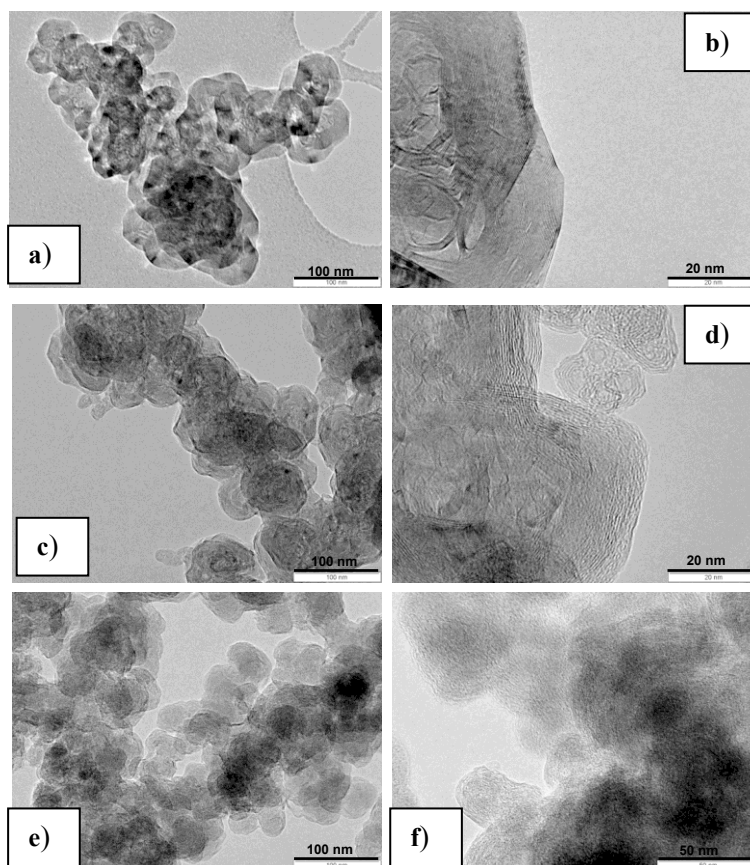


Figure 104. Images MET des NCG vierges (a,b) fluorés par F_2 statique à taux de fluoration faible ($F/C = 0,30$ c,d), et élevé ($F/C = 0,80$ e,f)

En s'intéressant dans un premier temps aux images MET des NCG non-fluorés (Figure 104 a et b) la structure graphitique du matériau est clairement visible. L'agrandissement des premiers feuillets visibles en Figure 105 (a) révèlent une distance interfeuillets d'environ 0,34 nm. D'un point de vue morphologique, les particules présentent un aspect quasi-sphérique (Figure 104 (a)); à plus fort grossissement, des angles sont révélés en périphérie du matériau (Figure 105 (b)). Ces zones, supposées les plus réactives du fait de la courbure, pourront constituer des zones de fragilité puis d'accès aux atomes de fluor par ouverture selon une décomposition.

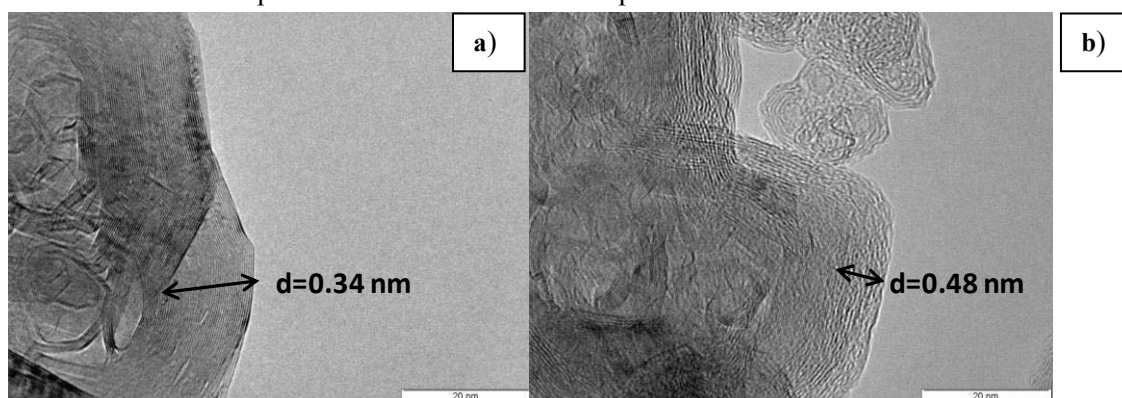


Figure 105. Images MET des NCG vierges (a) et fluorés par F_2 -statique $CF_{0.3}$ (b) ; les distances interfeuillets sont respectivement de 0,34 nm et 0,48 nm

L'analyse des images présentant les NCG fluorés indiquent clairement les différences de morphologie. En effet, les images enregistrées à faible grossissement (Figure 104 c et e) présentent déjà des matériaux d'aspect gonflés du fait de l'insertion d'atomes de fluor. L'analyse ensuite des premiers

plans initialement graphitiques montre bien l'évolution structurale provoquée par la fluoration (Figure 105(b)). Ces derniers sont ondulés et présentent une distance interfeuillets d'environ 0,48 nm caractéristique des plans fluorocarbonés.

Plus le taux de fluoration augmente, plus les zones fluorées progressent; la fluoration semble progresser de manière homogène vers le cœur lorsque F/C augmente (Figure 106).

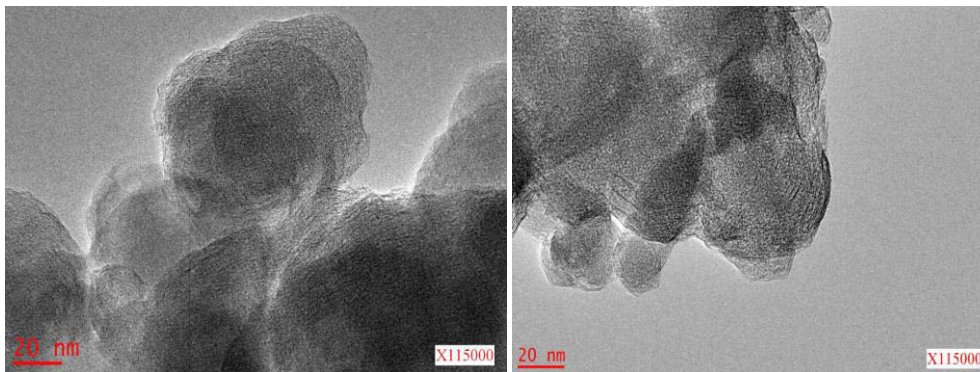


Figure 106. Images MET des NCG fluorés par F₂ statique à fort taux de fluoration (F/C = 0,8)

Malgré le fait que le fluor moléculaire est l'espèce réactive dans le cas de la fluoration directe et statique, le mécanisme de fluoration n'est pas le même. Durant la fluoration directe, l'accumulation d'atome de fluor est trop importante en périphérie, ceci conduit à la destruction des plans fluorocarbonés. Des bouts de plans fluorocarbonés se détachent de la surface (Figure 107b). Un même taux de fluoration (F/C= 0,8) obtenu à l'aide d'une fluoration directe conduit à la formation de particules fragilisées, voire en partie scindées, ou qui commencent à se fractionner par la décomposition toujours en compétition avec la fluoration. Cependant, en mode statique, les NCG fluorés conservent une morphologie sphérique et ne se détruisent pas car ce mode de synthèse n'entraîne pas d'accumulation d'atomes de fluor à un endroit en particulier, et ce même pour un taux de fluoration élevé. Les différentes zones fluorées se répartissent de manière homogène au sein du volume des particules et aucun détachement de plans fluorocarbonés n'est observé (Figure 106). Le mécanisme de fluoration en mode statique paraît être identique à celui de la fluoration contrôlée. Ces deux modes donnent lieu à des particules fluorées non abimées grâce à un mécanisme de fluoration plus contrôlée et plus homogène en comparaison avec la fluoration directe. Les images MET de la Figure 107 prouvent ce fait en comparant les NCG issus des 3 méthodes de fluoration (directe, contrôlée et statique) et ayant le même contenu en fluor ($x = F/C=0,8$).

Le fluor utilisé en large excès en fluoration dynamique est alors un inconvénient surtout pour les matériaux ayant un taux de fluor élevé (de l'ordre de 0,8). L'apport de l'exacte quantité de fluor et l'abaissement de la température de fluoration, est une solution qui limite l'exfoliation et garde l'intégrité dans particules fluorées même pour des taux de fluoration élevés et par conséquent un gonflement important.

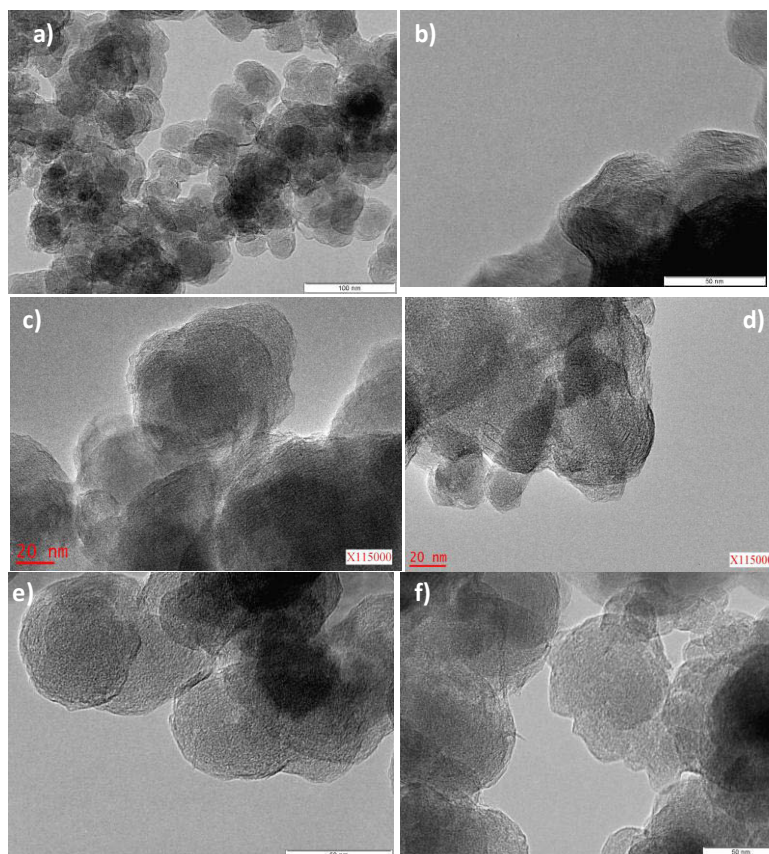


Figure 107. Images MET des NCG fluorés selon les trois méthodes de fluoration: directe (a, b), contrôlée (c, d) et statique (e, f) à même taux de fluoration ($x=F/C=0,8$)

3.4 Conclusion partielle

Les indicateurs pertinents, comme la quantité de défauts structuraux tels que les groupements CF_2 et CF_3 , prouvent que le désordre structural est réduit par l'utilisation de la fluoruration statique par comparaison avec la fluoruration dynamique. Ceci ne se réalise pas aux dépens du taux de fluoruration puisque de fortes quantités de fluor peuvent être introduites par le mode statique, jusqu'à $CF_{0,8}$. Un taux de fluoruration élevé, un ordre accru, une phase fluorée toujours intimement mélangée avec des domaines graphitiques résiduels ayant une dispersion homogène, telles sont les caractéristiques des nanocarbones fluorés par le mode statique. La décomposition partielle des nanocarbones à températures élevées sous fluor gazeux est évitée par la fluoruration statique permettant d'obtenir des produits à fort taux de fluoruration (0,8), de plus sans exfoliation. L'homogénéité des nanocarbones fluorés ainsi obtenus a été vérifiée par MEB et MET; contrairement à la fluoruration directe, l'excès et la forte réactivité du fluor à haute température détruisent partiellement la structure des nanocarbones. Cette différence peut s'expliquer par la cinétique contrôlée par un apport de l'exacte quantité de fluor, et un abaissement de la température de fluoruration. Le mécanisme de fluoruration de la méthode statique se rapproche de celui de la fluoruration contrôlée (FC) par la décomposition thermique de TbF_4 (agent fluorant) à la différence de l'espèce réactive: fluor moléculaire et atomique pour le mode statique et contrôlée, respectivement. Les défauts structuraux créés lors de la fluoruration statique sont limités, ceci laisse entrevoir des performances électrochimiques améliorées lors de l'utilisation des carbones fluorés résultants comme matériaux d'électrode de pile primaire au lithium.

4. Performances électrochimiques de nanostructures carbonées fluorées comme matériaux d'électrode de pile au lithium

Actuellement l'application la plus importante des (nano)carbones fluorés concerne leur utilisation comme matériaux d'électrode positive dans les batteries primaires (piles) lithium/carbone fluorés (Li/CF_x).

4.1 Paramètres influençant les performances électrochimiques

4.1.1 Influence de la méthode de fluoration

Le choix de la méthode de fluoration s'avère d'une importance primordiale car les caractéristiques physico-chimiques des matériaux issus de la fluoration sont de grande importance sur leurs performances électrochimiques ; en particulier le type de liaison carbone-fluor, la quantité de défauts structuraux ainsi que la distribution des zones fluorées et non-fluorées au sein de la matrice. Pour montrer l'effet du mode de fluoration sur les performances électrochimiques, chacun des nanocarbons a été fluoré selon les 3 modes de fluoration: dynamique, contrôlée et statique dont les conditions ont été ajustées de façon à obtenir un taux de fluoration proche ($F/C \sim 0,7-0,8$), la capacité théorique $Q_{théo}$ est alors 741-788 mAh/g). Les décharges galvanostatiques sont donc réalisées et comparées pour des échantillons possédant des taux de fluoration similaire ($F/C \sim 0,8$). Un régime de décharge faible (d'environ $C/70$) a été utilisé. La Figure 108 présente les courbes de décharges galvanostatiques des NFC, NDC et NCG fluorés par différentes méthodes. L'électrolyte utilisé est PC LiClO₄ 1M.

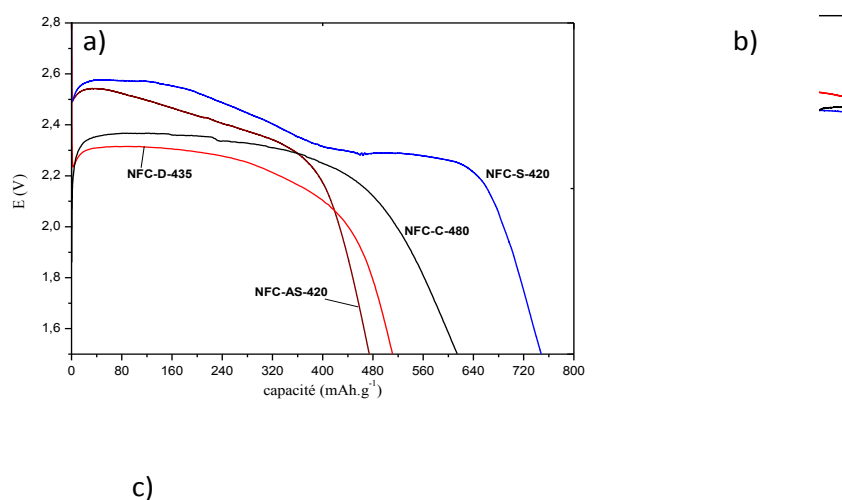


Figure 108. Décharges galvanostatiques des nanocarbons fluorés issus des trois méthodes de fluoration (dynamique, contrôlée et statique) dans PC LiClO₄ 1M pour une densité de courant de 10 mA.g⁻¹ ; NFC (a), NCG (b) et NDC (c)

Tableau 21 résume des données électrochimiques en termes de capacité théorique ($Q_{\text{théo}}$) et expérimentale (Q_{exp}), de potentiel moyen de décharge ($E_{1/2}$), d'énergie et de rendement faradique des différents produits.

Tableau 21. Données électrochimiques des composés obtenus par fluoration directe, contrôlée et statique dans PC LiClO₄ 1M par une densité de courant de 10mA.g⁻¹

CF _x			$Q_{\text{théo}}$ (mAh/g)	$E_{1/2}$ (V) ±0,02	Q_{exp} (mAh/g)	Energie spécifique (Wh/kg)	Rendement faradique (%) (±10%)
NFC	F-TF	F/C					
	D-435	0,70	741	2,27	511	1160	69
	C-480	0,70	741	2,34	614	1436	82
	S-420	0,74	761	2,49 2,27	748	1780	98
	AS-420	0,64	710	2,40	474	1137	64
NDC	D-480	0,82	797	2,23	778	1735	97
	C-480	0,80	788	2,43	730	1774	93
	S-460	0,80	788	2,4	862	2069	109
NCG	D-420	0,82	797	2,48	458	1135	57
	C-480	0,83	801	2,41	682	1643	85
	S-425	0,83	801	2,41	594	1431	74

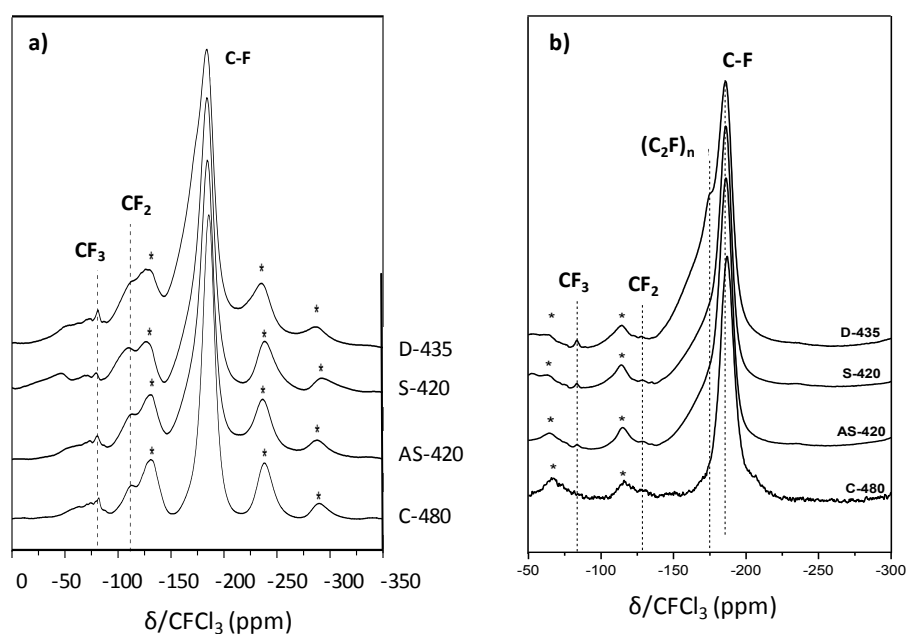
De façon générale, à taux de fluoration proche, le rendement faradique, la capacité et l'énergie spécifique sont systématiquement plus élevés dans le cas de la fluoration statique qu'après les processus directe et contrôlée (sauf pour les NCG fluorés). Les faibles teneurs en défauts structuraux de type CF₂, CF₃ et liaisons pendantes générées par la fluoration statique sont des paramètres déterminants des propriétés capacitatives. En effet, ces défauts structuraux peuvent constituer des points de blocage pour la diffusion des ions lithium et/ou fluorures. Les liaisons dans CF₂ et CF₃ requièrent une énergie trop importante pour être rompues électrochimiquement, mais sont comptabilisées pour le calcul de rendement faradique; celui-ci s'en trouve amoindri.

Pour les échantillons issus de la méthode statique, la capacité expérimentale obtenue est en accord avec la capacité théorique calculée selon le taux de fluoration. La fluoration statique est lors la méthode de choix car elle permet d'améliorer les performances électrochimiques des matériaux.

L'amélioration des performances électrochimiques est très marquée pour les nanofibres de carbone issues de la fluoration statique comparée aux autres méthodes de fluoration (contrôlée et dynamique). La première discussion va donc concerner ce type de matériaux. L'échantillon NFC-D-435 présente le comportement généralement attendu pour les fluorures de graphite avec un plateau bien défini et la chute ohmique initiale en raison de son comportement isolant (Figure 108a). Sa capacité expérimentale est égale à 511 mAh.g⁻¹ assez éloignée de la valeur théorique (741 mAh.g⁻¹). Au contraire, en raison de la dispersion homogène des zones fluorées actives et non-fluorées (conductrices) [12, 13, 28], la chute ohmique initiale est inexistante pour les NFC fluorées par la décomposition de TbF₄. La densité d'énergie est sensiblement accrue par rapport au NFC-D-435 (1436 et 1160 Wh.kg⁻¹, pour NFC-C-480 et NFC-D-435, respectivement) en raison d'une capacité et un potentiel légèrement supérieurs (Tableau 21).

La densité énergétique la plus élevée et le meilleur rendement faradique sont mesurés pour l'échantillon NFC-S-420 parmi tous les matériaux étudiés avec des valeurs de 1780 Wh.kg^{-1} et 98%, respectivement. L'observation la plus inattendue est la présence de deux plateaux à 2,49 et 2,27 V sur la courbe galvanostatique de cet échantillon. Deux processus électrochimiques distincts semblent se produire successivement et un phénomène de surtension s'est mis en place lors de la décharge. Ce matériau nécessite alors une étude plus approfondie ainsi qu'une comparaison approfondie avec les autres nanofibres fluorées.

La RMN MAS des noyaux ^{13}C (10 kHz) et ^{19}F (14 et 34 kHz) (Figure 109), montre par les déplacements chimiques identiques (88 et -190 ppm, respectivement) que la liaison C-F est identique, elle est de type covalent pour tous les échantillons étudiés. De plus, la quantité des défauts structuraux de type CF_2 et CF_3 , estimée par l'intégrale des bandes à respectivement -120 et -80 ppm, est faible dans l'ensemble des échantillons; néanmoins, pour l'échantillon NFC-D-435 ces groupements sont davantage présents comparé au NFC-C-480 et NFC-S-420.



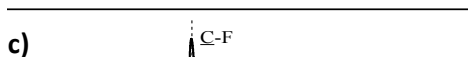


Figure 109. Spectres MAS RMN du ^{19}F des nanofibres fluorées à des vitesses de rotation de 14kHz (a), et 34kHz (b). Spectre MAS RMN du ^{13}C à une vitesse de rotation de 10kHz (c)

Un autre type de défaut doit être pris en compte les liaisons pendantes (LP) formées durant la fluoruration [20, 29]. La Figure 110 représente les spectres RPE des nanofibres fluorées issues des trois procédés. Des différences apparaissent sur la forme des signaux ainsi que sur les densités de spins. Un signal fin est commun aux trois échantillons de largeur pic-à-pic ΔH_{pp} égale à $15,0 \pm 1$ G et un facteur g de $2,0030 \pm 0,0002$; il est attribué à un électron célibataire sur un atome de carbone hybridé sp^3 et lié à 3 autres atomes de carbone. Une orbitale atomique hybride n'est pas saturée à 2 électrons par la formation d'une orbitale moléculaire et mise en commun d'électrons avec une orbitale atomique du fluor ; autrement dit, une liaison est manquante et le défaut est appelé liaison pendante. Uniquement pour NCF-C-420, une série de 7 signaux équidistants (marqués par des traits pointillés sur la Figure 110) est aussi observée, caractéristique d'une structure superhyperfine due au couplage hyperfin entre la liaison pendante et $N=6$ noyaux de fluor de nombre de spin nucléaire $I = 1/2$ dans son environnement proche conduisant à $2NI + 1 = 7$ signaux. Les 6 noyaux de fluor se répartissent en 3 dans le plan de la LP et 3 dans le plan suivant le plus proche de celle-ci. La constante de couplage hyperfin A vaut 45 ± 2 G et la largeur des signaux individuels est 36 ± 2 G. Ces paramètres sont très proches de ceux mesurés pour un graphite fluoré de type $(\text{CF})_n$ [30]. Une telle structure superhyperfine (SSHF) ne peut s'établir et être visualisée sur le spectre RPE uniquement si les distantes LP-noyaux ^{19}F sont constantes ce qui traduit un ordre autour du défaut qu'est la liaison pendante. La RPE s'avère une sonde locale de l'ordre autour de l'électron célibataire. La SSHF s'établit pour des taux de fluoruration élevé [20, 31]. Ce cas de figure ne se produit que pour les nanofibres fluorées par le mode contrôlé. La densité de spins (de LP) est nettement plus faible pour NFC-C-480 ($2,9 \cdot 10^{19} \pm 0,6 \cdot 10^{19}$ spin/g) que pour NFC-D-435 et NFC-S-420 ($25 \cdot 10^{19} \pm 5 \cdot 10^{19}$ et $31 \cdot 10^{19} \pm 6 \cdot 10^{19}$ spins/g, respectivement). Les signaux pour les nanofibres fluorées par TbF_4 sont donc caractéristiques en termes d'allure et de densités de spins de zones hautement fluorées avec peu de désordre structural. Ces caractéristiques sont permises par le fluor atomique. Lorsque l'espèce réactive est le fluor moléculaire, les densités de spins sont proches (dans l'incertitude de mesures de 20%).

Figure 110. Spectres RPE (bande X) à température ambiante des nanofibres fluorées

Comme les défauts structuraux révélés par la présence de groupements CF_2 et CF_3 , les différences concernant les liaisons pendantes ne peuvent expliquer des comportements électrochimiques si différents pour les 3 échantillons. Ainsi, la compréhension doit être recherchée dans la dispersion des parties fluorées dans la matrice carbonée ou sur les phénomènes de diffusions ioniques dans les fibres lors de la décharge. Considérant le mécanisme de fluoration dans les propriétés texturales discutées ci-dessus, la distribution des parties fluorées et non-fluorées est très différente selon la méthode de fluoration. Comme le processus dynamique consiste en l'utilisation d'un flux gazeux, le fluor moléculaire est toujours en excès à la surface du matériau et une répartition inhomogène des parties fluorées s'établit, ce qui signifie une conduction électronique non-optimale et une diffusion limitée des espèces ioniques au cours de la décharge. Le noyau reste non-fluoré [26] (Figure 107a). Au contraire, en utilisant la fluoration contrôlée avec le fluor atomique comme espèce réactive, les parties fluorées sont dispersées de façon homogène dans la matrice carbonée [12]. Ceci résulte de la diffusion et de la réactivité du fluor atomique. Les chemins de diffusion des électrons vers les sites actifs s'en trouvent raccourcis. En ce qui concerne les propriétés électrochimiques, le cas de la fluoration statique diffère des deux autres méthodes et cela est dû à une répartition spécifique des nanodomaines fluorés et non-fluorés grâce au contrôle drastique des ajouts de fluor que la méthode statique permet.

La décharge électrochimique consiste en une réduction des liaisons C-F pour obtenir les ions F^- , qui se combinent avec les ions Li^+ de l'électrolyte pour former des particules de LiF. Les paramètres clé pour ce processus sont alors i) un flux d'électrons pour induire la réduction des liaisons C-F et ii) une diffusion efficace des ions Li^+ et F^- . Le flux électronique et les diffusions ioniques pendant la décharge électrochimique sont représentés schématiquement pour chaque échantillon à la Figure 111. Les chemins de diffusion de l'échantillon NFC-D-435 sont très limités contrairement à l'échantillon NFC-C-480. Ces chemins diffusionnels semblent être optimisés, plus courts selon un réseau plus dense, dans l'échantillon NFC-S-420, ce qui explique les performances électrochimiques améliorées pour cet échantillon. Le recuit détruit cette dispersion particulière des parties fluorées et non-fluorées par une homogénéisation, ce qui nuit aux propriétés électrochimiques. En conclusion, le flux électronique vers les parties isolantes fluorées, siège de la réaction électrochimique, est facilité dans NFC-S-420. La densité d'énergie s'en trouve améliorée. De plus, la diffusion des ions F^- et ou Li^+ semble aussi être plus efficace conduisant à une amélioration du rendement faradique.

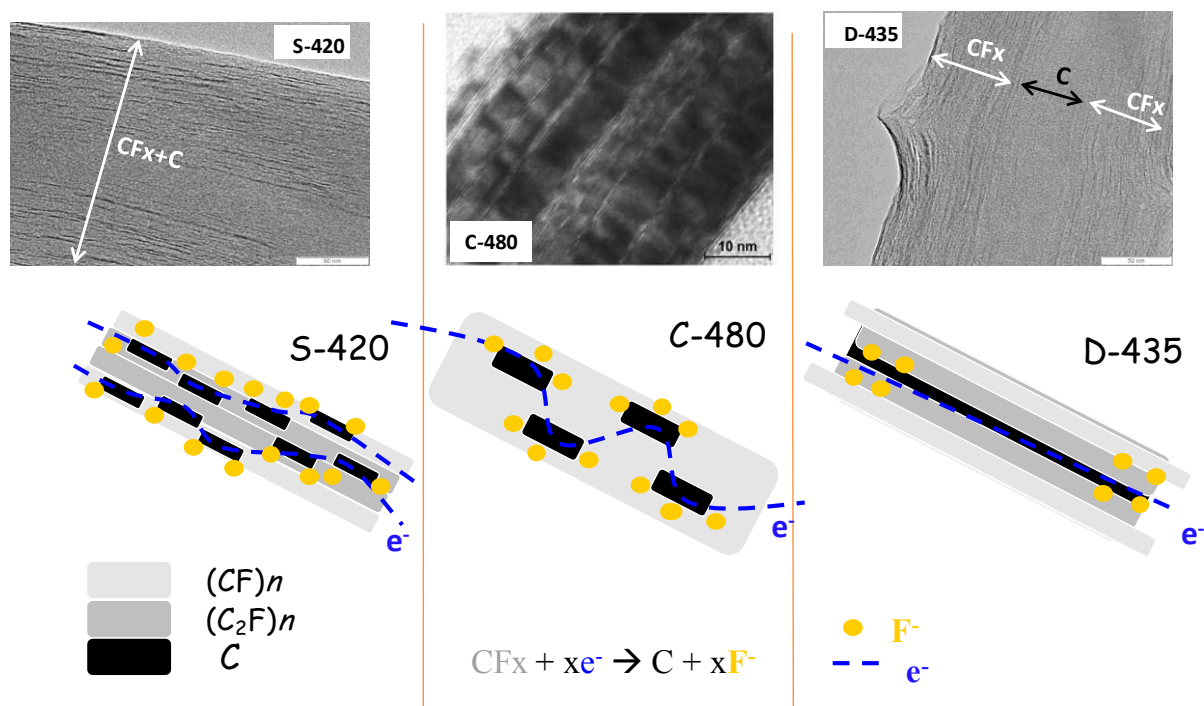


Figure 111. Répartition des zones fluorées et zone carbonées et des chemins de diffusion dans le réseau carboné selon le procédé de fluoruration

La fluoruration des nanocarbones utilisant la méthode statique permet alors une amélioration significative des performances électrochimiques par rapport à la méthode dynamique et contrôlée. Une étude effectuée sur les nanofibres de carbone montre que cette amélioration est due à une distribution particulière des sites de fluor, et des chemins de diffusion ioniques améliorés dans le réseau carboné que le processus statique permet. L'ordre structural dans les zones fluorées semble avoir moins d'influence pour le taux de fluoruration considéré ($F/C = 0,8$).

4.1.2 Optimisation des performances électrochimiques

Outre la méthode de fluoruration pour l'optimisation des performances électrochimiques, les conditions électrochimiques peuvent être incriminées comme par exemple la formulation de l'électrolyte (par l'intermédiaire du solvant ou de la nature du sel de lithium utilisé). Le choix de ce dernier est d'importance primordiale, surtout pour les systèmes Li/CF_x , car il détermine l'efficacité de la pile. L'électrolyte doit impérativement présenter une bonne conductivité par les ions Li^+ , ainsi qu'une faible conduction électronique afin d'éviter de court-circuiter la pile.

D'une manière générale, l'efficacité d'un électrolyte réside dans le choix d'un sel de lithium de solubilité élevée et de forte dissociation dans le(s) solvant(s), et du (des) solvant(s) qui doit être aprotique et possédant une constante diélectrique élevée afin d'optimiser la dissociation du sel de lithium et donc la conduction ionique de l'électrolyte.

En plus de la conductivité ionique la plus élevée possible et de la faible conduction électronique, nous avons sélectionné un électrolyte capable d'agir directement ou indirectement sur le phénomène de la germination-croissance des particules de LiF formées par l'association des ions Li^+ (provenant de l'électrolyte) et les ions F^- libérés lors du processus de décharge. En effet, LiF se présente sous forme de grosses particules de symétrie cubique dont la taille peut atteindre une dizaine de micromètres (Figure 112). En fonction de la taille de ces particules, le processus de décharge peut être perturbé car les particules de LiF peuvent soit constituer un verrou pour les phénomènes de diffusion ioniques de F^-

et Li^+ soit entraîner l'exfoliation de la matrice carbonée, à l'image de ce que nous avons démontré au chapitre 2 pour les carbones fluorés commerciaux.

Récemment, des études ont porté sur la solubilité de LiF dans différents types de solvants, notamment les solvants de type alkylcarbonate [32-34]. Par analogie, deux voies ont été explorées : dissoudre le LiF formé ou favoriser une distribution nanométrique (au lieu d'une distribution micrométrique) au fur et à mesure de sa formation ; dans les deux cas, il s'agit de faciliter les phénomènes de diffusions ioniques et, par conséquent, d'améliorer les performances électrochimiques de la pile. Le Tableau 22 montre les valeurs de la solubilité de LiF(s) dans plusieurs solvants ou mélange de solvants de type alkylcarbonate. Comme le montre ce tableau, la solubilité de LiF la plus élevée est obtenue dans un mélange ternaire éthylcarbonate/propylènegcarbonate/diméthylcarbonate (EC/PC/3DMC, 1:1:3 en pourcentages volumiques). D'ailleurs, ce mélange de solvants correspond à l'un des mélanges les plus utilisés dans les produits commerciaux pour batteries à ions lithium et au lithium. L'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) constitue le sel le plus couramment utilisé dans les batteries lithium-ion, en raison de sa forte conductivité ionique, sa large fenêtre de stabilité électrochimique et sa faible toxicité. Ce descriptif justifie notre choix de l'électrolyte LiPF_6 dissous dans un mélange de (EC/PC/3DMC) pour la suite des tests électrochimiques. Le sel utilisé (LiPF_6) est dissout à une concentration de 1 mol.L^{-1} , ce qui permet d'obtenir une conductivité optimale dans le mélange EC/PC/3DMC et éviter tout phénomène de gradient de concentration [32].

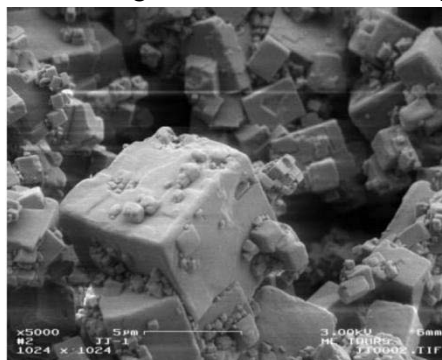


Figure 112. Cliché au MEB du LiF [32]

Tableau 22. Solubilité de LiF(s) à 20 °C dans différents alkylcarbonates [32]

Solvant	Solubilité (g.L^{-1})
PC	0,13
EC (40°C)	5,52
DMC	0,57
DEC	<0,01
EC/PC/3DMC	9,08
VC	0,2

Pour mettre en évidence l'effet de l'électrolyte utilisé sur les performances de la pile, les tests électrochimiques comparatifs ont été réalisés en utilisant les électrolytes PC LiClO_4 1M et EC/PC/3DMC LiPF_6 1M.

La Figure 113 présente les courbes de décharges galvanostatiques des différents nanocarbons fluorés par la méthode statique dans les deux électrolytes. Les tests électrochimiques sont réalisés à

température ambiante, à faible densité de courant de 10mA/g, ce qui représente un régime de décharge d'environ C/70.

Les tests électrochimiques réalisés avec EC/PC/3DMC LiPF₆ 1M témoignent d'une amélioration nette des performances électrochimiques en terme de capacités, en particulier pour les NCG (Figure 113.c) avec une capacité qui augmente de 600 à 800 mAh/g (correspondant à une amélioration de 25%) et les NFC avec un potentiel moyen de décharge $E_{1/2}$ qui est remonté de 0,2 V environ (Figure 113 (b)), ce qui correspond à une amélioration de 12%. Un autre fait notable est visible pour les NFC avec la disparition avec EC/PC/3DMC LiPF₆ 1M du double plateau de potentiel qui était visible avec l'électrolyte PCLiClO₄ 1M. L'origine de ce double plateau pour l'échantillon NFC-S-420 ne peut donc pas être expliquée par les caractéristiques intrinsèques du matériau, car il ne présente pas deux types de liaisons C-F comme l'a montré la RMN avec un seul déplacement chimique mesuré sur les noyaux ¹³C et ¹⁹F (Figure 109). Pour mieux comprendre l'effet de l'électrolyte, probablement à l'origine des différences observées, en particulier l'effet du solvant utilisé sur les performances électrochimiques, la décharge galvanostatique de l'échantillon NFC-S-420 a été étudiée avec l'électrolyte EC/PC/3DMC LiClO₄ 1M où seule la nature du sel change (en gardant le mélange EC/PC/3DMC). Les courbes de décharge galvanostatiques sont montrées en Figure 114.

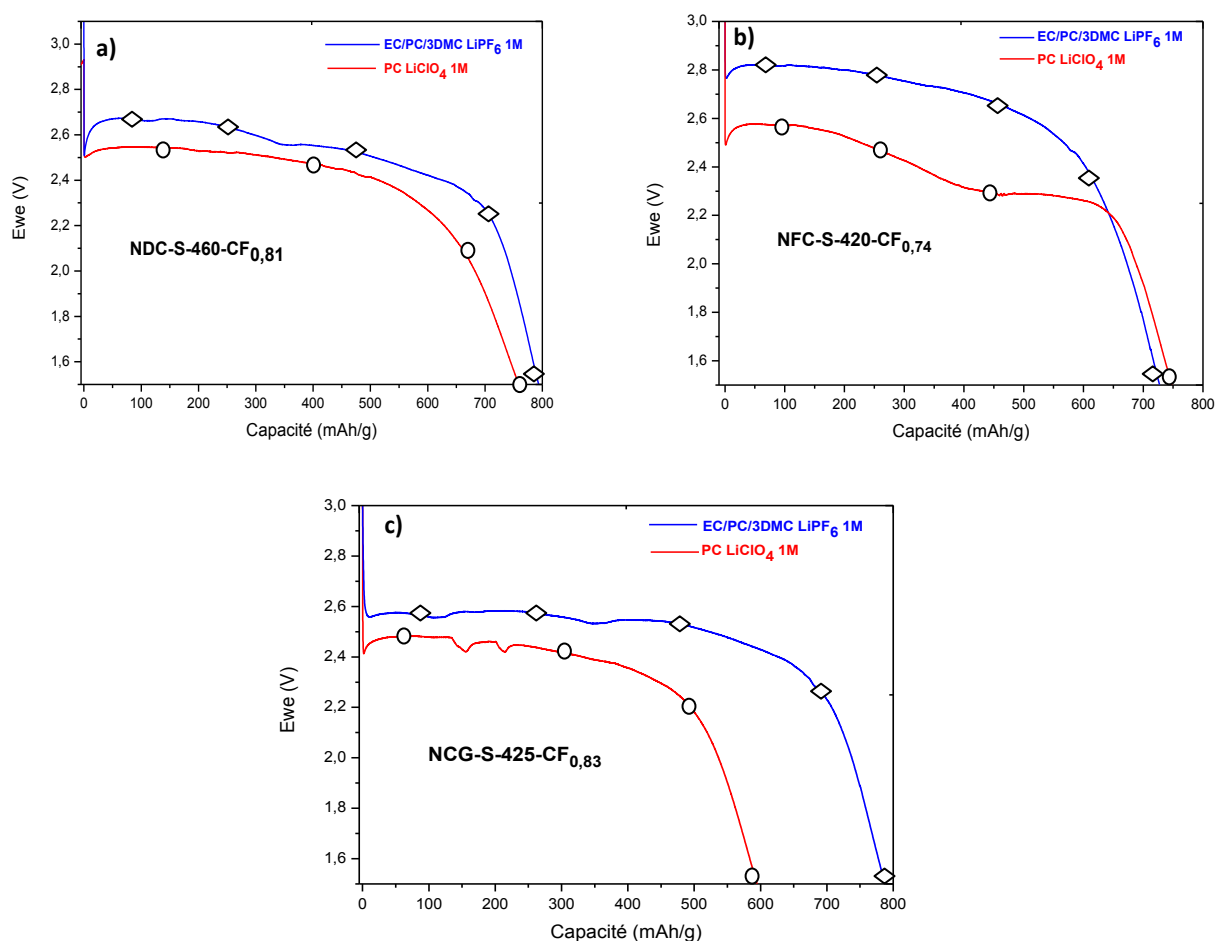


Figure 113. Décharges galvanostatiques à 10mA/g des 3 nanocarbones (NDC (a) – NFC (b) – NCG (c)) fluorés (~CF_{0.8}) issus de la fluoruration statique dans 2 électrolytes: PC LiClO₄ 1M (○ en rouge) et EC/PC/3DMC LiPF₆ 1M (◇ en bleu)

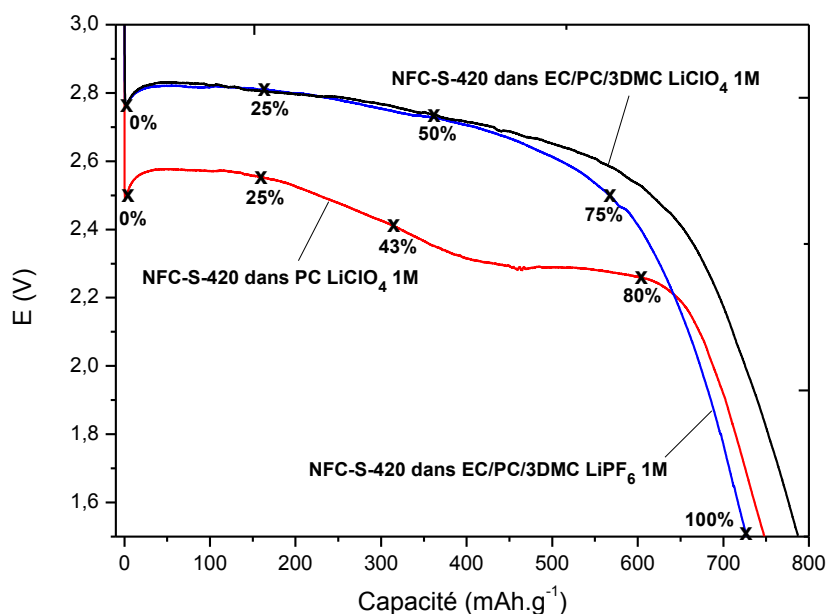


Figure 114. Décharges galvanostatiques de l'échantillon NFC-S-420 dans différents électrolytes. Les croix indiquent les différentes profondeurs de décharge choisies pour la caractérisation ex situ

Un seul plateau de potentiel est observé à 2,71 V avec EC/PC/3DMC LiPF₆ 1M et EC/PC/3DMC LiClO₄ 1M contrairement à PC LiClO₄ 1M où deux plateaux sont observés à 2,49 et 2,27 V. La capacité expérimentale, le rendement faradique et la densité d'énergie présentent des valeurs plus élevées lorsque le mélange EC/PC/3DMC a été utilisé quel que soit le sel (LiPF₆ ou LiClO₄) en comparaison avec PC LiClO₄ 1M. Ceci suggère que la nature du sel de lithium utilisé n'est pas critique, mais c'est plutôt l'effet du solvant qui exacerbe les performances électrochimiques. Cette amélioration est sans doute liée à la capacité du mélange EC/PC/3DMC à solubiliser le LiF(s) formé durant la décharge ($s=9,08$ g/l à 20°C) [35], et/ou à favoriser une distribution nanométrique du LiF formé. Pour aller plus loin dans la vérification de notre hypothèse et de montrer l'effet majeur du solvant utilisé dans l'électrolyte, notre étude se concentrera sur le mécanisme de décharge de l'échantillon NFC-S-420 dans les deux électrolytes PC LiClO₄ 1M et EC/PC/3DMC LiPF₆ 1M.

4.1.3 Etude du mécanisme de décharge des nanofibres fluorées

Le mécanisme de décharge électrochimique en pile au lithium des nanofibres de carbone fluorées n'a été que très peu étudié malgré les investigations intensives sur ces produits.

La compréhension de ces mécanismes passe par une caractérisation fine des matériaux initiaux, selon une démarche classique, mais aussi à des profondeurs de décharge variables avec des outils de caractérisation adaptés (la RMN du solide, la diffraction X, la diffusion Raman ainsi que l'imagerie MEB).

L'échantillon NFC-S-420 a été déchargé à différentes profondeurs de décharge (Figure 114). Après des décharges galvanostatiques partielles, l'électrode est séchée, puis broyée en boîte-à-gants. Les différentes profondeurs de décharge (PdD) sont 0, 25, 50, 75% et 100% dans l'électrolyte EC/PC/3DMC LiPF₆ 1M et 25, 43 et 80 % dans PC LiClO₄ 1M ; le pourcentage se réfère à la capacité maximale mesurée. Les valeurs de profondeurs de décharges dans PC LiClO₄ 1M correspondent aux deux plateaux de potentiel enregistrés pour la décharge totale: une profondeur de 25% permet de travailler sur le mécanisme électrochimique du premier plateau, celle à 43% permet d'investiguer le processus de la première transition du premier plateau vers le second, et 80% pour les réactions liées au second plateau (voir les croix sur Figure 114).

4.1.3.1 Evolution de la structure avec la profondeur de décharge

i. Etude par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X du produit NFC-S-420 (Figure 115) montrent un élargissement de la raie liée à la phase carbonée fluorée lorsque le taux de décharge augmente. Il traduit un caractère biphasique $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$. Plus le taux de décharge augmente plus la phase $(CF)_n$ est convertie en phase $(C_2F)_n$ puis en carbone. Dans les 2 électrolytes, un ordre cristallin du carbone se remet en place, comme l'atteste la relative finesse du pic centré à 24° en 2θ ($d=0,34$ nm). La défluoruration électrochimique conduit à une reconstruction du carbone. L'influence de l'électrolyte utilisé n'est pas révélée du fait que l'évolution de la structure est similaire dans les deux électrolytes.

Le fluorure de lithium est formé de façon progressive avec la profondeur de décharge. Sa cristallinité est élevée comme en témoigne la finesse des pics relatifs à cette phase.

ii. Etude de la diffusion Raman

Afin de comparer le taux de désordre du carbone aux différents taux de décharge, les spectres Raman des produits déchargés sont représentés (Figure 116). L'échantillon complètement déchargé possède une bande D symétrique marquée et une bande G asymétrique typique de carbones amorphes [36]. Au fur et à mesure de la décharge, la bande D se déplace vers des grandes valeurs de nombres d'onde (Figure 117). En effet, après défluoruration électrochimique les carbones fluorés hybridés sp^3 sont convertis en carbones hybridés sp^2 expliquant les déplacements d'une bande D caractéristique d'un environnement sp^3 à un environnement sp^2 désordonné.

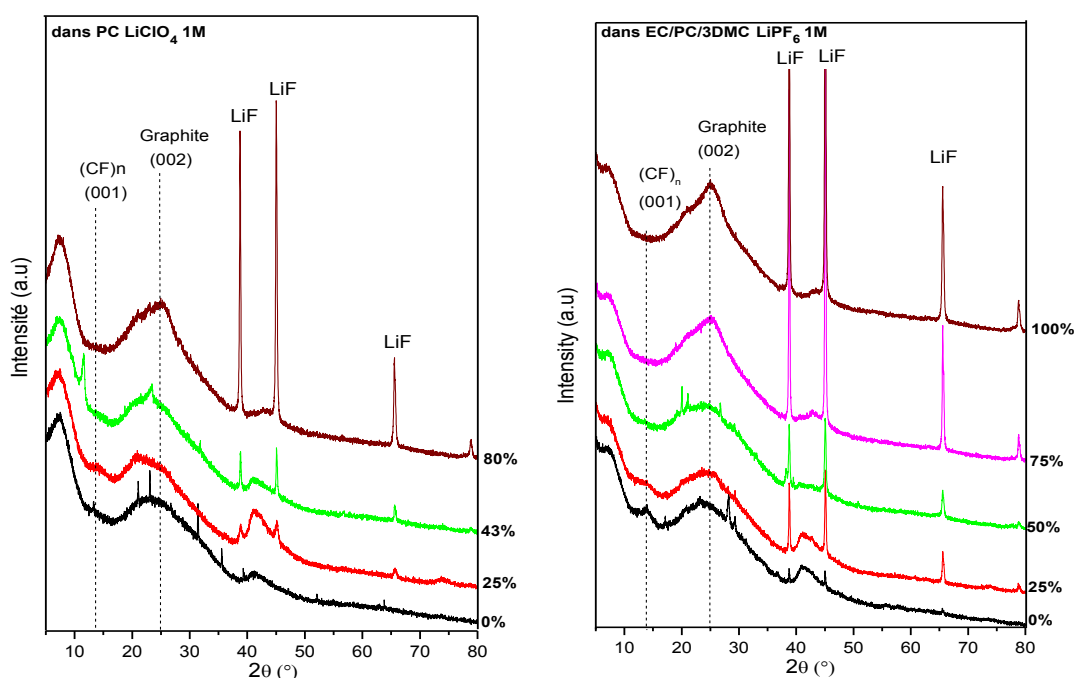


Figure 115. Diagrammes de diffraction des rayons X de l'échantillon NFC-S-420 déchargé dans PC $LiClO_4$ 1M (à gauche) et EC/PC/3DMC $LiPF_6$ 1M (à droite) à différentes profondeurs de décharge

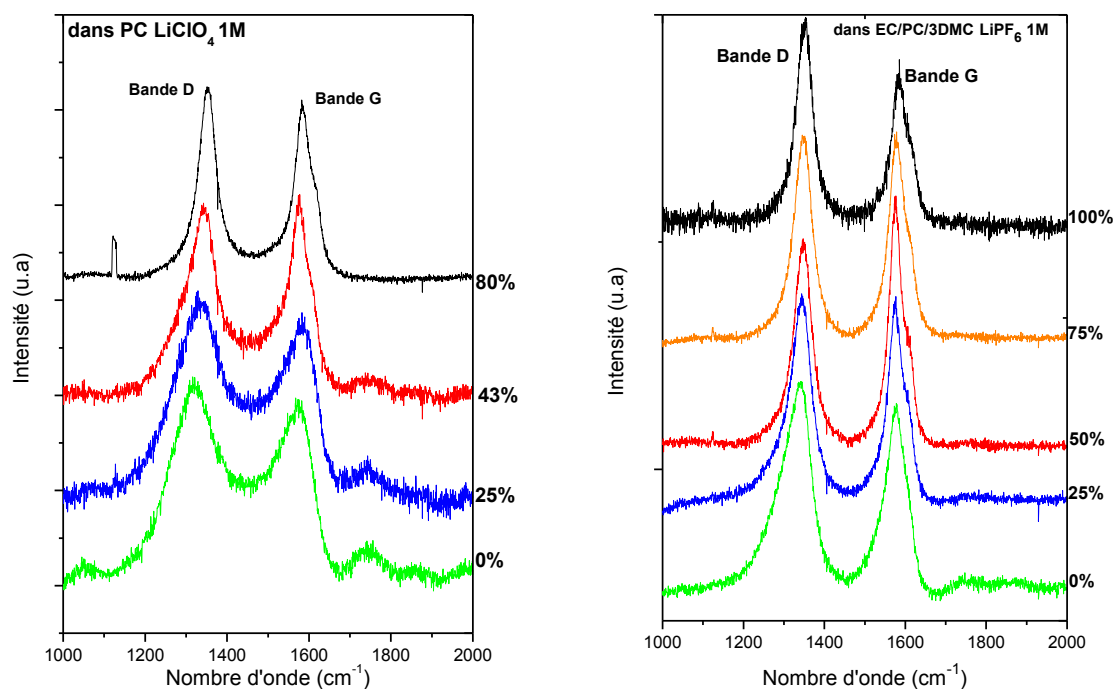


Figure 116. Spectres Raman de NFC-S-420 déchargé dans PC LiClO₄ 1M (à gauche) et EC/PC/3DMC LiPF₆ 1M (à droite) à différents taux de décharge

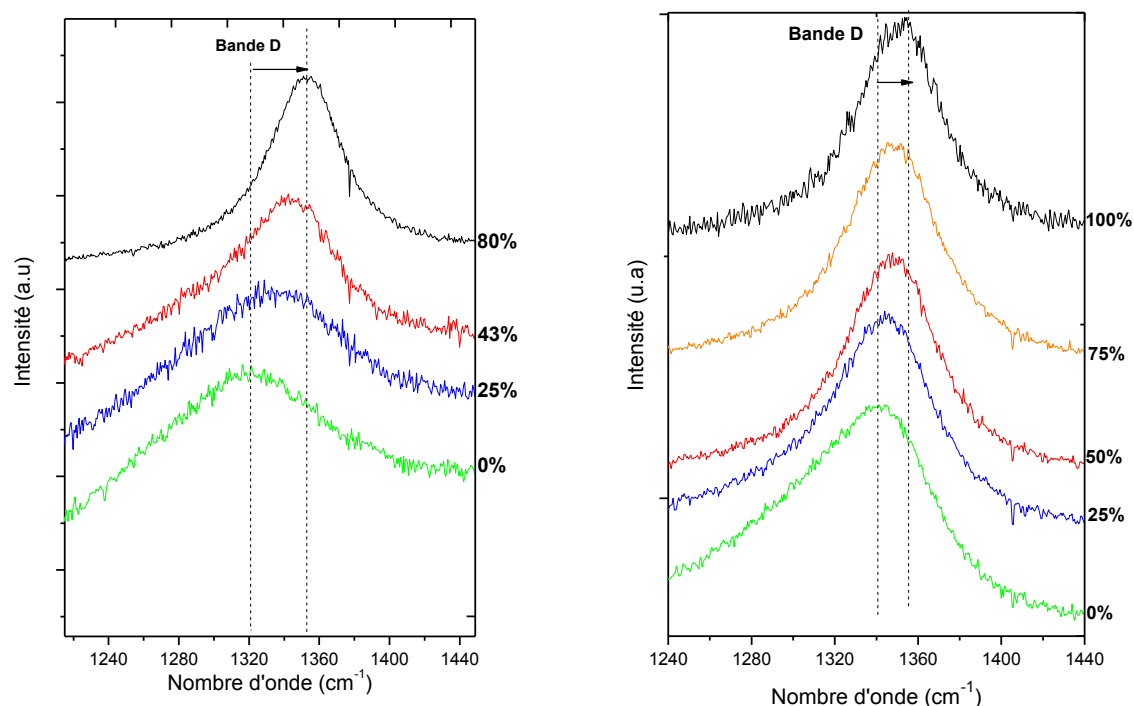


Figure 117. Déplacement de la bande D vers les grandes valeurs de nombre d'onde (dans PC LiClO₄ 1M à gauche et dans EC/PC/3DMC LiPF₆ 1M à droite)

4.1.3.2 Evolution des liaisons C-F avec la profondeur de décharge

i. Etude par la RMN du solide

La RMN du ^{19}F avec une vitesse de rotation de 34 kHz a été effectuée. Une telle vitesse de rotation permet d'une part d'obtenir une résolution suffisante pour appréhender l'évolution des pics des différentes espèces fluorées qui disparaissent ou apparaissent durant le processus de décharge et, d'autre part, de s'affranchir des bandes de rotation qui s'écartent en dehors de la zone d'observation. Les spectres RMN des nanofibres fluorées réduites à différents taux de décharge sont présentés dans la Figure 118.

Nous pouvons noter qu'au fur et à mesure de la décharge, plusieurs phénomènes se produisent dans les deux électrolytes:

- l'apparition puis la croissance de la résonance à des déplacements chimiques de -205 ppm/ CFCl_3 attribuée à LiF, ceci est en accord avec les données de diffraction des rayons X (pics de LiF à 39, 45 et 65° en 2 θ).
- la disparition progressive du pic correspondant aux liaisons C-F à $\delta = -185$ ppm.

Ces faits expérimentaux sont en accord avec la réduction de la liaison C-F et la formation de LiF.

Figure 118. Spectres ^{19}F RMN-MAS à 34kHz de l'échantillon NFC-S-420 dans PC LiClO_4 1M (à gauche) et EC/PC/3DMC LiPF_6 1M (à droite) à différents taux de décharge ; les spectres ont été normalisés avec la bande invariante due au CF_2

La teneur en groupement CF_2 renseignée par l'intensité du pic aux alentours de -114 ppm, semble être constante, en accord avec leur inertie électrochimique supposée.

La série de pics fins vers -78 ppm, visible uniquement pour le cas de l'électrolyte à base de LiPF_6 , est attribuée aux fluorures de phosphore PF_6^- et ses dérivés formés durant le processus électrochimiques et/ou lors du passage à l'air pour le remplissage du rotor RMN. Cette attribution est confortée par la similitude avec le spectre de LiPF_6 (cf chapitre 2).

Il faut noter pour le composite non déchargé mais mis en contact avec l'électrolyte un pic de faible intensité à la position de LiF existe; il semblerait que le carbone fluoré se défluore spontanément en milieu électrolytique ou que l'électrolyte se décompose spontanément à la surface de l'électrode.

De plus, pour les NFC déchargés à 80% dans PC LiClO_4 1M, le mécanisme de défluoration ne semble pas être total car certaines liaisons C-F subsistent. Certaines liaisons ne sont alors pas rompues lors du processus de défluoration électrochimique. En effet toutes les liaisons ne sont pas accessibles pour

NFC déchargées dans PCLiClO_4 1M à cause de l'encombrement généré par la formation micrométrique de LiF durant la décharge, la solubilité de ce dernier dans le propylène carbonate étant faible.

Aucune différence majeure n'est mise en évidence par RMN du solide ou diffraction X.

4.1.3.3 Evolution de la texture avec la profondeur de décharge

i. Etude par Microscopie Electronique à Balayage

L'étude a été complétée par une visualisation directe par microscopie électronique à balayage de la formation de particules de LiF et d'une possible déstructuration de la matrice carbonée fluorée dans chacun des deux électrolytes. Les images aux différentes profondeurs de décharge sont montrées à la Figure 119. Des différences sont visibles en fonction de la profondeur de décharge et selon l'électrolyte utilisé.

La bonne dispersion du liant PVDF est mise en évidence dans la Figure 119a montrant le composite brut en simple contact avec l'électrolyte (0% de décharge) ; la surface des fibres est recouverte d'un film continu constitué par le liant.

A 25% de décharge pour NFC déchargés dans EC/PC/3DMCLiPF_6 1M, des particules nanométriques sont visibles à la surface des fibres et sur les bords de plan. Conformément à la diffraction des rayons X et la RMN du ^{19}F , ces particules sont composées de LiF. A la moitié de la décharge, les nanofibres fluorées sont encore observées et sont couvertes par des particules de 20-30 nm. La concentration de ces particules est plus élevée en surface et aux bords de plans des nanofibres, suggérant que LiF est formé à l'extérieur de la matrice carbonée lors de la décharge. Les ions fluorure F^- , formés au cours de la réduction du carbone fluoré, diffusent au sein de l'espace interfeuillet dans un processus similaire à une désintercalation pour se combiner avec les ions Li^+ solvatés pour former le LiF en surface et sur les bords des nanofibres. La formation du LiF en dehors de la matrice carbonée est bénéfique car les nanofibres conservent leur structure tubulaire même après décharge complète (Figure 119 e et g). Grâce aux dimensions nanométriques qui empêchent une accumulation trop importante de LiF, l'exfoliation est évitée sur les bords de plans et la perte de cohésion des nanofibres ne se produit pas, contrairement à certains produits commerciaux comme discutés dans le chapitre 2. Enfin pour les produits totalement déchargés (profondeur de décharge de 100%), les particules de LiF recouvrent l'ensemble de la surface du carbone défluoré sous forme de particules nanométriques (Figure 119).

Les images MEB des NFC déchargées avec l'électrolyte PCLiClO_4 1M (Figure 119 f et g) montrent que la croissance de LiF s'effectue différemment; les particules de LiF sont formées selon une couche continue couvrant toute la surface des fibres, contrairement à des particules cubiques bien définies dans le cas de EC/PC/3DMCLiPF_6 1M. Malgré une faible profondeur de décharge (43%), les fibres sont uniformément recouvertes d'une épaisse couche de LiF (Figure 119f). Cette couche peut induire des phénomènes de résistances internes pour la diffusion des ions F^- et Li^+ , ce qui entraîne une surtension supplémentaire. Or, la courbe galvanostatique présentait bien deux plateaux de potentiel en accord avec une telle hypothèse. À une valeur élevée de profondeur de décharge (80%), les phénomènes s'accroissent : les fibres sont recouvertes d'une couche continue et dense de LiF dans le cas d'électrolyte PCLiClO_4 1M (Figure 119g) alors que pour EC/PC/3DMCLiPF_6 1M, les nanoparticules cubiques de LiF sont mélangées avec une couche sensiblement moins dense.

Les particules initiales de LiF formées spontanément par simple contact de l'électrolyte EC/PC/DMCLiPF_6 1M avec les nanofibres fluorées peuvent agir comme des germes pour la croissance des particules. Cela peut expliquer la présence de particules cubiques bien définies seulement pour cet électrolyte.

Par ailleurs, à une quantité donnée de LiF, c'est à dire selon la profondeur de décharge, l'épaisseur de la couche de LiF est plus faible avec EC/PC/3DMCLiPF₆ 1M que pour PCLiClO₄ 1M pour deux raisons: i) les particules cubiques compactes de LiF présentes uniquement pour EC/PC/3DMC LiPF₆ 1M sont plus denses qu'une couche continue et ii) LiF est davantage dissout dans ce dernier. La solubilité de LiF dans PC est plus faible que dans le mélange EC/PC/3DMC, les valeurs de solubilité étant 0,13 et 9,08 g.L⁻¹, respectivement. Cela peut être à l'origine de l'amélioration du potentiel avec l'électrolyte à base de LiPF₆. Les particules de LiF croissent massivement sur la surface des fibres sans dissolution dans PCLiClO₄ 1M, contrairement à une distribution nanométrique de ces particules dans EC/PC/3DMCLiPF₆ 1M grâce à la bonne solubilité de LiF dans ce mélange. En conséquence, le potentiel utile délivré par la batterie est supérieure pour l'électrolyte à base de EC/PC/3DMC par rapport à l'électrolyte contenant uniquement PC car la surtension due à la formation de LiF est inférieure dans EC/PC/3DMC que dans PC.

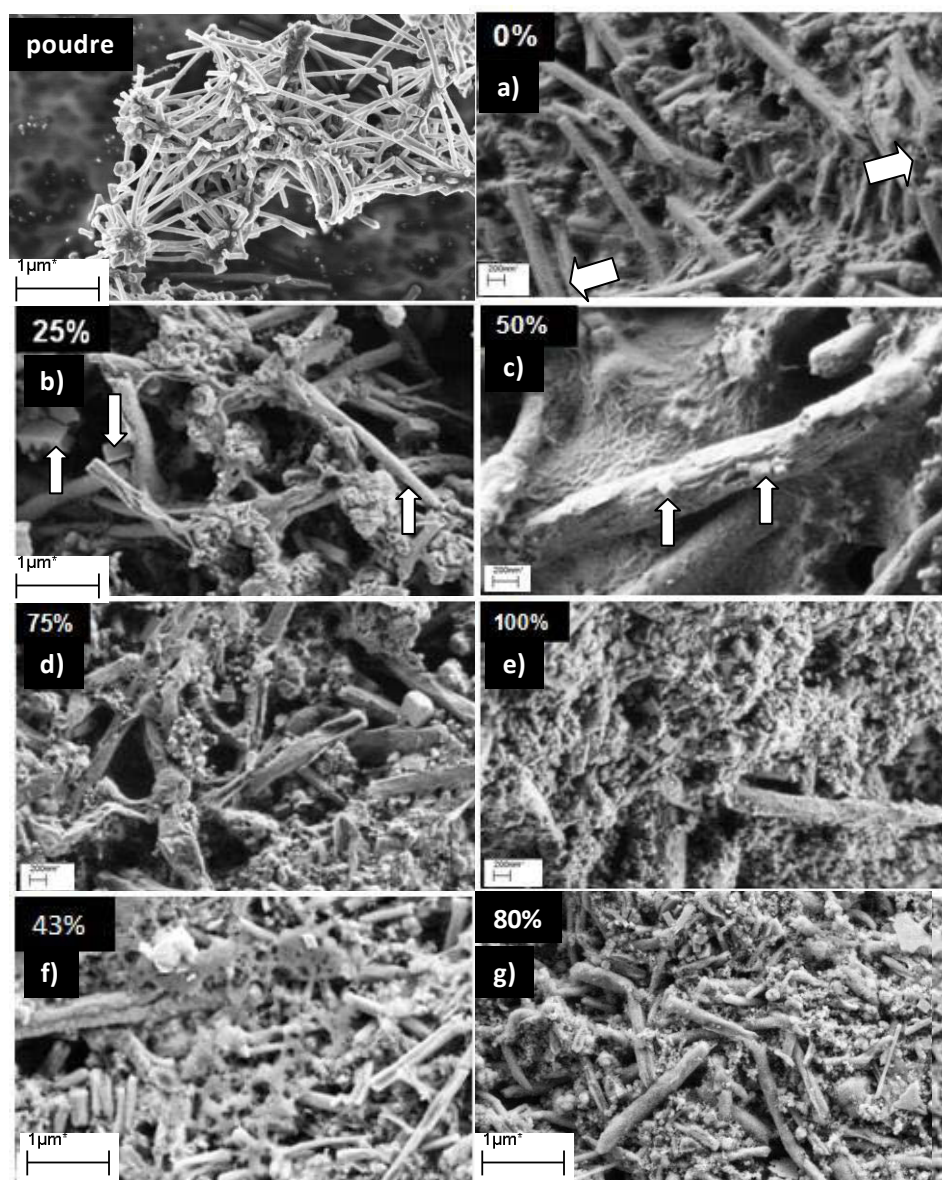


Figure 119. Images MEB des NFC déchargées à différentes profondeurs de décharge dans EC/PC/3DMCLiPF₆ 1M (a à e) et à 43% et 80% de profondeur de décharge dans PCLiClO₄ 1M (f et g), les flèches sur la figure a montrent les fissures induites par la fluoration, et les particules cubiques de LiF sur les figures b et c

4.1.4 Conclusion partielle

Les performances électrochimiques des nanofibres de carbone fluorées obtenues avec le mode statique avec une composition $\sim\text{CF}_{0,8}$ peuvent être améliorées, en particulier la densité d'énergie, en utilisant l'électrolyte EC/PC/3DMC/LiPF₆ 1M plutôt que PCLiClO₄ 1M. Les différences semblent être liées à la solubilité du LiF formé au cours de la décharge dans les solvants. Améliorer la diffusion ionique semble être la clé pour améliorer les performances électrochimiques car quand des atomes de fluor F⁻ ne sont pas en mesure de diffuser librement en dehors de la matrice hôte pour se combiner avec les ions Li⁺, le rendement faradique est diminué. L'hypothèse initiale d'une gêne par les défauts structuraux de type groupements CF₂ et CF₃ ou liaisons pendantes n'a pas été confortée par la comparaison des produits 1D présentant une structure fermée tubulaire issus des trois modes de fluoration. Les particules de LiF formées sur les sites de diffusion des ions F⁻ de la matrice de carbone (fissures, bords, extrémités des fibres), et leur accumulation massive sur la surface des fibres, sont susceptibles d'entraver la diffusion ionique des ions Li⁺ et F⁻, retardant leur combinaison. Une résistance interne supplémentaire se produit dans l'électrode conduisant à un phénomène de surtension (vue comme un second plateau potentiel sur la courbe galvanostatique) dans le cas d'électrolyte PC-LiClO₄ 1M. En raison de la plus grande solubilité de LiF dans le mélange de solvants EC/PC/3DMC et la formation de particules cristallines, de telles surtensions sont évitées et la densité d'énergie obtenue est améliorée par augmentation du potentiel de décharge. Le matériau fluoré fonctionne alors idéalement. Les phénomènes compétitifs de solubilisation-croissance des particules de LiF, à la manière des particules de LiCl pour les piles lithium chlorure de thionyle (Li/SOCl₂), conduisent à la mise en place d'effets de surtension réduisant le potentiel de décharge de la pile. Une étude plus approfondie, par spectrométrie d'impédance complexe par exemple, pourrait permettre de mieux délimiter les conditions de mise en place de chaque phénomène et de proposer des électrolytes, des additifs, des conditions de stockage et de décharge favorable à la diminution voire l'annulation de ces effets de surtension.

Les discussions se sont focalisées dans un premier temps sur une structure fermée unidimensionnelle comme les nanofibres de carbone, elles sont maintenant élargies à d'autres matrices en commençant par l'effet de dimensionnalité.

4.2 Effet de la dimensionnalité du nanocarbone fluoré

Selon les résultats obtenus pour les nanofibres fluorées, l'électrolyte choisi pour les tests électrochimiques pour les autres nanocarbones sera EC/PC/3DMC LiPF₆ 1M.

L'amélioration des performances électrochimiques dépend non seulement de la méthode de fluoration et de l'électrolyte utilisé mais aussi de la nature de la matrice carbonée. Ainsi, en comparant les performances des produits issus des deux modes de fluoration statique et contrôlée (ces deux méthodes étant compétitifs en termes de performances électrochimiques), la méthode de synthèse optimale sera définie. Les réponses électrochimiques des nanodisques de carbone (matrice 2D ouverte) fluorés par la méthode statique et contrôlée (Figure 120), indiquent que le potentiel moyen de décharge est plus élevé pour l'échantillon issu de la fluoration statique comparé à celui obtenu par le mode contrôlée ($E_{1/2} = 2,55$ et $2,39\text{V}$, respectivement) alors que les capacités expérimentales des deux échantillons sont presque identiques (794 et 799 mAh/g , respectivement) (Tableau 23).

Tableau 23. Données électrochimiques des nanodisques de carbone fluorés issus des fluorations contrôlée (NDC-C-480) et statique (NDC-S-460)

CF _x	NDC-C-480	NDC-S-460
F/C (RMN)	0,82	0,81
Q _{théo} (mAh/g)	797	792
Q _{exp} (mAh/g)	799	794
E _{1/2} (V)	2,39	2,55
Energie spécifique (Wh/kg)	1909	2024
Rendement faradique (%) ±10%	100	100

Cependant, en considérant un autre type de matrice carbonée, comme les noirs de carbone graphitisés NCG (matrice-0D), le potentiel moyen de décharge est plus élevé pour l'échantillon issu du mode statique mais sa capacité est nettement inférieure à celle de celui obtenu avec la fluoruration contrôlée (Figure 121 et Tableau 24).

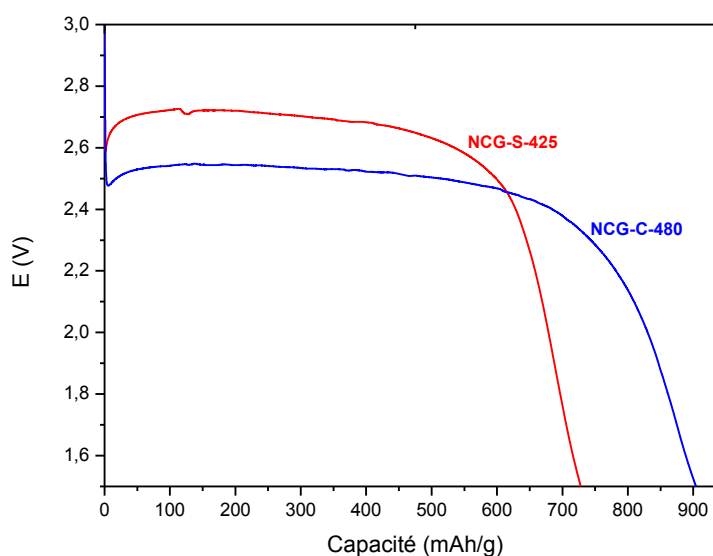
Figure 120. Décharges galvanostatiques à 10mA/g des NDC fluorés issus des fluorations statique (NDC-S-460) et contrôlée (NDC-C-480) dans EC/PC/3DMC LiPF₆ 1M**Figure 121. Décharges galvanostatiques à 10mA/g des noirs de carbone graphitisés fluorés issus des fluorations statique (NCG-S-425-CF_{0,83}) et contrôlée (NCG-C-480-CF_{0,82}) dans EC/PC/3DMC LiPF₆ 1M**

Tableau 24. Données électrochimiques des noirs de carbone fluorés issus des fluorations contrôlées (NCG-S-415) et statique (NCG-S-425)

CF _x	NCG-C-480	NCG-S-425
F/C (RMN)	0,82	0,83
Q _{théo} (mAh/g)	797	801
Q _{exp} (mAh/g)	904	725
E _{1/2} (V)	2,51	2,68
Energie spécifique (Wh/kg)	2269	1943
Rendement faradique (%) ±10%	113	90

Ces deux exemples montrent l'effet de la matrice fluorée de départ sur les performances électrochimiques et nous ramène à la nécessité d'adapter la méthode de fluoration à la matrice carbonée utilisée. En d'autres termes, il n'existe pas une méthode de fluoration « universelle », mais il faut l'adapter selon le facteur forme, la structure et la dimensionnalité du nanocarbone précurseur.

Les nanocarbones utilisés pour cette étude sont des matériaux possédant une faible courbure, afin de favoriser la formation de liaisons C-F covalentes lors du processus de fluoration. En considérant uniquement les échantillons issus de la fluoration statique, et malgré un taux de fluor identique, les 3 nanocarbones fluorés ne possèdent pas la même réponse électrochimique (Figure 122). Les différences de comportement observées ne peuvent pas s'expliquer par la nature de la liaison C-F qui est covalente dans tous les cas, sans affaiblissement due à la courbure de la matrice carbonée comme l'a montré la RMN. La répartition des zones fluorées et non-fluorées n'est pas non plus la raison de différence de comportement du fait que la fluoration statique favorise une répartition homogène de zones fluorées et non-fluorées conductrices dans tout le volume du nanocarbone quelle que soient sa morphologie et sa dimensionnalité comme l'ont mis en évidence les analyses texturales par MEB et MET.

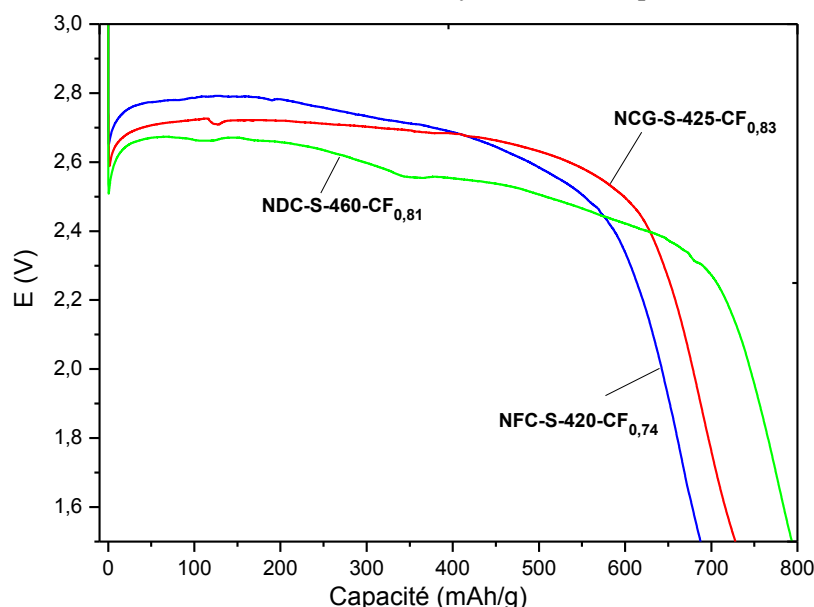


Figure 122. Décharges galvanostatiques à faible densité de courant des 3 nanocarbones fluorés (NFC, NCG, NDC) issus de la fluoration statique (F/C~0,8) dans EC/PC/DMC LiPF₆ 1M

Les données électrochimiques pour les 3 nanocarbones sont résumées dans le Tableau 25 ci-dessous. En négligeant les différences structurales, amoindries par le traitement de graphitisation, la dimensionnalité et le caractère ouvert/fermée, sont les facteurs qui varient entre les 3 nanocarbones utilisés. Celles-ci interviennent durant le mécanisme de fluoration et influent indirectement sur la

formation de défauts structuraux. Comme pour les nanofibres, nous allons considérer en priorité la quantité de défauts structuraux générés pour chaque matrice.

Les nanofibres de carbone NFC (1D, tubulaires) sont des structures fermées et possèdent le rapport bords/volume le moins important par rapport aux nanocônes/nanodisques (disques plats majoritairement) et aux noir de carbones (sphériques). Ce faible rapport bord/volume des nanofibres est favorable car la teneur en défauts structuraux sera automatiquement limitée, les bords des plans étant les zones préférentielles pour la formation de tels défauts. Par contre, les nanodisques/nanocônes NDC (2D, discotiques) possèdent des rapports bords/bulk plus important en raison de leur morphologie; la quantité de défauts structuraux (CF_2 , CF_3) générée s'en trouve alors augmentée comparée au NFC. La quantité de défauts intervient directement sur les performances électrochimiques, la valeur du potentiel moyen de décharge obtenu pour les nanodisques fluorés (2,5V) est alors inférieure à celui obtenu dans le cas des NFC (2,71V).

La capacité est moins importante avec les fibres qu'avec les disques (Figure 122 et Tableau 25). En effet, pour une matrice fermée comme celle des nanofibres de carbone, les sites d'accès des ions lithium aux fluorures sont les bords des plans et les éventuelles craquelures en surface des nanofibres qui peuvent se former durant la fluoration. La probabilité que ces sites soient bloqués durant le processus de décharge par l'accumulation des particules cubique de LiF est importante. Les phénomènes de diffusion se trouvent alors bloqués, ou au minimum entravés, limitant ainsi la capacité engendrée par les matériaux. Cette particularité était aussi à l'origine des différences suivant l'électrolyte dans la section précédente.

Les nanodisques, avec leur structure ouverte sous forme de disques empilés, favorisent une diffusion ionique des ions fluorures plus étendue, car les sites d'accès aux ions lithium sont beaucoup plus nombreux et accessibles grâce ce type structure, ce qui peut expliquer la capacité supérieure obtenue dans le cas des NDC. En outre, dans un cas idéalisé de disques empilés, leur diamètre moyen de 1,5 microns nécessite un chemin de diffusion, bien que favorisé, important. Ces effets cinétiques peuvent expliquer le léger décalage vers les bas potentiels. Cette structure ouverte, constituée de nanodisques empilés, se comporte donc différemment d'une structure fermée comme les nanofibres, formées par des tubes emboîtés ou de feuillets enroulés sur eux-mêmes. Les termes ouvert ou fermé se réfèrent à la capacité de déformation des unités structurantes de base (tube ou disque).

Les NCG (matrice 0D) présentent une structure quasi-sphérique, intermédiaire entre une configuration ouverte (des NDC) et fermée (des NFC), tout du moins avant fluoration. Ainsi, si la quantité de défauts structuraux est plus importante que celle des nanofibres mais plus faible que celle des nanodisques, on s'attend à des performances électrochimiques (potentiel et de capacité) intermédiaires entre celles des NFC et des NDC. C'est la conclusion qui peut être tirée lors de l'extraction des paramètres électrochimiques (Figure 122 et Tableau 25).

Tableau 25. Données électrochimiques des 3 nanocarbone issus de la fluoration statique par une densité de courant de 10 mA.g⁻¹

CF _x	NFC-S-420	NCG-S-425	NDC-S-460
Dimensionnalité	1D-fermée	0D-sphérique	2D-ouverte
F/C (RMN)	0,74	0,83	0,81
Q _{théo} (mAh/g)	761	801	792
Q _{exp} (mAh/g)	687	728	794
E _{1/2} (V)±0,02	2,71	2,68	2,55
Energie spécifique (Wh/kg)	1861	1951	2024
Rendement faradique±10%	90	90	100

En conclusion, pour pouvoir répondre à la question du choix du nanocarbone fluoré idéal pour la pile au lithium de demain, il faut raisonner en fonction de l'application visée. Plus précisément, le choix du nanocarbone fluoré va dépendre de la propriété électrochimique recherchée ; pour des applications qui requièrent un potentiel élevé, les nanofibres de carbone sous-fluorées sont des matériaux de choix grâce à leur potentiel de décharge moyen de 2,71V, le plus élevé parmi les nanocarbones de l'étude (Tableau 25). Pour les applications capacitatives qui nécessitent une durée de décharge longue (ou une densité d'énergie élevée), le matériau à privilégier sera les nanodisques/nanocônes fluorés puisque ceux-ci délivrent une capacité expérimentale importante qui rejoint la valeur maximale théorique dans des conditions précises de fluoration. Nous chercherons dans le chapitre 4 les limites en capacités de ces nanodisques en augmentant le taux de fluoration au-delà de 0,8.

Yazami et al ont montré récemment que les nanofibres de carbone sous-fluorés ($\sim\text{CF}_{0,8}$) sont aussi de bons candidats pour des applications de puissance pour les piles primaires au lithium, allant jusqu'à des régimes de décharge de 6C [14]. Mais qu'en est-il des nanodisques et des noirs de carbone graphitisés? Les nanodisques sont écartés à cause des effets cinétiques dus à un chemin de diffusion important (de l'ordre du micron et quasi-invariant en fonction des conditions de fluoration, contrairement aux nanofibres qui voient leur longueur décroître lorsque la température de traitement au fluor augmente). Les noirs de carbone constituent un nouveau type de carbone nanostructuré, ayant une structure graphitique, une dimensionnalité nulle, et une morphologie quasi-sphérique, intermédiaire entre celle des nanodisques (ouverte) et des nanofibres (fermée). En outre, les chemins de diffusion sont minimisés par les dimensions des particules, de l'ordre de 30-40 nm. En plus de leurs propriétés intrinsèques intéressantes, ce produit est disponible sur le marché à faible coût, ce qui pourra faciliter une future transposition à l'échelle industrielle. Pour ces raisons, les tests sur ces matériaux fluorés ont été complétés par des décharges galvanostatiques à fortes densités de courant pour évaluer leur tenue en puissance. Ces investigations ont été réalisées sur les NCG fluorés issus des 3 méthodes de fluoration : les fluorations directe (NCG-D-420), statique (NCG-S-425) et contrôlée (NCG-C-480). Chaque voie de fluoration conduit à un mécanisme unique de greffage covalent d'atomes de fluor au sein du nanocarbone. L'étude du mécanisme de fluoration de chaque voie est la clé pour comprendre les propriétés électrochimiques de ces matériaux. Afin de mieux comprendre le mécanisme de fluoration des NCG, les températures de fluoration ont donc été ajustées afin d'obtenir systématiquement un faible et fort taux de fluoration via chaque procédé de fluoration. Le Tableau 26 résume les conditions de fluoration et les rapports atomiques F/C résultant déterminés par RMN pour les différents échantillons.

Tableau 26. Tableau récapitulatif des conditions de fluoration, du taux de fluoration et des notations adoptées pour l'ensemble des Noirs de Carbone Graphitisés obtenus par différentes méthodes de fluoration

Notation	Méthode de synthèse	Température de fluoration T_F (°C) $\pm$ 5°C	F/C $\pm$ 0,02
NCG-D-380	Directe	380	0,69
NCG-D-420	Directe	420	0,82
NCG-C-320	Contrôlée	320	0,37
NCG-C-480	Contrôlée	480	0,83
NCG-S-350	Statique	350	0,3
NCG-S-425	Statique	425	0,83

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des différents échantillons (Figure 47) soulignent la conversion progressive de la structure graphitique en une phase fluorée en fonction de la température de réaction.

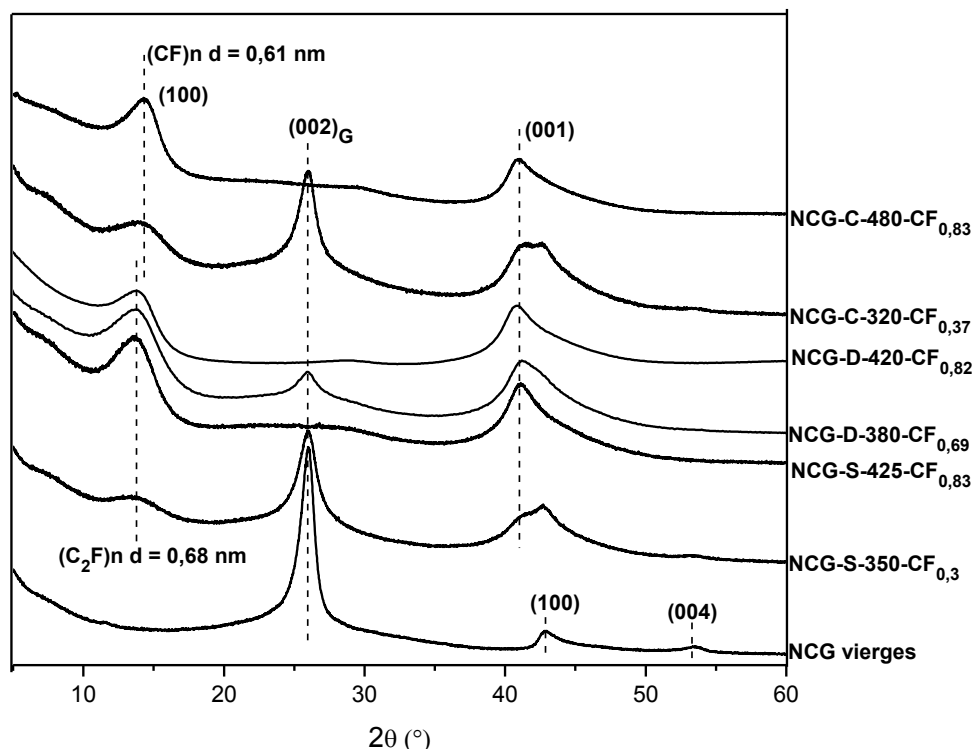


Figure 123. Diagrammes de diffraction de rayon X des noirs de carbone fluorés selon 3 méthodes à F/C faible et élevé

Le diffractogramme des noirs de carbone graphitisés est similaire à celui d'une structure graphitique. Les NCG de départ présentent une organisation structurale importante en raison d'un post-traitement à 2000°C.

Pour les échantillons fluorés, plusieurs domaines de température peuvent être différenciés :

- Pour $T_F \leq 350^\circ\text{C}$ (échantillons NCG-S-350-CF_{0,3} et NCG-C-320-CF_{0,37}), la structure des noirs de carbone graphitisés reste quasiment inchangée selon la DRX, les phénomènes étant localisés en surface des NCG.
- Pour une température légèrement plus élevée (échantillon NCG-D-380-CF_{0,69}), une nouvelle phase apparaît se traduisant par l'apparition des pics centrés à 14° ($d=0,63\text{nm}$) et 41° ($d=0,22\text{nm}$) en valeurs de 2θ . Ces 2 positions correspondent respectivement aux plans réticulaires (001) et (100) d'une matrice fluorographitique dans un système hexagonal. Ces 2 raies sont présentes quelle que soit la méthode de fluoruration utilisée. L'intensité de la raie (002) diminue progressivement quand la température de la fluoruration augmente indiquant la pénétration du fluor vers le cœur des NCG.
- Au delà de 400°C la partie graphitique organisée du matériau de départ a pratiquement disparu ; seules les raies des NCG fluorés sont présentes. La distance interfeuille d présente dans cette nouvelle phase est égale à $0,71\text{nm}$ calculée à partir de la raie à $2\theta = 12^\circ$. Cette valeur de distance se rapproche davantage de celle de la phase (C₂F)_n ($d=0,81\text{nm}$) que celle de (CF)_n ($d=0,60\text{nm}$), mais un mélange des deux phases peut être envisagé, ce qui est le cas pour les échantillons issus de la fluoruration statique et dynamique (NCG-D-380, NCG-D-420, NCG-S-350 et NCG-S-425) ayant une distance interfeuille d de $0,68\text{nm}$ intermédiaire entre les valeurs typiques de $0,72\text{nm}$ pour (C₂F)_n et $0,60\text{nm}$ pour (CF)_n.

- Par contre, pour les échantillons issus de la fluoration contrôlée (NCG-C-320 et NCG-C-480), la distance interfeuillets est de 0,61 nm, caractéristique de la phase structurale de type (CF)_n. Afin de confirmer la différence de structuration et de compléter l'étude sur la nature des liaisons C-F et le désordre possible dans matériaux (par exemple, la présence de CF₂ et CF₃), les spectres RMN MAS sur deux noyaux ¹³C et ¹⁹F ont été réalisées à température ambiante avec des vitesses de rotation de 10,0 et 14,0 kHz, respectivement. Les Figure 124 et 126 montrent les spectres acquis sur les noyaux ¹³C et ¹⁹F, respectivement.

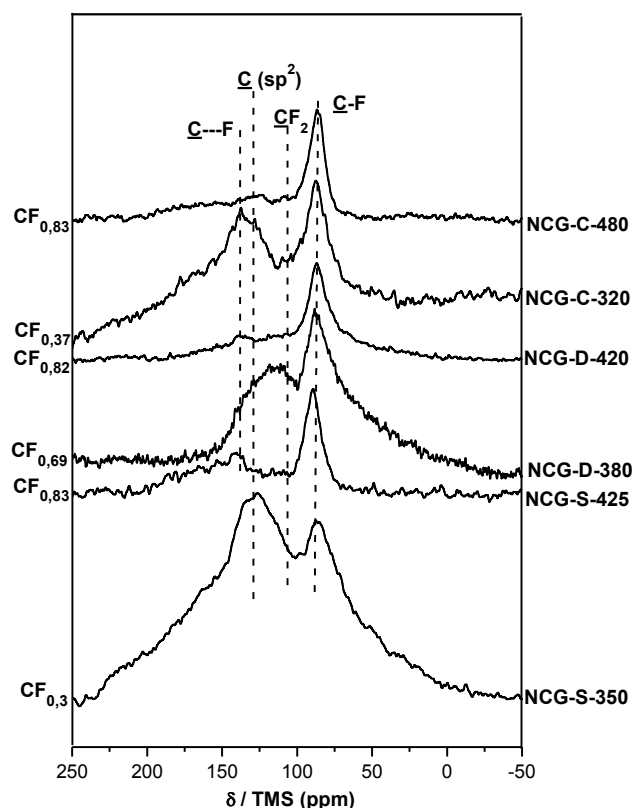


Figure 124. Spectres RMN ¹³C (10kHz) des noirs de carbone graphitisés fluorés obtenus par 3 méthodes à taux de fluoration faible et élevé

La RMN du ¹³C révèle les différents atomes de carbone, non-fluorés en hybridation sp² sans ou en interaction avec les fluors voisins, fluorés et hybridés sp³ dans des groupements CF et CF₂; les déplacements chimiques mesurés sont alors respectivement 120 (Csp² sur la figure 48), 130-140 (C---F), 82-90 (C-F) et 110 ppm (CF₂). Les spectres présentés en Figure 124 confirment également la formation d'une liaison covalente entre les atomes de fluor et de carbone par la présence d'un pic principal à 88 ppm/TMS pour les différents produits. La liaison C-F est covalente quelle que soit la méthode de fluoration. L'intensité relativement faible de la bande à 110 ppm/TMS liés aux groupements CF₂ confirme leur quantité relativement faible dans les échantillons NCG-C-480, NCG-S-425 et NCG-D-420.

Les spectres de NCG-S-350, NCG-D-380 et NCG-C-320 indiquent la présence d'une bande large centrée à 120 ppm et attribuée aux carbones graphitiques, hybridés sp² sans interaction avec les atomes de fluor voisins. En effet, en raison de la faible teneur en fluor, seule une partie des atomes de carbone est liée à des atomes de fluor. La diminution de l'intensité de ce pic centré à 120 ppm entre NCG-D-380 et NCG-D-420, confirme l'évolution progressive de la structure carbonée lorsque la température de fluoration T_F et le degré de fluoration F/C augmentent simultanément.

Pour les composés NCG-C-320 et NCG-C-480, on observe la présence d'une bande située à 140 ppm témoignant de la présence de carbones graphitiques (hybridés sp²) mais interagissant par

hyperconjugaison avec les fluors voisins. Le même type de résonance est visible pour les échantillons hautement fluorés par F_2 .

Les spectres ^{19}F des échantillons enregistrés à température ambiante avec une vitesse de rotation de 14 kHz sont montrés à la Figure 125.

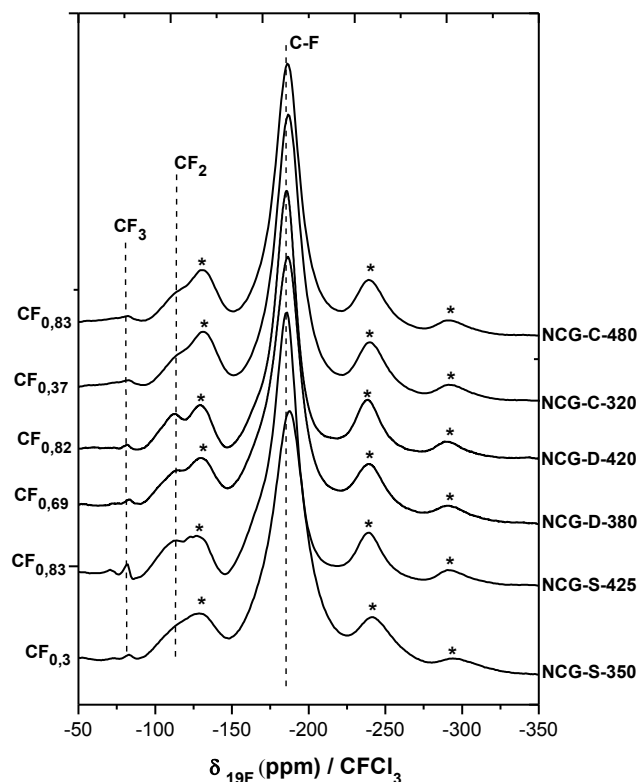


Figure 125. Spectres ^{19}F RMN-MAS des NCG fluorés issus des 3 méthodes de fluoruration avec des taux de fluoruration bas et élevés

Quel que soit l'échantillon fluoré, la bande principale se situe à -190 ppm (Figure 125) et son attribution à des liaisons C-F covalentes doit être faite [13, 20, 26, 37, 38]. Les spectres ont été normalisés par rapport à l'intensité de la bande des liaisons C-F covalentes. Les pics à -80 et -120 ppm sont attribués respectivement aux groupements CF_3 et CF_2 qui caractérisent le désordre structural dans le réseau de carbone car ils se forment sur bords de plans et les défauts des feuillets. Ils sont généralement présents en plus grandes quantités avec une fluoruration directe pour un même taux de fluoruration à l'exception de NCG pour lequel ces groupements semblent être présents à des quantités égales pour les échantillons ayant un taux de fluoruration identique, obtenus par la fluoruration directe, statique et contrôlée (NCG-D-420, NCG-S-425 et NCG-C-480).

Le Tableau 27 récapitule les densités de spins électroniques, plus exactement de liaisons pendantes, obtenues lors des mesures RPE en bande X à température ambiante, les spectres correspondant sont montrés en Figure 110 (partie NFC) et Figure 126.

Tableau 27. Densités de spins des nanocarbones fluorés selon 3 méthodes de fluoration ; la méthode utilisée implique des incertitudes sur Ds de 20%

Fluoration	NFC	NCG	NDC
Contrôlée	$2,9.10^{19} \pm 0,6.10^{19}$	$2,9.10^{19} \pm 0,6.10^{19}$	$20.10^{19} \pm 4.10^{19}$
Directe	$25.10^{19} \pm 5.10^{19}$	$32.10^{19} \pm 6.10^{19}$	$24.10^{19} \pm 5.10^{19}$
Statique	$30.10^{19} \pm 6.10^{19}$	$160.10^{19} \pm 32.10^{19}$	$18.10^{19} \pm 4.10^{19}$

Il est difficile de trouver une tendance commune en examinant les densités de spins ; la fluoration contrôlée semble générer le moins de liaisons pendantes (LP). Les densités de spin les plus élevées sont relevées pour les noirs de carbone fluorés par F_2 , en particulier en mode statique. Par contre, les considérations sur la forme des signaux développées pour les NFC sont généralisables aux deux autres nanocarbones fluorés. Une structure superhyperfine (SSHF) due à l'interaction entre la LP et 6 noyaux de fluor est toujours observée à l'issue de la fluoration contrôlée. Elle présente la même constante de couplage hyperfin $A = 45 \pm 2\text{ G}$ dans tous les cas, et pour les graphites fluorés de type $(CF)_n$ [30, 39], les largeurs des signaux et le facteur g sont aussi très proches dans la SSHF ($\Delta H_{pp} = 14 \pm 0,5\text{ G}$ et $g = 2,0030 \pm 0,0002$). Le signal singulet observé quel que soit l'échantillon présente quant à lui une largeur variable (Tableau 27).

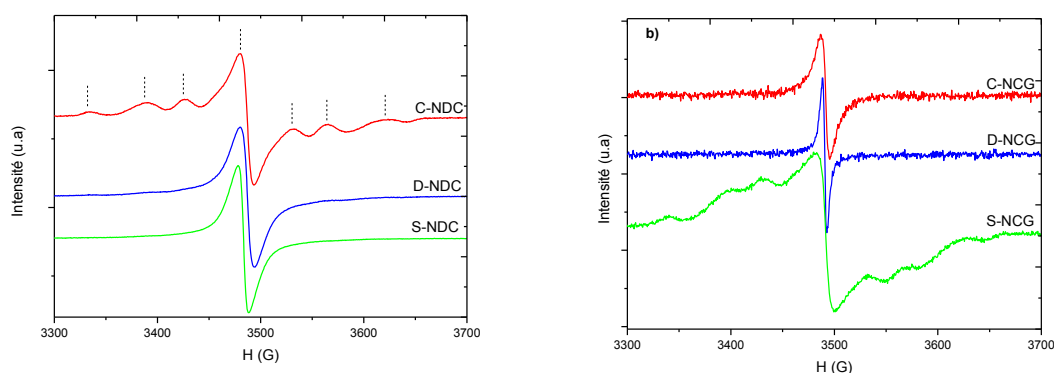


Figure 126. Spectres RPE de NDC (a) et NCG fluorés (b) de composition $CF_{0,8}$ issus des trois modes de fluoration

Seule la fluoration contrôlée génère donc des zones hautement fluorées, unique configuration avec 6 noyaux de fluor voisins, dans lesquelles l'environnement des liaisons pendantes est homogène; la SSHF est le signe d'un ordre structural important.

Tests électrochimiques

Les performances électrochimiques des NCG fluorés ont été étudiées. Par analogie avec les nanofibres fluorées et des fluorures de graphite utilisés dans la batterie primaire au lithium, une composition cible de $CF_{0,8}$ a été choisie parce qu'elle conduit à des propriétés électrochimiques optimisées [14]. Les fluorures de carbone ont été intensivement étudiés comme matériaux de cathode de fortes densités d'énergie batteries au lithium [24, 40, 41], toutefois très peu d'études ont porté sur les propriétés électrochimiques de nanocarbones fluorés à forts régime de décharge [14]. La décharge à fort régime consiste à récupérer un maximum d'énergie dans une pile Li/CF_x délivrée dans un temps minimal. Cette performance permet d'ouvrir le champ des applications telles que le domaine spatial pour des piles au lithium à électrode de carbone fluoré.

Les NCG fluorés comparés sont NCG-D-420, NCG-C-480 et NCG-S-425 avec $F/C = 0,82$, $0,83$ et $0,83$, respectivement. La Figure 127 montre les décharges galvanostatiques des composés à forts régimes de décharge ($C/5$ jusqu'à $1C$).

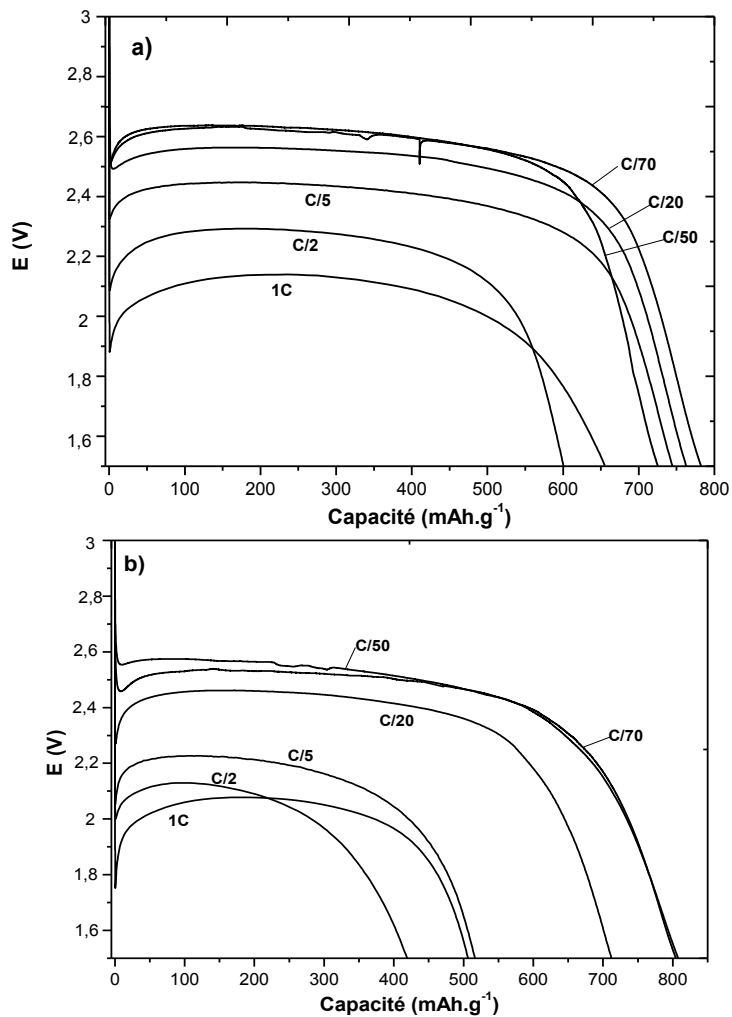


Figure 127. Courbes de décharge galvanostatique à différentes densités de courant des NCG-D-420 (a), NCG-C-480 (b) et NCG-S-425 (c) ($F/C = 0,82$; $0,83$ et $0,83$ respectivement)

Les données électrochimiques extraites de ces courbes sont résumées dans le Tableau 28, 29 et 30.

Tableau 28. Données électrochimiques de l'échantillon fluoré NCG-D-420 ($CF_{0,82}$; $Q_{théo} = 797 \text{ mAh.g}^{-1}$) pour différentes densités de courant

	$E_{1/2} \text{ (V)}$	$Q_{exp} \pm 10\% (\text{mAh.g}^{-1})$	$E (\text{Wh.kg}^{-1})$	$P (\text{W.kg}^{-1})$	$\eta \pm 10\% (\%)$
C/70	2,61	725	1892	30	91
C/50	2,60	782	2033	41	98
C/20	2,54	762	1935	101	96
C/5	2,41	744	1793	384	93
C/2	2,27	600	1362	904	75
C	2,12	655	1389	1689	82

Tableau 29. Données électrochimiques de l'échantillon fluoré NCG-C-480 ($CF_{0,83}$; $Q_{théo} = 801 \text{ mAh.g}^{-1}$) pour différentes densités de courant

	$E_{1/2} \text{ (V)}$	$Q_{exp} \pm 10\% (\text{mAh.g}^{-1})$	$E (\text{Wh.kg}^{-1})$	$P (\text{W.kg}^{-1})$	$\eta \pm 10\% (\%)$
C/70	2,50	804	2010	29	100
C/50	2,51	807	2026	40	100
C/20	2,43	712	1730	97	88
C/5	2,18	516	1124	349	64
C/2	2,08	419	871	833	52
C	2,06	506	1042	1650	63

Tableau 30. Données électrochimiques de l'échantillon fluoré NCG-S-425 ($CF_{0,83}$; $Q_{théo} = 801 \text{ mAh.g}^{-1}$) pour différentes densités de courant

	$E_{1/2} \text{ (V)}$	$Q_{exp} \pm 10\% (\text{mAh.g}^{-1})$	$E (\text{Wh.kg}^{-1})$	$P (\text{W.kg}^{-1})$	$\eta \pm 10\% (\%)$
C/70	2,68	728	1951	30	91
C/50	2,66	763	2029	42	95
C/20	2,62	747	1957	105	93
C/5	2,37	607	1438	380	75
C/2	2,30	620	1426	920	77
C	2,16	574	1240	1730	72

Quelle que soit la méthode de préparation, les tests électrochimiques montrent que tous les composés testés peuvent être utilisés à des densités de courants supérieures ou égales à C/5 (Tableau 28, 17 et 18). A taux de fluoration égal, les densités de puissance sont proches que ce soit pour la fluoration directe, contrôlée ou statique. Pour les produits obtenus de la fluoration contrôlée, directe et statique, et à faible densité de courant (C/70 et C/50), le potentiel moyen de décharge est stable en accord avec la nature de la liaison C-F mise en évidence par la RMN du ^{19}F et du ^{13}C RMN, qui est covalente quelle que soit la méthode de fluoration.

La comparaison des données électrochimiques souligne une plus grande capacité pour les NCG fluorés en utilisant la méthode contrôlée à faibles densités de courant (C/70 et C/50). Ces résultats peuvent être expliqués par la dispersion homogène d'atomes de fluor dans le volume global des NCG grâce à une meilleure diffusion du fluor atomique par rapport au fluor moléculaire F_2 . Les zones non-fluorées, assurant le flux électronique car elles conservent leur état conducteur, sont elles aussi bien réparties et les électrons peuvent atteindre l'ensemble des liaisons C-F. Il en résulte un rendement faradique η de

100% pour les NCG-C-480 comparé à 91% pour les NCG-D-420 et les NCG-S-425 à même densité de courant ($C/70$). À des densités de courant plus élevées (à partir de $C/5$), le potentiel et les capacités sont de manière surprenante plus élevés pour les matériaux préparés avec la voie directe.

Cette répartition différente des domaines fluorés et non-fluorés est due à des mécanismes de fluoration différents comme il a été montré par la microscopie électronique à transmission discutée précédemment. Dans des conditions dynamiques, la fluoration se déroule différemment parce que le fluor moléculaire, toujours en excès à la surface du matériau, réagit d'abord avec les plans externes, puis la fluoration progresse vers le noyau carboné, laissant ce dernier plus ou moins intact. Les images MET ont révélé des zones anguleuses dans les nanoparticules (Figure 104); la courbure dans ces zones génère une réactivité bien supérieure vis-à-vis du fluor moléculaire et des ouvertures des plans fluorocarbonés se produisent par décomposition (voir Figure 105b). Pour une structure fermée initialement, de telles ouvertures ont des conséquences sur les processus électrochimiques puisqu'elles facilitent les diffusions ioniques ; elles constituent des chemins favorables pour la diffusion des ions Li^+ et/ou F^- . Une conversion du mode d'empilement se produit pour des taux de fluoration élevés, d'une structure fermée comme dans les nanofibres à ouverte, comparable aux nanodisques (schéma 2). Cette conversion nécessite un excès de fluor moléculaire et ne se produit que lors du mode de fluoration dynamique.

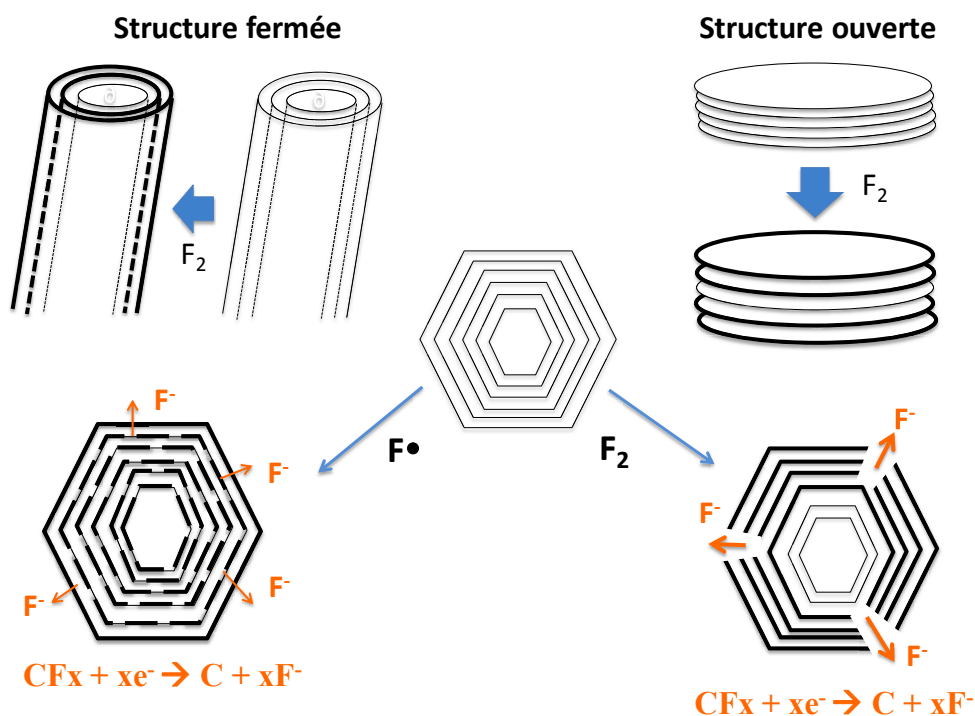


Schéma 2. Fluoration de structure fermée (nanotubes de carbone) et ouverte (nanodisques de carbone); les NCG sont intermédiaires et aboutissent à une structure fermée en utilisant la fluoration contrôlée et ouverte avec F_2 . L'endommagement de la matrice dans ce dernier cas a pour intérêt de favoriser la diffusion ionique des ions fluorures en dehors de la matrice pendant la décharge électrochimique

De plus, la conservation d'un cœur carboné intact durant la fluoration dynamique assure la conductivité électronique du matériau, ce qui permet un accès plus rapides des électrons aux sites C-F

électrochimiquement actifs. Ceci diminue la chute ohmique au début du processus de décharge. Cette chute est plus importante avec les matériaux issus de la fluoration contrôlée puisque la totalité du volume des NCG est fluoré. La percolation (transition isolant/conducteur) est par conséquent plus difficile avec le mode contrôlé qu'avec celui dynamique ; ce phénomène est directement visible sur la courbe de décharge par une chute ohmique plus marquée pour l'échantillon NCG-C-480 à 1C (Figure 127.b).

Des analyses XPS ont été également effectuées sur les NCG issus des 3 méthodes de fluorations, ayant un faible taux de fluoration afin de mieux comprendre le début du mécanisme de fluoration. Le Tableau 31 résume les valeurs de taux de fluoration obtenus par XPS et par RMN. L'XPS sondant les quelques premiers nanomètre du matériau (~10nm) permet de déterminer le taux de fluor surfacique, contrairement à la RMN qui sonde la totalité du matériau et fournit donc un F/C volumique.

Le taux de fluor déterminé par XPS à la surface de l'échantillon issu de la méthode dynamique se différencie de celui déterminé par la RMN (0,91 par XPS et 0,5 par RMN) (Tableau 31). Un excès de fluor est présent à la surface des NCG fluorés en mode dynamique: cette surconcentration peut facilement être expliquée par la progression de fluor à partir des couches extérieures vers le cœur du matériau au cours du processus dynamique. Tandis que pour des NCG préparés avec le mode contrôlée et statique, le taux de fluor en surface déterminée par XPS reste proche de celui obtenu par RMN ce qui démontre un mécanisme de fluoration similaire pour les modes statique et contrôlé avec une répartition homogène des atomes de fluor dans le volume, contrairement à la fluoration directe.

Tableau 31. Valeurs de taux de fluoration (F/C) déterminés par la RMN (F/C volumique) et par l'XPS (F/C surfacique)

Méthode de fluoration	F/C (RMN)	F/C (XPS)
Dynamique	0,5	0,91
Contrôlée	0,56	0,41
Statique	0,3	0,46

Les zones fluorées sont abondantes en surface des NCG issus de la fluoration dynamique avec un taux de fluor surfacique de $CF_{0,91}$; ceci joue en faveur du processus de décharge à forte densité de décharge puisque la cinétique de réduction de la liaison C-F (à caractère isolant) en C (conducteur) selon l'équation bilan de décharge ($x Li + CFx \rightarrow C + x LiF$) est plus rapide. Ceci accélère la percolation et minimise la chute ohmique en début de la décharge.

Ces tests électrochimiques ont permis d'une part de confirmer la faible teneur en défauts structuraux dans les échantillons préparés par fluoration statique mais surtout contrôlée. Les méthodes de fluoration permettent d'augmenter le taux de fluoration en limitant la formation des groupements CF_2 et CF_3 , ce qui n'est pas envisageable par fluoration directe.

En termes de puissances, les trois méthodes de fluoration ne présentent pas d'écart significatif en termes de densité de puissance. Pourtant, il faut noter que cette étude comparative a été menée au laboratoire dans des cellules électrochimiques non optimisées pour des tests de puissance. Elle devra être confirmée par des tests effectués dans des cellules boutons où la composition de l'électrode, le choix des séparateurs et de l'électrolyte sont optimisés pour des tests de puissance.

Cependant la dispersion homogène des parties fluorées et non-fluorées laisse espérer une amélioration de ces performances à fort régime en optimisant notre procédure de tests. En effet, la présence des carbones non-fluorés même en petites quantités favorise davantage l'écoulement des électrons et améliore par conséquent la cinétique de la réaction de réduction à électrode positive.

5. Conclusion

La dernière décennie de recherches sur les méthodes de fluoruration et sur la nature du précurseur pour la fluoruration souligne que la nanostructuration des formes allotropiques de carbone et le choix de la méthode de fluoruration appropriée, optimisée pour chaque type de matériaux, sont deux paramètres clés qui génèrent des performances supérieures des fluorures de carbone quand ils sont utilisés comme matériaux de cathode pour pile au lithium primaire.

Dans ce chapitre, trois matrices nanocarbonées de dimensions différentes (0D, 1D et 2D correspondant respectivement aux NCG, NFC et NDC) et de modes d'empilement ouvert ou fermée ont été fluorées selon trois procédés: direct, sous un flux de fluor moléculaire, contrôlé par la décomposition thermique de l'agent fluorant solide TbF_4 qui libère du fluor atomique, et statique en utilisant l'exacte quantité de fluor moléculaire nécessaire. Cette dernière méthode constitue une alternative de fluoruration par F_2 qui permet un contrôle parfait des conditions de fluoruration, d'abaisser la température pour obtenir le même taux de fluoruration, et de privilégier la formation de liaisons C-F aux détriments des groupements CF_2 voire CF_3 inactifs électrochimiquement. Selon le carbone à fluorer, son taux de graphitisation, sa morphologie, son facteur de forme, il est maintenant possible de choisir la méthode de fluoruration adéquate, voire l'espèce réactive (fluor moléculaire ou atomique) la mieux adaptée.

Grâce à la méthode statique, la sous-fluoruration des nanocarbones a été optimisée par une dispersion plus homogène des nanodomains graphitiques dans la matrice fluorocarbonée. Celle-ci est également plus homogène et contient moins de défauts structuraux de type CF_2 et CF_3 , gênants lors du processus de décharge. La fluoruration statique a permis un gain de performances électrochimiques lors d'une utilisation de certains nanocarbones fluorées comme électrodes de pile au lithium (NFC et NDC), surtout en termes de potentiel moyen de décharge. En effet, les propriétés électrochimiques sont très sensibles à la teneur en défauts structuraux, et donc à la méthode de fluoruration.

Favoriser la diffusion ionique des ions fluorures F^- et lithium Li^+ durant le processus de décharge est sans doute le paramètre le plus important qui module les performances électrochimiques d'un matériau. La nanostructuration des carbones va dans ce sens avec par exemple des nanodisques graphitiques dans lesquels le pourcentage bords de plans/cœur augmente par rapport à des grains micrométriques. Les particules de LiF seraient diluées sur une plus grande surface sans accumulation, ce qui favorise la diffusion ionique. Cet axe de recherche basé sur la nanostructuration des parties fluorées et non-fluorées est emprunté par les chercheurs de l'équipe MI pour accroître les capacités et les densités de puissance et d'énergie en modulant les propriétés physico-chimiques par la fluoruration.

L'organisation structurale autour des liaisons pendantes mise en évidence par une sonde locale comme la RPE dans le cas des nanodisques fluorés par le mode contrôlé n'a pas permis un gain sensible en puissance mais les travaux ont été poursuivis sur des produits présentant des taux de fluoruration supérieurs. Ils constitueront une grande part du chapitre 4.

Références

- [1] Bruce PG, Scrosati B, Tarascon JM. Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*. 2008;47:2930-46.
- [2] Okotrub AV, Yudanov NF, Chuvilin AL, Asanov IP, Shubin Yu V., Bulusheva LG, et al. Fluorinated cage multiwall carbon nanoparticles. *Chemical Physics Letters*. 2000;322:231-6.
- [3] Dubois M. Thèse “ Contribution à l’étude de l’intercalation électrochimique de cations alcalins dans des structures d’accueil carbonées (parasexiphénylène, polyparaphénylène et matériaux dérivés de sa pyrolyse), 1999, Université Henri Poincaré Nancy 1.
- [4] Tuinstra F, Koenig J L. Raman spectrum of graphite. *Journal of Chemical Physics*. 1970;53(3):1126-30.
- [5] Lynam S, Hugdahl J, Hox K, Hildrum R, Nordvik M. Patent EP1017622.
- [6] Barsukov IV, Gallego MA, Doninger JE., Novel materials for electrochemical power sources-introduction of PUREBLACK® Carbon. *Journal of Power Sources*. 2006;153:288-99.
- [7] Portet C, Yushin G, Gogotsi Y. Electrochemical performance of carbon onions, nanodiamonds, carbon black and multiwalled nanotubes in electrical double layer capacitors. *Carbon*. 2007;45(13):2511-8.
- [8] Gibson JK, Haire RG. Thermal decomposition of curium tetrafluoride and terbium tetrafluoride. *Journal of Solid State Chemistry*. 1988;73(2):524-30.
- [9] Chilingarov NS, Rau JV, Sidorov LN, Bencze L, Popovic A, Sukhoverkhov VF. Atomic fluorine in thermal reactions involving solid TbF₄. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2000;104(2):291-5.
- [10] Ahmad Y, Disa E, Dubois M, Guérin K, Dubois V, Zhang W, et al. The synthesis of multilayer graphene materials by the fluorination of carbon nanodiscs/nanocones. *Carbon*. 2012;50(10):3897-908.
- [11] Zhang W, Dubois M, Guérin K, Bonnet P, Kharbache H, Masin F, et al. Fluorinated nanocarbons using fluorinating agent: Strategies of fluorination and applications. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*. 2010;75(2):133-9.
- [12] Zhang W, Guérin K, Dubois M, Fawal ZE, Ivanov DA, Vidal L, et al. Carbon nanofibres fluorinated using TbF₄ as fluorinating agent. Part I: Structural properties. *Carbon*. 2008;46(7):1010-6.
- [13] Zhang W, Guérin K, Dubois M, Houdayer A, Masin F, Hamwi A. Carbon nanofibres fluorinated using TbF₄ as fluorinating agent. Part II: Adsorption and electrochemical properties. *Carbon*. 2008;46(7):1017-24.
- [14] Yazami R, Hamwi A, Guérin K, Ozawa Y, Dubois M, Giraudet J, et al. Fluorinated carbon nanofibres for high energy and high power densities primary lithium batteries. *Electrochemistry Communications*. 2007;9(7):1850-5.
- [15] Urbonaite S, Hälldahl L, Svensson G. Raman spectroscopy studies of carbide derived carbons. *Carbon*. 2008;46(14):1942-7.
- [16] Sato Y, Itoh K, Hagiwara R, Fukunaga T, Ito Y. On the so-called “semi-ionic” C–F bond character in fluorine–GIC. *Carbon*. 2004;42(15):3243-9.
- [17] Panich AM, Nakajima T, Vieth HM, Privalov A, Goren SD. Nuclear magnetic resonance study of fluorine-graphite intercalation compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1998;10(34):7633-42.
- [18] Panich AM, Nakajima T, Goren SD. 19F NMR study of C-F bonding and localization effects in fluorine-intercalated graphite. *Chemical Physics Letters*. 1997;271(4–6):381-4.
- [19] Kita Y, Watanabe N, Fujii Y. Chemical composition and crystal structure of graphite fluoride. *Journal of the American Chemical Society*. 1979;101(14):3832-41.
- [20] Dubois M, Giraudet J, Guérin K, Hamwi A, Fawal Z, Pirotte P, et al. EPR and Solid-State NMR Studies of Poly(dicarbon monofluoride) (C₂F)_n. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006;110(24):11800-8.
- [21] Giraudet J, Dubois M, Guérin K, Pinheiro JP, Hamwi A, Stone WEE, Pirotte P, Masin F. . Solid-state F-19 and C-13 NMR of room temperature fluorinated graphite and samples thermally treated under fluorine: Low-field and high-resolution studies. *Journal of Solid State Chemistry*. 2005;178:1262-8.
- [22] Panich AM. Nuclear magnetic resonance study of fluorine-graphite intercalation compounds and graphite fluorides. *Synthetic Metals*. 1999;100:169-85.
- [23] Wilkie CA, Yu G, Haworth DT. Solid-state C-13 NMR and F-19 NMR spectra of some graphite fluorides. *Journal of Solid State Chemistry*. 1979;30:197-210.
- [24] Watanabe N. Two types of graphite fluorides, (CF)_n and (C₂F)_n, and discharge characteristics and mechanisms of electrodes of (CF)_n and (C₂F)_n in lithium batteries *Solid State Ionics* 1980;1:87-110.

- [25] Zhang W, Spinelle L, Dubois M, Guérin K, Kharbache H, Masin F, et al. New synthesis methods for fluorinated carbon nanofibres and applications. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2010;131(6):676-83.
- [26] Chamssedine F, Dubois M, Guérin K, Giraudet J, Masin F, Ivanov DA, et al. Reactivity of Carbon Nanofibers with Fluorine Gas. *Chemistry of Materials*. 2006;19(2):161-72.
- [27] Zhang W, Dubois M, Guérin K, Bonnet P, Petit E, Delpuech N, et al. Effect of graphitization on fluorination of carbon nanocones and nanodiscs. *Carbon*. 2009;47(12):2763-75.
- [28] Guérin K, Dubois M, Houdayer A, Hamwi A. Applicative performances of fluorinated carbons through fluorination routes: A review. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2012;134(0):11-7.
- [29] Zhang W. Thèse "Nouvelles stratégies de synthèse des nanocarbones fluorés", 2009, Université Blaise Pascal Clermont Ferrand.
- [30] Panich M, Shames AI, Nakajima T. On paramagnetism in fluorinated graphite: EPR and solid state NMR study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2001;62(5):959-64.
- [31] Dubois M, Guérin K, Pinheiro JP, Fawal Z, Masin F, Hamwi A. NMR and EPR studies of room temperature highly fluorinated graphite heat-treated under fluorine atmosphere. *Carbon*. 2004;42(10):1931-40.
- [32] Jones J. Thèse " Etude des interfaces électrode/électrolyte et des phénomènes de solubilité dans l'accumulateur lithium-ion ", 2010, Université François-Rabelais Tours.
- [33] Jones J, Anouti M, Caillon-Caravanier M, Willmann P, Lemordant D. Thermodynamic of LiF dissolution in alkylcarbonates and some of their mixtures with water. *Fluid Phase Equilibria*. 2009;285(1-2):62-8.
- [34] Jones J, Anouti M, Caillon-Caravanier M, Willmann P, Lemordant D. Lithium fluoride dissolution equilibria in cyclic alkylcarbonates and water. *Journal of Molecular Liquids*. 2010;153(2-3):146-52.
- [35] Jones J, Anouti M, Caillon-Caravanier M, Willmann P, Sizaret PY, Lemordant D. Solubilization of SEI lithium salts in alkylcarbonate solvents. *Fluid Phase Equilibria*. 2011;305(2):121-6.
- [36] Ferrari AC, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*. 2000;61(20):14095-107.
- [37] Giraudet J, Dubois M, Guérin K, Delabarre C, Hamwi A, Masin F. Solid-State NMR Study of the Post-Fluorination of (C₂.5F)_n Fluorine-GIC. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2007;111(51):14143-51.
- [38] Mallouk T, Hawkins BL, Conrad MP, Zilm K, Maciel GE, Bartlett N. Raman, Infrared and n.m.r. Studies of the Graphite Hydrofluorides. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A, Mathematical and Physical Sciences*. 1985;314(1528):179-87.
- [39] Zhang W, Dubois M, Guérin K, Hamwi A, Giraudet J, Masin F. Solid-state NMR and EPR study of fluorinated carbon nanofibers. *Journal of Solid State Chemistry*. 2008;181(8):1915-24.
- [40] Hagiwara R, Lerner M, Bartlett N, Nakajima T. A lithium/carbon fluoride (C₂F) primary battery. *Journal of the Electrochemical Society*. 1988;135:2393-4.
- [41] Yazami R. in: T Nakajima (Ed), *Chemistry, Physics and Applications of Fluorine-Graphite and Fluoride-Carbon Compounds*, Marcel Dekker Inc, 1995, p 251.

Chapitre IV. EXTRACAPACITES DE PILES AU LITHIUM CONTENANT DES CARBONES FLUORES

SOMMAIRE : CHAPITRE 4

1. Introduction.....	187
2. Synthèse des NDC fluorés	191
3. Caractérisation physico-chimique des NDC fluorés	191
3.1 Caractérisation structurale (DRX)	191
3.2 RMN	192
3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	193
3.4 Microscopie à force atomique (AFM)	194
3.5 Analyses thermogravimétriques (ATG).....	195
3.6 Discussion	200
4. Effet de l'électrolyte, mécanisme de décharge.....	203
5. Présentation des DWCNT et FWCNT	209
5.1 Synthèse des nanotubes de carbone fluorés.....	209
5.2 Caractérisation spectroscopique	210
5.3 Décharges galvanostatiques	212
6. Conclusion	214

1. Introduction

Les carbones fluorés ayant une composition chimique CF_1 ne peuvent délivrer qu'une capacité théorique de 865 mAh.g^{-1} lorsqu'ils sont utilisés comme matériaux d'électrode de batterie primaire au lithium. Cette capacité correspond à la conversion électrochimique de toutes les liaisons C-F. En effet, au sein de la batterie primaire au lithium, le processus électrochimique dans une électrode de carbone fluoré (CF_x) implique la rupture d'une liaison C-F par apport d'un électron du circuit extérieur. L'ion fluorure alors formé se combine à un ion lithium provenant de l'électrolyte pour constituer LiF selon le mécanisme réactionnel suivant:



Cette réaction est irréversible. Pour obtenir le maximum de capacité, la stratégie a longtemps consisté à choisir un carbone fluoré présentant un taux de fluoration le plus élevé possible, c'est-à-dire une composition CF_1 (où chaque atome de carbone est lié à un fluor) voire $CF_{1,1-1,2}$ (pour des composés faiblement organisés structuralement comme les cokes de pétrole avec des tailles faibles de feuillets graphitiques, des groupements CF_2 et CF_3 peuvent se former durant la fluoration, augmentant le taux de fluoration sans accroître la capacité délivrée) [1-4]. Cependant, cette stratégie présente un inconvénient majeur : le caractère isolant des CF_x hautement fluorés, qui génère des surtensions dans la pile et abaisse le rendement faradique, comme cela a été évoqué dans les chapitres précédents. De plus, les défauts structuraux qui peuvent être des liaisons pendantes ou des groupements CF_3 et CF_2 localisés sur les bords de plans carbonés influent sur les propriétés électrochimiques. En effet, ces défauts, en plus d'être inactifs électrochimiquement car l'énergie de rupture de la liaison C-F est trop élevée, gênent la diffusion des ions F^- et/ou Li^+ lors des processus électrochimiques au cours de la décharge. La diminution du taux de désordre structural dans les carbones fluorés est permise par le procédé de fluoration contrôlée, par la décomposition thermique du TbF_4 ou par une bifluoration, qui consiste en une fluoration catalytique à température ambiante grâce à une atmosphère catalytique $F_2(g)/HF(g)/MF_n(g)$ ($MF_n = IF_5, BF_3, ClF_x, \dots$) suivie d'un retraitement sous fluor moléculaire à haute température [5, 6]. Le désordre structural peut également être créé lors de la décharge électrochimique lors de la conversion de CF_x en carbone selon l'équation 1. L'exemple de graphite fluoré commercial ARC1000, développé au chapitre 2, l'illustre bien. Ce désordre structural peut conduire à une baisse du rendement faradique de la pile.

Le choix du précurseur carboné pour la fluoration est primordial. La reconstruction de la matrice carbonée avec un minimum d'exfoliation semble être assurée par un coeur de grain non-fluoré comme dans l'exemple du composé GN48 cité dans le chapitre 2. Au contraire pour des grains totalement fluorés comme pour le composé ARC3000, une exfoliation électrochimique de la matrice carbonée a lieu.

En combinant les effets de la minimisation des défauts dans les carbones fluorés initiaux et dans le carbone formé par électroréduction, (comme pour le cas du GN48, un graphite fluoré ayant une composition $CF_{0,59}$) (Figure 128), une capacité expérimentale (882 mAh.g^{-1}) supérieure à la valeur théorique (681 mAh.g^{-1}) a été mesurée; ceci correspond à un rendement faradique de 129 %. Le Tableau 32 récapitule les données électrochimiques en termes de capacités (théorique et expérimentale), des densités d'énergie, du potentiel moyen de décharge, et de rendement faradique. De la même manière, les noirs de carbone fluorés (NCG) par TbF_4 avec F/C de 0,8 (chapitre 3) présentent aussi des extracapacités (Figure 129), le gain en rendement faradique étant plus faible (113 %, voir tableau 1). La capacité délivrée est alors 904 mAh.g^{-1} . Ces deux composés possèdent un point commun : l'effet renfort assuré par un cœur de grain non-fluoré pour le GN48 et des parties non-

fluorées pour les noirs de carbone graphitisés. Ainsi, nous sommes en droit de nous demander si une matrice nanostructurée dans laquelle la partie centrale (cœur, tube(s) ou disque(s) centraux, respectivement pour des matrices 0D, 1D ou 2D) pouvait jouer ce rôle de renfort et générer des extracapacités. L'augmentation de la capacité au-delà de la valeur théorique de 865 mAh.g^{-1} permet d'améliorer d'autant la durée de vie de la pile. Les densités de puissance et d'énergie s'en trouvent aussi augmentées.

L'observation des courbes galvanostatiques pour ces deux produits avec une lente descente en potentiel après le plateau de décharge suggère qu'un second processus électrochimique semble se dérouler. Les objectifs de ce chapitre seront de déterminer l'origine de ce processus additionnel qui semble impliquer les carbones formés par électroréduction, et donc de comprendre ces extracapacités, ainsi que de valider l'hypothèse de l'effet renfort.

Figure 128. Courbe de décharge galvanostatique à 10mA/g du GN48 ($\text{CF}_{0,59}$) et dépassement de 29% de la capacité théorique ($Q_{\text{théo}} = 681 \text{ mAh/g}$)

Figure 129. Courbe de décharge galvanostatique à 10mA/g du noir de carbone graphitisé (NCG- $\text{CF}_{0,82}$) et dépassement de 13% de la capacité théorique ($Q_{\text{théo}} = 797 \text{ mAh/g}$)

Tableau 32. Données électrochimiques du GN48 et des noirs de carbone fluorés issus de la fluoration contrôlée (NCG-C-480)

CF _x	GN48	NCG-C-480
F/C	0,59	0,82
Q _{théo} (mAh/g)	681	797
Q _{exp} (mAh/g)	882	904
E _{1/2} (V)	2,35	2,51
Energie spécifique (Wh/kg)	2073	2269
Rendement faradique (%)	129	113

Selon les critères de nanocarbones fluorés nanostructurés par la méthode de fluoration contrôlée et présentant un effet renfort des parties non-fluorées, d'autres matrices ont été testées, en commençant par une structure ouverte : les nanodisques de carbone fluorés avec TbF₄. Des rendements faradiques de 140% ont alors été obtenus. Il est primordial de noter que l'extracapacité avec ces matériaux a été obtenue dans 80% des cas (sur une vingtaine de piles), le pourcentage restant représente les piles qui ont fonctionné normalement, c'est à dire dont la capacité expérimentale rejoint la capacité théorique (rendement faradique de 100%).

Ce type de nanocarbone est issu de la pyrolyse des huiles lourdes, dont N-Tec Norway est le producteur. Pour rappel, ce produit consiste en un mélange de 70% de nanodisques, 20% de nanocones et 10% de carbone amorphe (cf chapitre 1).

Les NDC ont été fluorés selon les deux types de fluoration: la fluoration directe sous flux de fluor moléculaire gazeux sans aucune dilution (F₂) et contrôlée par décomposition thermique de TbF₄ de sorte à obtenir des taux de fluoration $x=F/C$ comparable et le plus proches possible de 1 car l'objectif porte ici sur les capacités.

La Figure 130 montre les courbes de décharges galvanostatiques à 10 mA.g⁻¹ des deux types de NDC fluorés obtenus par fluoration directe (échantillon D-500) et contrôlée (échantillon C-550).

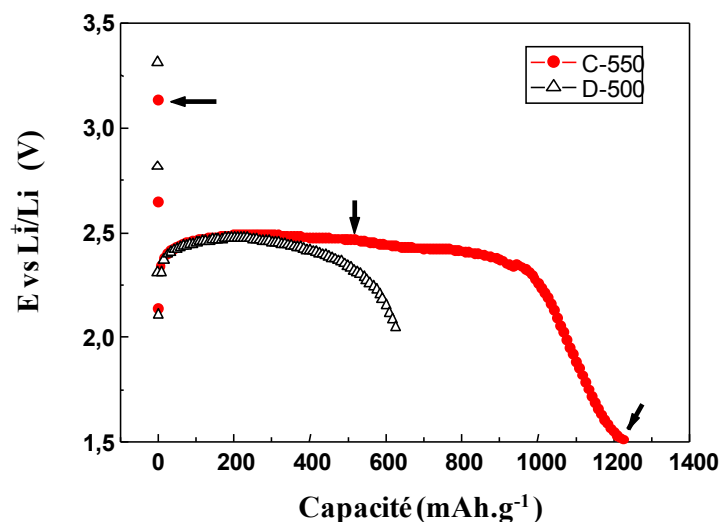


Figure 130. Courbes de décharge galvanostatiques à 10 mA.g^{-1} des NDC fluorés issus de la fluoration directe (D-500) et de la fluoration contrôlée (C-550) dans PC LiClO_4 1M.

Le Tableau 33 résume les données électrochimiques en termes de capacité théorique ($Q_{\text{théo}}$) et expérimentale (Q_{exp}), potentiel moyen de décharge ($E_{1/2}$), potentiel à circuit ouvert (OCV), énergie et rendement faradique des deux produits.

Tableau 33. Données électrochimiques des deux types de NDC fluorés obtenus par la fluoration directe (D-500) et contrôlée (C-550)

CFx	C-550	D-500
F/C	0,95	0,96
$E_{1/2}$ (V)	$2,46 \pm 5\%$	$2,41 \pm 5\%$
OCV (V)	$3,15 \pm 5\%$	$3,09 \pm 9\%$
$Q_{\text{théo}}$ (mAh.g^{-1})	847	851
Q_{exp} (mAh.g^{-1})	$1180 \pm 4\%$	$562 \pm 13\%$
Energie spécifique (Wh.kg^{-1})	2902	$1354 \pm 17\%$
Rendement faradique (%)	139%	72%

Le rendement faradique, la capacité et l'énergie spécifique sont nettement plus élevés dans le cas de la fluoration par TbF_4 qu'après le processus directe. De plus, le rendement faradique du produit C-550 est proche de 140%. Pour pouvoir expliquer ce phénomène, les nanodisques de carbone fluorés ont fait l'objet une caractérisation physico-chimique fine.

2. Synthèse des NDC fluorés

La fluoration directe a été réalisée sous un flux de fluor moléculaire gazeux dans un réacteur en nickel. Les températures de réaction T_F variaient de 450°C à 500°C. La durée de chaque expérience était de 3 heures. Les échantillons obtenus sont notés **D- T_F** (**D** pour **D**irecte). Quant à la fluoration par TbF_4 , elle a été réalisée dans un réacteur en nickel. Les détails sur le ce type de fluoration sont développés dans le chapitre 3. Un four double zones a été utilisé: la partie contenant TbF_4 a été chauffé à 480°C quelle que soit l'expérience, tandis que les NDC ont été chauffés à des températures de T_F de 500 et 550°C. Les nanodisques fluorés issus de cette méthode sont nommés **C- T_F** (**C**ontrôlée).

Le Tableau 34 récapitule les différents échantillons obtenus, leur taux de fluoration estimé par RMN, ainsi que leurs notations.

Tableau 34. Récapitulatif des échantillons fluorés par TbF_4 et par F_2 à différentes températures, leurs taux de fluoration obtenus, ainsi que la notation adoptée

Précurseur	Méthode de fluoration	Température de fluoration T_F (°C)	Taux de fluoration F/C	Notation
NDC	Directe- F_2	480	0,78	D-480
NDC	Directe- F_2	500	0,96	D-500
NDC	Contrôlée- TbF_4	500	0,72	C-500
NDC	Contrôlée- TbF_4	550	0,95	C-550

Il a été constaté que la méthode de fluoration par TbF_4 permet l'obtention de matériaux fluorés ayant de très faibles quantités de défauts structuraux de type CF_2 , CF_3 et liaisons pendantes quel que soit le type de nanoc carbone utilisé (chapitre 3) [7-12]. Les faibles teneurs en défauts structuraux générées pendant la fluoration contrôlée sont des paramètres déterminants des propriétés capacitives. Cependant, l'amélioration observée ne peut pas être imputée uniquement à la diminution de ces anomalies structurales (CF_2 et CF_3 et LP), car la fluoration statique, elle aussi, permet d'obtenir des matériaux à défauts structuraux limités mais aucune extracapacité n'a été observée avec les matériaux issus de ce mode de fluoration, comme nous l'avons montré dans le chapitre 3. Un autre mécanisme électrochimique doit être envisagé. Pour aller plus loin dans son explication, une caractérisation physico-chimique fine des NDC fluorés a été menée.

3. Caractérisation physico-chimique des NDC fluorés

3.1 Caractérisation structurale (DRX)

Les diffractogrammes X sont montrés en Figure 131. La fluoration directe des NDC se traduit par la formation d'une phase intermédiaire de type $(C_2F)_n$, confirmée par la présence d'un pic de diffraction à 11,3° en 2θ . Pour la fluoration contrôlée par TbF_4 , seule la phase $(CF)_n$ existe, comme dans le cas des nanofibres fluorées par le même processus, mise en évidence par un pic à 14,1° avec une distance interfeuillet de 0,61 nm.

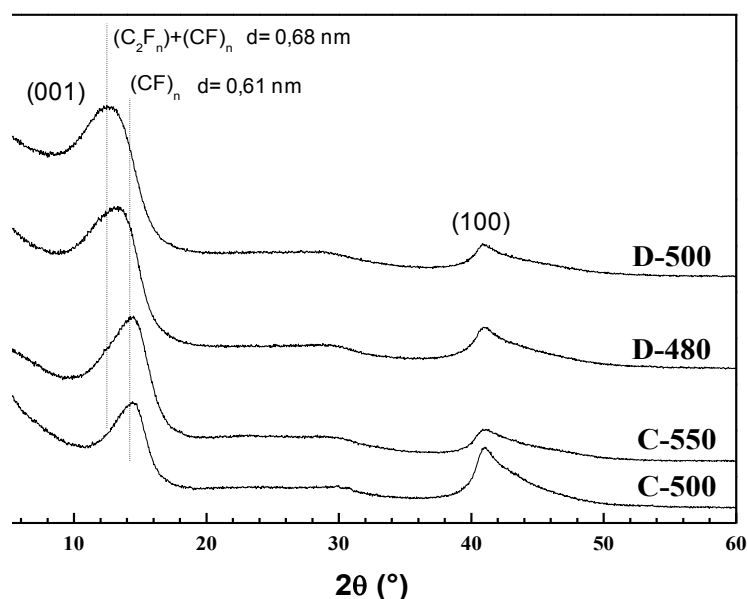


Figure 131. Diffractogrammes X des NDC fluorés à 480 et 500°C par F_2 et par TbF_4 à 500°C et 550°C

3.2 RMN

Afin d'investiguer sur le type de liaison C-F dans les échantillons obtenus, la RMN MAS du ^{13}C (à 10 kHz) et du fluor ^{19}F (à 30kHz) a été effectuée (Figure 132a et b respectivement). La comparaison d'échantillons ayant un taux de fluoration similaire obtenus par fluoration directe et contrôlée indique les différents mécanismes de fluoration. Les structures $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$ formées lors de la fluoration et déterminées auparavant par DRX sont confirmées par la RMN. Par la méthode directe, une phase intermédiaire de $(C_2F)_n$ est formée alors que pour le processus contrôlé, seule la phase la plus dense en fluor est formée $(CF)_n$; comme nous l'avons discuté pour les nanofibres ; les pics à -180 ppm en RMN de fluor et à 42 ppm en RMN du carbone peuvent servir d'indicateurs de la présence de carbone de type diamant en interaction avec le fluor, caractéristiques de la phase $(C_2F)_n$. La meilleure diffusion de fluor atomique généré par la décomposition progressive de TbF_4 ainsi que la réactivité supposée supérieure du $F\cdot$ et une température de synthèse supérieure par rapport à F_2 favorisent la formation de la phase $(CF)_n$.

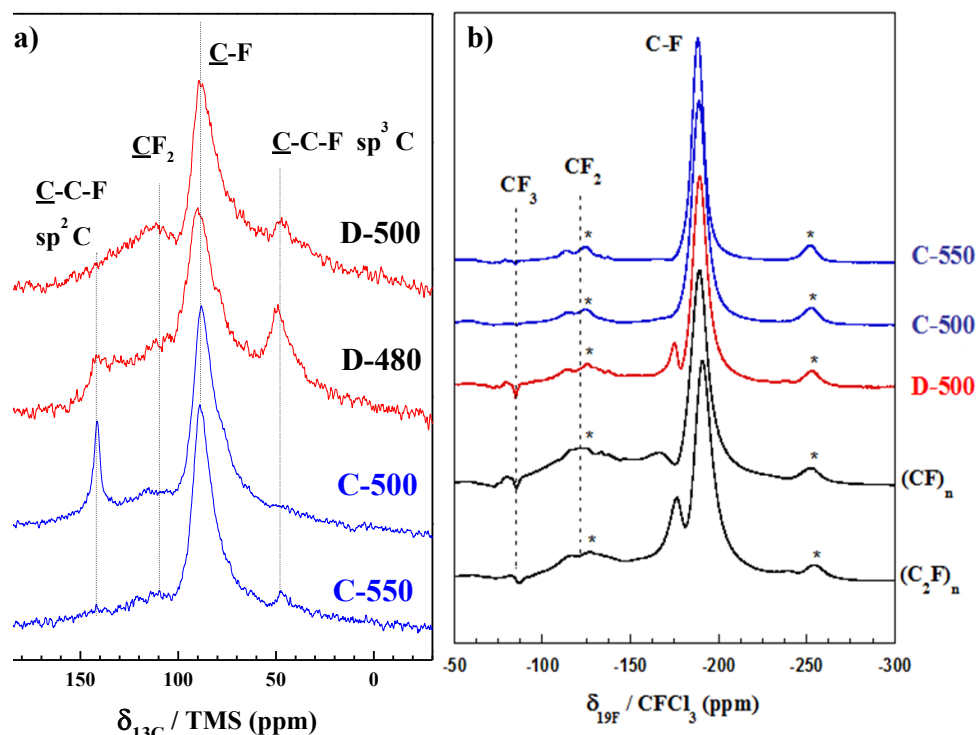


Figure 132. Spectres ^{13}C RMN MAS à 10 kHz (a) et ^{19}F RMN MAS à 30 kHz (b) des NDC fluorés par F_2 et par TbF_4 . (*) indiquent les bandes de rotation du pic C-F.

3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Par analogie avec les résultats des NFC fluorées par différentes méthodes, le mécanisme de fluoration influence fortement la morphologie des produits obtenus. La meilleure répartition de fluor dans le cas de la fluoration contrôlée a été vérifiée par imagerie MEB et microscopie à force atomique (AFM).

A 500°C, après fluoration contrôlée avec TbF_4 , les images MEB montrent que l'accommodation des atomes de fluor dans la matrice carbonée se réalise par un gonflement des disques et des cônes mais que la forme générale des cônes et des disques est conservée malgré une température de réaction et un taux de fluoration élevés (Figure 133 a et b). Quand la température de réaction atteint 550°C et malgré un taux de fluoration proche de 1 (0,95), les cônes et les disques restent quasiment intacts (Figure 133 b et c). La surface des cônes et des disques présente des craquelures irrégulières; les produits sont plus homogènes avec TbF_4 , confirmant ainsi les hypothèses des analyses structurales. Il faut noter que le gonflement des nano-objets se produit quelle que soit la méthode de fluoration, de manière homogène par la méthode contrôlée et plus marquée sur les bords des disques par traitement avec le fluor gazeux (Figure 133 c).

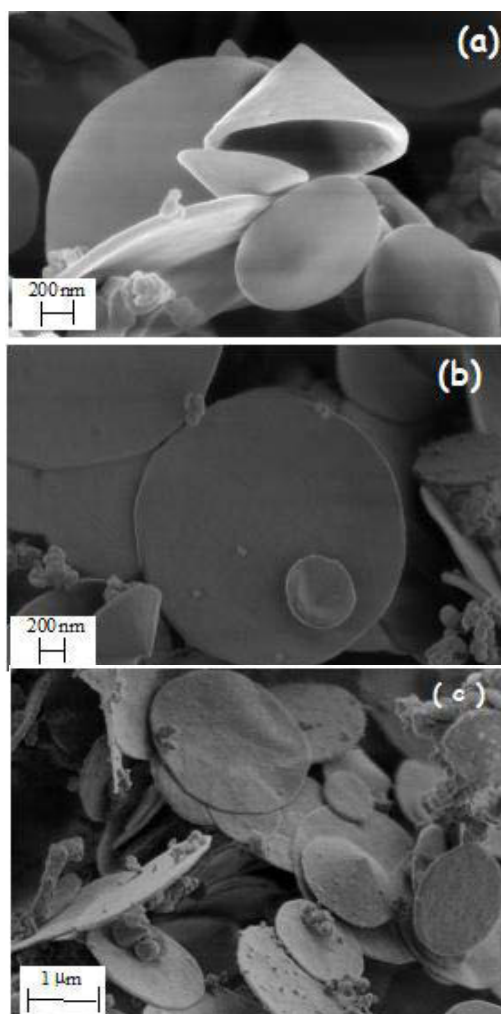


Figure 133. Images MEB de C-500 (a), C-550 (b) et D-500 (c). Les teneurs en fluor sont 0,70; 0,95 et 0,96 respectivement

3.4 Microscopie à force atomique (AFM)

La surface des disques a ensuite été sondée par une technique adéquate du fait de la taille des objets et leur forme, en l'occurrence la microscopie AFM (Figure 134). Les images présentées en Figure 134 a et b sont relatives au produit **D-500** obtenus par fluoruration directe où un effet de gonflement plus marqué localisé aux bords des disques est clairement visible, la surface étant aussi plus rugueuse sans craquelure visible. Les profils réalisés sur trois segments soulignent ce sur-gonflement en périphérie des disques (Figure 134 e). L'échantillon C-550 (Figure 134 c et d) présente une morphologie différente: la surface des disques est plus lisse et les craquelures sont observées sur toute la surface. L'accommodation des atomes de fluor dans cet échantillon est plus homogène sur l'ensemble des disques conduisant donc un gonflement homogène non localisé sur les bords. Ceci génère par conséquent des craquelures à la surface de matériau pour accommoder l'expansion volumique associée à ce processus.

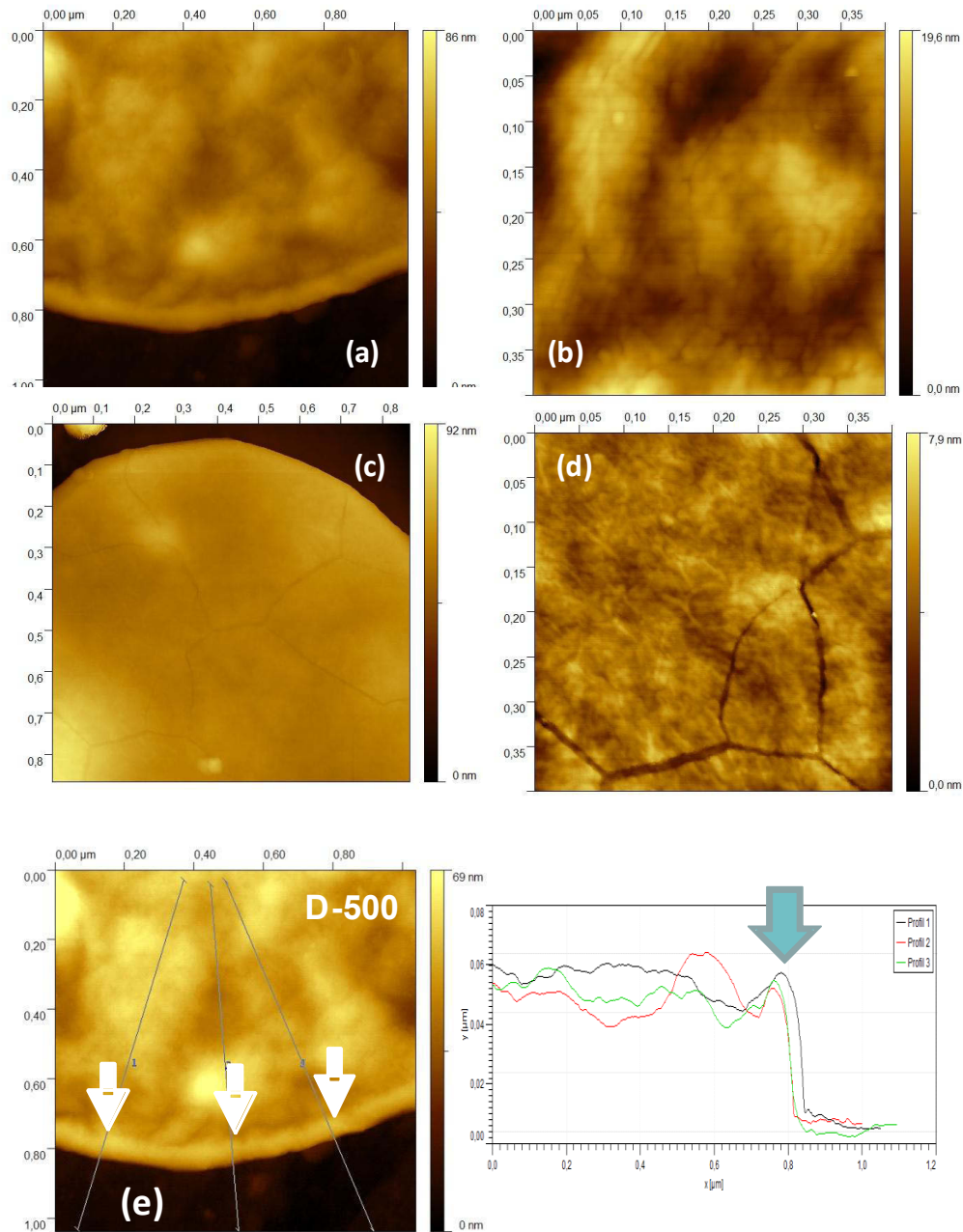


Figure 134. Images AFM en mode « topographie » de D-500 (a) et (b) et C-550 (c) et (d). La figure (e) montre les profils réalisés pour l'échantillon D-500 sur trois segments, soulignant le sur-gonflement en périphérie des disques

3.5 Analyses thermogravimétriques (ATG)

La Figure 135 montre les courbes ATG pour les échantillons fluorés par F_2 et TbF_4 . Le Tableau 35 résume les valeurs clés pour évaluer la stabilité thermique, à savoir T_{10} et T_{C-F} . Quelle que soit la méthode de fluoration, les courbes ATG peuvent présenter deux pertes de masse attribuées à la défluoration à plus basse température et à l'oxydation des atomes de carbone non-fluorés et defluorés par le dioxygène de l'air (combustion) à température plus élevée. Or, les courbes dérivées soulignent

clairement que le processus principal est la défluoration par un pic unique bien défini (courbe dérivée de C-550 insérée sur la Figure 135 comme un exemple représentatif).

La température de la combustion du carbone dans l'air (T_C) étant supérieure à 600°C pour tous les échantillons, les courbes dérivées ne présentent pas un second pic lié à la combustion car l'expérience a été effectuée jusqu'à 600°C (Figure 135). La température de défluoration T_{C-F} n'est directement similaire à la température de fluoration à taux de fluoration équivalent $CF_{0,8}$, celle-ci étant égale à $520 \pm 5^\circ\text{C}$ pour l'échantillon fluoré par F_2 . Les échantillons fluorés par TbF_4 présentent une stabilité thermique accrue par rapport à ceux obtenus par F_2 . La caractérisation physico-chimique souligne que le processus contrôlé en utilisant TbF_4 résulte dans la distribution homogène des atomes de fluor sur la matrice carbonée (contrairement à la fluoration directe), et entraîne une baisse des défauts structuraux, tels que CF_2 , CF_3 et les liaisons pendantes (toujours corrélés à un désordre structural). Un tel désordre favorise la décomposition thermique. La température de défluoration T_{C-F} mesurée pour le C-550 est d'une valeur de $569 \pm 5^\circ\text{C}$ (Tableau 35).

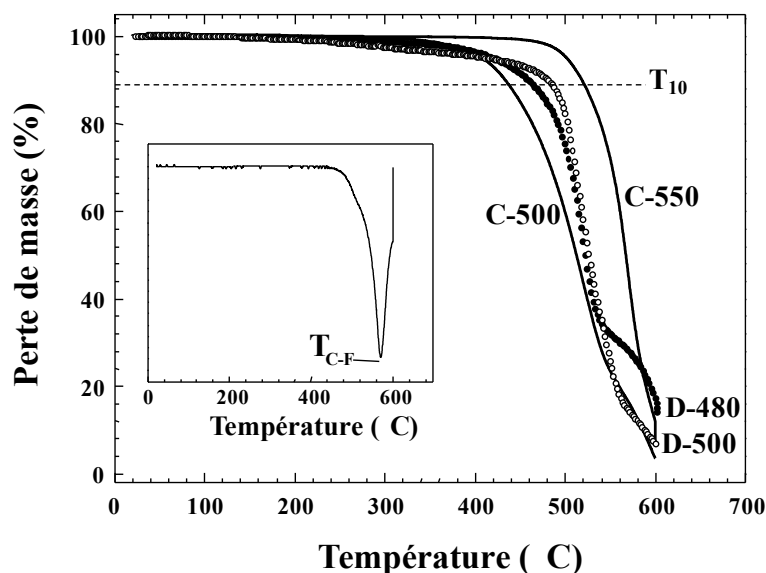


Figure 135. Courbes ATG sous air à 2°C/min des différents échantillons fluorés

Tableau 35. Paramètres clé (T_{10} et T_{C-F}) déduits des courbes ATG des différents échantillons

Échantillon	F/C	$T_{10} (^\circ\text{C}) \pm 5^\circ\text{C}$	$T_{C-F} (^\circ\text{C}) \pm 5^\circ\text{C}$
C-500	0,72	432	521
C-550	0,95	517	569
D-500	0,78	460	520
D-480	0,96	430	520

Après traitement thermique des produits les plus riches en fluor, les échantillons ont été analysés par microscopies MET et MEB et par diffusion Raman, fournissant des informations précieuses pour comprendre ce matériau particulier.

Les disques et les cônes sont encore observés par MEB (Figure 136 d, e et f) après le traitement thermique de l'échantillon D-500 fluoré par F_2 . Néanmoins, leur épaisseur est irrégulière en raison de la défluoration thermique. Les bords apparaissent plus minces sur les disques (Figure 136 e) et les cônes (Figure 136 f). Au contraire, la plupart des cônes et disques disparaissent au cours de la défluoration thermique de C-550 (Figure 136 a, b et c). Des particules ressemblant à des flocons repliés sur eux-mêmes, d'environ 400-500 nm de largeur et d'environ 10 nm d'épaisseur sont formées (Figure 136c).

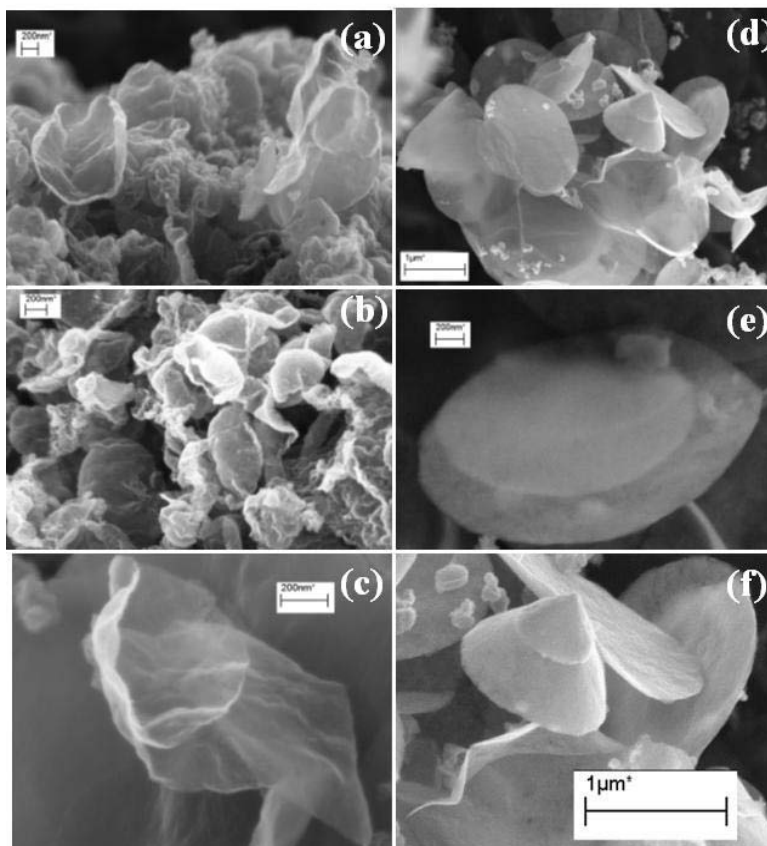


Figure 136. Images MEB après traitement thermique à 600 °C de C-550 (a, b et c), D-500 (d, e et f)

Contrairement à l'échantillon C-550 traité thermiquement, de nombreux disques sont encore observés par microscopie électronique à transmission (MET) pour le D-500 défluoré thermiquement (Figure 137). En outre, des particules plus petites sont présentes. Leurs formes semblent être proches à celles issues de l'échantillon C-550 défluoré. A plus fort grossissement, les particules révèlent leur structure composée de multicouches repliées sur elles-mêmes. Comme la forme initiale est discotique; les structures qui résultent de l'amincissement durant la défluoration thermique homogène sont des disques froissés repliés sur eux même. Ce processus se produit systématiquement pour C-550 au cours de la défluoration et ponctuellement pour D-500 entraînant des plus petites particules, qui coexistent avec des disques pour lesquels l'amincissement au centre n'est pas suffisant pour induire un repliement. L'épaisseur aux bords des disques se situe entre 7 et 10 nm correspondant à environ 20-30 couches (Figure 138).

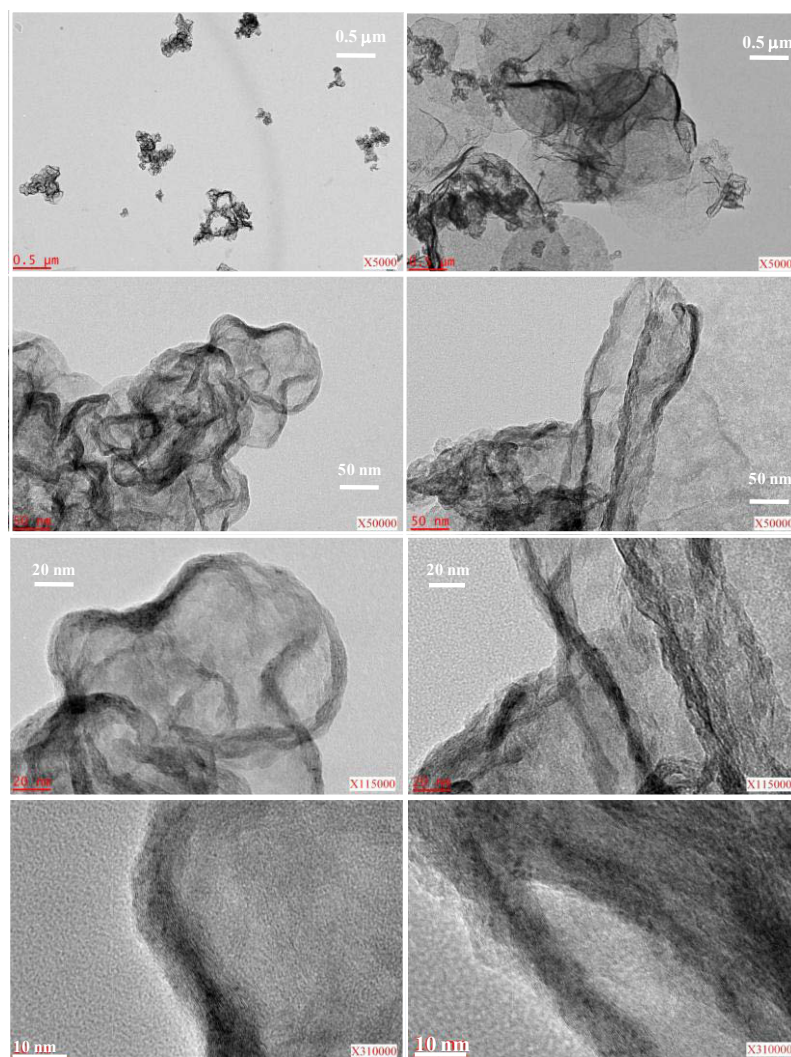
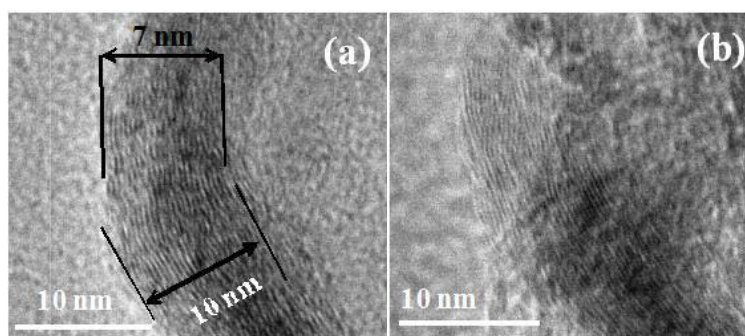


Figure 137. Images MET du C-550 (à gauche) et D-500 (à droite) après traitement thermique à 600°C. Les agrandissements sont de 5000, 50 000, 115 000 et de 310 000 fois.



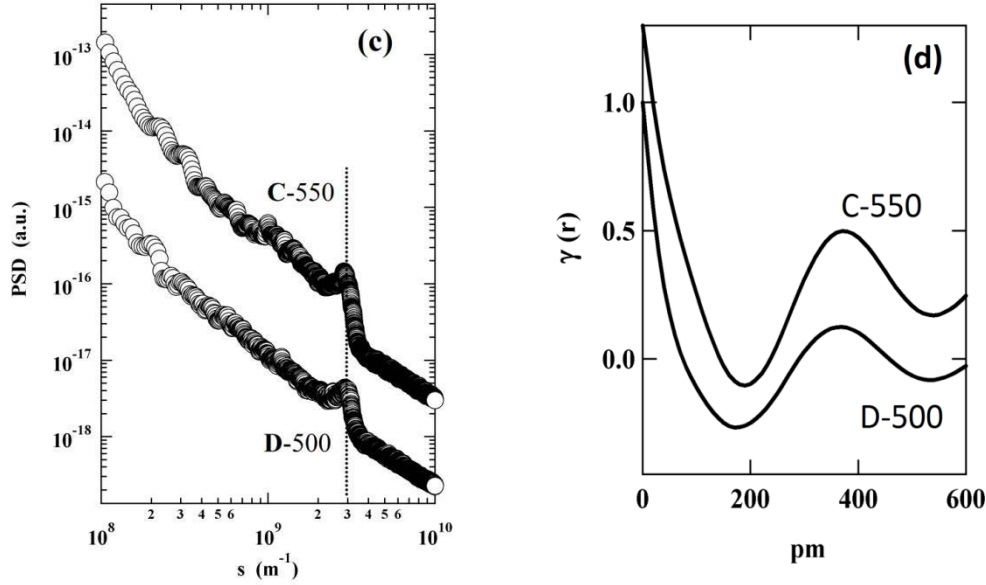


Figure 138. Images MET de C-550 (a) et D-500 (b) traités thermiquement indiquant la présence de couches graphéniques, et les fonctions de densité spectrale de puissance correspondante (c) Les courbes sont décalées verticalement pour plus de clarté. La ligne pointillée indique la périodicité des couches de graphite. Fonctions de corrélation à une dimension calculée à partir des images MET (d)

Les images MET à grandissement plus important des NDC fluorés puis traités thermiquement souligne la présence de couches graphitiques (Figure 138a et b). La périodicité des couches se traduit par un pic de Bragg dans les spectres de densité spectrale de puissance (PSD) correspondants (Figure 138c), qui est positionné à environ 0,35 nm pour les deux échantillons. Cette valeur est en bon accord avec des couches de graphène non fluorés. Pour les nanofibres fluorées, en plus de la périodicité habituelle de la couche de graphène, la fonction PSD affiche également un pic large avec un maximum à environ 1,5 à 2,0 nm⁻¹ [13]. Cette fonctionnalité supplémentaire de la courbe PSD a été attribuée à la présence de couches moins ordonnées et plus séparées dans l'espace à cause de l'accommodation des atomes de fluor. Ce pic supplémentaire est absent pour les échantillons C-550 et D-500 traités conformément à une défluorisation quasi-totale. La fonction de corrélation à une dimension $\gamma(r)$ a été calculée comme étant la partie réelle de la transformée de Fourier de la fonction PSD unidimensionnelle, $P_1(s)$ corrigée du gradient de transition sigmoïdal des zones ayant une épaisseur σ , selon :

$$\gamma(l) \equiv \text{Re} \left\{ 2\pi \int_0^{\infty} P_1(s) s \exp(2\pi i s l) \exp(4\pi^2 \sigma^2 s^2) ds \right\}$$

Pour simplifier, la fonction de corrélation a été normalisée à 1 à l'origine. La méthode a été décrite en détails par Basire et al [14]. $\gamma(r)$ montre que l'échantillon D-500 traité génère le premier maximum auxiliaire correspondant à la distance du plus proche voisin, qui est situé à une distance légèrement plus petite que celle de l'échantillon C-550. De plus, le pic est légèrement plus large pour D-500 que pour C-550 (Figure 138 d). Par conséquent, la structure de D-500 traité révèle moins d'ordre comparé au C-550 traité. La spectroscopie Raman montrée par la suite confirme ce fait.

La Figure 139 illustre les spectres microRaman enregistrés dans de nombreuses régions des échantillons C-550 et D-500 traités thermiquement. Aucune différence n'a été observée quelle que soit la zone sondée. Pour les deux échantillons traités C-550 et D-500, trois bandes étroites de vibration avec une largeur totale à mi-hauteur allant de 20 à 40 cm⁻¹ environ sont visibles: deux d'entre elles se situent vers 1356 et 1620 cm⁻¹ et sont affectées aux modes de vibration D et D'. Pour leur activation,

les deux bandes D et D' nécessitent un défaut, comme des dislocations de liaisons, des atomes manquants sur les bords de plans, ou des atomes de carbone à l'état d'hybridation sp^3 ; leur présence est associée à un degré accru de désordre.

La troisième bande à 1589 cm^{-1} est attribuée à la bande G, qui est liée au degré de graphitisation du matériau carboné et est aussi appelé modes tangentiels (où les atomes de carbone à l'état d'hybridation sp^2 vibrent en parallèle à l'axe du nanotube). La valeur mesurée pour les échantillons fluorés traités thermiquement diffère de celles des NDC de départ, pour lesquelles seule les bandes D et G sont visibles à 1345 et 1565 cm^{-1} respectivement.

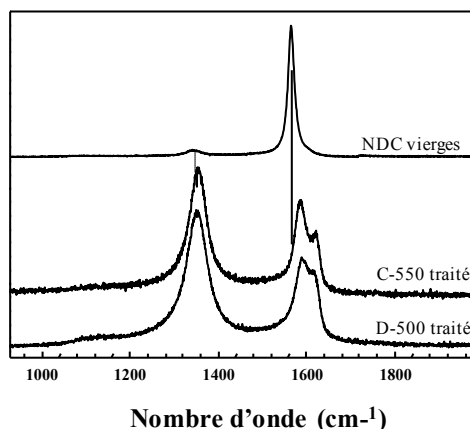


Figure 139. Spectres Raman des nanodisques de départ, et des échantillons C-550 et D-500 après traitement thermique [7]

Les rapports I_D/I_G sont de 2,0 et 2,3 pour C-550 et D-500 traités, respectivement. Cette valeur est de 0,06 pour les NDC de départ. Ces rapports sont conformes à l'étude MET qui souligne le désordre légèrement plus faible pour l'échantillon C-550 par rapport au D-500 tous les deux traités thermiquement.

3.6 Discussion

En utilisant une technique de broyage cryogénique, Naess et al. [15] ont observé pour les mêmes nanodisques de N-Tec un clivage dans le plan qui est généralement parallèle à la surface du disque (Figure 140 a et b). Les particules ont été fracturées dans un plan à proximité du centre géométrique du disque. Pour établir cette conclusion, un grand nombre d'images MET (185) ont été analysées. L'histogramme du rapport des épaisseurs x_1/x_2 (x_1 est la hauteur de la partie inférieure du disque et x_2 celle de la totalité de celui-ci) montre qu'un nombre important de disques se rompt dans une zone proche du cœur. Les auteurs ont pu conclure que les disques synthétisés peuvent être décrits comme un cœur graphitique dans une enveloppe de carbone non-cristallin. Lors de la synthèse par pyrolyse, le cœur graphitique se forme en premier dans taille maximale finale, et sert ensuite de germe pour que les couches de carbones se déposent de part et d'autre du noyau cristallin. L'épaisseur du noyau graphitique est estimée comprise entre 2 et 5 nm. Cet historique génère une inhomogénéité structurale entre les disques centraux (le cœur) et les parties supérieures et inférieures.

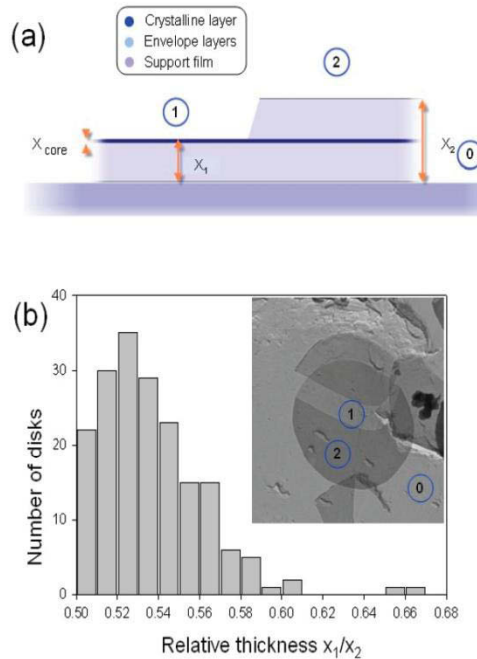


Figure 140. (a) Représentation schématique des nanodisques de carbone, avec x_{core} = hauteur du noyau cristallin, x_1 = hauteur de la partie inférieure du disque et x_2 = hauteur de la totalité du disque, (b) Histogramme du rapport des épaisseurs x_1/x_2 (185 disques pris en compte sur les images MET de disques brisés) [15]

En outre, si le matériau a subi un traitement thermique à 2700°C sous argon, la graphitisation se déroule simultanément dans différentes parties du carbone le moins organisé. Ainsi, la température de traitement induit une conversion du carbone amorphe en carbone graphitisé, les couches graphitiques ne demeurent pas totalement liées géométriquement au noyau cristallin de départ (Schéma 1).



Schéma 1. Croissance des disques latéraux de part et d'autre du noyau cristallin, et effet du traitement thermique dans la graphitisation des disques latéraux

Même si l'ordre structural est augmenté en moyenne dans tout le volume par le traitement à 2700°C (La et Lc étant de 37 et 39 nm après le traitement de graphitisation, respectivement), l'inhomogénéité cœur/parties extérieures semble demeurée.

Cette propriété des nanodisques influe de manière importante au cours de la fluoration/défluoration, thermique et électrochimique. A cause d'un ordre structural différent, les taux de fluoration ne sont pas équivalents dans le noyau et les parties extérieures. Le noyau plus graphité est moins fluoré que le reste et peut alors agir comme renfort ; durant la défluoration thermique, un amincissement progressif

des disques se produit par élimination d'espèces fluorées gazeuses selon le mécanisme réactionnel proposé par Watanabe et ses collaborateurs [16]



$$\text{avec } X+2Y=n$$

Les disques extérieurs sont progressivement pelés et l'épaisseur finale est comprise entre 7 et 10 nm, pas si loin de la taille initiale du noyau cristallin.

Deux cas doivent être distingués: lorsque les atomes de fluor sont dispersés de manière homogène dans tout volume extérieure (des disques latéraux) grâce à la fluoration contrôlée (par TbF_4), l'amincissement est homogène quel que soit l'emplacement le long du diamètre (Schéma 2) des disques. En outre, les disques se replient sur eux-mêmes lorsque l'épaisseur est d'environ dix nm et apparaissent comme du papier froissé (Figure 136 et 8).

Au contraire, comme un gonflement irrégulier a lieu dans le cas de la fluoration directe par F_2 du fait d'une fluoration inégale (voir l'AFM en Figure 134), la défluoration thermique résulte en un amincissement inhomogène et en différentes épaisseurs finales. La planéité est maintenue en raison des parties plus épaisses (Schéma 2).

L'amincissement homogène des disques ne peut pas être réalisé par simple chauffage à 600°C dans une atmosphère d'air, car les disques qui en découlent sont endommagés avec des trous et les bords sont rongés (Figure 141). La fluoration permet une température de décomposition diminuée et l'écart entre défluoration et la combustion dans l'air est suffisant pour séparer les deux processus (pour C-550, $T_{\text{C-F}}$ est égale à $569 \pm 5^\circ\text{C}$, tandis que T_{C} est supérieure à 600°C). Ainsi, la défluoration permet d'enlever les zones fluorées et une reconstruction sur le(s) disque(s) central(aux) moins fluoré(s) permet d'obtenir les disques froissés. Il est probable que les disques centraux soient très faiblement fluorés voire pas du tout compte tenu de la morphologie finale après défluoration. Dans le cas contraire, l'exfoliation devrait se produire par émission de CF_4 et C_2F_6 .

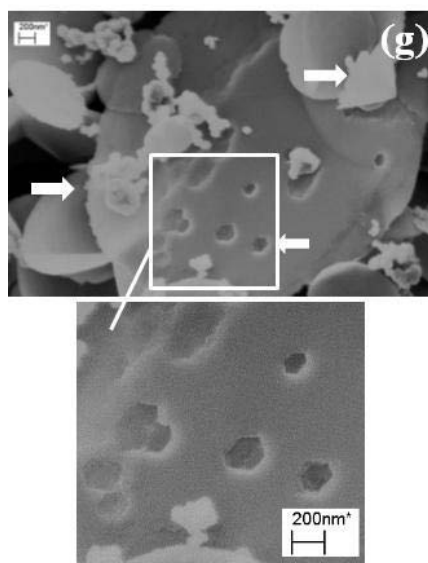


Figure 141. Images MEB des nanodisques de carbones non-fluorés après traitement thermique sous air à 600°C

Pour résumer, le Schéma 2 montre le résultat du traitement thermique sur les nanodisques vierges, et fluorés par F_2 (D-500) et TbF_4 (C-550). Quelle que soit la méthode de fluoration, l'élimination des parties fluorées s'effectue selon un processus semblable à un pelage accompagné de dégagement d'espèces gazeuse de type CF_4 et C_2F_6 , et n'entraîne pas d'endommagement sur le(s) disque(s) central(aux) supposés non-fluoré(s). Ces derniers sont intéressants puisqu'ils jouent un rôle de renfort, et sont maintenus après la défluoration thermique. Par ailleurs, cette méthode de fluoration/défluoration des nanodisques de carbone est une approche originale qui permet de synthétiser des multicouches de graphène [7].

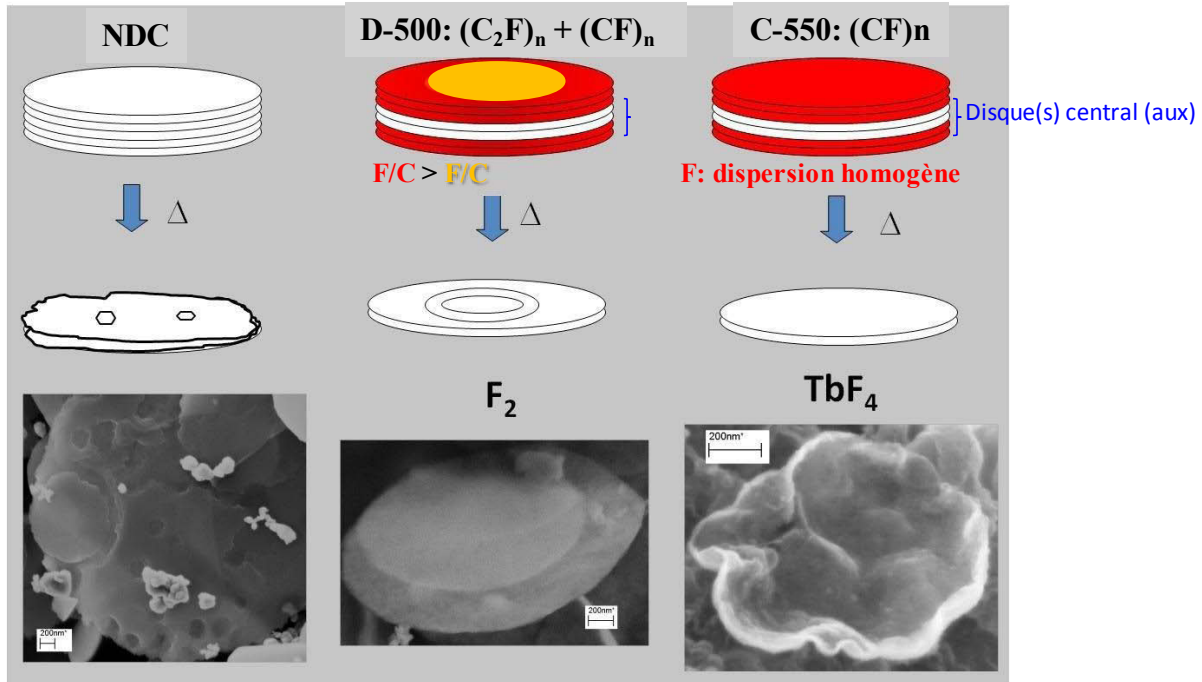


Schéma 2. Effet du traitement thermique sur les nanodisques; le cœur graphitique (en blanc), qui agit comme un renfort, est maintenu après défluoration. Contrairement à C-550, l'amincissement est inhomogène pour D-500 en raison de la répartition inhomogène des atomes de fluor [7]

Les différences entre les nanodisques fluorés par TbF_4 et F_2 sont en premier d'ordre structural, les phases formées n'étant pas équivalentes à un taux de fluoration donné mais c'était déjà le cas des nanofibres sans que des extracapacités n'aient été relevées. La limitation du nombre de défauts structuraux bien que bénéfique sur la diffusion des ions fluorures et/ou lithium n'est pas non plus suffisante pour expliquer un écart aussi important de capacités. En outre, la répartition des atomes de fluor n'est pas équivalente selon les deux modes.

4. Effet de l'électrolyte, mécanisme de décharge

La caractérisation physico-chimique fine effectuée sur les nanodisques fluorés, n'a pas permis d'élucider le mécanisme de l'extracapacité obtenu en utilisant PC $LiClO_4$ 1M comme électrolyte.

Avant toute chose, une hypothèse devait être écartée : une réaction impliquant le sel ou le solvant de l'électrolyte. Elle était peu probable compte tenu des potentiels appliqués, supérieurs à 1,5 V. Dans les batteries lithium ions, la décomposition de l'électrolyte avec des solvants alkylcarbonates pour former

la SEI (Surface Electrolyte Interface) à la surface du graphite se produit en dessous de 2 V [17]. Si une décomposition se produisait, catalysée par le matériau d'électrode, elle devrait revêtir un caractère aléatoire sur les extracapacités générées. De plus, il est difficile alors de comprendre pourquoi cette décomposition se produirait uniquement dans des cas spécifiques, NDC et NCG fluorés uniquement par TbF_4 et GN48. Néanmoins, le choix a été fait de changer la nature du sel et de considérer un mélange de solvants. Ainsi, des décharges galvanostatiques à faible densité de courant (10mA/g) ont été effectuées dans l'électrolyte EC/PC/3DMC LiPF_6 1M. Des extracapacités de 121% ont été alors aussi constatées (Figure 142) correspondant à une capacité de 955 mAh/g au lieu de 788 mAh/g attendu pour la composition $\text{CF}_{0,8}$ considérée. Ce produit a été obtenu par fluoration contrôlée à 480°C (la température plus faible par rapport à C-500 ($\text{CF}_{0,78}$) s'explique par un procédé légèrement différent (enceinte réactive et position de TbF_4) pour obtenir des quantités de matière plus grandes, nécessaires à l'étude du mécanisme de décharge. Il est noté C-480.

Figure 142. Courbe de décharge galvanostatique à 10mA/g des NDC fluorés par TbF_4 C-480 ($Q_{\text{théo}}=788\text{mAh/g}$) dans EC/PC/3DMC LiPF_6 1M, $Q_{\text{exp}}=955\text{mAh/g}$, rendement faradique =121%

Les extracapacités ont été obtenues avec une fréquence moindre pour C-480 ($\text{CF}_{0,8}$) quel que soit l'électrolyte (5 fois sur 10, les autres piles fournissant un rendement de 100%) en comparaison de C-550 ($\text{CF}_{0,95}$) (dans 80 % des cas) mettant en évidence une robustesse variable du mécanisme additionnel qui est amélioré lorsque le taux de fluoration augmente.

Les similitudes dans les deux électrolytes EC/PC/3DMC LiPF_6 1M et PC LiClO_4 1M écarte l'hypothèse de sa décomposition.

➤ Mécanisme de décharge des NDC

Le mécanisme de décharge a été étudié pour répondre aux questions concernant l'extracapacité et pouvoir expliquer son origine. Différentes profondeurs de décharge ont été appliquées sur la pile Li/CFx ayant C-480 ($\text{CF}_{0,80}$) comme matériau de cathode. Après la décharge, la cathode a été séchée sous vide dynamique puis placé dans des cellules étanches en boîte à gant sous atmosphère inerte pour les analyses de DRX, puis dans un rotor de RMN ^{19}F . Les profondeurs de décharge étudiées sont 0%

(c'est-à-dire l'électrode composite en simple contact avec l'électrolyte), 50, 100 % et au rendement correspondant à l'extracapacité.

Les spectres ^{19}F RMN MAS ont été enregistrés en rotation à l'angle magique avec une vitesse de 34 kHz pour s'affranchir des bandes de rotation dans le domaine 0/ - 250 ppm (Figure 143). Le PVDF utilisé comme liant est caractérisé par la présence d'une bande à -94 ppm attribuée aux groupements CF_2 proches de CH_2 . Ce pic reste constant quelle que soit la profondeur de décharge puisque les CF_2 sont inactifs électrochimiquement. Les NDC de départ contiennent très peu de CF_2 , le pic relatif à ces groupements à -120 ppm étant présent avec une intensité très faible. Comme pour les NFC, la diminution progressive de la bande des C-F à - 190 ppm est en accord avec la rupture des liaisons C-F lors de la décharge électrochimique qui s'accompagne de la formation de LiF. Ainsi, la bande à - 204 ppm est sans ambiguïté liée aux noyaux de fluor présents dans les particules de LiF comme il a été montré pour les NFC dans le chapitre 3.

Un doublet de bandes est présent à -150 ppm pour les NDC avec des rendements faradiques de 121 % contrairement aux NDC déchargés à 0 et 100%. Un échantillon de NCG montrant un rendement faradique de 109% a été analysé en fin de décharge de la même manière. Son spectre montre également le doublet à la même position. Son intensité semble être dépendante du rendement faradique. De plus, de tels déplacements chimiques n'ont été observés ni pour les carbones fluorés commerciaux ni pour les NFC. Une espèce fluorée, qui n'est pas F^- dont le déplacement chimique est attendu à -190 ppm, est présente. Ces éléments laissent penser à un phénomène d'insertion dans le carbone formé par défluoration électrochimique qui pourrait être l'origine de l'obtention de l'extracapacité.

Figure 143. Spectres ^{19}F RMN MAS à 34kHz du C-550/PVDF/C (80/10/10 en % massique) avant décharge (composite en simple contact avec l'électrolyte) et après décharge sans et avec extracapacité ($\eta=100$ et 121% respectivement) ; les bandes à -80 ppm sont liées à des espèces phosphorées comme le démontre la comparaison avec LiPF_6 en poudre.

Les images MEB de l'électrode composite C-480 avant et après décharge sont présentées dans la Figure 144. La bonne dispersion de liant PVDF est bien mise en évidence dans la Figure 144 a par la visualisation d'un film qui recouvre la surface des disques du composite brut.

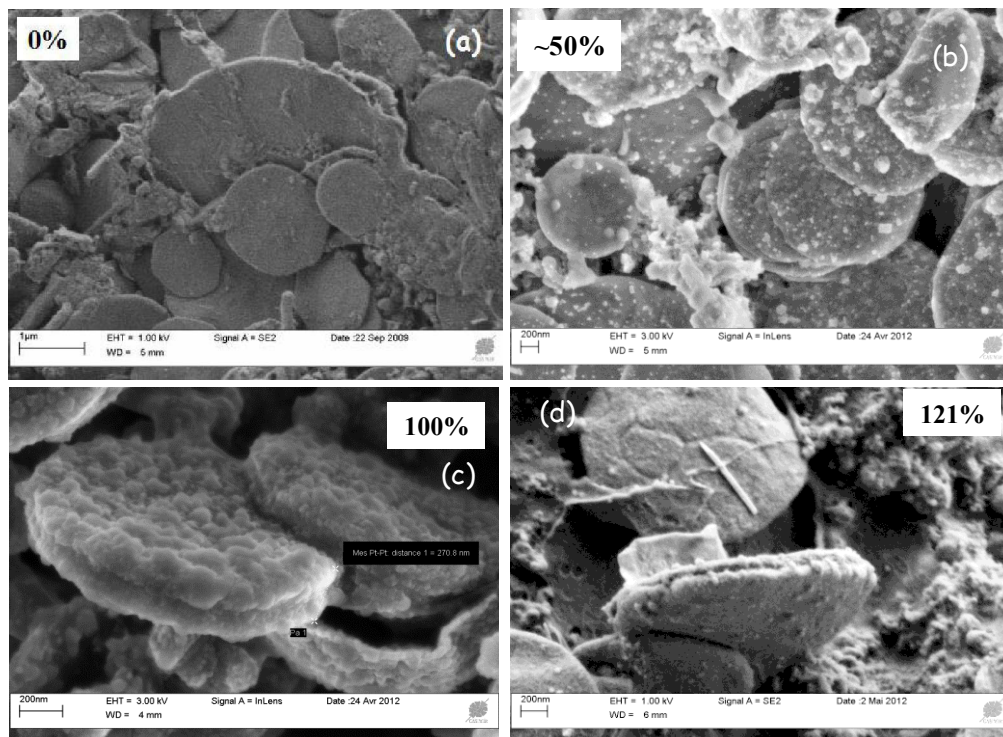


Figure 144. Images MEB du C-550 à 0 (a), 50 (b) et 100% (c) et 121 % de décharge (d)

Après la moitié de la décharge, les disques et les cônes sont toujours observés et sont couverts par des particules de 20-30 nm (Figure 144b).

Conformément à la DRX et à la RMN du ^{19}F , ces particules sont composées de LiF. La forte concentration sur la surface et aux bords suggère que le LiF est formé à l'extérieur de la matrice carbonée lors de la décharge. Par analogie avec des composés d'intercalation de graphite, tels que LiC_6 , les fluorures F^- qui se forment au cours de la réduction du carbone, diffusent au sein de la couche intermédiaire et se combinent avec ions lithiums solvatés Li^+ provenant de l'électrolyte pour former LiF sur les bords des disques (voir le Schéma 3).

A 100% de rendement faradique, lorsque les ions F^- semblent complètement éliminés de la matrice carbonée hôte, le matériau résultant est un nanoc carbone modifié totalement recouvert d'une coque formée par les particules de LiF (la géométrie est globalement conservée).

Finalement, lorsqu'une extracapacité de 121 % est mesurée, la surface des disques semble se creuser selon des lignes irrégulières qui rappellent les craquelures observées sur les disques fluorés originaux. Cette concordance est soulignée par la Figure 145. En outre, les disques semblent de dédoubler à partir de leur partie centrale, selon un mécanisme s'apparentant à une intercalation.

Le mécanisme de la décharge, quasi-indépendant de l'électrolyte (la même séquence est observée pour PC LiClO_4 1 M) se produit successivement selon les étapes suivantes :

- La croissance des particules de LiF pour former une coque continue à la surface des disques, mise en évidence à 100% de décharge (Figure 144 c).
- La reformation de carbone sur le disque central qui sert de renfort ; la séparation au niveau du disque central est nette sur les images MEB à 100% de décharge (Figure 144c et Schéma 3).
- Pour dépasser la capacité théorique, le processus d'insertion se met en place; l'accès des ions lithiés se réalise par les bords de disques provoquant un écartement des disques (Figure 145) mais aussi via les craquelures sur les disques initiaux mises en évidence par microscopie à force atomique (AFM) (bas de la Figure 145). La coque de LiF semble permettre la diffusion des ions lithiés Li^+ sur les bords et en surface des disques selon le mécanisme réactionnel : $\text{LiF} + \text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}_2\text{F}^+$. La coque semble même consommée localement sur les zones d'accès pour l'intercalation. Ce mécanisme est analogue avec celui des piles Li/SOCl_2 dans lesquels la couche de LiCl réagit avec des ions lithium pour donner des cations Li_2Cl^+ selon: $\text{LiCl} + \text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}_2\text{Cl}^+$, ce qui améliore les performances de la pile. Le fonctionnement des piles de chlorure de thionyle Li/SOCl_2 est détaillé en annexe. Les craquelures apparaissent plus nettement en surface des disques après la décharge complète.

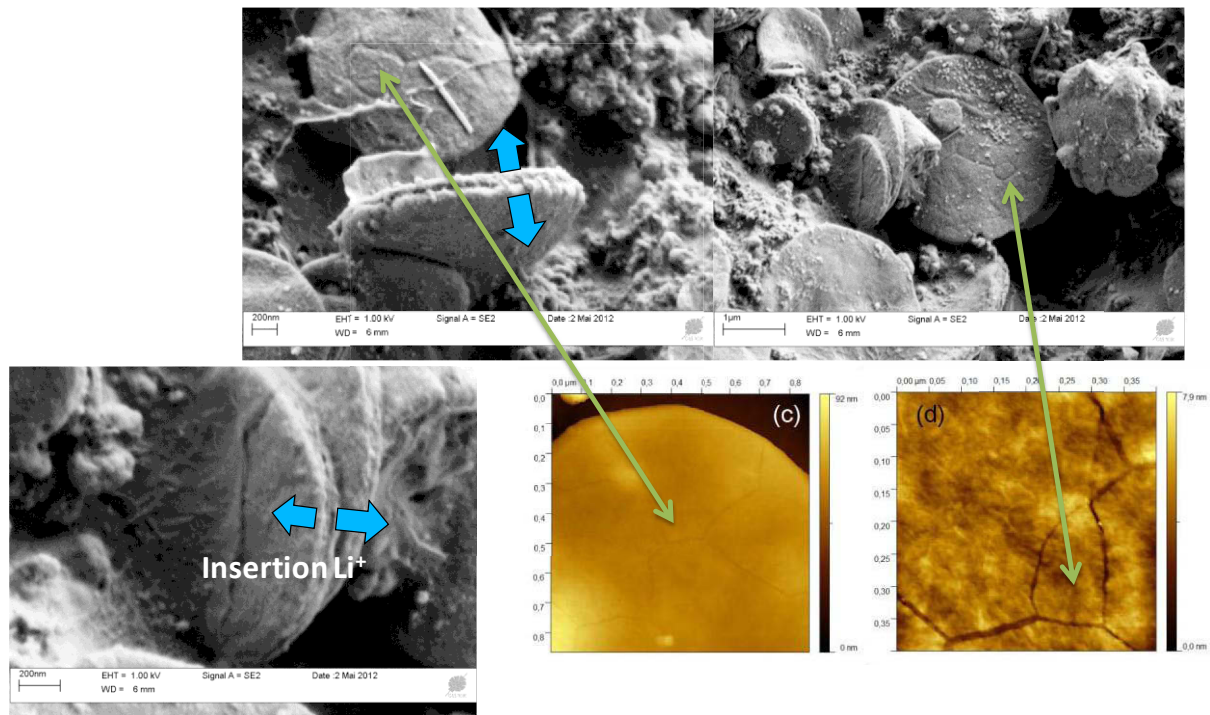


Figure 145. Zones d'insertion des ions lithium ; les images AFM concernent des disques avant décharge

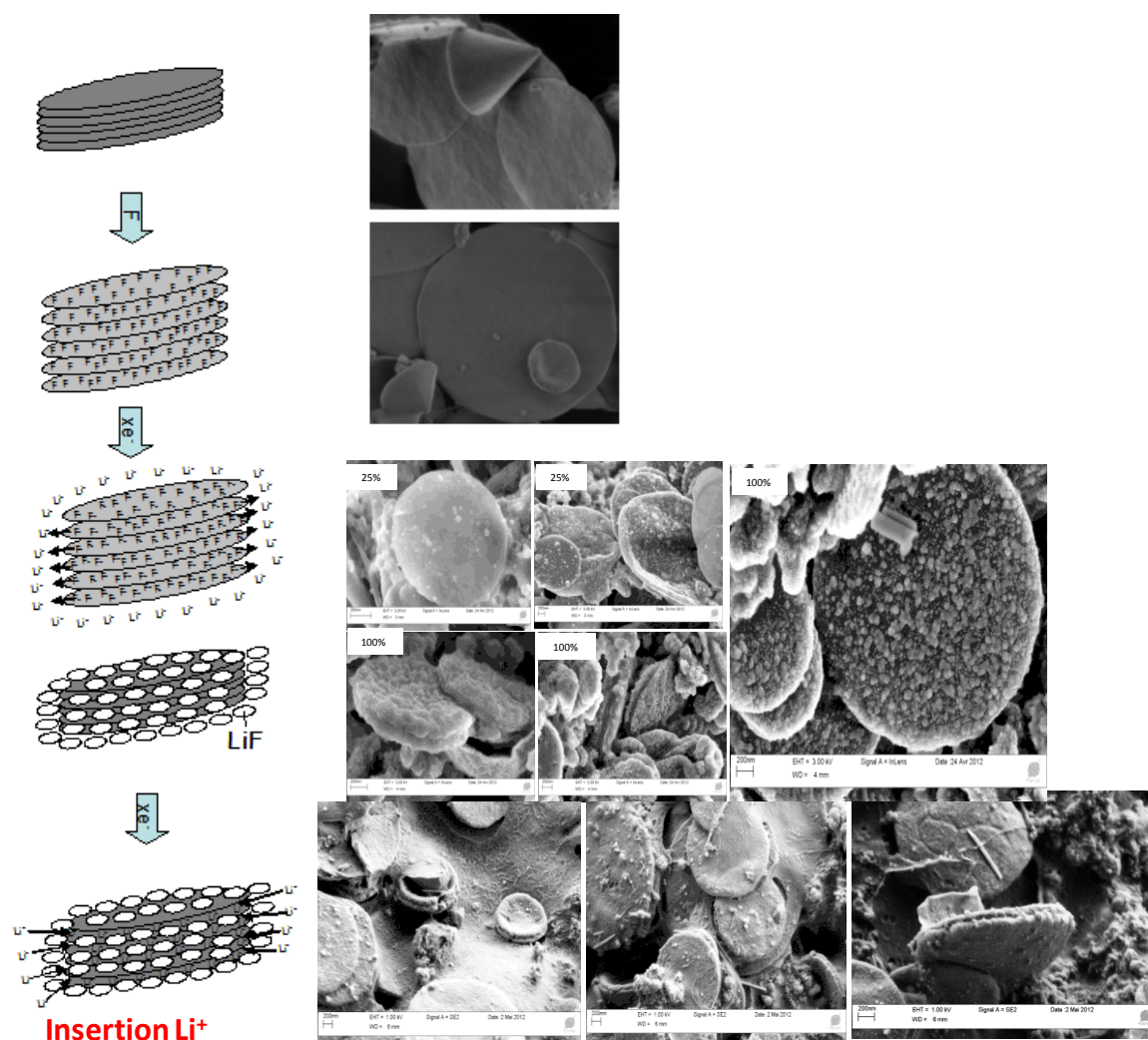


Schéma 3. Mécanismes expliquant l'extracapacité des NDC fluorés par TbF_4 dans un électrolyte EC/PC/3DMC $LiPF_6$ 1M

L'extracapacité est obtenue en raison à la fois de la faible quantité de défauts structuraux qui favorise la diffusion des ions fluorures pour reformer un carbone dépourvu de liaison C-F et des espèces lithiées (Li^+ ou Li_2F^+) dans le carbone néoformé. Néanmoins, l'effet renfort de la partie carbonée est prépondérant pour permettre au second processus électrochimique, l'insertion des espèces lithiées, de se réaliser en accord avec le mécanisme de décharge proposé (Schéma 3). Le cas des nanodisques, aussi particuliers soient-ils, ne doit pas être un cas isolé ; d'autres nanomatériaux carbonés présentant les critères requis ont été étudiés.

Le cas extrême de renfort consiste en un tube fluoré entourant un tube non-fluoré (renfort). Cette configuration peut être obtenue par fluoration directe (sous flux de fluor moléculaire gazeux) de nanotubes de carbones doubles parois DWCNTs. Dans ce cas, le taux de fluoration est limité à $CF_{0,60}$, et par conséquent la capacité possible. Ainsi, des nanotubes multi-parois avec un faible nombre de tubes emboîtés, 3, 4 et 5 (few-walled nanotubes FWCNT) seront aussi considérés pour augmenter la capacité théorique par le biais de la teneur en fluor. L'effet renfort se dilue si le nombre de parois augmente ; ainsi, pour les nanofibres même sous-fluorées aucune extracapacité n'a été relevée.

5. Présentation des DWCNT et FWCNT

Les DWCNT sont synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur catalytique (CCVD), avec des catalyseurs CoMo-MgO [18]. Ils sont constitués par 90% de DWCNT, c'est-à-dire des tubes ayant exactement deux parois [19] (Figure 146). Ils ont été obtenus dans un cadre de collaboration avec le CIRIMAT (Dr. E. FLAHAUT)

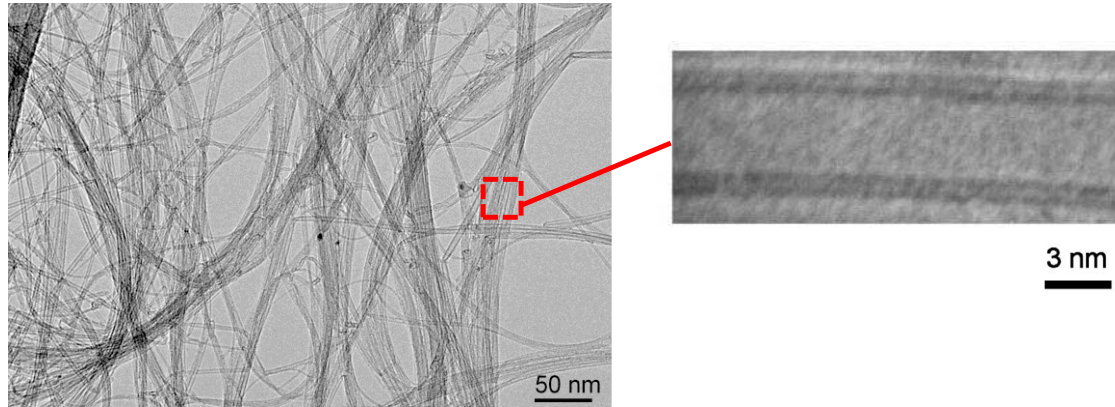


Figure 146. Images MET des DWCNT bruts, l'agrandissement à droite montre les deux tubes emboîtés

Les FWCNT ont été synthétisés par la société Hélix par une méthode CVD. Il s'agit de nanotubes à quelques parois (de 3 à 5 parois le plus souvent) comme le montre la Figure 147, d'où la nomenclature Few Walled nanotubes utilisée.

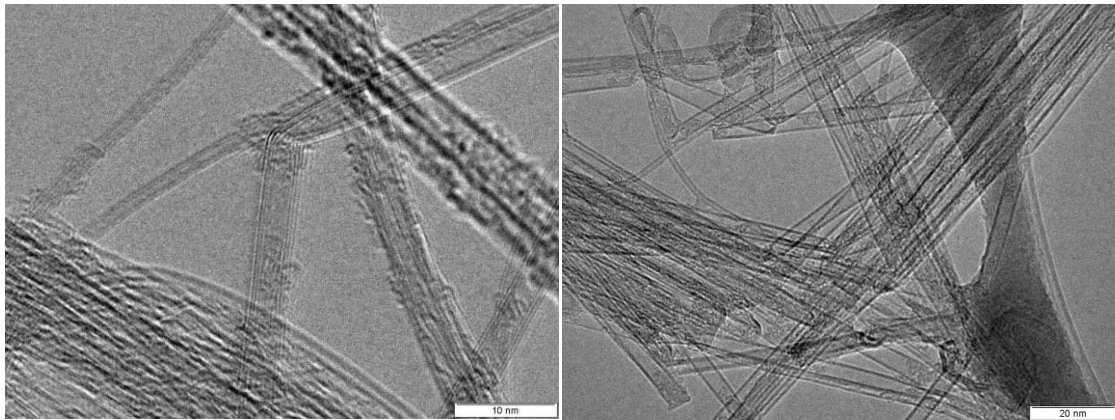


Figure 147. Images MET des FWCNT précurseurs

5.1 Synthèse des nanotubes de carbone fluorés

La fluoration de ces deux matrices a été effectuée de façon à fluorer le(s) tube(s) externe(s) et à garder un ou plusieurs tubes internes non-fluorés (Schéma 4). Les DWCNT sont ainsi fluorés pendant 3h, à 300°C tandis que les FWCNT l'ont été à 350°C pendant la même durée pour obtenir un taux de fluor équivalent ($F/C = 0,37$) pour les deux matrices.

Ainsi le tube interne non-fluoré pourra agir comme renfort de la même façon que les disques centraux pour le cas de nanodisques.

5.2 Caractérisation spectroscopique

La Figure 148 présente les spectres Raman, enregistrés à une longueur d'onde d'excitation de 514 nm, mettent en évidence les bandes D et G. Les spectres sont normalisés par rapport à l'intensité de la bande G. Deux zones différentes de chaque échantillon ont été sondées. La bande D présente une faible intensité pour les DWCNT et FWCNT de départ, indiquant un degré d'ordre élevé. L'intensité de la bande D augmente fortement après la fluoration (pour un taux bas de $F/C=0,37$) indiquant une modification des tubes par l'incorporation de fluor. Cette évolution est mise en évidence par l'évolution du rapport I_D/I_G qui augmente après la fluoration. L'évolution des paramètres Raman montre qu'un faible taux de fluoration suffit pour modifier considérablement les modes de vibration des tubes.

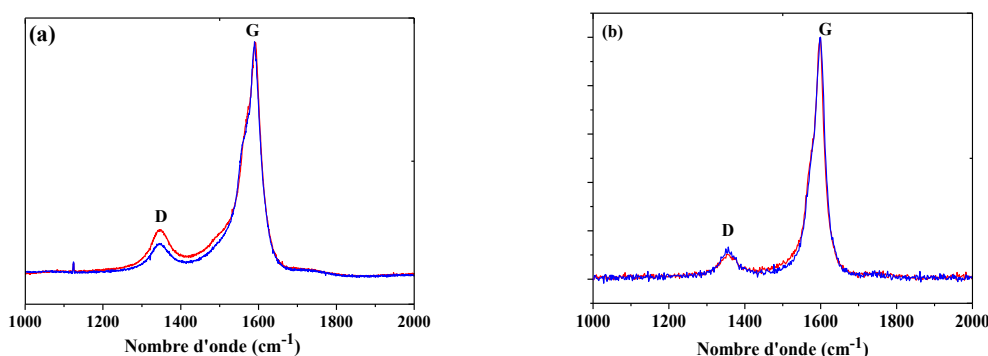


Figure 148. Spectres Raman des DWCNT (a) et des FWCNT (b) de départ

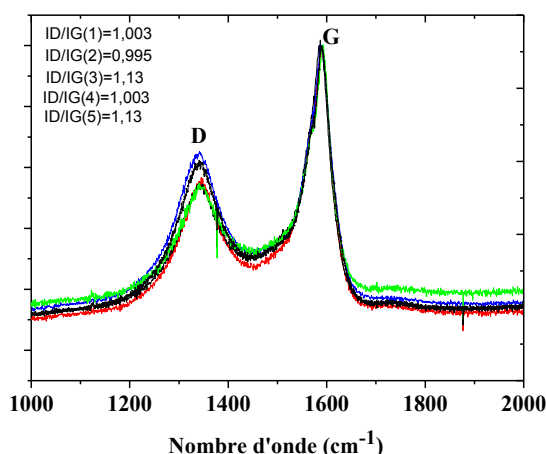


Figure 149. Spectres Raman des DWCNT fluorées $CF_{0,37}$ (5 zones sondées)

Les spectres RMN ^{19}F enregistré à 14 kHz (Figure 150), montrent l'existence d'une bande isotrope centrée à -172 et -178 ppm pour les DWCNT et FWCNT fluorés, respectivement, et un grand nombre de bandes de rotation, espacées de 14 kHz. Ceci indique que le signal en statique (sans rotation) est élargi à cause des électrons de conduction du tube interne non-fluoré, et/ou des particules de cobalt résiduelles pouvant être présentes dans l'échantillon (le cobalt étant utilisé comme catalyseur). Il est à noter que l'élargissement est plus important dans le cas de DWCNT par rapport aux FWCNT car l'effet se produit d'un tube à l'autre. Pour les tubes fluorés plus éloignés des FWCNT, un écrantage par le premier tube fluoré s'effectue.

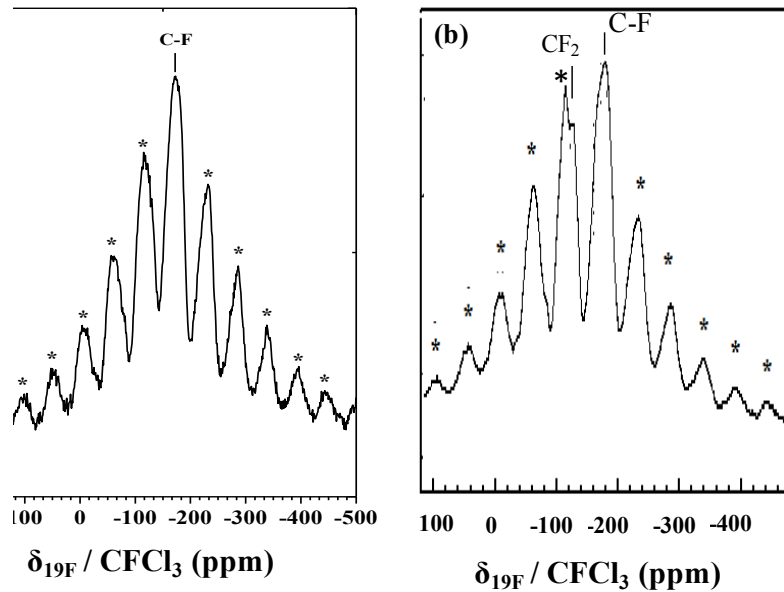


Figure 150. Spectre RMN du solide du ^{19}F à 14 kHz des DWCNT fluorés $\text{CF}_{0,37}$ (a) et des FWCNT fluorés $\text{CF}_{0,37}$ (b)

Le spectre RMN ^{13}C , (Figure 151), montre principalement l'existence de trois bandes attribuées à trois types de carbone : celle à 81 ppm est attribuée à la liaison C-F covalente, à 128 ppm correspondant aux carbones non-fluorés hybridés sp^2 mais en interaction avec les liaisons C-F voisines le long du (des) tube(s) externe(s) et à 120 ppm liée au C non-fluorés sans interaction avec le fluor dans le tube(s) interne(s) non-fluoré(s). La signature du tube interne reste apparente pour les FWCNT fluorés alors qu'elle est plus difficile à localiser pour les DWCNT à cause de la gêne des électrons de conduction qui l'élargit sensiblement comme discuté sur les spectres fluor.

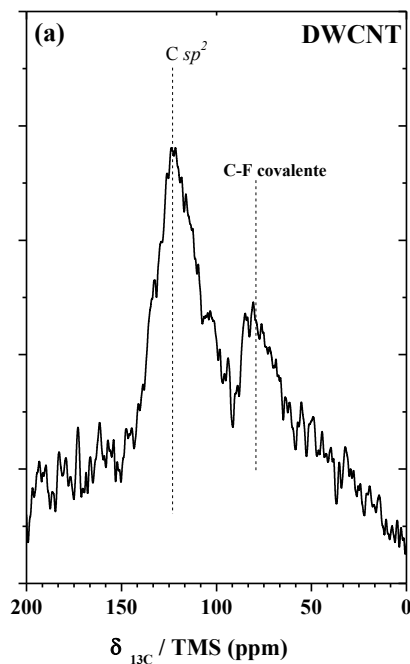


Figure 151. Spectre RMN du solide du ^{13}C MAS à 10 kHz des DWCNT fluorés $\text{CF}_{0,37}$ (a) et des FWCNT fluorés $\text{CF}_{0,37}$ (b)

Des groupements CF_2 sont aussi présents comme l'attestent les résonances à -120 ppm en ^{19}F et -110 ppm en ^{13}C .

En croisant les différentes informations issues du Raman et de la RMN, nous pouvons proposer un mécanisme de fluoration de ces nanotubes. Le Schéma 4 résume schématiquement les zones de répartitions des atomes de fluor pour les DWCNT et les FWCNT.

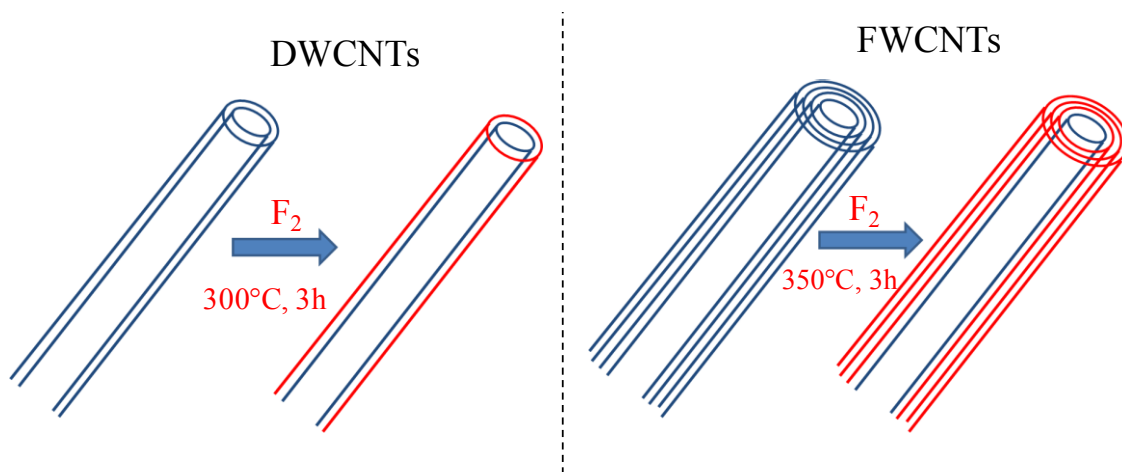


Schéma 4. Schéma du mécanisme de fluoration des nanotubes bi-parois et multi-parois par F_2 , et l'effet renfort dans les tubes non-fluorés. (Les zones fluorées et non-fluorées apparaissent en bleu et rouge, respectivement)

5.3 Décharges galvanostatiques

Les courbes de décharge galvanostatiques à faible densité de courant ($\text{C}/70$) des DWCNT et FWCNT fluorés sont présentées en Figure 152. Les deux produits fluorés présentent des extracapacités supérieures à 109% mais la valeur est la plus élevée pour les nanotubes multi-parois FWCNT avec un rendement faradique de 172%.

Les capacités expérimentales sont 587 et 900 mAh/g pour les DWCNT et FWCNT, respectivement. Le potentiel de décharge, extrait des courbes dérivées dE/dt , est plus bas pour les FWCNT, à savoir 2,85 V contre 3,12 V pour les DWCNT. Cette différence s'explique par un diamètre externe des tubes fluorés plus faible pour les DWCNT (~3 nm) [19] par rapport aux FWCNT (~5,5 nm). L'affaiblissement de la liaison C-F par un effet de courbure, détaillée au chapitre 1, est donc plus important pour les DWCNT. La force de la liaison est « quantifiée » par le déplacement chimique en RMN du fluor, les valeurs sont -172 et -178 ppm pour DWCNT et FWCNT, respectivement. Plus le déplacement chimique est faible, plus la liaison est forte. La RMN voit donc une liaison C-F plus faible pour DWCNT que pour FWCNT. Une covalence plus affaiblie se traduit alors par un potentiel de décharge plus élevé.

La combinaison d'une extracapacité, même avec un taux de fluoration faible, et d'un potentiel de décharge élevé conduit à une densité d'énergie intéressante, soit 2574 Wh/kg pour les FWCNT.

Un rendement faradique aussi élevé pour les FWCNT peut s'expliquer par différents sites d'insertion du lithium : i) entre les tubes renfort non-fluoré et de carbone reformé par la défluoration

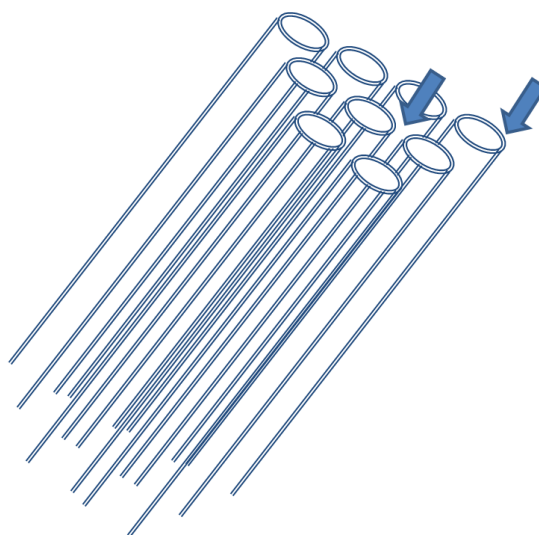
électrochimique ii) entre les tubes dans les fagots (Schéma 5). L'extracapacité plus importante pour les FWCNT comparés au DWCNT (rendements faradiques de 172% et 112%, respectivement (Tableau 36) peut trouver son explication dans un effet renfort plus important pour les FWCNT en raison de la présence d'un plus grand nombre de tubes qui assurent ce renfort et reforment le carbone. Ainsi, les sites d'intercalation du lithium sont plus nombreux pour les FWCNT que pour les DWCNT. Un tel processus peut se produire à travers la couche de LiF sur les nanotubes, plus dense dans le cas de FWCNT dans toutes les zones de sortie des ions fluorures (défauts des tubes et extrémités), cette couche permettant l'échange des ions Li^+ avec l'électrolyte.

b)

Figure 152. Courbes de décharges galvanostatiques des DWCNT (a) et des FWCNT (b) fluorés (électrolyte EC/PC/3DMC LiPF_6 1 M)

Tableau 36. Données électrochimiques des nanotubes doubles et multi-parois par une densité de courant de 10mA.g^{-1}

CF _x	F/C	Q _{exp} (mAh/g)	Q _{théo} (mAh/g)	E (V) (dE/dt)	E (Wh/kg)	Rendement faradique (%)
DWCNT	0,37	587	521	3,12	1831	112
FWCNT	0,37	900	521	2,85	2574	172

**Schéma 5. Les sites d'insertion des ions lithiés dans un fagot de nanotubes.**

Le record d'extracapacité s'établit pour les FWCNT car ils présentent le meilleur compromis entre nombre de tubes fluoré (taux F/C) et renfort maximal par le(s) tube(s) interne(s).

6. Conclusion

Sans effet renfort, aucune extracapacité ne peut être observée. Cet effet a été dans un premier temps appréhendé par la comparaison des carbones fluorés commerciaux étudiés dans le chapitre 2. Lorsque le graphite fluoré commercial ARC1000 dont la composition est $\text{CF}_{1,06}$ est déchargé avec une densité de courant de 10 mA/g , la capacité mesurée est égale à 800 mAh/g pour une valeur théorique de 881 mAh/g soit un rendement faradique de 91% . Au fur et à mesure de la décharge, du fait de la croissance des grains de LiF localisée sur les bords de plan où les ions fluorures convergent vers l'extérieur de la matrice carbonée, les plans de graphène sont séparés et le carbone obtenu s'exfolie. Le second mécanisme d'intercalation ne peut pas se dérouler dans une telle structure. Pire, certaines liaisons C-F peuvent être rendues inaccessibles du fait de la perte du contact électrique consécutif à l'exfoliation. Par contre, si la fluoration est réalisée à haute température, supérieure à 500°C , durant un temps court (on parle de fluoration flash), les zones fluorées sont localisées sur la périphérie du grain et un cœur non-fluoré est maintenu. Celui-ci permet d'éviter l'exfoliation lors de la fluoration électrochimique (selon les mêmes processus de formation de LiF et reconstruction de carbone) et de garder l'intégrité des grains recouverts de LiF . Ceci était le cas du composé GN48, un graphite naturel fluoré de composition $\text{CF}_{0,59}$ et avec lequel un rendement faradique de 129% a été obtenu lors de la décharge galvanostatique.

De la même manière, cet effet renfort s'est avéré indispensable pour les nanocarbones fluorés, que cela soit pour les nanodisques de carbone ou les nanotubes double et multi-parois. Le mécanisme de décharge et l'extracapacité sont quasi-indépendants de l'électrolyte, comme nous avons pu montrer avec les nanodisques de carbone fluorés par TbF_4 , pour lesquels des extracapacités de 140% et de 121% ont pu être obtenues dans PC LiClO_4 1M et EC/PC/3DMC LiPF_6 1M, respectivement.

Ceci nous amène à conclure que toute matrice possédant une partie moins ou non-fluorée, est susceptible de jouer le rôle de renfort et peut générer des extracapacités. Ainsi les noirs de carbone graphitisés donnent ces extracapacités. Ceux-ci décrits au chapitre 3, appartiennent du fait de leur faible taux de cristallinité à la variété des carbones aromatiques turbostratiques, caractérisés par des températures de formation comprises entre 700°C et 2500°C. Les couches aromatiques qui les composent sont des graphènes (structure 2D) empilés parallèlement avec un désordre par rotation qui est à l'origine du terme turbostratique (Figure 153). Ce désordre peut être réduit par un post-traitement de graphitisation. On observe sur les images MET que le cœur de la particule se distingue des bords dans les produits brut et après fluoration.

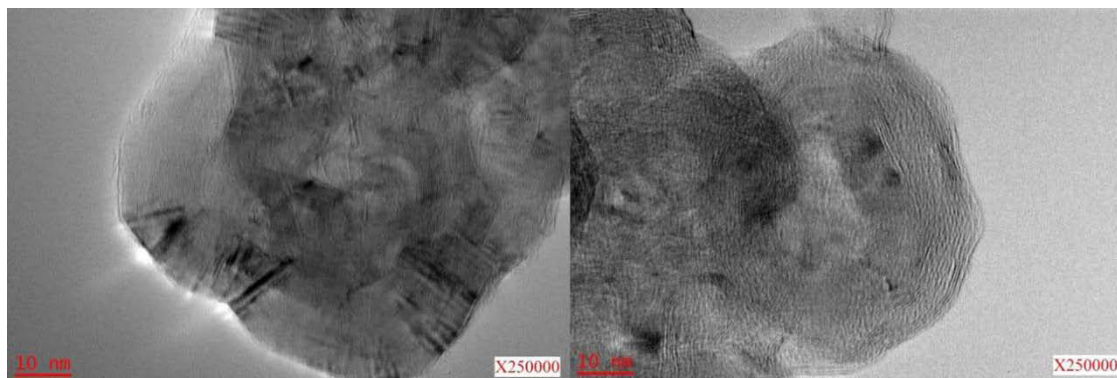
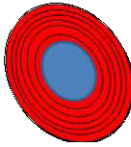
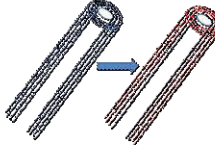
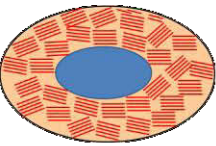


Figure 153. Images MET de noirs de carbones graphitisés vierges (à gauche) et fluorés (droite)

En pile au lithium, le rendement faradique pour un produit de composition $\text{CF}_{0.8}$ obtenu avec TbF_4 s'établit à 114 %, comme l'a montré la courbe de décharge galvanostatique montrée en début de ce chapitre.

L'effet renfort couplé à une teneur faible en défauts structuraux de type CF_2 , CF_3 et liaisons pendantes, est donc un paramètre clé pour l'extracapacité. Cet effet permet la reconstruction du carbone formant alors différents sites d'insertion (intercalation) d'espèces lithiées dans le carbone néoformé. En outre, la présence d'une coque de LiF semble permettre l'échange d'espèces ioniques lithiées avec l'électrolyte et par conséquent les extracapacités ; l'insertion (l'intercalation) vient en supplément de la défluoration. Après la compréhension des phénomènes, tout l'enjeu réside dans le choix de la méthode de fluoration adaptée. En effet sur des structures ouvertes comme les nanodisques de carbone, il s'agira de répartir uniformément les atomes de fluor, et de manière plus secondaire de limiter les défauts structuraux pour faciliter la diffusion des ions fluorures et lithiés. La même méthode appliquée au FWCNT et au DWCNT conduira aussi à la fluoration du tube interne, annihilant l'effet renfort. La fluoration directe sera alors préconisée. Enfin, pour les graphites sous-fluorés GN48, une fluoration flash sera nécessaire comme nous venons de le voir. Le Tableau 37 résume différents types de précurseurs carbonés, leurs morphologies et leur dimensions, la méthode de synthèse adéquate, la répartition des zones fluorées et non-fluorées dans la matrice carbonée, et le type d'effet renfort qui est à l'origine des extracapacités électrochimiques relevées. Malgré que seuls quelques taux de fluoration aient été étudiés dans ce travail faute de temps, le Tableau 37 donne aussi une extrapolation plausible dans l'état actuel de notre compréhension des taux requis pour observer les extracapacités.

Tableau 37. Récapitulatif des différents précurseurs carbonés, leurs morphologie et leurs dimensions, la méthode de fluoration adéquate et la nanostructuration qui en résulte (répartition des zones fluorées et non-fluorées), ainsi que l'origine de l'effet renfort responsable de l'extracapacité

Carbone	Nanodisques	Noirs de carbone graphités	Nanotubes double-parois DWCNTs	Nanotubes multi-parois (nombre de parois limité) FWCNTs	Graphite sous-fluoré
	Nanoparticules				Grains micrométriques
					
Dimensions moyennes Diamètre Épaisseur Longueur	1,5 μm 35 nm	40-50 nm	≈ 1 nm 5 – 20 μm	< 20-30 nm* 5 – 20 μm	1-10 μm
Origine du renfort	Disques centraux plus ordonnés	Cœur des particules sphériques	Tube central	Tube central	Cœur de grain non-fluoré
Taux de fluor total requis	$0,20 \leq F/C \leq 0,95$	$0,20 \leq F/C \leq 0,90$	$0,20 \leq F/C \leq 0,60$	$0,20 \leq F/C \leq 0,80$	$0,20 \leq F/C \leq 0,80$
F/C des zones fluorées	$0,25 < F/C < 1,1$		$0,25 < F/C < 1,1$	$0,25 < F/C < 1,1$	$0,25 < F/C < 1,1$
Méthode de synthèse	Fluoruration contrôlée par agent fluorant (AF) solide permettant une distribution homogène des atomes de fluor	Fluoruration contrôlée par agent fluorant solide permettant une distribution homogène des atomes de fluor	Fluoruration directe pour ne fluorer que le tube externe et garder le tube central intact	Fluoruration directe pour ne fluorer que les tubes externes et garder le tube central intact	Fluoruration flash (haute température (500-600°C) durant un temps court (quelques minutes à quelques dizaines de minutes)
Surcapacité relevée exprimée en rendement faradique	125-140 %	114 %	112 %	170 %	109 %

Références

- [1] Nakajima T. Synthesis, structure, and physicochemical properties of fluorine-graphite intercalation compounds. In: Nakajima T, editor. Fluorine-carbon and fluoride-carbon materials. New York: Marcel Dekker, 1995 (chapter 1).
- [2] Nakajima T, Watanabe N. Graphite Fluorides and Carbon-Fluorite Compounds Boca Raton Ann Arbor Boston: CRC Press, Boston. 1991.
- [3] Touhara H, Okino F. Property control of carbon materials by fluorination. Carbon. 2000;38(2):241-67.
- [4] Watanabe N, Nakajima T, Touhara H. Graphite Fluorides. Amsterdam, Elsevier. 1988.
- [5] Dubois M, Guérin K, Pinheiro JP, Fawal Z, Masin F, Hamwi A. NMR and EPR studies of room temperature highly fluorinated graphite heat-treated under fluorine atmosphere. Carbon. 2004;42(10):1931-40.
- [6] Guérin K, Pinheiro JP, Dubois M, Fawal Z, Masin F, Yazami R, et al. Synthesis and Characterization of Highly Fluorinated Graphite Containing sp² and sp³ Carbon. Chemistry of Materials. 2004;16(9):1786-92.
- [7] Ahmad Y, Disa E, Dubois M, Guérin K, Dubois V, Zhang W, et al. The synthesis of multilayer graphene materials by the fluorination of carbon nanodiscs/nanocones. Carbon. 2012;50(10):3897-908.
- [8] Disa E, Dubois M, Guérin K, Kharbache H, Masin F, Hamwi A. The effect of nanostructure on the thermal properties of fluorinated carbon nanofibres. Carbon. 2011;49(14):4801-11.
- [9] Guérin K, Dubois M, Houdayer A, Hamwi A. Applicative performances of fluorinated carbons through fluorination routes: A review. Journal of Fluorine Chemistry. 2012;134:11-7.
- [10] Zhang W, Guérin K, Dubois M, Fawal ZE, Ivanov DA, Vidal L, et al. Carbon nanofibres fluorinated using TbF₄ as fluorinating agent. Part I: Structural properties. Carbon. 2008;46(7):1010-6.
- [11] Zhang W, Guérin K, Dubois M, Houdayer A, Masin F, Hamwi A. Carbon nanofibres fluorinated using TbF₄ as fluorinating agent. Part II: Adsorption and electrochemical properties. Carbon. 2008;46(7):1017-24.
- [12] Zhang W, Spinelle L, Dubois M, Guérin K, Kharbache H, Masin F, et al. New synthesis methods for fluorinated carbon nanofibres and applications. Journal of Fluorine Chemistry. 2010;131(6):676-83.
- [13] Chamssedine F, Dubois M, Guérin K, Giraudet J, Masin F, Ivanov DA, et al. Reactivity of Carbon Nanofibers with Fluorine Gas. Chemistry of Materials. 2006;19(2):161-72.
- [14] Basire C, Ivanov DA. Evolution of the Lamellar Structure during Crystallization of a Semicrystalline-Amorphous Polymer Blend: Time-Resolved Hot-Stage SPM Study. Physical Review Letters. 2000;85(26):5587-90.
- [15] Stine Nalum N, Arnljot E, Geir H, Kenneth DK. Carbon nanocones: wall structure and morphology. Science and Technology of Advanced Materials. 2009;10(6):065002.
- [16] Watanabe N, Koyama S, Imoto H. Thermal Decomposition of Graphite Fluoride. I. Decomposition Products of Graphite Fluoride in a Vacuum. Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1980;53(10):2731-4.
- [17] Yazami R, Deschamps M, Genies S, Frison JC. Study of the carbon material electrolyte interface. Journal of Power Sources. 1997;68(1):110-3.
- [18] Flahaut E, Bacsá R, Peigney A, Laurent C. Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes. Chemical Communications. 2003;0(12):1442-3.
- [19] Flahaut E, Laurent C, Peigney A. Catalytic CVD synthesis of double and triple-walled carbon nanotubes by the control of the catalyst preparation. Carbon. 2005;43(2):375-83.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail de thèse consistait à synthétiser des nanocarbones fluorés présentant des propriétés électrochimiques améliorées par rapport à l'existant, ajustables en fonction du cahier de charge de la pile au lithium utilisant ce type de cathode et convenant ainsi à leurs multiples applications (agenda électroniques, caméra, pacemakers, neurostimulateurs etc). Les spécificités des carbones fluorés CF_x peuvent répondre aux besoins des différentes applications nécessitant soit des potentiels soit des densités d'énergies ou encore des densités de puissances élevés.

Bien que les piles Li/CF_x possèdent intrinsèquement de nombreux avantages tels qu'une densité d'énergie élevée (jusqu'à 2200 Wh.kg⁻¹), un potentiel moyen de décharge moyennement élevé (environ 2,4 V vs Li⁺/Li), une durée de vie longue (supérieure à 10 ans à température ambiante), ces systèmes souffrent de certaines limitations. L'état du marché actuel et ces limitations ont été posés initialement grâce à une caractérisation de carbones fluorés commerciaux pour expliquer leurs propriétés électrochimiques suivie d'une étude approfondie de leurs mécanismes de décharge. La nécessité de cette étude découle de la rareté des travaux sur les mécanismes de décharge des systèmes Li/CF_x, et des contradictions soulevées ; la formation de composés d'intercalation de graphite dans un mécanisme core-shell [1] paraît contradictoire avec la formation de LiF en surface[2]. L'étude, développée dans le chapitre 2 de ce manuscrit, a montré deux points importants :

- i) Les phénomènes de diffusion ionique dans la cathode impliquent les ions fluorures qui migrent de la matrice hôte vers l'extérieur pour s'associer aux ions lithium provenant de l'électrolyte et former LiF en dehors de la matrice carbonée,
- ii) Les limitations des performances électrochimiques des CF_x commerciaux peuvent provenir d'une exfoliation durant la défluoration électrochimique qui est liée à une accumulation de LiF dans les zones de sortie des ions F⁻, c'est-à-dire en bords de plans. Cette exfoliation est néfaste car elle peut conduire à une perte du contact électrique d'une partie des grains et par conséquent à un rendement faradique affaibli, les zones détachées ne travaillant plus.

Ainsi, plusieurs pistes d'amélioration ont été proposées. Elles concernent le précurseur carboné, la méthode de fluoration ou le système électrochimique utilisé.

- Concernant le précurseur, dans un premier temps sa texture a été mise à profit en concevant des carbones fluorés poreux issus d'une exfoliation chimique assistée thermiquement de fluorures de graphite préparés à basse température puis post-fluorés (bi-fluoration), et ayant une porosité suffisante pour accommoder la croissance de LiF et/ou d'augmenter les zones de sortie des ions F⁻. Ensuite, la taille du précurseur (carbone ou nanocarbone), son facteur de forme, son mode d'empilement (structure ouverte ou fermée), sa morphologie, sa courbure, son taux d'organisation structurale, sa dimensionnalité (unidimensionnelle comme les nanotubes de carbone, bidimensionnelle comme les nanodisques ou tridimensionnelle comme des particules sphériques) ont été modulés dans un deuxième temps.
- La deuxième piste concerne les modes de fluoration, ceux-ci peuvent différer par la température de réaction utilisée ; on distingue alors les procédés basse température (RT) et les procédés haute température (HT), par l'agent fluorant (fluor moléculaire F₂ ou atomique F⁻) qui influe directement sur la répartition des zones fluorées et non-fluorées au sein de la matrice carbonée. La réaction peut être réalisée en utilisant un flux de gaz en circuit ouvert (mode dynamique) ou des ajouts ponctuels en réacteur fermé (mode statique). La méthode de fluoration doit être adaptée au taux de cristallinité du précurseur carboné, à son facteur de forme à sa morphologie et à sa surface spécifique.
- La troisième piste concerne le système électrochimique, et plus particulièrement la nature de l'électrolyte par ses deux constituants: le sel de lithium et son solvant. L'effet de l'électrolyte

est prédominant et sa modulation affecte directement les performances d'un système électrochimique donné.

La nanostructuration de l'électrode est un facteur important puisque celle-ci présente les avantages suivant sur les propriétés électrochimiques [3] : les dimensions réduites augmentent de façon significative les diffusions ioniques en raison des courtes distances pour le transport des ions à l'intérieur des particules. Pour ce faire, plusieurs types de nanocarbones de morphologies et de dimensionnalités différentes ont été étudiés : les nanofibres de carbone NFC (1D tubulaires), un mélange de nanodisques/nanocônes NDC (majoritairement 2D, discotiques) et les noirs de carbone graphitisés NCG (0D sphériques). En outre, plusieurs méthodes de fluoration ont été utilisées pour fonctionnaliser ces matériaux de manière à moduler la distribution des atomes de fluor dans la matrice carbonée, en d'autres termes de nanostructurer les zones fluorées et non-fluorées. La première, la fluoration directe fait intervenir du fluor moléculaire gazeux F_2 . La seconde, plus récente et issue du laboratoire, utilise un agent fluorant solide, le tétrafluorure de terbium TbF_4 , qui par décomposition thermique produit du fluor atomique F , elle est appelée fluoration contrôlée. Un troisième mode fluoration, décrit comme étant une amélioration de la fluoration directe, et intermédiaire entre la fluoration directe et la fluoration contrôlée, a été utilisé dans ce travail : la fluoration en mode statique. L'effet de la matrice fluorée de départ sur les performances électrochimiques nous a ramenés à adapter la méthode de fluoration utilisée au nanocarbonate précurseur selon son facteur forme, sa structure, sa dimensionnalité et son taux de graphitisation.

Concernant le choix initial des précurseurs carbonés, des matériaux possédant dans un premier temps une faible courbure ont été privilégiés, afin de favoriser la formation de liaisons C-F covalentes lors du processus de fluoration. Le taux de graphitisation élevé pour les nanocarbones utilisés résulte en une augmentation nécessaire de la température de fluoration afin d'obtenir des taux de fluoration F/C convenable pour l'application électrochimique (autour de 0,8). De là provient le risque de décomposition de la matrice carbonée, un phénomène souvent concurrentiel avec la fluoration. C'est pour cette raison qu'un contrôle drastique des conditions de la fluoration (temps, température, durée, loi de chauffe) devait être effectué pour éviter au maximum ce phénomène, et fixer le fluor sur le carbone par le biais de liaisons C-F covalentes, tout en minimisant la formation d'autres types de liaisons comme par exemple les groupements CF_2 , et CF_3 inactifs électrochimiquement ; ces derniers, corrélés à des défauts structuraux, peuvent nuire significativement aux performances électrochimiques de la pile en gênant les phénomènes de diffusions ioniques.

Les effets de la structure (fermée/ouverte) et de la dimensionnalité (0D, 1D, 2D) sur les propriétés électrochimiques ont été clairement mis en évidence durant cette étude. En effet, en considérant des nanocarbones issus d'un mode de fluoration donné (par exemple la fluoration statique) et malgré un taux de fluor identique, les 3 nanocarbones fluorés ne possèdent pas la même réponse électrochimique. Les différences de comportement observées ne peuvent pas s'expliquer par la nature de la liaison C-F qui est covalente dans tous les cas sans affaiblissement due à la courbure de la matrice carbonée comme l'a montré la RMN. La nanostructuration, c'est-à-dire la répartition des zones fluorées et non-fluorées, n'est pas non plus la raison des différences de comportement du fait que la fluoration statique favorise une répartition homogène de zones fluorées et non-fluorées conductrices dans tout le volume du nanocarbonate quelle que soient sa morphologie et sa dimensionnalité comme l'ont mis en évidence les analyses texturales par MEB et MET. En négligeant les différences structurales, amoindries par le traitement de graphitisation, la dimensionnalité et le mode d'empilement ouvert/fermé sont les facteurs qui varient entre les 3 nanocarbones utilisés. Ces facteurs interviennent durant le mécanisme de fluoration et influent indirectement sur la formation de défauts structuraux. A titre d'exemple, les

nanofibres de carbone NFC (1D, tubulaires) sont des structures fermées et possèdent un rapport bords/volume moins important par rapport aux nanocônes/nanodisques (disques plats majoritairement) et aux noirs de carbones (quasi-sphériques). Ce faible rapport bords/volume des nanofibres est favorable car la teneur en défauts structuraux sera automatiquement limitée, les bords des plans étant les zones préférentielles pour la formation de tels défauts. Par contre, les nanodisques/nanocônes NDC (2D, disques majoritairement) possèdent des rapports bords/volume plus importants en raison de leur morphologie; la quantité de défauts structuraux (CF_2 , CF_3) générés s'en trouve alors augmentée comparée aux NFC. Celle-ci intervient directement sur les performances électrochimiques, la valeur du potentiel moyen de décharge obtenu pour les nanodisques fluorés (2,5V) est alors inférieure à celui obtenu dans le cas des NFC (2,71V). Quant à la capacité, nous avons observé qu'elle est moins importante avec les nanocarbones à structure fermée 1D telles que les nanofibres comparée à celle d'une forme ouverte comme celle des nanodisques. En effet, pour une matrice fermée comme celle des nanofibres de carbone, les sites d'accès des ions lithium aux fluorures sont les bords des plans et les éventuelles craquelures en surface des nanofibres qui peuvent se former durant la fluoration. La probabilité que ces sites soient bloqués durant le processus de décharge par l'accumulation des particules cubique de LiF est importante. Les phénomènes de diffusion se trouvent alors bloqués, ou au minimum entravés, limitant ainsi la capacité engendrée par les matériaux. Au contraire, les nanodisques, avec leur structure ouverte sous forme de disques empilés, favorisent une diffusion ionique des ions fluorures plus étendue, car les sites de combinaisons avec les ions lithium sont beaucoup plus nombreux et accessibles grâce ce type structure, ce qui peut expliquer la capacité supérieure obtenue dans le cas des NDC.

Après s'être intéressés aux nanofibres de carbones tubulaires et en tenant compte de travaux récents [4] montrant que les NFC sous-fluorés ($\sim\text{CF}_{0,8}$) sont de très bons candidats pour des applications de puissance pour les piles primaires au lithium, allant jusqu'à des régimes de décharge de 6C, et des densités d'énergie jusqu'à 8000 Wh/kg (comparées à 1400 Wh/Kg disponible sur le marché), nous avons étudié les propriétés électrochimiques de deux autres nanocarbones : les noirs de carbones graphitisés fluorés NCG 0D, et des nanodisques de carbones NDC 2D.

Des NCG fluorés issus de 3 méthodes de fluoration: directe, statique et contrôlée, à faible et à forte densités de courant, ont été testés. Chaque voie de fluoration conduit à un mécanisme unique de greffage covalent d'atomes de fluor au sein du nanocarbone, et par la suite à des performances électrochimiques différentes selon la densité de courant appliquée. En effet, pour des décharges à faible densité de courant (C/70 et C/50), le mode privilégié de fluoration est celui contrôlé puisque la totalité du volume des NCG est fluoré grâce à des cinétiques de diffusion plus importante pour le fluor atomique. De plus, l'intégrité des NCG est conservée en utilisant ce mode de fluoration (c'est-à-dire, sans endommagements visibles). Par contre, pour des tests de puissance (C/5, C/2 et C), la fluoration avec du fluor moléculaire F_2 est avantageuse grâce à la présence d'un cœur non carboné (pour les NCG issus du mode dynamique) et les nanodomains non-fluorés (pour les NCG issus du mode statique). En effet, la présence des carbones non-fluorés même en petites quantités favorise les chemins électroniques et améliore par conséquent la cinétique de l'électroréduction. De plus, l'endommagement de la matrice dans le cas a de la fluoration dynamique a pour intérêt de favoriser la diffusion ionique des ions fluorures en dehors de la matrice pendant la décharge électrochimique. Donc, par analogie avec les autres nanocarbones, les NCG issus de la fluoration contrôlée sont assimilés à des structures fermées comme celle des NFC, car ils gardent leur intégrité, contrairement à ceux issus de la fluoration dynamique, qui dans ce cas sont assimilés à des structures ouvertes (comme celle des NDC) à cause des ouvertures des plans fluorocarbonés durant la fluoration dynamique

fonctionnant sous excès de F_2 . La nécessité d'adapter la méthode de fluoration en fonction du nanocarbène à fluorer a ainsi été mise en évidence avec ces noirs de carbone graphitisés.

De manière surprenante initialement, les nanodisques de carbone fluorés par TbF_4 , présentent des extracapacités de 140% et de 121% avec des électrolytes PC $LiClO_4$ 1M et EC/PC/3DMC $LiPF_6$ 1M, respectivement. Le mécanisme de décharge et l'extracapacité sont quasi-indépendants de l'électrolyte. Un phénomène électrochimique supplémentaire se met en place pour ces matériaux grâce à un l'effet de renforcement qu'exercent les disques centraux dans cette structure de disques empilés. En effet, le ou les disque(s) central (aux), à l'origine de la croissance dans l'épaisseur des nanodisques lors de leur synthèse (par pyrolyse d'huiles lourdes), présente(nt) une réactivité moindre vis-à-vis du fluor. Mieux organisé(s) et moins réactif(s), il(s) est (sont) en effet moins sensible(s) à la fluoration. De ce fait, lors d'une fluoration contrôlée, la fluoration est homogène, sauf dans le(s) disque(s) central (aux) mieux graphitisé(s). Pour une fluoration directe, les bords de nanodisques présentent un taux de fluoration supérieur, le(s) nanodisque(s) central(aux) étant là aussi moins fluoré(s). L'effet renfort a été dans un premier temps mis en évidence par des traitements thermiques sous air jusqu'à 600°C. Ainsi, Après défluoration thermique, des géométries totalement différentes sont obtenues : les NDC fluorés par F_2 ont davantage été pelés à certains endroits par dégagement d'espèces volatiles fluorées (CF_4 et C_2F_6), les plus fluorés, du fait d'une fluoration hétérogène. Dans le cas des NDC fluorés par TbF_4 , ceci n'est pas visible. Les ex-nanodisques présentent un aspect de voile très fin ondulés (7-10 nm d'épaisseur), et recroquevillés sur eux-mêmes. La défluoration entraîne un amincissement progressif et homogène des nanodisques (et nanocônes), aboutissant à l'isolement du (des) nanodisque(s) central (aux) peu ou pas fluoré(s), plus organisé(s) et graphitisé(s) qui se replie(nt) sur lui (eux)-même(s). Ce processus est systématiquement produit pour les échantillons fluorés par TbF_4 , et occasionnellement pour ceux fluorés par F_2 . Il est à noter que ces processus de fluoration contrôlée/défluoration constituent un moyen de produire des multifeuillets de graphène [5].

La faible quantité de défauts structuraux est aussi un facteur qui favorise la diffusion des ions fluorures. Néanmoins, les extracapacités n'ont pu être obtenues uniquement par ce seul effet. Elles sont liées à un renforcement dû à la partie carbonée central qui permet au second processus électrochimique de se dérouler. En effet, Le carbone se reforme sur le renfort central et une intercalation des espèces lithiées (qui reste à être déterminées Li^+ ou Li_2F^+) dans le carbone néoformé peut alors se réaliser en accord avec un mécanisme de décharge que nous avons proposé dans le chapitre IV. L'extracapacité a aussi été mesurée avec d'autres nanomatériaux carbonés qui présentent les critères requis, il s'agissait des nanotubes double- (DWCNT) et multi-parois avec un faible nombre de tubes emboîtés (3, 4 et 5 few-walled nanotubes FWCNT). En effet, le cas extrême de renfort consiste en un tube fluoré entourant un tube non-fluoré. Les conditions opératoires de fluorations ont été ajustées pour obtenir un taux de fluoration ne dépassant pas $CF_{0,60}$. En effet, au delà de ce taux, la fluoration touche aussi le(s) tubes(s) interne(s) et l'effet renfort aurait été perdu. Ainsi, une composition de $CF_{0,37}$ pour les DWCNT et les FWCNT a été obtenu. La caractérisation physico-chimique effectuée, surtout la spectroscopie Raman et la RMN du solide, a démontré la signature du tube interne non-fluoré. Des rendement faradiques de 170% et de 112% ont été obtenus respectivement pour les FWCNT et les DWCNT ($CF_{0,37}$) une fois ces matériaux testés comme matériaux de cathode en pile primaire au lithium. L'extracapacité plus importante pour les FWCNT comparée au DWCNT peut trouver son explication dans un effet renfort plus important pour les FWCNT en raison de la présence d'un plus grand nombre de tubes qui assurent ce renfort et reforment le carbone, les sites d'intercalation du lithium sont par la suite plus nombreux pour les FWCNT.

Les perspectives de ce travail portent entre autres sur la transposition industrielle du protocole de fluoration contrôlée à des agents fluorant industriellement viables tel que le fluorure de cérium. De

plus, l'évaluation précise de la cinétique de décomposition d'autres agents fluorant disponibles au laboratoire devra être effectuée de façon à constituer un panel d'agents de fluoration ayant des températures de décomposition allant de la température ambiante à 600°C.

De plus, les carbones fluorés à base de nanocarbones fluorés constituent un domaine de recherche très vaste et encore peu exploré. Ce travail permet de mettre en relief certaines potentialités.

Ce travail a mis le point sur des carbones fluorés poreux issus de l'exfoliation thermique des graphites fluorés intercalés. Les propriétés remarquables de ces carbones poreux (résistance chimique avec le maintien de la porosité sous atmosphère agressive de fluor et après des décharges galvanostatiques, une porosité micrométrique importante pour accommoder les particules de LiF formées durant la décharge) rendent leur utilisation pour des procédés électrochimiques parfaitement envisageables. De plus, ces nouveaux matériaux peuvent être applicables dans plusieurs domaines possibles. Des investigations supplémentaires doivent être menées pour améliorer ces matériaux. Le contrôle de l'exfoliation est l'un des facteurs les plus importants car la quantité des espèces intercalées et la température de l'exfoliation influe sur la taille des pores. Le concept de container pour LiF devra être affiné en ajustant au mieux le volume poreux par un choix judicieux de la teneur et de nature des espèces intercalées, force motrice de l'exfoliation. En outre, les graphites fluorés exfoliés devront être testés en puissance pour évaluer si leur morphologie particulière peut avoir un effet bénéfique. Les prochains travaux possibles concernant ces matériaux refluorés ou non pourront aussi diversifier leur utilisation dans la catalyse (chimie industrielle et environnementale), adsorption de polluants, électrochimie (électrode de pile à combustible et piles au lithium), compte tenu de leurs nombreux avantages.

Les carbones exfoliés ne sont pas les seuls matériaux pouvant servir de container pour LiF : des carbones fluorés de porosités contrôlées pourraient jouer ce rôle. Plus encore que pour les nanocarbones du fait du grand volume poreux, la versatilité de la fluoration devra être mise à profit. La notion de container pour LiF n'a pas été mentionnée mais peut être invoquée pour expliquer les excellentes performances.

Références

- [1] Zhang SS, Foster D, Wolfenstine J, Read J. Electrochemical characteristic and discharge mechanism of a primary Li/CF_x cell. *Journal of Power Sources*. 2009;187(1):233-7.
- [2] DeSilva JHSR, Vazquez R, Stallworth PE, Reddy TB, Lehn JM, Guo R, et al. Solid-state nuclear magnetic resonance studies of electrochemically discharged CF_x. *Journal of Power Sources*. 2011;196(13):5659-66.
- [3] Guo YG, Hu JS, Wan LJ. Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Conversion and Storage Devices. *Advanced Materials*. 2008;20(15):2878-87.
- [4] Yazami R, Hamwi A, Guérin K, Ozawa Y, Dubois M, Giraudet J, et al. Fluorinated carbon nanofibres for high energy and high power densities primary lithium batteries. *Electrochemistry Communications*. 2007;9(7):1850-5.
- [5] Ahmad Y, Disa E, Dubois M, Guérin K, Dubois V, Zhang W, et al. The synthesis of multilayer graphene materials by the fluorination of carbon nanodiscs/nanocones. *Carbon*. 2012;50:3897-908.

ANNEXES

SOMMAIRE : ANNEXE 1

Annexe 1. Techniques de caractérisation	233
1. Résonance Magnétique Nucléaire.....	233
2. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).....	241
3. Diffraction des rayons X	244
4. Spectroscopie Raman.....	245
5. Microscopie à force atomique	248
6. Spectrométrie photoélectronique X (XPS).....	251
7. Microscopies électroniques à balayage et en transmission	253

Annexe 1. Techniques de caractérisation

1. Résonance Magnétique Nucléaire

➤ Généralités

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une spectroscopie moléculaire qui met à profit l'existence d'interactions entre les spins nucléaires et les champs locaux créés par les électrons entourant les noyaux et les moments magnétiques de spins voisins. La RMN permet donc de mettre en évidence les différents environnements chimiques du noyau considéré dans la structure étudiée. Tout noyau de nombre de spin I différent de zéro est théoriquement observable en RMN (exemples : ^1H , ^{13}C et ^{19}F , $I = 1/2$ contrairement à ^{16}O et ^{12}C , $I = 0$).

La RMN a été découverte en 1946 suite aux nombreux progrès réalisés dans différents domaines tels que l'électronique ou la production de radio fréquences. Elle consiste à détecter les variations de l'aimantation des noyaux d'une substance sous l'action d'un champ magnétique extrêmement puissant et d'une onde électromagnétique excitatrice.

Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique statique, chacun des noyaux de nombre de spin non nul est soumis à une interaction dite « interaction Zeeman ». Elle résulte du couplage entre le moment magnétique associé au spin et le champ externe B_0 , et se traduit par une levée de dégénérescence et par conséquent la création de $2I + 1$ niveaux énergétiques. C'est entre ces niveaux que l'on induit les $2I$ transitions à une fréquence donnée par la relation de Larmor : $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$ (γ est le rapport gyromagnétique du noyau observé). L'interaction Zeeman ne dépend que du champ externe et du rapport gyromagnétique γ qui est une grandeur intrinsèque du noyau considéré : elle ne donne pas accès à une information moléculaire. Par contre, l'influence du milieu environnant (au niveau de la molécule) sur le noyau observé crée des champs locaux (par opposition au champ statique B_0 qui est externe) qui viennent apporter une contribution au champ magnétique effectivement vu par le noyau. Ceci se traduit par des déplacements en fréquence (déplacements chimiques) et des éclatements de raies. Ces interactions supplémentaires sont à l'origine de la richesse des informations que peut apporter une expérience de RMN. Cette méthode d'étude est non-destructive, elle est souvent réalisée en phase liquide et homogène.

A l'état solide, les mouvements sont plus lents et plus anisotropes qu'en phase liquide ; ils ne peuvent pas, dans la plupart des cas, moyenniser complètement les interactions anisotropes qui sont parties intégrantes du spectre RMN : la présence simultanée de plusieurs interactions isotropes conduit donc à un élargissement considérable des transitions observées. Celui-ci peut être éliminé ou sensiblement réduit (sauf dans des cas d'effets du second ordre dus à la présence d'un noyau quadripolaire) par la procédure de rotation à l'angle magique (M.A.S. : Magic Angle Spinning). Cette technique consiste à orienter l'échantillon, mis en rotation, suivant un angle de $54,74^\circ$ (angle magique) par rapport au champ magnétique statique B_0 ; le but étant de simuler le mouvement moléculaire isotrope possible en phase liquide. Ce qui conduit à une nette amélioration du rapport signal/bruit et une meilleure résolution des spectres.

➤ Théorie

Une population N de noyaux atomiques placés dans un champ magnétique B_0 constitue un véritable oscillateur de fréquence propre ω_0 . Lorsque cet oscillateur est soumis à l'action d'une onde électromagnétique, il absorbe son énergie puis la dissipe par relaxation. Si la fréquence de l'onde est

égale à ω_0 alors l'absorption de l'énergie sera maximale. La relaxation rend ce phénomène observable et permet de l'étudier.

Deux modèles, un classique et l'autre quantique, permettent de décrire la résonance magnétique nucléaire. Le modèle quantique est une description au niveau atomique en opposition avec le modèle classique qui propose une vision plus globale du phénomène. Seule la description classique sera abordée ici afin de décrire les bases de la RMN de façon la plus "simple" possible.

Le noyau d'un atome possède un moment magnétique m qui, placé dans un champ magnétique B_0 , est soumis à un couple de force. Les équations de la mécanique classique permettent de prévoir le mouvement du vecteur m . Celui-ci possède un mouvement de rotation dont le moment angulaire est parallèle au champ B_0 . Ce mouvement est appelé mouvement de précession de Larmor à la vitesse ω_0 (ou à la fréquence ν_0) (Figure 154). Des noyaux identiques tournent à la même vitesse et dans le même sens. Projeté sur l'axe Oz parallèle à B_0 , leurs vecteurs ne peuvent prendre que deux orientations différentes $m = \pm 1/2$ (cas le plus simple, avec $I = 1/2$ pour ^1H , ^{19}F et ^{13}C), les autres étant interdites.

La relation de Larmor lie la fréquence à l'intensité du champ magnétique : $\omega = \gamma B_0$ ou $\omega_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$; le facteur de proportionnalité γ , appelé rapport gyromagnétique, est caractéristique du noyau étudié. Le moment magnétique macroscopique M est la somme vectorielle de tous les moments élémentaires des noyaux composant l'échantillon. Les noyaux dits N_+ ont pour moment magnétique $m_+ = +\frac{1}{2}$ et ceux dits N_- , $m_- = -\frac{1}{2}$. Leur somme entraîne donc un moment M qui, étant la somme d'un très grand nombre de moments, est statistiquement orienté suivant B_0 . La population des deux niveaux est régie par la loi de Boltzmann. $\frac{N_+}{N_-} = e^{\frac{-\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)h\omega_0}{kT}} = e^{\frac{-h\omega_0}{kT}}$. L'énergie d'un niveau est $E = -\gamma m B_0$.

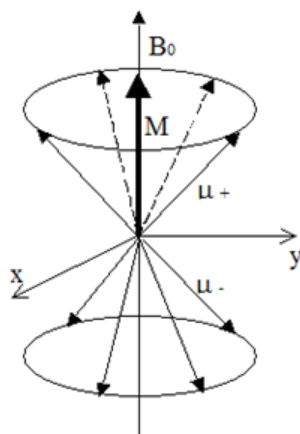


Figure 154 : Mouvement du moment magnétique élémentaire M dans un champ B_0

Lorsque l'on applique une onde électromagnétique oscillante dans un solénoïde perpendiculaire à B_0 , un champ magnétique oscillant B_1 perpendiculaire à B_0 est produit. Le moment magnétique M va alors s'incliner par rapport à Oz (et B_0) et tourner autour de B_0 . Après l'arrêt de l'oscillation du champ B_1 , le moment magnétique M , va reprendre sa position initiale c'est à dire parallèle à B_0 .

Le basculement du moment magnétique nucléaire par rapport à sa position initiale est habituellement quantifié par l'angle parcouru plutôt que par l'énergie transférée nécessaire à ce basculement. Cet angle est proportionnel à l'intensité de l'onde et à la durée de son émission. Les intensités utilisées en RMN du solide (très intense) permettent des durées d'émission très brèves, de l'ordre de quelques

microsecondes. Il s'agit alors d'impulsions de radiofréquence, parfois aussi appelées impulsions d'excitation. Ainsi, on parle d'impulsions de 30° , 90° ou 180° , selon que, à la fin de l'impulsion, l'aimantation a été basculée de 30° , 90° ou 180° . Le plus souvent des impulsions de 90° ou de 180° sont utilisées (Figure 155).

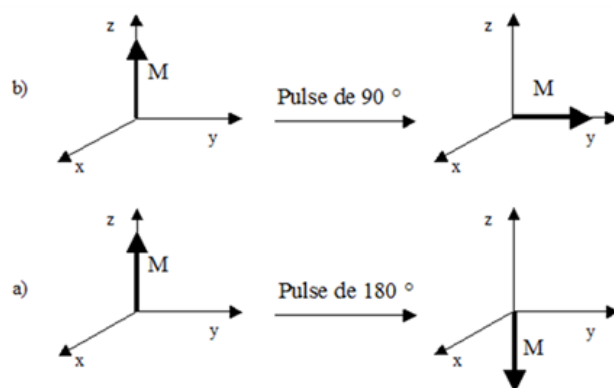


Figure 155 : Exemples d'impulsions RMN : (a) impulsion de 180° (b) impulsion de 90°

Le signal RMN enregistré est la variation de l'aimantation lors de son retour à l'équilibre qui s'effectue selon une évolution complexe. Il est important, pour décrire ce retour à l'équilibre, de définir deux composantes de l'aimantation nucléaire dans un repère Oxyz dont l'axe Oz est parallèle au champ magnétique et le plan Oxy représente un plan perpendiculaire (Figure 156).

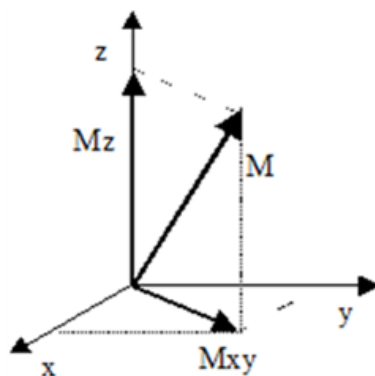


Figure 156 : Décomposition du vecteur M en ses composantes longitudinales M_z et transversale M_{xy}

A chaque instant de son évolution, le vecteur moment magnétique peut être décrit par sa projection sur la direction de B_0 appelée composante longitudinale notée M_z , et sa projection sur le plan perpendiculaire à B_0 appelée composante transversale notée M_{xy} .

A l'équilibre, la composante transversale est nulle, et la composante longitudinale a une valeur maximale M_0 . Après une impulsion de 90° , la composante longitudinale est nulle et la composante transversale est maximale. Le retour à l'équilibre à partir de cette position peut être décomposé en deux mouvements élémentaires dits de précession et de relaxation.

➤ Le mouvement de précession libre (Free Induction Decay ou FID)

Sitôt écarté de sa position d'équilibre, le vecteur moment magnétique est animé d'un mouvement de rotation autour du champ magnétique B_0 . Ce mouvement de rotation est désigné sous le terme de

précession. L'adjectif « libre » que l'on ajoute souvent au terme de précession fait référence à l'arrêt de la contrainte que représente l'impulsion d'excitation. La fréquence de ce mouvement de précession est égale à la fréquence de résonance de l'aimantation, donnée par la relation de Larmor.

➤ La relaxation de l'aimantation nucléaire

Ce phénomène représente son retour proprement dit à la position d'équilibre. En d'autres termes, ce retour correspond à la disparition de l'aimantation transversale et à la récupération de l'aimantation longitudinale. Deux durées caractéristiques sont définies : l'une pour la récupération de l'aimantation longitudinale, l'autre pour la disparition de l'aimantation transversale.

➤ Le temps de relaxation longitudinale T_1 (spin-réseau)

Après l'impulsion de radiofréquence, l'aimantation longitudinale retourne vers sa valeur d'équilibre. On montre que la vitesse de retour, noté dM_z/dt , de l'aimantation longitudinale est, à chaque instant t , proportionnelle à la différence entre l'aimantation longitudinale $M_z(t)$ et sa valeur d'équilibre M_0 . Le coefficient de proportionnalité a la dimension inverse d'un temps, et est exprimé par la constante $1/T_1$:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z(t)}{T_1}$$

La constante de temps T_1 définie par ces relations est appelée temps de relaxation longitudinale (ou temps de relaxation spin-réseau). Cette relation montre que si le temps T_1 est court, la vitesse de retour de l'aimantation est grande, ce qui signifie que l'aimantation longitudinale revient rapidement vers sa position d'équilibre, alors qu'un temps T_1 long signifie à l'inverse un retour lent vers la position d'équilibre.

Comme T_1 est un temps caractéristique d'échange entre les molécules et le réseau, il est fonction de la dynamique moléculaire et donc de la température. L'évolution du T_1 permet dès lors d'identifier les caractéristiques du mouvement.

➤ Le temps de relaxation transversale T_2 (spin-spin)

A l'équilibre, l'aimantation transversale est nulle, puisque l'aimantation est strictement parallèle au champ magnétique. Dès la fin d'une impulsion de 90° , l'aimantation transversale commence à décroître. La décroissance est d'abord rapide puis d'autant plus lente que l'aimantation transversale diminue. Plus précisément, la vitesse de décroissance, notée dM_{xy}/dt est, à chaque instant t , proportionnelle à l'intensité de l'aimantation transversale $M_{xy}(t)$.

$$\frac{dM_{xy}}{dt} = -\frac{M_{xy}(t)}{T_2}$$

Là encore, la constante de proportionnalité a une dimension inverse d'un temps ; elle est notée $1/T_2$. Dans cette expression, le signe « - » signifie simplement que l'aimantation transversale décroît. Cette relation permet de définir la constante de temps T_2 appelée temps de relaxation transversale (ou temps de relaxation spin-spin).

Dans le cas d'un FID (signal temporel) possédant plusieurs signaux RMN issus de noyaux non équivalents, celui-ci devient extrêmement difficile à interpréter car les différentes contributions sont difficilement séparables. Une transformée de Fourier du signal temporelle est donc effectuée et un

signal fréquentiel est obtenu, où toutes les contributions au FID se traduisent par autant de pics à des fréquences différentes.

Les spectres en RMN du solide reflètent en général les contributions des différentes interactions qui sont assez importantes dans les solides : Zeeman (interaction entre le spin nucléaire et le champ B_0), dipolaire (interaction dipôle – dipôle à travers l'espace), quadripolaire (spin $> 1/2$), déplacement chimique anisotrope (effets d'écrans). Il est donc essentiel, pour pouvoir obtenir des informations, de séparer ou de supprimer les effets des différentes interactions. Un certain nombre d'expériences RMN (séquences impulsionnelles) permet de supprimer ces interactions.

1.2 Séquences RMN

➤ Séquence « simple »

Il s'agit de la séquence la plus simple utilisée, elle consiste en une seule impulsion de 90° , la FID est enregistrée immédiatement après un temps mort lié à l'électronique (Figure 157). Le temps minimum entre deux séquences (appelé temps de recyclage $d1$) étant égal à environ cinq fois T_1 , temps nécessaire au rétablissement de l'aimantation selon z . Pour chaque composé et chaque noyau, les paramètres sont optimisés : la puissance de l'impulsion en fixant son temps entre 3,5 et 5,5 μs et le temps de recyclage.

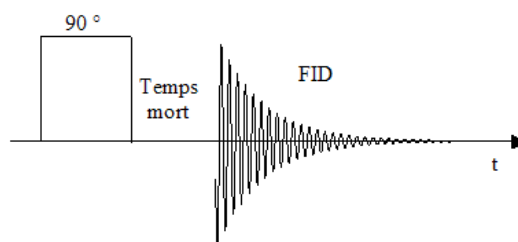


Figure 157 : Représentation schématique de la séquence « simple »

➤ Séquence de saturation-récupération

Cette séquence est utilisée pour mesurer le temps de relaxation spin réseau T_1 . Pour ce faire la séquence utilise cinq impulsions de 90° , permettant de basculer l'aimantation dans le plan XY (saturation) (Figure 158). Une dernière impulsion de 90° permet ensuite d'enregistrer le FID après un temps variable (récupération). La courbe $M_z(t)$ (Figure 159) est ainsi construite et l'équation suivante permet d'en extraire le T_1 .

$$M_z(t) = M_0 \times (1 - e^{\frac{-t}{T_1}})$$

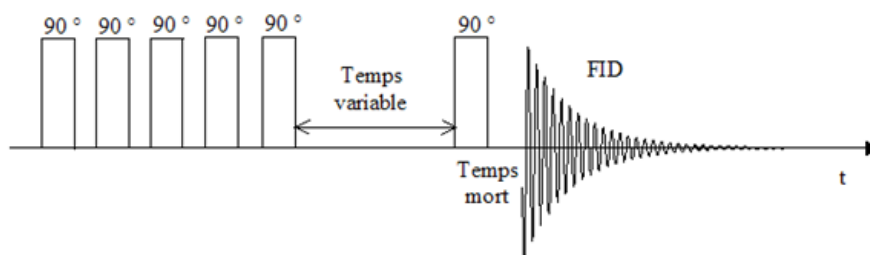


Figure 158 : Représentation schématique de la séquence de saturation-récupération

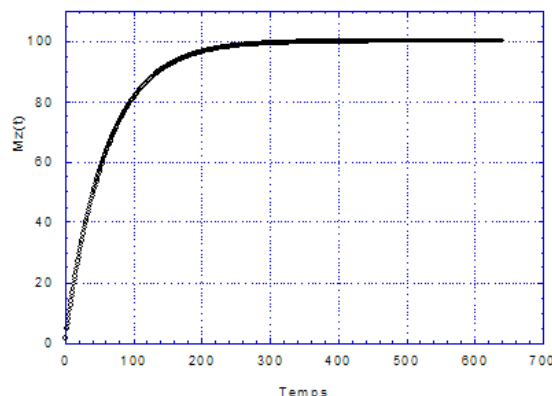


Figure 159 : Courbe de récupération de l'aimantation après saturation

➤ Séquence d'écho solide

Les signaux RMN pour les solides étant dans la majorité des cas très courts, la non possession du début du FID, coupé par le temps mort situé entre la fin de l'impulsion et le début de l'acquisition, peut s'avérer préjudiciable quand il s'agit de quantifier le nombre de noyaux impliqués. L'utilisation d'une séquence d'« écho solide » permettant de mesurer le signal complet en s'affranchissant du temps mort est alors indispensable. La séquence employée pour les solides est la suivante : deux impulsions de 90° déphasées de 90° sont utilisées, elles sont séparées d'un temps τ , l'acquisition débutant à ce même temps τ après la seconde impulsion (Figure 160).

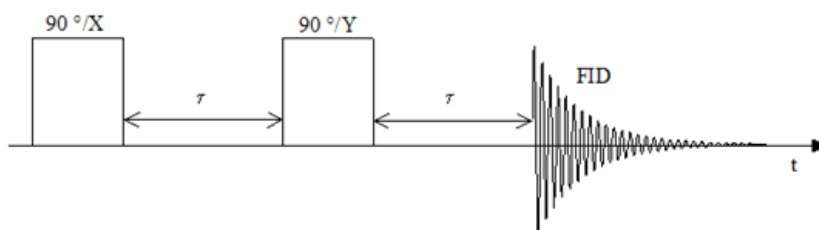


Figure 160 : Représentation schématique de la séquence d'écho solide

➤ Séquence CP-MAS

Certains noyaux comme le proton ^1H ou le fluor ^{19}F possèdent une abondance élevée (100 % pour le fluor), par contre d'autres noyaux comme le carbone ^{13}C ont une abondance extrêmement faible (1,1 %) ainsi qu'un temps de relaxation spin-réseau long. Ceci a pour conséquence un allongement très important du temps d'acquisition pour ce type de noyaux. La séquence de Polarisation Croisée (Cross-

Polarisation) (Figure 161) consiste à transférer l'aimantation du noyau abondant (I) vers le noyau peu abondant (S). La condition de Hartmann-Hahn, $\omega = \gamma_I B_{1I} = \gamma_S B_{1S}$ (ici $I = {}^{19}\text{F}$ et $S = {}^{13}\text{C}$), permet l'échange d'énergie entre les deux types de noyaux (des fluors vers les carbones). L'intensité du signal des carbones est alors augmentée d'un facteur égal à $\frac{\gamma_I}{\gamma_S} = \frac{\gamma_F}{\gamma_C} = 3,7$. De plus le temps de répétition utilisé est, dans ce cas, de cinq fois le T_1 des fluors ; le temps de relaxation des carbones, plus long, n'est plus considéré. La rotation à l'angle magique (MAS) permet de moyenniser l'interaction dipolaire et supprime les composantes anisotropes du tenseur de déplacement chimique de sorte que seule une raie fine unique correspondant au déplacement chimique isotrope est alors présente. En réalité, il apparaît dans le spectre des bandes de rotation écartées entre elles d'une valeur en Hz égale à la vitesse de rotation. Ces raies n'apparaissent que sur une largeur correspondant à la raie "statique". Si une vitesse suffisamment élevée est utilisée, les bandes de rotation sont déplacées à l'extérieur de la raie et elles disparaissent. Le problème des spectres ${}^{19}\text{F}$ réside dans un couplage dipolaire homonucléaire fort entre noyaux de fluor, qui entraîne des signaux très larges, et par conséquent la vitesse de rotation devrait être extrêmement élevée pour « éliminer » les bandes de rotation.

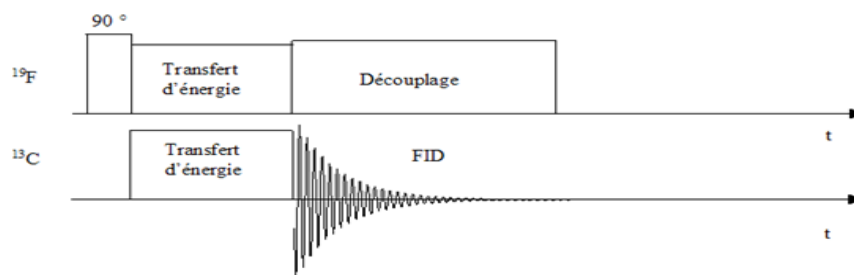


Figure 161 : Représentation schématique de la séquence de Cross Polarisation (CP)

1.3 La RMN appliquée aux carbones fluorés

La RMN est une technique particulièrement bien adaptée pour l'étude des graphites fluorés et des composés d'intercalation du graphite. Elle permet d'étudier spécifiquement un noyau, des espèces intercalées (${}^{19}\text{F}$ de nombre de spin nucléaire $I = 1/2$, ${}^1\text{H}$ ($I = 1/2$) ou ${}^{11}\text{B}$ ($I = 3/2$)) pour leur identification au sein de la matrice fluorocarbonée (${}^{19}\text{F}$ et ${}^{13}\text{C}$). La force des interactions entre les noyaux de fluor et de carbone renseigne sur la nature de la liaison C-F et donc, indirectement, sur l'état d'hybridation des atomes de carbone. La dynamique moléculaire dans ces matériaux, pourra être appréciée par l'évolution en température des temps de relaxation spin-réseau (ou relaxation longitudinale) T_1 ou spin-spin T_2 (relaxation transversale). Le mouvement des espèces intercalées et la déformation de la matrice fluorocarbonée peuvent ainsi être appréhendés. A la différence d'autres techniques utilisant l'interaction matière-onde électromagnétique, telle que la diffraction des rayons X, la RMN du solide reste sensible pour des matériaux non organisés cristallographiquement, fournissant des informations multiples sur l'ordre local autour du noyau considéré. Le Tableau 38 résume les différentes conditions expérimentales utilisées et la spécificité de chaque noyau. Une séquence simple fut appliquée, du type : impulsion de $\pi/2$ pendant un temps PL_1 -acquisition- recyclage (temps D_1). D_1 doit être supérieur ou égal à $5T_1$, le temps de relaxation spin-réseau. Les valeurs mesurées à l'air pour les phases $(\text{CF})_n$ et $(\text{C}_2\text{F})_n$ sont proches de 500 et 210 ms, c'est pourquoi un temps de recyclage de 3 secondes est choisi.

Tableau 38 : Conditions expérimentales utilisées et spécificités des noyaux ^{13}C et ^{19}F

Noyau	Spin nucléaire I	Abondance isotopique (%)	Fréquence de résonance (MHz)	Sensibilité relative	Référence externe	Séquence-condition π/s – acquisition- D_1
^{13}C	1/2	1,108	73,4	$1,59 \cdot 10^{-2}$	Tétraméthylsilane (TMS)	$D_1^{**} = 25\text{s}$ MAS*
^{19}F	1/2	100,00	282,2	0,83	CFCl_3	$D_1 = 3\text{s}$ Statique MAS

*: *Magic Angle Spinning* **: $D_1 > 5T_1$ ($T_1 = 450\text{ ms}$ pour $(\text{CF})_n$)

Les mesures RMN sur le ^{19}F ont été réalisées en rotation à l'angle magique grâce à une sonde BRUKER spéciale fonctionnant avec des rotors de 4 mm. Les mesures RMN sont obtenues grâce à un spectromètre BRUKER AVANCE III du Centre Régional de Mesures Physiques de l'Université Blaise Pascal.

Les graphites fluorés covalents de type structuraux $(\text{CF})_n$ et $(\text{C}_2\text{F})_n$ possèdent des temps de relaxation T_1 spin-réseau ^{19}F proches de 450 et 210 ms à la fréquence de 282 MHz [1, 2]. Des études récentes ont montré que les molécules de dioxygène paramagnétiques adsorbées à la surface de carbones fluorés influaient sur la relaxation nucléaire [2, 3]. Ceci a pour conséquence une réduction significative du temps de relaxation nucléaire spin-réseau en présence d' O_2 physisorbé. Dans le cas de $(\text{CF})_n$ covalent, les valeurs T_1 pour les noyaux ^{19}F étaient de 0,45 s en présence d' O_2 et 10,10s après son élimination sur le dégazage sous vide secondaire [2]. Cet effet de O_2 dépend de la surface spécifique du solide, c'est-à-dire de la quantité d'oxygène physisorbé.

D'autres effets règlent également la relaxation nucléaire [4] :

- i) Les mouvements moléculaires liés aux paramètres structuraux. Le T_1 mesuré en ^{19}F pour le fluorure de graphite préparé à température ambiante (en utilisant un catalyseur IF_5) et post-traité sous F_2 à 530°C est de 595 ms à l'air [1]. Pour un graphite fluoré covalent conventionnel $(\text{CF})_n$ ($T_1 = 450\text{ ms}$), la présence d'un mouvement moléculaire ayant une énergie d'activation de $1,169\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a été reportée [2] ; cette valeur est compatible avec une oscillation simple de la liaison C-F.
- ii) Les centres paramagnétiques internes qui, dans le cas des carbones fluorés, sont souvent des liaisons pendantes ayant un spin électronique localisé.

Contrairement à la RMN du liquide, pour laquelle le mouvement moléculaire rapide moyenne les interactions dipolaires et l'anisotropie de déplacement chimique, celles-ci dominent les mécanismes de relaxation nucléaire dans les solides, se traduisant par un élargissement et une déformation importante des spectres. En RMN du fluor 19, le couplage dipolaire domine généralement alors que pour le carbone 13, l'anisotropie de déplacement chimique constitue le phénomène majeur. Pour réduire, voire annuler ces effets, la procédure de rotation à l'angle magique est employée. Les déplacements chimiques δ de la Figure 162 extraits des publications concernant différents matériaux fluorés : graphite [5-8], charbons [9], coronène (molécule plane de formule $(\text{C}_{24}\text{H}_{12})$ constituée de phényles accolés) [9] et polymères fluorés [10] sont dépendants de la force des interactions entre les atomes de carbone et de fluor.

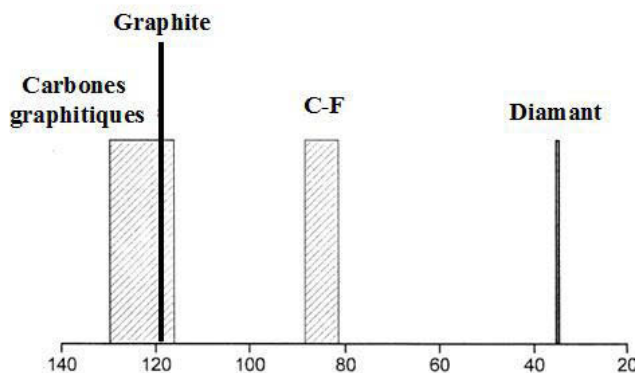


Figure 162 : Déplacements chimiques en ppm pour les noyaux ^{13}C des graphites fluorés, la référence est le TMS [11]

En RMN du ^{13}C , alors que le déplacement chimique du graphite pur est attendu vers 120 ppm/TMS, le signal RMN des carbones graphitiques, possédant une hybridation sp^2 , en interaction faible avec les atomes de fluor est mesuré dans un domaine de déplacements chimiques compris entre 115 et 130 ppm. La largeur de ce domaine s'explique d'une part par la grande variété de carbones fluorés étudiés et d'autre part par la force des interactions C-F. Lorsque les interactions entre atomes de fluor et de carbone sont plus fortes, autrement dit lorsque la covalence de la liaison C-F augmente, le déplacement chimique mesuré est compris entre 82 et 90 ppm. Enfin, les atomes de carbone de type diamant, dont l'hybridation est purement sp^3 , possède un déplacement chimique proche de 42 ppm.

Le signal ^{19}F RMN statique (sans MAS) de la matrice fluorocarbonée est en général très large, de l'ordre de la centaine de ppm, traduisant une rigidité de celle-ci. Le centre d'inertie de ce signal est situé vers -190 ppm/ CFCl_3 pour les composés $(\text{CF})_n$ et $(\text{C}_2\text{F})_n$. Les spectres RMN statiques de ces produits fluorés à haute température, présentent un profil où le sommet est plus aplati par rapport à une gaussienne pure. Ce profil, appelé enveloppe rectangulaire, est caractéristique de solides possédant un seul groupe de noyaux équivalents, mais du fait d'interactions dipolaires fortes, ce groupe se scinde en deux sous ensembles statistiquement indépendants : pour un spin nucléaire donnée, les 6 atomes de fluor dans son environnement proche se distingueront des noyaux du reste du matériau [11]. Une interprétation similaire a été proposée pour les spectres RMN de fluorures inorganiques tels que LiF [12] et CaF_2 [4], pour des composés organiques (naphtalène).

Cette interaction dipolaire forte peut être significativement réduite par la procédure de rotation à l'angle magique mais pas totalement annulée car cela nécessiterait une vitesse de rotation très élevée (de l'ordre de la largeur des signaux RMN exprimés en kHz soit 50 kHz alors que notre limite expérimentale avec un rotor de 4 mm est de 15 kHz).

Le gain de résolution grâce à la procédure MAS permet de distinguer aussi deux autres signaux, caractéristiques de groupements CF_2 et CF_3 formés en bords de plan ou sur les défauts structuraux. Leurs déplacements chimiques en fluor 19 sont proches de -120 et -80 ppm/ CFCl_3 respectivement. L'intensité relative de ces signaux renseignera indirectement sur le taux de désordre dans le carbone fluoré.

2. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

2.1 Principe

Si une substance paramagnétique (renfermant des moments de spin $\vec{S}$ permanents non compensés mutuellement) est placée dans un champ magnétique continu $\vec{H}_0$, le moment magnétique $\vec{\mu}_s$ de l'électron se trouve dans un état énergétique caractérisé par son énergie

$$E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{H} = g \cdot \mu_B \cdot \vec{S} \cdot \vec{H}_0$$

$$\text{avec } \mu_B = \frac{e \cdot \hbar}{2mc}$$

où g est le facteur de Landé; μ_B est le magnéton de Bohr; e , m sont respectivement la charge et la masse de l'électron.

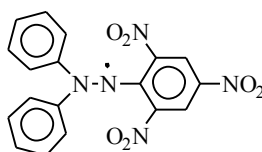
Comme le spin de l'électron ne peut prendre que les valeurs $1/2$ ou $-1/2$, le niveau d'énergie électronique se décompose en deux sous-niveaux énergétiques (effet Zeeman)

$$E' = -\frac{1}{2} g \cdot \mu_B \cdot H_0 \text{ et } E'' = \frac{1}{2} g \cdot \mu_B \cdot H_0$$

Pour l'apparition du phénomène de résonance d'un échantillon, celui-ci doit être placé dans une cavité résonante, de manière à ce qu'un champ hyperfréquence $\vec{H}_1$ de fréquence ν soit perpendiculaire au champ magnétique appliqué, qui est à l'origine de la levée de dégénérescence. On constate une modification des propriétés de résonance, lorsque le champ continu et la fréquence ν sont liés par la relation :

$$\frac{H_0}{\nu} = \frac{h}{g \cdot \mu_B}$$

Précisons que la substance considérée doit posséder un moment magnétique résultant, c'est-à-dire doit être paramagnétique, ou avoir un ou plusieurs électrons "célibataires" dont les moments angulaires ne sont pas saturés. D'autres entités peuvent présenter le même phénomène du fait de leur structure moléculaire : ce sont les radicaux libres, exemple le diphénylpicrylhydrazyl (DPPH) de formule :



Son spectre RPE, réalisé sur un échantillon pulvérulent conduit à une valeur du facteur de Landé g de $2,0036 \pm 0,0002$ et permet de réaliser un étalonnage en fréquence des spectres RPE. Dans ce composé, qui peut servir d'échantillon standard pour la détermination quantitative de la densité de spins N_s d'un matériau, la concentration de radicaux libres est 10^{17} centres paramagnétiques par milligrammes.

Le signal est généralement enregistré sous forme de dérivée première ou parfois de seconde dérivée d'absorption, la surface intégrale était proportionnelle au nombre de spins.

2.2 Enregistrement

Les spectres RPE ont été enregistrés sur un spectromètre à Bande X Bruker AVANCE DSX. Le diphénylpicrylhydrazyl (DPPH) est utilisé pour calibrer la cavité. Les paramètres d'enregistrement

(gain et modulation d'amplitude) sont optimisés pour chaque échantillon. La modulation d'amplitude doit rester inférieure à 1/3 de la largeur du signal le plus fin. La fréquence du champ micro-onde est 9,649 GHz.

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une technique extrêmement sensible, car un petit nombre de centres paramagnétiques (de l'ordre de 10^{12} spin/cm³ soit 106 fois moins que la résonance magnétique nucléaire) suffisent pour fournir un signal observable. De plus, les spectres RPE sont riches en informations concernant l'échantillon :

- leur forme (gaussienne ou lorentzienne) renseigne sur le type d'interaction entre spins (Figure 163 et Figure 164).

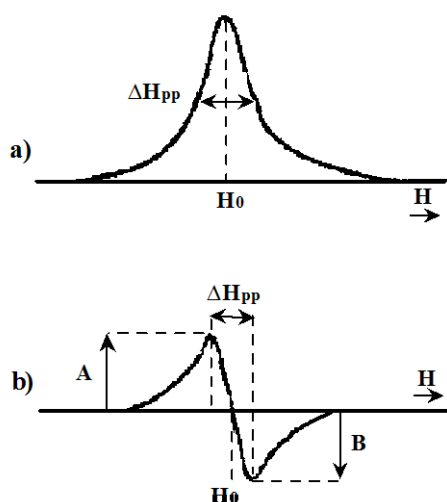


Figure 163: Forme gaussienne des courbes d'absorption (a) et dérivée (b) en fonction du champ magnétique H .

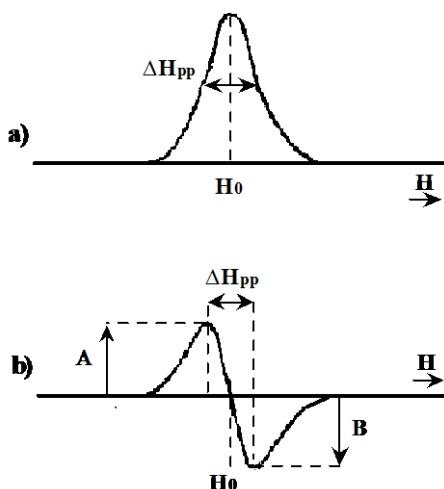


Figure 164 : Forme lorentzienne des courbes d'absorption (a) et dérivée (b) en fonction du champ magnétique H .

- le facteur de Landé g , ou facteur de décomposition spectroscopique, permet d'apprécier le degré de localisation des centres paramagnétiques (g est voisin de 2 dans le cas de radicaux libres et vaut 2,0023 pour l'électron libre)

- la largeur du spectre RPE (nommée ΔH_{pp}) fournit des indications sur les interactions des porteurs de spin avec leur environnement, et donc leur localisation. Les principaux facteurs qui influencent cette largeur de raie sont :

- i) la largeur naturelle de raie sur laquelle on ne peut agir
 - ii) les interactions spin-réseau
 - iii) les interactions spin-spin : le mécanisme le plus important d'élargissement du signal de résonance ; les spins voisins créent des champs magnétiques locaux qui s'ajoutent aux champs extérieurs.
 - iv) les interactions d'échange quand la concentration de spins est grande, ceux-ci sont alors proches les uns des autres et leurs orbitales atomiques se recouvrent.
- la symétrie du signal (rapport A/B, A et B étant l'intensité du signal de part et d'autre de la ligne de base) peut être reliée à la conductivité de l'échantillon.
- Enfin la surface des spectres est directement liée au nombre de spins présents dans l'échantillon. La détermination de la densité de spins se fait à partir des courbes d'absorption (intégrale du signal) par la mesure de l'aire sous la courbe.

3. Diffraction des rayons X

L'identification de nos composés a été réalisée à partir de diffractogrammes de poudres. Ces derniers ont été enregistrés à l'aide du diffractomètre Philips X'Pert suivant une géométrie de Bragg-Brentano (Figure 165).

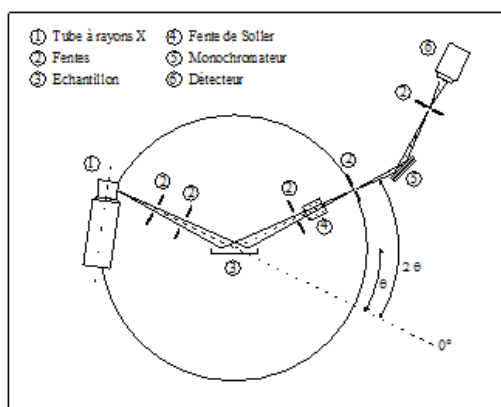


Figure 165 : Schéma de principe du diffractomètre de poudre

Le goniomètre positionne l'échantillon qui subit une rotation à vitesse angulaire constante. La radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) sélectionnée à l'aide d'un monochromateur arrière à lame de graphite a été utilisée. Le rayonnement issu du tube de rayons X est diffracté par l'échantillon puis capté par un détecteur. L'ensemble est piloté par un ordinateur ce qui permet l'acquisition des données et leur représentation graphique sous forme d'un tracé en continu. Des enregistrements lents ont été faits en mode pas à pas (pas de $0,012^\circ$ à $0,028^\circ$) avec des temps d'acquisition de 27 à 53 s par pas. Les réglages "optiques" (fentes de Soller et fentes de réception) ont été optimisés pour augmenter la résolution.

Cette technique de base pour la caractérisation structurale de la matière cristallisée repose sur le fait que la longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques.

Les rayons X qui sont des ondes électromagnétiques interagissent avec les électrons des atomes. Ainsi les résultats de la diffraction des rayons X permettent d'avoir accès aux cartes de densité électronique propre, donc pour un atome donné de numéro atomique Z , à ses Z électrons correspond un facteur de forme atomique (facteur de diffusion atomique).

Sur l'ensemble de la maille cristalline, l'amplitude diffractée par tous les atomes est appelée facteur de structure et s'écrit comme suit :

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j \exp \left(-b_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) \right)^2 \exp i2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)$$

avec N_j : nombre d'atomes

f_j : facteur de diffusion de l'atome j

b_j : facteur de déplacement atomique isotrope de l'atome j

x_j, y_j, z_j : coordonnées réduites de l'atome j

L'intensité diffractée correspond au carré du module du facteur de structure :

$$I = k F_{hkl} \cdot F_{hkl}^*$$

La formule de Scherrer est une formule utilisée en diffraction X sur des poudres ou échantillons polycristallins. Elle relie la largeur des pics de diffraction (ou des anneaux de Debye Scherrer) à la taille des cristallites.

Si t est la taille des cristallites (ou son diamètre si on l'estime sphérique), ε est la largeur intégrale d'un pic, λ est la longueur d'onde de l'onde incidente et θ est la moitié de la déviation de l'onde (la moitié de la position du pic sur le diagramme), alors la formule de Scherrer s'écrit :

$$t = \frac{\lambda}{\varepsilon \cos \theta}$$

4. Spectroscopie Raman

4.1 Applications aux matériaux carbonés

La spectroscopie Raman s'avère être une technique intéressante pour l'étude des carbones, grâce aux informations auxquelles elle permet d'accéder dont notamment l'état de désordre du carbone, difficilement appréciable par d'autres techniques de caractérisation.

Les spectres Raman des carbones comportent généralement deux bandes caractéristiques notées **D** (désordre) et **G** (graphite). Pour une longueur d'onde d'excitation dans le visible, ces deux pics correspondent à des modes de vibrations associés à des carbones hybridés sp^2 , l'excitation résonnant avec les orbitales π de ces sites les rendant dominants par rapport aux carbones sp^3 .

Ainsi, les paramètres dont va dépendre le spectre, sont la présence de chaînes ou de cycles de C sp^2 , le degré de désordre des longueurs et des angles de liaisons, la taille des particules de la phase sp^2 et le rapport sp^2/sp^3 .

La bande **G** est liée au mode de vibration d'élongation de la liaison entre toutes les paires de carbones sp^2 aussi bien dans les cycles que dans les chaînes. Dans le graphite cristallin, ce mode correspond à la symétrie E_{2g} en donnant un pic à 1580 cm^{-1} . Un élargissement de cette bande est interprété comme une augmentation du désordre des angles de liaisons.

La bande **D** est quant à elle due au mode de respiration des cycles à six carbones du graphite de symétrie A_{1g} donnant un pic dans la gamme $1300\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$. Cette bande est absente dans le graphite cristallin à cause de restrictions de symétrie. Elle apparaît lorsque les plans graphitiques sont subdivisés en unités plus petites ; son intensité étant alors un indicateur du degré d'ordre des carbones désordonnés.

Les paramètres importants du spectre permettant de caractériser les carbones sont le rapport I_D/I_G , les positions des bandes **D** et **G** et leurs profils (notamment la largeur à mi-hauteur). Robertson et Ferrari ont proposé un classement de la variation de ces paramètres selon le type de carbones rencontré en fonction du rapport $C\text{ }sp^2/C\text{ }sp^3$ et du degré de désordre représentés sur la Figure 166.

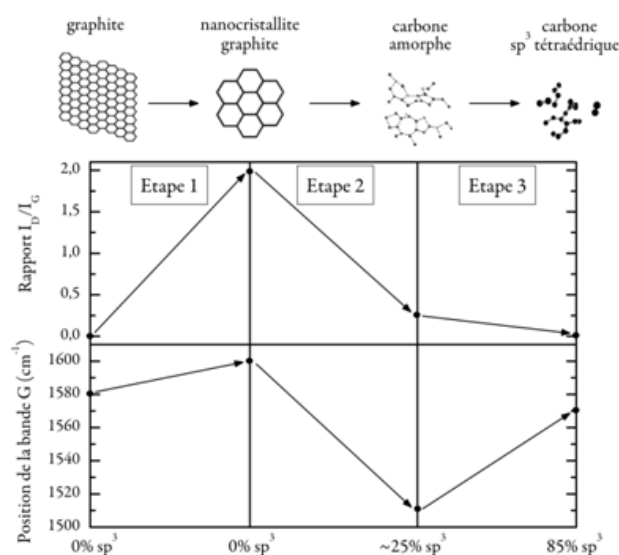


Figure 166 : Variation de la position de la bande G et du rapport I_D/I_G avec l'augmentation du désordre corrélée à une augmentation de la quantité de $C\text{ }sp^3$

Ce modèle en trois étapes met en évidence une division de plus en plus importante du carbone que ses auteurs qualifient de trajectoire d'amorphisation et qui est accompagnée d'une augmentation continue de la largeur à mi-hauteur des bandes **D** et **G**.

Toutefois, afin de pouvoir déterminer le rapport I_D/I_G ou la largeur à mi-hauteur par exemple, il est indispensable au préalable de procéder à un ajustement numérique correcte du spectre expérimental et à sa déconvolution.

Si généralement ces deux bandes sont simulées par deux gaussiennes, ceci n'est en toute rigueur valable que pour des carbones très graphitiques avec un rapport I_D/I_G proche de 0 : dès que ceux-ci présentent une faible part de désordre, la bande **G** principalement, présente une distorsion importante. Dans ce cas, une lorentzienne est utilisée pour simuler la bande **D** et une fonction asymétrique de Breit-Wigner-Fano (BWF) pour la bande **G**.

Une fois le spectre simulé, on peut accéder au rapport I_D/I_G (intensités qui correspondent dans ce cas à l'aire des pics déconvolués) qui lui-même permet de remonter à la valeur moyenne de la longueur de cohérence des plans de graphite noté L_a , paramètre important pour la quantification du désordre du carbone étudié. Les travaux de Ferrari montrent qu'il convient de distinguer deux cas de figure :

- Pour un carbone purement sp^2 (appartenant à l'étape 1 du modèle), le calcul de L_a est basé sur la relation de Tuinstra et Koenig (T-K) :

$$I_D/I_G = C(\lambda)/L_a$$

où $C(\lambda)$ est un paramètre lié à la longueur d'onde d'excitation λ : $C(\lambda) \approx C_0 + \lambda C_1$ avec pour $400 \leq \lambda \leq 700$ nm, $C_0 = -12,6$ nm et $C_1 = 0,033$ nm

- Dans le cas où le carbone contient des carbones sp^3 , donc appartenant aux étapes 2 et 3, la relation proposée par Ferrari et Robertson s'applique :

$$I_D/I_G = C'(\lambda) \cdot L_a^2$$

où $C'(\lambda) = C(\lambda)/8$

4.2 Application aux carbones fluorés

La vibration de la liaison C-F n'est pas observable en Raman car elle est non polarisable. De plus, la fluorescence augmente avec le taux de fluoration. Cette technique ne sonde donc que les parties non fluorées, néanmoins affectées par les zones fluorées voisines. Les deux bandes caractéristiques des carbones sont alors observées : la bande G (graphitique vers 1580 cm^{-1}) et la bande D (dite de désordre vers 1350 cm^{-1}). On exprime souvent le rapport I_D/I_G et celui-ci augmente avec le taux de fluoration. La position de la bande D change aussi avec le taux de fluoration. A titre d'exemple, l'évolution des spectres Raman pour un graphite fluoré de type $(C_{2.5}F)_n$ post fluoré sous F_2 pur est montré à la figure 12.

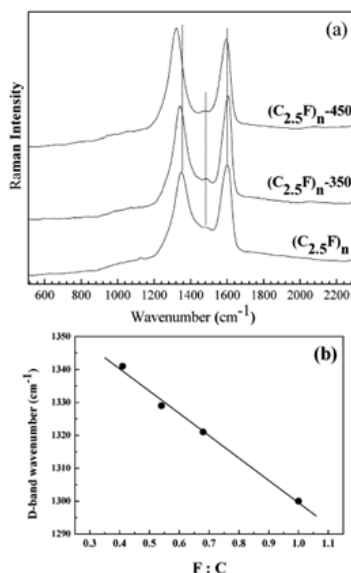


Figure 167 : (a) Spectres Raman de graphite fluoré de type $(C_{2.5}F)_n$ post fluoré sous F_2 pur à 350 et 450°C (b) Evolution du positionnement de la bande D en fonction du taux de fluoration

5. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est un outil d'imagerie de surface original qui fonctionne sans lentille ni faisceau électronique. Le principe utilisé est celui d'une pointe extrêmement fine que l'on approche de la surface de l'échantillon à des distances si faibles (de l'ordre de l'angström) que l'on peut mesurer les interactions entre les atomes de la surface et ceux de la pointe. Un levier solidaire de la pointe permet d'amplifier les variations locales de forces et ainsi de faire une cartographie de celles-ci. Cette cartographie de forces est intimement liée à la topographie de l'échantillon. Cette microscopie permet donc d'obtenir une image en trois dimensions et le profil à haute résolution de la surface d'un échantillon.

La microscopie en champ proche permet d'étudier tout type de matériau, à l'air mais aussi sous vide (voire ultra vide), sur des zones allant du nanomètre à plusieurs dizaines de micromètres.

5.1 Les forces mises en jeu

Dans un premier temps, lorsque la pointe s'approche de la surface, les forces d'attractions augmentent. Ensuite, si la pointe continue de se rapprocher les forces répulsives deviennent majoritaires.

La Figure 168 rapporte la variation des forces d'interaction entre la pointe et la surface avec la distance les séparant. Cette variation suit un potentiel de type Lennard-Jones.

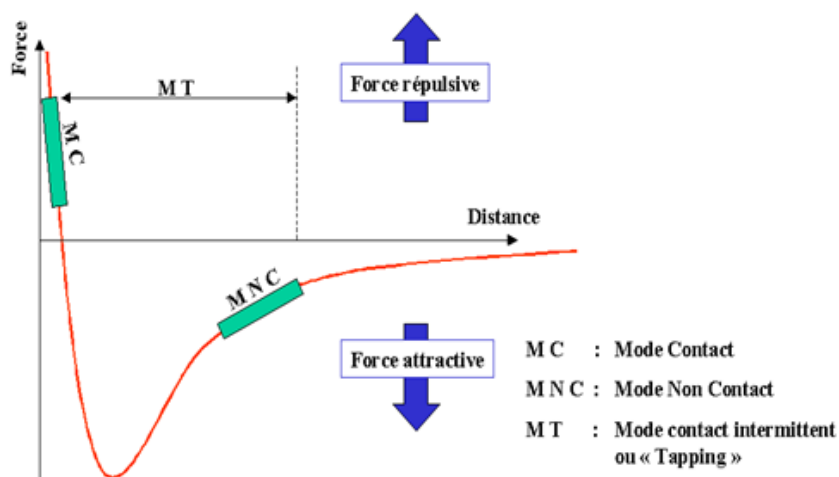


Figure 168 : Variation des forces d'interaction pointe-surface avec la distance. Domaines d'interactions des modes de fonctionnement.

A partir de cette évolution, trois modes principaux de fonctionnement d'un AFM sont accessibles, il s'agit : du **mode contact** (MC), du **mode non-contact** (MNC) et du **mode contact intermittent** (MT) (également appelé « **Tapping** »). Nous détaillerons ces modes plus loin.

5.2 Instrumentation

Le système d'amplification est un levier sur lequel est fixée la pointe. L'ensemble est assimilable à un oscillateur. Le levier, de forme variable, est assimilable à un ressort de raideur connue (entre 0,01 et 50 N/m), en mesurant la déflexion de ce ressort à l'aide d'un faisceau laser qui se réfléchit sur la tête du levier, on peut remonter aux forces s'exerçant sur celui-ci. La Figure 169 présente un levier en nitrure de silicium Si_3N_4 sur lequel est fixée une pointe (également en Si_3N_4).

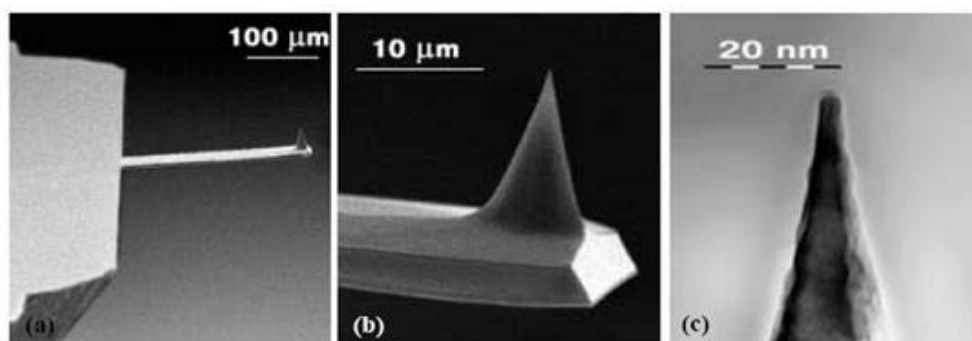


Figure 169 : Observations au MEB d'un levier utilisé en mode vibrant (a), de la pointe (b), de l'extrémité de la pointe (c)

Le rayon de courbure de l'extrémité de la pointe doit être le plus petit possible, généralement compris entre 5 et 50 nm.

Lors du balayage, la déflexion du levier est détectée par un système optique composé d'une diode laser, d'un miroir et d'une cellule photoélectrique (Figure 170). La cellule photodétectrice est constituée de quatre diodes qui reçoivent le faisceau laser dévié par le levier défléchi. Selon les déflexions du levier les éclaircissements de chaque photodiode changent. Ces éclaircissements sont convertis en tensions puis en unités de longueur. Les différences d'éclairement nous renseignent sur la position de la pointe à chaque instant. Une topographie des surfaces peut ainsi être obtenue.

Les déplacements de l'échantillon par rapport à la pointe sont réalisés par des céramiques piézoélectriques qui assurent les mouvements en X, Y et Z.

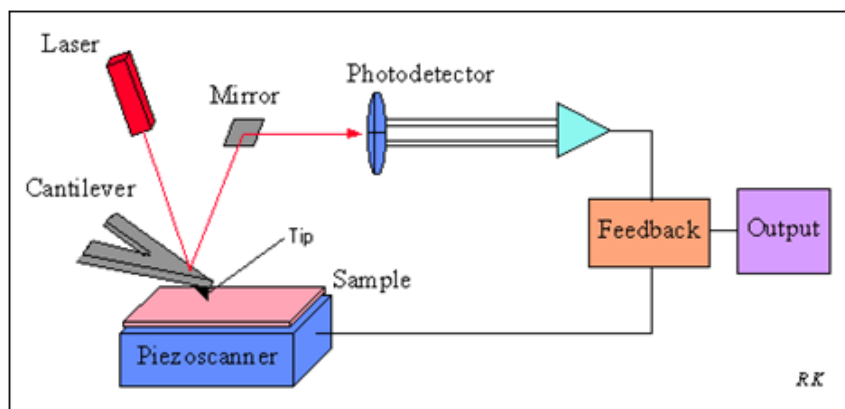


Figure 170 : Schéma de principe du système de détection de la déflexion du levier.

5.3 Les principaux modes de fonctionnement

➤ Le mode contact

Le mode contact fonctionne selon le principe qui a été présenté précédemment, les interactions entre nuages électroniques des atomes situés en surface de l'échantillon et sur la pointe de l'AFM sont à l'origine de **forces répulsives**. Ces forces sont très sensibles aux variations de distances.

Dans ce mode de fonctionnement, différents modes peuvent être utilisés : « Mode à déflexion constante ». On mesure des variations en Z de la céramique lors du balayage en (X,Y) pour maintenir

la déflexion du levier constante. La pointe suit donc une isoforce. Les images obtenues nous renseignent donc sur la **topographie des surfaces** (3 dimensions).

➤ Le mode frottement

Il est possible de balayer la surface de l'échantillon perpendiculairement à l'axe du levier. Le levier subit alors, en plus de sa déflexion « normale », une torsion due aux **forces de frottements** ce qui déplace le faisceau laser sur les photodiodes dans le plan horizontal. Ce mode est utilisé pour obtenir la résolution atomique. Dans ce mode, les informations de frottement et de topographie sont intimement couplées.

➤ Le mode vibrant

L'importance des forces mises en jeu en mode contact rend difficile l'utilisation de la pointe AFM sur des surfaces de matériaux mous. C'est en particulier le cas avec des matériaux organiques dont les surfaces pourraient être déformées par la pointe. On peut éviter de tels effets en travaillant dans le mode vibrant.

Dans ce mode, un bimorphe piézoélectrique soumet le levier à des oscillations à sa fréquence de résonance (quelques dizaines à quelques centaines de kHz, selon la forme géométrique de la pointe). La pointe ne touche pas la surface mais elle l'effleure à quelques dizaines d'angström, les forces de répulsion sont donc plus faibles que dans le cas du mode contact (Figure 171). Lors de l'approche de la pointe vers la surface, les forces de Van der Waals modifient la réponse en fréquence et en amplitude du levier. Suivant le mode de détection, on mesure soit la modification d'amplitude à fréquence donnée (modulation d'amplitude) soit la modification de fréquence à amplitude donnée (modulation de fréquence). Par exemple, l'asservissement de l'amplitude du levier permet de suivre le relief de la surface et ainsi d'avoir accès à la topographie de l'échantillon.

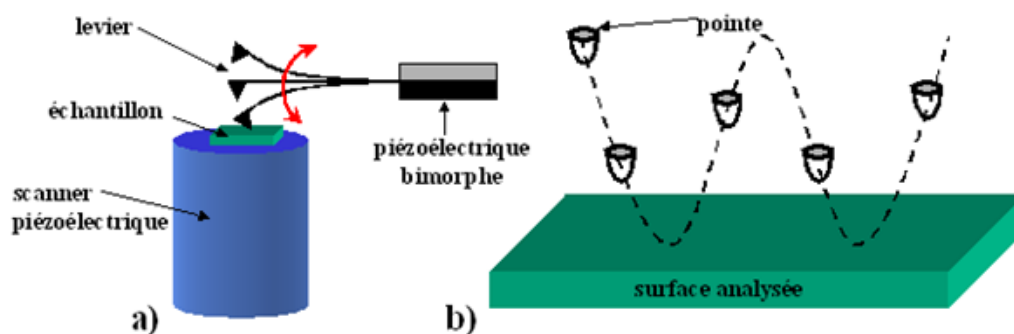


Figure 171 : Schéma de fonctionnement du mode vibrant

Si la pointe oscille suffisamment « loin » de la surface, sans l'effleurer, le problème peut être décrit de manière linéaire pour l'oscillateur équivalent. C'est le mode non contact.

Près de la surface, le gradient des forces est trop important, le problème ne peut plus être décrit de manière linéaire. C'est le mode contact intermittent ou mode tapping.

En mode contact intermittent, la mesure de la fréquence de résonance est caractéristique du gradient des forces. Ce mode permet d'identifier des couches de natures différentes. Pour cela on observe la variation de phase de l'oscillateur.

Lorsque la pointe vient effleurer la surface, les forces d'interaction induisent un décalage de phase entre la réponse du levier et le signal d'excitation (figure 19). Le retard de phase mesuré est dû aux différences de propriétés viscoélastiques des couches de l'échantillon.

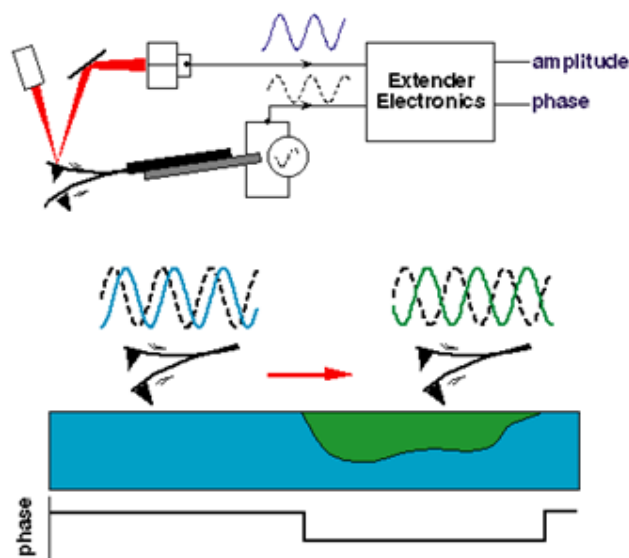


Figure 172 : Principe de fonctionnement du mode vibrant en détection phase

L'image topographique et l'image de détection de phase peuvent être acquises simultanément, ce qui permet d'obtenir à la fois la topographie et les propriétés physiques de la couche étudiée.

Mode de fonctionnement	Informations et Avantages
Mode contact	- Topographie - Forces d'interaction pointe/surface - Tribologie
Mode « tapping »	- Pas de détérioration des surfaces - Topographie - Propriétés physiques des surfaces

6. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

6.1 Principe

La spectrométrie photoélectronique X, ou spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (en anglais, *X-Ray photoelectron spectrometry* : XPS) est une technique d'analyse basée sur le principe de l'émission photoélectronique. L'échantillon est irradié par des rayons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. L'énergie cinétique E_c de ces photoélectrons est mesurée, ce qui donne le spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée. Chaque photon X incident a la même énergie $h \cdot \nu$, puisque le faisceau est monochromatique (h étant la constante de Planck et ν la fréquence de l'onde lumineuse incidente). Lors de l'interaction

avec l'atome, une partie de cette énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison, E_L ; le reste est transféré à l'électron sous la forme d'énergie cinétique.

Le spectre en énergie cinétique présente donc des pics, et l'on peut déterminer l'énergie de liaison correspondant à chaque pic par la relation d'Einstein:

$$E_L = h\nu - E_C$$

avec E_L = Energie de liaison [en J]

E_C = Energie cinétique électronique [en J]

h = constante de Plank [en J s] ($\sim 6,626\,0\,755 \times 10^{-34}$)

ν = Fréquence de radiation [s^{-1}]

L'énergie du photon X incident est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur: leur émission donne les pics XPS essentiellement caractéristiques, donc, de la nature de l'atome ; alors que l'information chimique (surtout le degré d'oxydation) est tirée des petits déplacements du pic XPS correspondant à la variation d'énergie entre couches de valence, cette dernière (correspondant aux domaine de l'UV/visible/proche IR en général) est faible devant celle des rayons X.

On a finalement accès à la composition chimique de la surface du matériau analysé sur une profondeur de 10 nanomètres environ, par comparaison avec des spectres connus. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur l'intégrale des pics.

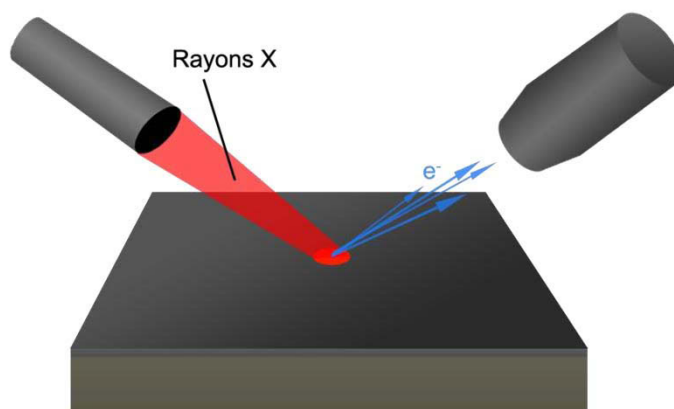


Figure 173. Principe de la spectrométrie photoélectronique par rayons X

6.2 Influence de la structure et de l'environnement chimique

L'énergie de liaison d'un électron ne dépend pas seulement du numéro atomique et de l'orbitale impliquée, mais aussi de la structure électronique et de l'environnement de l'atome étudié. On désigne cet effet par le terme « déplacement chimique », il s'agit d'un déplacement énergétique par rapport à la valeur dans l'élément pur. Ainsi l'analyse du spectre XPS permet d'accéder à des informations structurales sur le matériau.

6.3 Analyse chimique

L'analyse XPS permet non seulement de déterminer la nature chimique des éléments constitutifs du matériau mais aussi les concentrations relatives de ces différents éléments. Dans le cas des composés fluorocarbonés solides, le rapport des surfaces des pics du carbone et du fluor permet d'obtenir la composition chimique du matériau.

7. Microscopies électroniques à balayage et en transmission

7.1 Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage couplé avec un système de microanalyse par dispersion d'énergie (MEB/EDS) est un outil d'investigation fréquemment utilisé lors d'études ou d'expertises de matériaux. Il permet de fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Néanmoins, il n'intervient qu'en tant que complément d'investigation puissant dans une chaîne de moyens de caractérisation souvent beaucoup plus simples.

Le principe du microscope électronique à balayage est de balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une sonde électronique. Son fonctionnement se base sur l'utilisation du canon thermoélectronique : un faisceau d'électrons est produit par le chauffage sous vide d'un filament de tungstène ou d'une cathode d'hexaborure de lanthane (LaB_6). Il est attiré par une anode et accéléré par une tension d'accélération modulable pour venir, après avoir traversé des lentilles électromagnétiques et des bobines déflectrices, percuter la surface de l'échantillon en le balayant suivant 2 axes perpendiculaires. Au contact avec le faisceau incident, l'échantillon réémet un certain nombre de signaux d'énergies différentes.

Dans le cas du microscope électronique à balayage seul, les signaux récupérés sont composés (Figure 174) :

d'électrons dits "secondaires" de faible énergie (inférieure à 50 électrons-volts) provenant de couches peu profondes de l'échantillon (environ une dizaine de nanomètres). Les électrons secondaires fournissent des renseignements sur la topographie ;

d'électrons dits "rétrodiffusés" d'énergie cinétique élevée (supérieure à 50 électrons- volts) issus d'une profondeur d'émission de l'ordre de 10 à 100 nanomètres. Les électrons rétrodiffusés fournissent des renseignements sur la composition chimique de l'échantillon et des images en contraste de numéro atomique.

Parmi les autres signaux réémis de couches plus ou moins profondes de l'échantillon, on peut citer : i) les électrons Auger donnant des renseignements sur les premières couches atomiques de la surface ; ii) les photons X qui donnent la composition élémentaire de l'échantillon au point d'impact avec le faisceau et qui proviennent d'une profondeur de plusieurs microns ; iii) les paires électrons-trous ; iv) la cathodoluminescence.

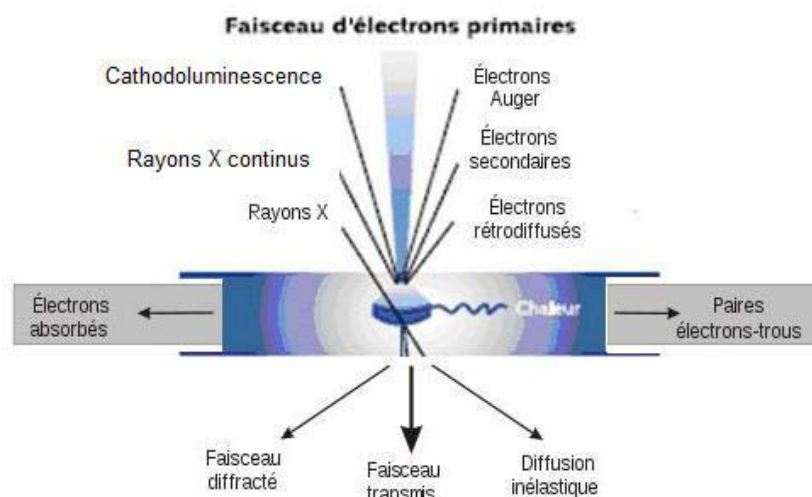


Figure 174 : Schéma des interactions entre le faisceau électronique incident et l'échantillon

Comme nos échantillons de carbones fluorés sont peu conducteurs voire isolants, des électrons s'accumulent lors de l'observation sur la surface et ne sont pas évacués ; cela provoque une surbrillance qui gêne l'observation (on dit alors que l'échantillon charge). Nous avons travaillé avec un vide partiel, de quelques Pa à quelques milliers de Pa (contre 10^{-3} à 10^{-4} Pa en conditions habituelles), avec une intensité de faisceau moins forte. Les électrons accumulés sur l'échantillon sont neutralisés par les charges positives de gaz (azote principalement) engendrés par le faisceau incident. L'observation est alors possible par le détecteur d'électrons rétrodiffusés qui reste fonctionnel dans ce mode de pression contrôlée, contrairement au détecteur d'électrons secondaires.

Les images présentées dans ce manuscrit ont été obtenues grâce à un MEB ZEISS Supra, fonctionnant entre 1 et 5 kV, accessible au Centre d'Appui et de Stimulation de l'Industrie par les Moyens de l'Innovation et de la Recherche (CASIMIR) à Aubière.

7.2 Microscope électronique en transmission

En transmission, le faisceau électronique traverse l'échantillon interagit avec les atomes constituant ce dernier, et produit différentes sortes de rayonnement (Figure 18). Les observations portent essentiellement sur le faisceau transmis, mais l'analyse des rayonnements X émis apportent des mesures complémentaires sur la composition de l'échantillon. D'une manière plus marginale, il est aussi possible d'étudier les rayonnements émis de type électron secondaire, rétrodiffusé, Auger, ou encore le cathodoluminescence.

Le principe du microscope électronique en transmission peut être compris à partir de celui d'un microscope photonique classique : une gerbe d'électrons est condensée sur une partie d'échantillon (de l'ordre de quelques nanomètres au dixième de millimètre). Une lentille magnétique permet de former une image de l'objet avec les électrons qui interagissent fortement avec la matière traversée. L'échantillon doit être très mince, de 10 à 100 nm. Les électrons sont repris par un jeu de lentilles formant une image agrandie de l'objet.

L'amélioration des performances par rapport à un microscope optique s'explique par la très faible longueur de l'onde associée à l'électron accéléré : elle est de l'ordre de 1 picomètre (10^{-12} m) contre 500 à 800 nm pour les photons de la lumière visible.

Un faisceau d'électrons, extraits d'un filament (tungstène ou, pour une meilleure cohérence, LaB_6) par chauffage (ou effet de champ) et accélérés par une forte tension (de l'ordre de 50.000 à 3.000.000 V) au niveau du canon, est focalisé par des champs magnétiques de l'ordre du tesla. Les électrons du faisceau peuvent être traités soit comme des particules, soit comme des ondes. La physique de la formation de l'image est alors analogue à celle de l'optique photonique. En première approximation, avec l'outil simple qu'est l'optique géométrique, la formation de l'image en microscopie électronique à transmission peut être décrite.

Pour la formation d'une image, on réduit souvent l'étude du système optique à la lentille la plus proche de l'échantillon, ou lentille objectif (distance focale de l'ordre du millimètre ou moins) (Figure 175). En effet, c'est elle qui assure le premier grandissement, et c'est donc elle qui va déterminer la qualité (essentiellement : la résolution) des images. Sur le schéma de la Figure 175 sont tracés, partant de trois points de l'échantillon, des rayons se propageant selon trois directions différentes.

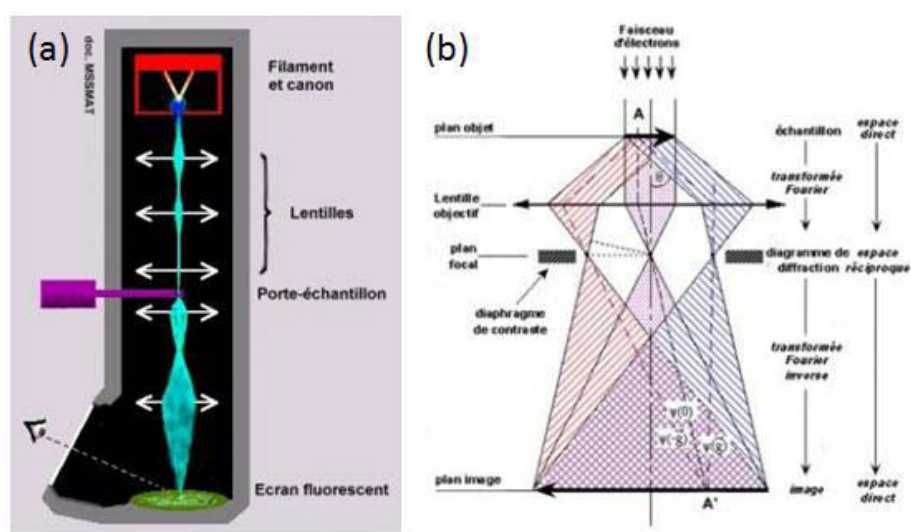


Figure 175 : (a) principe de fonctionnement de l'image MET et (b) schéma des rayons dans le faisceau électronique

Par définition du plan focal de la lentille, les rayons s'y rassemblent en fonction de leur direction de propagation initiale. Ils forment alors une figure de diffraction, caractéristique des propriétés géométriques du matériau, notamment de sa périodicité.

À partir du plan focal, la propagation des rayons les recombine en fonction de leur origine géométrique au niveau de l'objet, et l'image se forme alors dans un plan dont la position est déterminée par l'optique géométrique, en fonction du grandissement. Ce dernier est généralement fixe pour la lentille objectif (environ $\times 50$), les lentilles inférieures permettant d'imager :

- soit le plan *image* de la lentille objectif pour le *mode image* ; Le faisceau électronique interagit avec l'échantillon suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, ce qui conduit à la formation d'une image contrastée dans le plan image. En plaçant le détecteur dans le plan image, on peut observer une image par transparence de la zone observée.

- soit le plan *focal image* de la lentille objectif pour le *mode diffraction*. Ce mode utilise le comportement ondulatoire des électrons. Lorsque le faisceau traverse un échantillon cristallin, il donne lieu au phénomène de diffraction. Le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux, et ceux-ci se recombinaient pour former l'image, grâce aux lentilles magnétiques.

Références

- [1] Giraudet J, Dubois M, Guérin K, Hamwi A, Masin F. Solid state NMR studies of covalent graphite fluorides (CF)_n and (C₂F)_n. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2006;67(5–6):1100-5.
- [2] Giraudet J, Dubois M, Hamwi A, Stone WEE, Pirotte P, Masin F. Solid-State NMR (19F and 13C) Study of Graphite Monofluoride (CF)_n: 19F Spin–Lattice Magnetic Relaxation and 19F/13C Distance Determination by Hartmann–Hahn Cross Polarization. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004;109(1):175-81.
- [3] Giraudet J, Delabarre C, Guérin K, Dubois M, Masin F, Hamwi A. Comparative performances for primary lithium batteries of some covalent and semi-covalent graphite fluorides. *Journal of Power Sources*. 2006;158(2):1365-72.
- [4] Abragam A. *The principles of nuclear magnetism*. London: Oxford University Press; 1961.
- [5] Barbarin F, Berthet G, Blanc JP, Fabre C, Germain JP, Hamdi M, et al. NMR and ESR studies of an undoped conjugated polymer: poly-p-phenylene. *Synthetic Metals*. 1983;6(0):53-9.
- [6] Panich AM, Nakajima T, Goren SD. 19F NMR study of C-F bonding and localization effects in fluorine-intercalated graphite. *Chemical Physics Letters*. 1997;271(4–6):381-4.
- [7] R. Krawietz T, F. Haw J. Characterization of poly(carbon monofluoride) by 19F and 19F to 13C cross polarization MAS NMR spectroscopy. *Chemical Communications*. 1998(19):2151-2.
- [8] Touhara H, Okino F. Property control of carbon materials by fluorination. *Carbon*. 2000;38(2):241-67.
- [9] Hagaman EW, Murray DK, Del Cul GD. Solid State 13C and 19F NMR Characterization of Fluorinated Charcoal. *Energy & Fuels*. 1998;12(2):399-408.
- [10] Harris RK, Monti GA, Holstein P. Solid state NMR of polymers, *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*. In: Ando I, ed.: Elsevier , Asakura T, editors. 1998.
- [11] Panich AM. Nuclear magnetic resonance study of fluorine–graphite intercalation compounds and graphite fluorides. *Synthetic Metals*. 1999;100(2):169-85.
- [12] Zavelsky VO, Fedin EI. *Journal of Structural Chemistry*. 1976;14:50.

Annexe 2. Les systèmes lithium-chlorure de thionyle (Li/SOCl₂)

Les piles lithium-chlorure de thionyle (Li/SOCl₂) font partie de la catégorie des piles à cathode liquide, celle-ci étant un oxyhalogénure dont de nombreuses variantes ont été imaginées et étudiées, les principales étant, dans l'ordre d'utilisation: SOCl₂ (chlorure de thionyle), SO₂Cl₂ (chlorure de sulfuryle), POCl₃ (oxytrichlorure de phosphore), BrCl₃, BrF₃, etc. Seuls les deux premiers couples ont fait l'objet de réalisations pratiques nombreuses et seul le premier a conduit à des productions industrielles importantes qui se poursuivent actuellement. Ce type de pile au lithium est capable de délivrer une grande densité d'énergie. La pile contient un mélange liquide de chlorure de thionyle (SOCl₂) et de tétrachloroaluminate de lithium (LiAlCl₄), qui agissent en tant que cathode et de solvant à la fois pour le premier, et de sel de l'électrolyte pour le second. Un matériau carboné poreux sert de collecteur de courant de cathode, qui reçoit les électrons provenant du circuit externe. Les systèmes lithium-chlorure de thionyle sont bien adaptés aux applications nécessitant un courant extrêmement faible où une longue durée de vie est nécessaire, telles que les systèmes d'alarme sans fil.

Leur particularité réside dans le fait que le composé actif utilisé à la cathode est un liquide qui joue en même temps le rôle de solvant de l'électrolyte. Cette particularité conduit bien sûr, lors de la réalisation de la pile, et plus précisément lors de l'introduction de la solution électrolytique, à un premier état de court-circuit interne puisque ce composé actif se retrouve en contact direct avec la matière active de l'anode: le lithium, très réducteur. Ce court-circuit est cependant très temporaire puisque la réaction spontanée entre le lithium et le chlorure de thionyle conduit à la formation d'une couche de passivation constituée principalement de chlorure de lithium, qui est suffisamment isolante pour séparer alors le milieu liquide cathodique de l'anode, empêchant une progression rapide de l'autodécharge résultant de ce court-circuit interne et résultant en une perte de capacité de la pile (Figure 176).

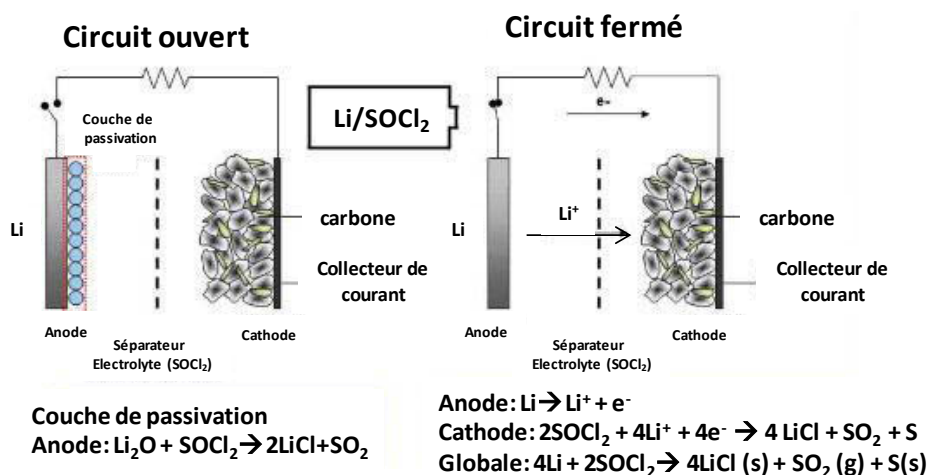


Figure 176. Mécanisme de réaction d'une pile Li/SOCl₂

L'utilisation de ce composé a notamment conduit à des durées de décharge bien supérieures à celles qui étaient attendues avec les matériaux mis en œuvre dans la cathode, et leur intervention dans la réaction de décharge a été identifiée. De nombreuses études préliminaires avaient cependant déjà été réalisées concernant le chlorure de thionyle en tant que produit chimique et ses propriétés avaient été déterminées, notamment l'étude de la dissociation ionique de sels mis en solution par les auteurs

Spandau et Brunneck dans les années 1950. Sur le plan pratique, le chlorure de thionyle est, entre $-105\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $+75\text{ }^{\circ}\text{C}$, un liquide transparent qui peut présenter une teinte jaune lorsqu'il contient du chlore dissous. Il possède une masse volumique de $1,655\text{ g/cm}^3$, une capacité massique de 451 Ah/kg et une capacité volumique de 746 Ah/dm^3 (lors de la réduction de la totalité des atomes de chlore contenus) ; sa viscosité à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ est de $0,603\text{ mPa.s}$ ($0,603\text{ cP}$) [1]. La large plage de l'état liquide du chlorure de thionyle permet en outre un fonctionnement de cette pile jusqu'à de très basses températures, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ par exemple.

Les réactions électrochimiques qui se produisent dans cette pile conduisent à une réaction entre le lithium métallique et le chlorure de thionyle pour former du soufre, du dioxyde de soufre et du chlorure de lithium insoluble. L'électrode de lithium métallique comporte un collecteur, qui peut être du nickel ou de l'acier inoxydable, sur lequel il est plaqué. Lors de la décharge, le lithium est oxydé progressivement et les ions lithium formés passent en solution. À l'électrode positive, constituée d'un collecteur comportant un composé carboné poreux, les ions chlore issus de la réaction de réduction forment, avec les ions lithium de la solution, du chlorure de lithium insoluble dans le chlorure de thionyle. LiCl se dépose dans la porosité de cette électrode, alors que le soufre et le dioxyde de soufre formés sont solubles dans l'électrolyte.

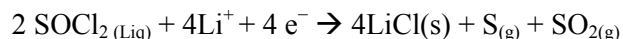
Pour chaque réaction électrochimique se produisant aux électrodes, les caractéristiques théoriques correspondantes sont calculées.

À l'anode se produit une oxydation du lithium selon la réaction :



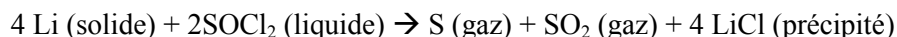
soit, pour un atome-gramme, une capacité massique de 13903 C/g de lithium (ou encore $3,862\text{ Ah/g}$ ou $2,062\text{ Ah/cm}^3$).

À la cathode, la réaction est la suivante :



soit, pour une mole de chlorure de thionyle, une capacité massique de 1622 C/g (ou encore $0,451\text{ Ah/g}$ ou $0,746\text{ Ah/cm}^3$ de matières actives).

La réaction globale de décharge de la pile est obtenue en combinant les deux réactions électrochimiques ce qui conduit à :



soit une capacité massique théorique globale pour la réaction de décharge de $1\,453\text{ C/g}$ (ou encore $0,404\text{ Ah/g}$ de matières actives ou $0,548\text{ Ah/cm}^3$ de matières actives), correspondant à la production de quatre faradays.

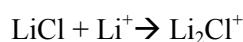
Potentiellement, au niveau des matières actives uniquement, l'énergie massique théorique disponible peut être calculée à $5\,273\text{ kJ/kg}$ (ou encore $1\,470\text{ Wh/kg}$ en effectuant le produit de la capacité massique théorique en ampère-heure par la tension du couple en volt).

En ce qui concerne les densités des matières actives, le lithium et le chlorure de thionyle possèdent une masse volumique respectivement de $0,534\text{ g/cm}^3$ et $1,655\text{ g/cm}^3$, conduisant à une énergie volumique théorique par rapport aux matières actives de $7\,157\text{ kJ/dm}^3$ (ou encore $1\,988\text{ Wh/dm}^3$ selon les unités utilisées dans le domaine des batteries).

Le chlorure de thionyle (SOCl₂) présente la particularité d'avoir des atomes de chlore très labiles et donc facilement réductibles; cela explique son potentiel de réduction élevé: 0,65 V/ENH, mais cependant plus bas que celui du chlore à 1,36 V/ENH [1]. Lors de la réaction de réduction, les atomes de chlore sont réduits en ions chlorures libérant le radical monoxyde de soufre; celui-ci se dismute au sein de l'électrode poreuse, lieu de la réduction, et conduit à la formation de soufre et de dioxyde de soufre dans le milieu.

Lors de la fabrication de la pile, dès l'entrée en contact du chlorure de thionyle avec le lithium, il y a formation d'une couche de chlorure de lithium qui passive le lithium. De nombreux scientifiques l'ont étudiée et appelée interface d'électrolyte solide (SEI dans la littérature anglaise [1]).

L'existence de l'espèce Li₂Cl⁺ a été récemment discutée par Salomon [2]. Pour une concentration élevée de LiAlCl₄ où la formation du film de LiCl est importante, la concentration de Li₂Cl⁺ serait également susceptible d'augmenter selon:



Le film protecteur de LiCl échange constamment avec les espèces électrolytiques, provoquant la recristallisation du sel d'un site à un autre. Pour ne pas bloquer l'anode, le film de passivation de LiCl à la surface du lithium doit être perméable aux ions lithium et permettre leur diffusion. La coque de LiF dans notre cas doit jouer un rôle comparable pour alimenter le carbone néoformé en espèces lithiées. La consommation de cette coque localisée sur les zones d'accès pour l'intercalation laisse penser que la couche de LiF participe directement au processus électrochimiques. L'espèce vue en RMN du fluor serait alors Li₂F⁺ dans la coque et/ou intercalé. Le processus électrochimique implique une réduction du carbone formant des charges négatives dans la matrice carbonée qui doivent être compensées, par Li⁺ ou Li₂F⁺. Li₂F⁺ peut être soit l'espèce intercalée soit la source de Li⁺ intercalé par la décomposition $\text{Li}_2\text{F}^+ \rightarrow \text{Li}^+ + \text{LiF}$.

L'inconvénient majeur de ce système est souvent lié aux conditions de stockage et à la composition de la solution électrolytique; si celles-ci ne sont en effet pas adaptées, la réaction de formation de la couche de passivation progresse et conduit inmanquablement à ce qui est appelé le *Delay effect* ou effet retard à l'établissement de la tension (Figure 177). La présence d'une couche de passivation trop épaisse introduit une résistance en série élevée qui, lors de la mise en service de la pile conduit à un effondrement de la tension. Cet effondrement est soit définitif et la pile est alors inutilisable si le courant débité est trop fort, ou bien, si la couche n'était pas suffisamment épaisse, elle se fissure sous les contraintes de la décharge et la pile récupère progressivement ses caractéristiques de départ. De nombreux travaux assez récents ont été réalisés pour maîtriser ce phénomène par l'ajout d'additifs dans la solution ou par modification de sa viscosité en réduisant par exemple sa concentration [1], permettant de supprimer, ou plutôt de contrôler cette passivation pour qu'elle ne soit pas irrémédiable; d'autres travaux mentionnent des voies physiques, chocs notamment.

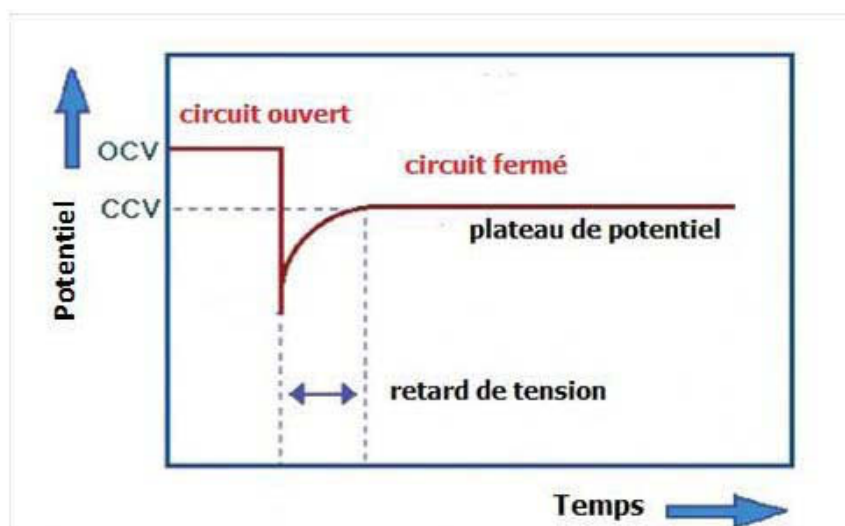


Figure 177. Représentation schématique du fonctionnement d'une pile Li/SOCl_2

Références

- [1] Gangadharan R, Namboodiri PNN, Prasad KV, Viswanathan R. The lithium—thionyl chloride battery — a review. *Journal of Power Sources*. 1979;4(1):1-9.
- [2] Salomon M. Conductivities in Thionyl Chloride. *Journal of The Electrochemical Society*. 1981;128(2):233-6.

