HAL
open science

Oxydes et oxyfluorures de dérivés graphéniques pour pile au lithium

Maïmonatou Mar

To cite this version:

Maïmonatou Mar. Oxydes et oxyfluorures de dérivés graphéniques pour pile au lithium. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2016. Français. NNT : 2016CLF22753 . tel-01511969

HAL Id: tel-01511969

https://theses.hal.science/tel-01511969v1

Submitted on 21 Apr 2017

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.

N° d'Ordre : 2753

UNIVERSITE BLAISE PASCAL – CLERMONT-FERRAND

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° 888

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie des Matériaux

Par

Maïmonatou MAR

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

Oxydes et oxyfluorures de dérivés graphéniques pour pile au lithium

Soutenue publiquement le 29 Novembre 2016, devant la commission d'examen :

Président	M Bruno AMEDURI, Chargé de Recherche au CNRS, Montpellier
Rapporteurs	M Marian CHATENET, Professeur, Université Grenoble Alpes
	Mme Camélia GHIMBEU, Chargé de Recherche au CNRS, Mulhouse
Examinateurs	Mme Katia GUERIN ARAUJO DA SILVA, directrice de thèse, Maître de Conférences, Université Clermont-Ferrand II
	M Marc DUBOIS, directeur de thèse, Professeur, Université Clermont-Ferrand II
	M Nicolas BATISSE, co-encadrant, Maître de Conférences, Université Clermont-Ferrand II
	M Bernard SIMON, Docteur, Ingénieur de recherche, SAFT, Bordeaux

بِسۡمِ ٱللَّهِ ٱلرَّحۡمَٰنِ ٱلرَّحِيمِ

Remerciements

Ô combien difficile il est d'exprimer sa gratitude. Les mots ne sauraient en rendre compte avec exactitude ; néanmoins, j'espère qu'à travers mon attitude singulière envers chacun, vous aurez perçu ma reconnaissance.

Je remercie Madame Anne de Guibert, Directrice de la division Recherche de la SAFT au début du projet, qui l'a soutenu ainsi que ma candidature. Je remercie Madame Anne Marie Delort, Directrice de Recherche au CNRS qui a permis mon détachement à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) dont elle assure la direction. Enfin je remercie l'Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales l'ANRT, à travers laquelle le projet a pu bénéficier du dispositif CIFRE.

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

Je suis très honorée que Monsieur Bruno Améduri, Chargé de Recherche au CNRS ait accepté de présider ce jury de thèse, puisque que c'est à ses côtés, en qualité de tuteur de stage à l'ENSCM, que j'ai débuté ce projet. Je le remercie sincèrement pour son implication, peu préparent leurs étudiants avant le début de leur stage ; je pense qu'il m'a conforté dans l'idée que la recherche est une mission d'exploration, notamment dans le temps et l'espace via la bibliographie. J'en profite pour remercier également mes responsables d'option M David Cornu et Mme Christine Joly-Duhamel, qui avec tant de bienveillance, m'ont permis d'effectuer ce stage malgré les quelques obstacles administratifs. En espérant qu'ils soient tous fiers de l'ENSCMienne que je suis.

Je remercie très sincèrement Mme Camélia Ghimbeu Chargé de Recherche au CNRS qui a accepté la lourde tâche d'être rapporteur de ce travail. J'espère que ces travaux lui auront permis de découvrir encore d'autres horizons du monde du carbone. Je la remercie une seconde fois pour sa contribution : elle a réalisé les mesures XPS et de la TPD sur mes échantillons, nous permettant de mieux appréhender les matériaux obtenus, et s'est montrée disponible pour en discuter.

Je remercie de même M Marian Chatenet, Professeur d'université, dans sa qualité de rapporteur. Sa participation en tant qu'électrochimiste, spécialiste des systèmes lithium-air, a été particulièrement gratifiante. Elle est la reconnaissance, par un pair bien plus expérimenté, des avancées obtenues sur le mécanisme de réduction des oxydes de graphite.

Je remercie ces membres du jury pour leur implication dans l'examen de mes travaux ; le regard critique et constructif qu'ils ont apporté est une riche contribution pour la suite du projet. Et voici la place toute particulière réservée à mes encadrants.

Je remercie M Bernard Simon et M Patrick Bernard (aujourd'hui Directeur de la division Recherche), Ingénieurs de Recherche hors pair à la SAFT, qui m'ont fait confiance pour mener cette thèse CIFRE et m'ont accueilli à Bordeaux pour des expériences à deux reprises. Leurs expertises ont été enrichissantes pour appréhender des propriétés complexes de matériaux complexes. Nos réunions régulières auront fortement contribué à développer ma propre expertise. En espérant que la poursuite du projet soit fructueuse.

Merci et bravo à Mme Katia Guérin Araujo da Silva, directrice de thèse, qui a développé cette collaboration entreprise-université que je souhaite pérenne. Merci de m'avoir choisie en stage et d'avoir renouvelé votre confiance en thèse sur le même projet. Dès le stage, elle a veillé à ce que je réponde aux impératifs des deux parties dans le temps imparti avec brio, fixant un cadre stimulant, alimentant mon quotidien de défis à relever...la raison pour laquelle je me suis engagée sur cette thèse. Elle a su prendre "plusieurs casquettes" pour me transmettre savoirs, valeurs et audace mais aussi prendre le feedback. Je la remercie notamment pour tous les projets proposés plus ou moins en dehors de la thèse, notamment les projets licences, j'ai eu le droit à un vrai mentorship.

Merci à M Marc Dubois, directeur de thèse, qui m'a fait confiance et a également su me donner un environnement favorable à mon développement scientifique. Bien sûr je lui dois plein de choses mais probablement que la RMN restera notre discussion favorite entre préparation d'échantillons, acquisition et analyse ; merci pour tout ce temps et cette transmission de savoirs et savoir-faire. Merci pour tous les défis auquel vous avez répondu présents, l'Xtrem témoignant de votre pugnacité.

Merci à M Nicolas Batisse, co-encadrant+++ (mention spéciale pour le babysitting en congrès et le talent de designer), également moteur de ce projet. Sa disponibilité et son implication sont à souligner. Il a été force de proposition, en particulier dans les impasses, et critique dans les brainstormings.

Leurs expertises sur le fluor, les matériaux carbonés, les techniques expérimentales et les systèmes de stockage de l'énergie, ont été la base d'une étude exploratoire pluridisciplinaire très complexe. En espérant qu'ils aiment autant l'oxygène que le fluor dorénavant... A eux trois je dois des moments d'échange voire de débats riches, qui, encore, ont permis de forger mon expertise. Ils étaient souvent agrémentés de moments conviviaux se terminant en fous rires, de quoi ne pas me faire oublier mon doctorat ! Merci pour m'avoir laissé cette autonomie pour me développer, et bien sûr le suivi du projet (jusque dans la nomenclature), une écoute et un soutien infaillibles, les opportunités diverses et variées, et l'animation de la thématique (on devrait se rebaptiser "Formula 2").

Je remercie les Professeurs Emérite M Daniel Avignant et M André Hamwi pour le temps accordé pour discuter du projet ou partager des astuces, ce fut un honneur.

Je remercie sincèrement tous les personnels qui ont permis, fait ou designer des expériences pour ce projet, avec disponibilité et bonne humeur. Mlle Elodie Petit (et en plus voisine de bureau exceptionnelle), M Lawrence Frezet, M Joël Cellier, M Rodolphe Thirouard de l'ICCF, Anne Marie Gélinaud de 2matech, Jean-Marc Hénot et Claire Fonquernie (ma Claire !) du LMV et M Jean-Pierre Boeuve et M Olivier Guiader de la SAFT.

Je remercie aussi tous ceux qui ont participé à travers des collaborations : Mme Delphine Flahaut, Maître de Conférences à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, Mme Rosa Menendez, Directrice de recherche, CSIC, Oviedo, Espagne, M Suresh Bhatia, Professeur à l'University of Queensland, Australie. Merci à M Fabrice Leroux, de l'ICCF, pour les mesures SAXS.

Enfin mon quotidien à Clermont n'aurait pu être agréable sans mes collègues, présents ou passés de cet institut, certains déjà cités plus haut, qui se sont montrés solidaires et généreux. Ces permanents que j'ai côtoyé dans la thématique et au-delà, mais aussi ces "non-permanents". Léa, ma maman clermontoise, et les autres copines Zouina, Audrey, Morgane ; Diane mon bras droit ; mon filleul Martial et mon stagiaire Michaël ; les Xtremers radioactifs : Mickaël, Jean-Mich, Tomy ; les grands (respect !) : Jérémy, Elodie, Nyalosaso, Rachod, Yasser, Rachid, Amira, Barros, Nadège, Arthur ; Pr Wang et Mr Qirong, Ayoubiii, Aïcha, Meryem, Abdel en caddie, Zidi le bandit, Gustavo (chuta) et Roger la mascotte, Anaïs l'ananas...et tous ceux des autres dans les labos et les gens rencontrés à travers mes activités MakeSense.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE **1**

1 BIBLIOGRAPHIE **6**

1.1 Historique et veille technologique autour des dérivés graphéniques pour pile au lithium **8**

1.1.1 Historique des contributions des dérivés graphéniques dans les systèmes de stockage électrochimique 8

1.1.2 Etat de l'art des GIC covalents en tant que cathode de pile au lithium 9

1.1.3 Commercialisation des piles Li//CFx 18

1.2 Précurseurs carbonés aux oxyfluorures de graphite **21**

1.2.1 Structures et dimensions des dérivés graphéniques 23

1.2.2 Chimie 26

1.3 Oxydations de graphite et propriétés **29**

1.3.1 Méthodes d'oxydation 29

1.3.2 Caractérisation fine des oxydes 33

1.3.3 Stabilité thermique 34

1.3.4 Traitements : vers un contrôle de la fonctionnalité 35

1.3.5 Modèles 36

1.4 Fluorations de graphite et propriétés **37**

1.4.1 Méthodes de fluoration 37

1.4.2 Caractérisation fine des fluorures 43

1.4.3 Modèles 44

1.5 Oxyfluorures de graphite **44**

1.5.1 Méthodes 44

1.5.2 Caractérisation 46

1.5.3 Modèles 47

1.6 Conclusion et stratégie **47**

1.7 Bibliographie **50**

2 OXYDES DE GRAPHITE ET FLUORATION 57

2.1 Introduction 58

2.2 Oxydation de graphites 59

2.2.1 Oxydes de graphite et oxydes de graphène commerciaux 59

2.2.2 Oxydation de Hummers 68

2.2.3 Etude de l'influence de la température d'oxydation 76

2.3 Fluoration d'oxydes de graphite 85

2.3.1 Influence de la température de fluoration et de l'empilement sur la réactivité 85

2.3.2 Fluoration directe à température ambiante 95

2.4 Conclusion 103

2.5 Bibliographie 106

3 FLUORURES DE GRAPHITE ET OXYDATION 109

3.1 Introduction 110

3.2 Fluoration de graphite 112

3.2.1 Conditions en vue de l'oxydation : composition du fluorure et scale-up 112

3.2.2 Fluoration directe 113

3.2.3 Fluoration radicalaire (TbF4) 121

3.2.4 Discussion 124

3.3 Oxydations de fluorures de graphites 126

3.3.1 Faisabilité 126

3.3.2 Influence du rapport atomique F/C 134

3.3.3 Influence de la méthode de fluoration 139

3.3.4 Famille de GFO 145

3.4 Conclusion 152

3.5 Bibliographie 155

4 ELECTROCHIMIE 157

4.1 Introduction 159

4.2 Mécanismes électrochimiques 160

4.2.1 Fonctionnement de la batterie lithium-Air 160

4.2.2 Démarche expérimentale et résultats électrochimiques pour le GFO et le GO 165

4.2.3 Proposition de mécanisme 181

4.3 Décharges galvanostatiques des graphites fonctionnalisés 184

4.3.1 Considérations 184

4.3.2 Décharges galvanostatiques des oxydes de graphite 186

4.3.3 Décharges galvanostatiques des oxyfluorures de graphite GOF 190

4.3.4 Décharges galvanostatiques des GF 197

4.3.5 Décharges galvanostatiques des GFO 199

4.3.6 Comparaisons à hautes densités de courant 204

4.3.7 Bilan 207

4.4 Bibliographie 210

CONCLUSION 215

ANNEXES 221

Introduction générale

La recherche académique et industrielle autour des systèmes de stockage de l'énergie est au cœur des préoccupations des sociétés développées, et de celles en voie de développement. Depuis la révolution industrielle, l'emploi de l'électricité a pris diverses formes s'accompagnant de l'évolution des générateurs et systèmes de stockage, une innovation entraînant une autre. La diversité des dispositifs est aujourd'hui ainsi impressionnante.

A ce jour le réchauffement climatique conditionne la direction empruntée par la recherche et de plus en plus d'efforts sont accomplis pour permettre le développement de dispositifs qui récoltent, accumulent, distribuent à travers le réseau (grid) et consomment efficacement ou proprement. L'urgence est d'autant plus forte que les besoins croissent de jour en jour : aussi bien l'augmentation du niveau de vie que les facteurs démographiques (accroissement de la population et vieillissement) sont en cause. Des révolutions sociétales et politiques sont en marche pour accompagner ce changement mais les verrous technologiques sont encore importants. La volonté d'indépendance énergétique est aussi affirmée puisque les sources de matières pétrolières et de métaux sont détenues par peu d'acteurs. Enfin les applications sur lesquelles reposent les secteurs de niche que sont le médical, la défense, l'aérospatial … se doivent d'être absolument fiables et performantes. Parmi ces dernières, les besoins énergétiques "off the grid" sont significatifs, et nécessitent d'être améliorés, principalement en raison de la transportabilité des appareils. Le système de choix est alors la batterie.

Deux types de batteries existent : les batteries primaires communément appelées piles (non-rechargeables dans la mesure où les processus électrochimiques sont suivis de phénomènes physiques ou chimiques irréversibles) et les batteries secondaires qui sont rechargeables. Ces dernières ont gagné en popularité avec le développement des produits électroniques grand public et la promesse du stockage de l'énergie propre, mais les « primaires » ne sont pas en reste avec des applications de niche à haute valeur ajoutée notamment. Si ces deux types de système de stockage de l'énergie reposent sur le même principe de conversion d'énergie chimique en énergie électrique, les performances sont aujourd'hui disparates. Bien sûr la batterie secondaire est réutilisable sur plus de milliers de cycles mais l'efficacité du procédé réversible n'est garantie que sur une part limitée de l'énergie disponible. De fait on observe des différences notables de densités d'énergie entre le primaire et le secondaire. De plus, l'autonomie de certains dispositifs est primordiale et ne permet pas l'utilisation de

batteries secondaires en faveur du premier. Les marchés des télécoms, alarmes, horloges électroniques en sont de bons exemples.

Le rapport énergie sur masse voire énergie sur volume est le critère primordial lorsqu'il s'agit de comparer des batteries à même cahier des charges. Ainsi les batteries à anode de lithium constituent généralement le meilleur compromis du fait de la légèreté de cet élément. Cette thèse s'inscrit dans la recherche de nouveaux matériaux de cathode pour pile au lithium et bénéficie d'un partenariat entre la *SAFT*, leader mondial des batteries haute technologie et la thématique *« Fluoration et Matériaux fluorés »* de l'*Institut de Chimie de Clermont-Ferrand*, expert en développement de nouveaux composés fluorés. Un de ces matériaux phares de cette thématique est le carbone fluoré, autrement appelé CFx ; l'énergie est libérée par réduction du carbone du groupement C-F, s'accompagnant de la rupture de liaison. Il offre une densité d'énergie de 639 Wh/kg, en pile commercialisée, une des plus fortes valeurs pour pile au lithium.

Cependant la faible conductivité du CFx est souvent compensée par l'ajout d'un autre matériau à plus forte conductivité comme le dioxyde de manganèse MnO_2. Ainsi *SAFT* est en phase imminente de commercialisation de batteries CFx/MnO_2. Afin d'améliorer les performances du CFx, une nouvelle stratégie a été proposée : introduire de l'oxygène pour remplacer partiellement ou totalement le fluor du CFx, ou alors le compléter. Il s'agit ainsi de profiter de la versatilité du carbone tout en étant moins résistif, ainsi que des électronégativités voisines du fluor et de l'oxygène pour moduler les liaisons actives électrochimiquement. La variété de fonctions oxygénées peut enrichir l'étude de même que leur répartition dans la matrice peut apporter une synergie. L'étude d'Ismael Al Saleh, dans le même laboratoire (I. Al Saleh, thèse Clermont Ferrand 2 : Oxyde, fluorure et oxyfluorure de graphite : synthèse - étude structurale - propriétés électrochimiques, 1992) a permis de valider la faisabilité de la synthèse ainsi que l'intérêt pour les performances électrochimiques en pile au lithium d'oxydes et oxyfluorures de graphite. Néanmoins aucune étude n'a explicité les mécanismes de l'oxydation puis de la fluoration et inversement ou même corréler les caractéristiques physico-chimiques aux performances électrochimiques.

Cette thèse a un double objectif : 1) de synthétiser de nouveaux composés carbonés oxyfluorés et 2) de lever toutes les ambiguïtés existantes pour offrir un contrôle sur les propriétés électrochimiques. Pour mener à bien ces travaux, une approche exploratoire a

été menée dans un premier temps. L'appropriation des méthodes de synthèse de fluoration et d'oxydation s'est imposée. La fluoration directe en mode statique à l'échelle micropilote et en mode dynamique en four classique ont principalement été utilisés. Ces expériences constituent un privilège puisque la manipulation de fluor moléculaire est extrêmement restreinte par mesures de sécurité. La fluoration radicalaire a aussi été mise en œuvre en four classique. L'oxydation par la méthode Hummers a été mise en œuvre pour la première fois au laboratoire après investigation de la littérature, et examen des conditions de sécurité requises. La température a été envisagée comme paramètre à moduler, ainsi une étude a été menée sur son influence.

Le chapitre 1 débutera par un historique de l'emploi du graphite et de ses dérivés dans les systèmes de stockage de l'énergie. La mise en avant de la chronologie sur les connaissances des composés d'intercalation du Graphite (GIC) covalents permettra de souligner l'importance des avancées dans le domaine et donc d'offrir plusieurs regards sur les matériaux graphitiques. Une approche explicite offrira de recenser toutes les expériences électrochimiques sur ces matériaux et de fait d'identifier méthodes de synthèse ou les propriétés physico-chimiques responsables des performances observées. L'intérêt évident pour les oxydes et oxyfluorures de graphite en tant que cathode, incitera à poursuivre une stratégie selon deux axes de synthèses qui sauraient alimenter une recherche encore très éparse. Chaque voie fera l'objet d'un chapitre.

Le chapitre 2 se déroulera autour de la voie de synthèse d'oxyfluorures de graphite en deux temps dont l'intermédiaire est l'oxyde. D'abord, ce dernier est appréhendé via la caractérisation de produits commerciaux, puis le chapitre témoignera de l'appropriation de méthodes de synthèse et du développement d'oxydes nouveaux de par leur chimie et leur structure. Ensuite, la réactivité sous fluor des oxydes commerciaux et synthétisés en laboratoire fera l'objet d'une étude purement empirique puis plus minutieuse suggérant les mécanismes en jeu et ainsi des moyens de maîtriser la nature des graphites oxydés puis fluorés GOF.

Le chapitre 3 s'axera autour de la deuxième voie d'obtention d'oxyfluorures avec pour intermédiaire le fluorure de graphite (GFO). Ce dernier sera désigné pour répondre aux contraintes imposées par l'oxydation du fluorure. Ainsi le chapitre présentera l'optimisation

du procédé via le rapport volume produits/volume de réacteur. La transposition de l'oxydation du graphite à l'oxydation du fluorure permettra de valider cette voie et d'identifier les conditions requises pour mener à bien cette synthèse.

Le chapitre 4 sera l'aboutissement des chapitres 2 et 3 dans le sens où les propriétés électrochimiques des matériaux précédemment présentés seront évaluées. Le chapitre s'attardera sur le mécanisme de réduction de matériaux type dans un souci d'établir des outils de mesures des performances. L'analyse des propriétés de densité d'énergie, et occasionnellement de densité de puissance, peut permettre de faire émerger des matériaux prometteurs. Les avantages de ceux-ci guideront pour identifier la pertinence de propriétés physico-chimiques et donc valider des stratégies de synthèse.

Chapitre 1

Bibliographie

1.1 Historique et veille technologique autour des dérivés graphéniques pour pile au lithium

1.1.1 Historique des contributions des dérivés graphéniques dans les systèmes de stockage électrochimique

Alors que la révolution industrielle du XIX è siècle débutait, les applications électrochimiques se développaient avec le graphite comme composant. Sa disponibilité, sa conductivité et son inertie en faisaient et en font encore un matériau de choix. Ainsi le retrouve-t-on dans les cellules d'électrolyse, dans la fabrication de l'aluminium (sels fondus) ou encore dans les piles Leclanché [1,2]. En 1855, il fût valorisé en tant qu'électrode dans un système $C/NaNO_{3(l)}/Fe$ (ou Pt) par Becquerel [1,3], premier de la lignée des célèbres physiciens. Ce fût ensuite Ostwald [1,4], en 1894, qui devina que l'énergie délivrée à partir du système dioxygène-carbone est plus efficiente par électrochimie que par combustion. Plusieurs chercheurs tels Mond et Langer ou encore Liebenow et Strasser ont poursuivi alors des études de conversion directe du carbone dans les sels fondus. Vers 1905, Fritz Haber [3] établit le mécanisme qui s'avère finalement être une variante de la pile à combustible H_2-O_2.

Ce siècle de développement a ouvert des perspectives sur le potentiel des carbones en électrochimie mais témoigne aussi des grands défis à relever tels que la gestion de flux de gaz qui baisse significativement le rendement énergétique du système. La conception de systèmes fermés séduit les chercheurs et, profitant des avancées en termes de chimie du graphite, ils puisent parmi les dérivés de graphite. Comme exposé ultérieurement, le graphite présente nombre d'avantages de par sa disponibilité, sa structure lamellaire et la réactivité des carbones dans des réactions oxydoréductrices. Les dérivés de graphite à cette période se limitaient aux composés d'intercalation du graphite (GIC) classés selon les termes « composés covalents », « composés accepteurs » ou « donneurs » [1,5]. Or, comme énoncé par Hunger et Heymach [1,5,6] entre autres, les composés covalents sont les plus stables en milieu organique, ou plus aisés à synthétiser. Parmi les composés covalents seulement deux candidats sources d'énergie sont alors recensés, à savoir l'oxyde de graphite -premier GIC, également appelé acide graphitique ou oxyde graphitique (GO)- et le fluorure de graphite (GF) ; ils présentent cependant de faibles conductivités électroniques.

C'est ainsi que Brown et Storey [7,8] réalisaient des piles Leclanché avec un oxyde de graphite. Similairement Jedlicka en fit usage dans les batteries au plomb [9]. Il faudra attendre 1973 pour voir les premiers essais en piles au lithium avec les travaux de Hunger et Heymach [6]. Le défi consistait à adapter la cathode à un milieu électrolytique organique [10]. La découverte du graphène en 2004 [11] et la volonté de le fonctionnaliser [12] ont accru l'intérêt pour les oxydes de graphite, potentiel intermédiaire de synthèse. Toutefois, les applications les plus fréquemment retrouvées utilisent ces matériaux carbonés en tant que charges conductrices ou supports dans des électrodes de différents systèmes ; de ce fait, les dérivés issus de l'oxyde de graphite sont majoritairement utilisés comme matières non électroactives.

Quant aux fluorures de graphite, leur synthèse s'inspire de la production électrochimique du fluor (F_2 gaz). En effet dès le début du XXè siècle, le procédé industriel par électrolyse de F_2 était systématiquement associé à l' « effet anode » qui limite l'efficacité de la réaction [13]. Ce phénomène est dû à une baisse de conductivité de l'électrode de graphite et à la formation de gaz en surface du matériau carboné. Ce constat permit de mettre en exergue la réactivité du carbone vis-à-vis du fluor. La recherche des mécanismes mis en jeu conduit des groupes américains, japonais et français à élaborer des carbones fluorés, notamment les graphites fluorés (1.40). A partir de 1968, les fluorures de graphites furent employés en tant que cathode dans les piles au lithium, avec une contrainte nouvelle, un électrolyte organique. D'abord Braeuer [14–16] prouva la faisabilité et breveta la technologie ; ceci posa les bases des travaux de Hunger et Heymach [6], Fukuda et al. [17], et Gunther [18,19].

La similarité des oxydes et fluorures de graphite conduit quelques groupes à explorer, dès 1974, un matériau multiple car hybride : les oxyfluorures de graphite (graphite oxydé puis fluoré, graphite fluoré puis oxydé) [20]. L'ordre des traitements impose la nomenclature utilisée tout au long de ce manuscrit, soit GOF et GFO, respectivement. Les tests électrochimiques ne furent effectués qu'à la fin du siècle par les groupes de Mitkin [21], Nakajima [22,23], Touzain, [24–26], et Hamwi [27,28].

Simultanément, la recherche de systèmes réversibles lithium-ion fût lancée par le groupe de Bennion [29,30] et seuls les graphites trouvèrent application en tant qu'anode. A ce jour, seules quelques pistes ont été explorées pour mettre à profit les GIC covalents en tant que cathode.

1.1.2 Etat de l'art des GIC covalents en tant que cathode de pile au lithium

Les deux GIC covalents possèdent une réactivité électrochimique reposant sur les mêmes principes mécanistiques. En effet, le fluor et l'oxygène, voisins dans le tableau périodique, sont des éléments très électronégatifs, et possèdent des tailles et masses de même ordre (Tableau 1). Ainsi les liaisons entre le carbone et ces éléments sont semblables en termes d'énergie notamment. Etant intrinsèquement non stœchiométriques, les modulations résident dans le type de fonctions et l'environnement électronique principalement. La libération d'énergie s'opère par réduction de l'élément lié au fluor ou à l'oxygène.

Tableau 1 : Propriétés physiques et chimiques comparées des éléments oxygène et fluor [31]

Atome	Configuration électronique	Densité	Masse atomique relative	Rayon atomique (Å)	Electronégativité (Pauling)	Degrés d'oxydation stables
Fluor	[He] $2s^2 2p^5$	0,001553	18,998	1,47	3,98	-1 ; 0
Oxygène	[He] $2s^2 2p^4$	0,001308	15,999	1,52	3,44	-1 ; -2 ; 0

Qu'il s'agisse des systèmes primaire lithium-dérivé graphitique ou secondaire en demi-pile, les considérations sur le mécanisme de décharge sont similaires et feront donc l'objet d'une même partie.

1.1.2.1 Mécanismes de décharge : Li/GF, Li/GO et Li/GOF, GFO

1.1.2.1.1 Li/GF

Pour les fluorures de graphite, le processus électrochimique à la cathode est décrit comme une réduction de la liaison C-F avec formation d'un carbone et d'un ion fluorure qui se recombine irréversiblement avec un ion lithium Li^+ provenant de l'électrolyte. A l'anode, le lithium métallique s'oxyde en Li^+. Les équations s'écrivent de la façon suivante [6] :

$$\left.\begin{array}{ll} \text{cathode :} & (CF_x) + x\,e^- \rightarrow C^+ + x\,F^- \\ \text{anode :} & Li \rightarrow Li^+ + e^- \end{array}\right\} \quad (CF_x) + xLi \rightarrow C + xLiF$$

De ce fait, les produits de réduction sont un carbone désordonné, et le sel de fluorure de lithium LiF. A noter que seules les fonctions associant le carbone au fluor par une liaison simple (C-F) sont électroactives à l'inverse des groupements CF_2 et CF_3 [13].

Quand bien même le fluor migre hors de la matrice carbonée, en pratique le graphite se désorganise durant l'électroréduction du fait du changement d'hybridation et du retour à l'état sp^2 [5]. Ainsi on retrouve LiF en surface de grains sous forme cristallisée dans $LiClO_4$ 1M carbonate de propylène (PC) (électrolyte répandu en tests à échelle laboratoire), puisque la solubilité du sel est inférieure à 5.10^{-6} M dans PC [6,32]. La présence de LiF a pour la première fois été montrée par Whittingham [33] grâce à la diffraction des rayons X. Dans une étude récente, Ahmad et al. [34] soulignent la dépendance entre la morphologie de ces cristaux vis-à-vis de l'électrolyte utilisé et les conséquences sur les performances. Sont, de fait, affectées la diffusion ionique, entraînant polarisation, et l'intégrité de la matrice carbonée menacée d'exfoliation partielle en cours de décharge, faisant chuter la capacité et augmentant la densité de courant massique apparente. L'effet de l'accumulation de LiF est d'autant plus sensible sur une matrice fermée comme les nanofibres de carbones, assimilables à des nanotubes multi-parois de diamètre important. LiF vient s'accumuler en bouts de tubes et sur les défauts, craquelures et ouvertures des tubes, lieux où les ions fluorures peuvent ressortir de la matrice carbonée. Cette accumulation crée une barrière résistante à la diffusion des ions F^- et Li^+. Tout phénomène limitant cette barrière participe à la réduction de la résistance supplémentaire. Ainsi LiF peut être partiellement dissout dans

un meilleur solvant ou les sites de désintercalation de F^- peuvent être démultipliés pour diluer la taille des particules de LiF. Une nanostructuration du matériau graphitique peut induire ce second effet.

1.1.2.1.2 Li/GO

Pour les oxydes de graphite, la détermination du mécanisme est plus fastidieuse et de nombreuses questions subsistent malgré les recherches récentes sur ce sujet, faute de moyens de caractérisation efficaces. La distinction entre fonctions électroactives et inertes ne fait pas consensus, d'autant plus que ce matériau peut être très diversifié en termes de fonctions chimiques et de structures ; pas moins de 15 fonctions peuvent être dénombrées dans des proportions différentes [35].

Hunger et Heychman [6] dans les premiers essais en 1973 se sont intéressés à la réduction de l'oxyde graphitique de formule $C_8O_{1,48}(OH)_{1,48}$,1,44 H_2O. Basée sur la rupture hétérolytique des liaisons C-O, la demi-réaction proposée est :

$C_8O_{1,48}\ (OH)_{1,48}$, 1,44 H_2O + 4,44e^- → C_8, 1,44H_2O + 1,48 O^{2-} + 1,48 OH^-

Les sous-produits obtenus par réaction chimique sont supposés être l'oxyde de lithium et l'hydroxyde de lithium. Touzain et al. [24] reprennent ce mécanisme pour tous les oxydes en formalisant l'écriture de l'oxyde de graphite de la façon suivante :

$C_8O_2(OH)_2$ + 6 Li^+ + 6 e^- → 8 C + 2 Li_2O + 2 LiOH

Six cations intercalés réagissent au maximum pour 8 carbones et 4 oxygènes [25]. Il est intéressant de voir que les auteurs soulignent qu'aucune réaction parasite n'a lieu dans $LiClO_4$ 1M PC [24] et que la réaction est irréversible [26].

Dans la thèse d'Al Saleh [36], l'étude des propriétés électrochimiques des oxydes est accompagnée d'analyses d'électrodes déchargées par diffraction des rayons X. Un nouveau sous-produit est alors identifié : le carbonate de lithium Li_2CO_3. Cette formation suggère des réactions secondaires impliquant le solvant de l'électrolyte, à savoir le carbonate de propylène.

Peu après, la modulation de la composition chimique des oxydes graphitiques exposée dans la thèse de Marchand [37], montre que favoriser les époxydes fait tendre vers 2 le nombre d'électrons échangés par fonction tandis qu'une majorité d'hydroxyles le fait converger à 1.

Tandis que les publications précédentes décrivent l'oxyde de manière parcimonieuse, de récentes recherches mettent l'accent sur les fonctions et leur rôle. En 2011 Stournara et al. [38] ont investigué les mécanismes de décharge des oxydes en modélisant les oxydes avec des hydroxyles et époxydes pour des taux de fonctionnalisation moyens et élevés ou

principalement avec des carbonyles pour des taux faibles. Ils conclurent de leurs simulations que la lithiation des oxydes correspond à la formation de liaisons Li-O (principalement avec des rapports atomiques O/C entre 0,33 et 0,75) et/ou à la génération de sites LiC_6 comme dans le graphite utilisé comme anode.

Dans le même temps, Jang et al. [39] suggèrent à partir de résultats obtenus sur des polymères électroactifs et des nanotubes de carbone que les cétones et les acides carboxyliques sont actifs, réagissant réversiblement, et que des groupements C-O-Li se forment durant la réduction. En 2013, Wang et al. [40], ainsi que Kim et al. [41] après analyse d'électrodes, proposent les mêmes phénomènes. Comme preuve, les auteurs se basent sur les résultats de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) (et des calculs par la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT) qui montrent les évolutions concomitantes des liaisons Li-O et C-O [40] ou les évolutions antagonistes de C=O et C-O. Nous remarquerons que ces données ne contredisent pas les premiers mécanismes.

Ha et al. [42] considèrent les hydroxyles actifs électrochimiquement, tout comme les carbonyles et les acides carboxyliques. Ces derniers se transformeraient également en C-O-Li. Mais, contrairement à ce qui est exposé dans l'étude de Wang, ils n'ont que très peu de réversibilité. Des réactions de conversion sont en effet identifiées avec O=C-O qui devient C-OH/C-O.

1.1.2.1.3 Li/GOF, GFO

A la lumière de ce qui a été exposé, il est évident que le mécanisme de décharge en pile au lithium des oxyfluorures de graphite, composés moins courants, soit peu développé. Al Saleh [36], qui a travaillé sur ces composés à la fin du XXè siècle, suppose une superposition des phénomènes électrochimiques propres à chaque famille de liaison :

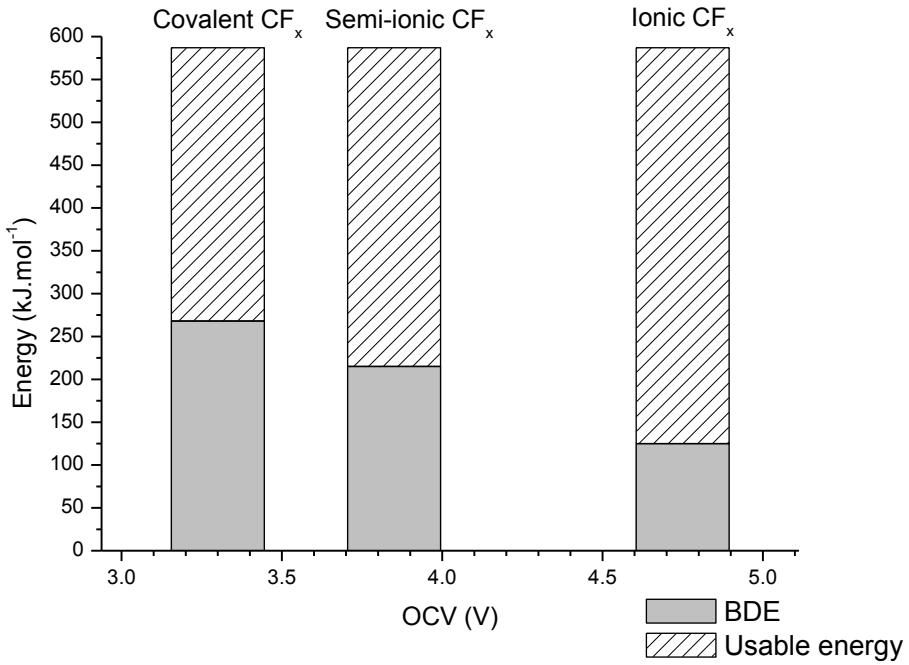
$$C_4F_xO_y(OH)_y + (x+3y)\ e^- + (x+3y)\ Li^+ \rightarrow 4\ C + x\ LiF + y\ Li_2O + y\ LiOH$$

1.1.2.2 Caractéristiques électrochimiques attendues

Le tension théorique d'une hypothétique batterie $Li_{(s)}/F_{2(g)}$ serait de 6,08 V ($Li \rightarrow Li^+ + e^-$ et $1/2\ F_2 + e^- \rightarrow F^-$). Cependant, comme le fluor ne peut pas être stocké sous forme moléculaire gazeuse dans des batteries et qu'il doit être greffé au carbone, il faut donc soustraire, pour obtenir le potentiel théorique de la batterie Li/CFx, l'énergie requise pour la rupture des liaisons C-F, c'est-à-dire l'énergie de dissociation de liaison ou BDE (pour Bond Dissociation Energy). La liaison C-F est hautement versatile et peut revêtir un caractère allant de ionique à covalent. La

Figure 1 [22] montre ainsi l'augmentation de la BDE avec la force de liaison. En pratique cela génère un potentiel d'équilibre (OCV : Open Circuit Voltage) pouvant varier de 3,15 à 4,9 V vs. Li^+/Li.

Figure 1 : Potentiels théoriques des fluorures de graphite [22]



La capacité spécifique délivrée est directement dépendante du rapport molaire x=F/C en négligeant les fluors inactifs. La capacité maximale théorique, à x=1, vaut ainsi 865 mAh/g. Au-delà de x=1, les liaisons C-F sont considérées comme électrochimiquement inactives car impliquées dans des groupements CF_2, voire CF_3. La formule de calcul est :

$C\ (en\ mAh/g) = \frac{F*x}{3,6*M}$, où *F* est la constante de Faraday (96 485 C/mol) et *M* est la masse molaire (12 + x*19 en g/mol).

Pour les oxydes, peu d'études ont été réalisées pour le calcul des potentiels théoriques de ces composés. Comme précédemment, il faut tenir compte des énergies de liaison C-O des différentes fonctions oxygénées. Avec une enthalpie de liaison en moyenne de 360kJ/mol, valeur générique en milieu organique [43], [31], un potentiel d'équilibre moyen à 3,3 V vs. Li^+/Li est attendu selon Mermoux et Touzain [26].

Les réactions électrochimiques pourraient être étudiées grâce à une meilleure appréciation de la chimie des oxydes de graphite permise par l'avènement des outils informatiques de manière similaire à ce qui a été proposé pour les de-hydroxylations thermique ou chimique par exemple; des calculs de modélisation ont alors permis de proposer des chemins

réactionnels [44]. Néanmoins, seules les prémisses de telles stratégies apparaissent dans la littérature pour les propriétés électrochimiques. Les travaux de Stournara et Shenoy [38] en 2011 ont apportés des hypothèses de mécanismes mais les potentiels – et donc énergies associées – sont faibles alors que Wang et al. [40] se sont intéressés à l'ouverture réversible des cycles époxydes dont l'énergie de réaction est -1,21 eV.

Etablir la capacité spécifique revient à déterminer les fonctions actives oxygénées et le nombre d'électrons échangés par chaque fonction (1.1.2.1.2). Selon l'hypothèse de Touzain et al. [24], un composé de formule brute C_4O_2H qui échangerait 3 électrons conduirait à une capacité théorique de 990 mAh/g.

1.1.2.3 Etat de l'art des performances électrochimiques

Il existe une diversité d'oxydes et de fluorures de par leurs méthodes de synthèse variées. Leurs natures, leurs structures, leurs stades d'oxydation ou de fluoration et donc leur composition en dépendent. Le Tableau 2 présente les performances électrochimiques de quelques composés à titre d'exemple, afin d'illustrer les tendances.

Tableau 2 : Tableau comparatif des performances de quelques composés testés dans la littérature

	Capacité théorique(mAh/g)	Capacité réelle (mAh/g)	$E_{1/2}$ (V) vs. Li^+/Li	Densité d'énergie (Wh/kg)	Densité de puissance (W/kg)	Références
$CF_{0,18}$	--	--	1,85	580*	--	[6]
CF	--	--	2,05	1773*	--	[6]
$C_8O_{1,48}(OH)_{1,48}$	--	--	1,87	1301*	--	[6]
$C_8O_{3,84}H_{3,5}$	990	1100	2,38	1880	23,8	[1]
CF_1	--	920	2,49	1755	24,9	[1]
C_2F	--	810	2,52	1350	25,2	[1]
CFx	865	370	≈2,1	≈777	3081	[50]
CFx/CNT	865	≈440	≈2,5	1124	--	[45]
$C_4O_{0,86}(OH)_{0,81}$	897	500	2,10	1050	--	[37,46]
$C_4O_{0,63}(OH)_{0,90}$	789	350	2,00	700	--	[37,46]
$C_4O_{0,91}(OH)_{0,78}$	920	700	2,25	1575	--	[37,46]
« CFOH »	--	550	2,45	1347	--	[37,46]
$C_4O_{0,76}(OH)_{1,04}$	881	528	2,00	1056	--	[36]
$C_4O_{0,92}F_{1,32}(OH)_{0,56}$	1024	985	2,30	2265	--	[36]
$C_4F_{1,08}(HF)_{0,44}$	528	295	2,95	870	--	[36]
$C_4O_{0,16}F_{1,44}(OH)_{0,44}$	690	725	2,90	2102	--	[36]
$C_8O_{3,7}H_{2,4}$	850	840	2,35	Env 2360	--	[47]
$C_8O_{3,4}H_{2,8}$	700	790	2,30	Env 2360	--	[47]

Dans $LiClO_4$ 1M PC à température ambiante, régimes considérés comme faibles mais variables.

*Dans une optique industrielle, la masse considérée est celle de la cellule complète

1.1.2.3.1 Densité d'énergie

Dans leur publication de 1973, Hunger et Heymach [6] ont utilisé l'oxyde graphitique comme matériau de cathode et le comparent à d'autres matériaux électroactifs : des fluorures de graphites (de composition chimique variant de $CF_{0,25}$ à CF_1), le dioxyde de manganèse et le graphite. Pour CF_1, les auteurs ont obtenu une densité d'énergie expérimentale de 1773 Wh/kg contre 3287 Wh/kg attendus et pour $C_8O_{1,48}(OH)_{1,48}$ 1301 Wh/kg contre 3318 Wh/kg, valeur correspondant au matériau idéal C_2O.

La densité d'énergie expérimentale étant le produit de la capacité par le potentiel de décharge, il est intéressant d'avoir en tête la modularité de ces deux paramètres. Les potentiels de décharge sont dépendants de la composition chimique. Ainsi pour les fluorures, le potentiel peut varier entre 1,8 et environ 3,0 V vs. Li^+/Li [6] ; Nakajima [13] note une différence entre les phases $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$ qui se décharge 2,4 et 2,6 V pour une densité de courant de 0,01 mA/cm², respectivement. Une amélioration peut également être obtenue par l'affaiblissement de la liaison C-F induite soit par la courbure de la matrice carbonée [34,48], soit, comme modélisé par Sato [49] sous le terme hyperconjugaison, par la coexistence à l'ordre local de liaisons C-C impliquant des C sp^2 et C-F (sp^3). Fulvio et al. [50] l'ont démontré expérimentalement; le potentiel de décharge atteint 3,15 V vs. Li^+/Li sur des carbones activés. Lam et al. ont montré la pertinence de ce dernier point sur des fluorures de graphite puisque pour un rapport F/C ≤ 0,5, le potentiel de début de décharge peut atteindre 3 V vs. Li^+/Li ; en revanche le profil de la courbe galvanostatique n'est plus réduit à un simple plateau [51]. Zhang et al. [52] améliorent de 0,1 V le potentiel de décharge d'un fluorure de graphite (2,4 V) en le couvrant de carbone. Dans le cas des oxydes de graphite, on recense des potentiels entre 1,9 et 2,4 V [1,6,53].

On remarque que les rendements faradiques maximaux, définis comme le rapport de la capacité expérimentale sur la valeur théorique, sont généralement obtenus pour les fluorures de graphite ; les oxydes atteignent au maximum 50% [37,40,41,46,53], sauf pour de rares auteurs [24,36]. Cette différence ne semble pas s'expliquer par la méthode de synthèse, et donc la physico-chimie du matériau, mais plutôt par la méthode de préparation des électrodes et des conditions de décharge non optimisées. Ainsi les densités d'énergie pour les composés oxydés sont parfois moins importantes que celles des fluorures de graphite à taux de fonctionnalisation proches.

1.1.2.3.2 Densité de puissance

Compte tenu des mécanismes proposés et du potentiel de décharge calculé, il est remarqué une forte polarisation durant la décharge. Les courbes de polarisation de Hunger et Heymach [6] sont sans doute les plus parlantes et témoignent du phénomène.

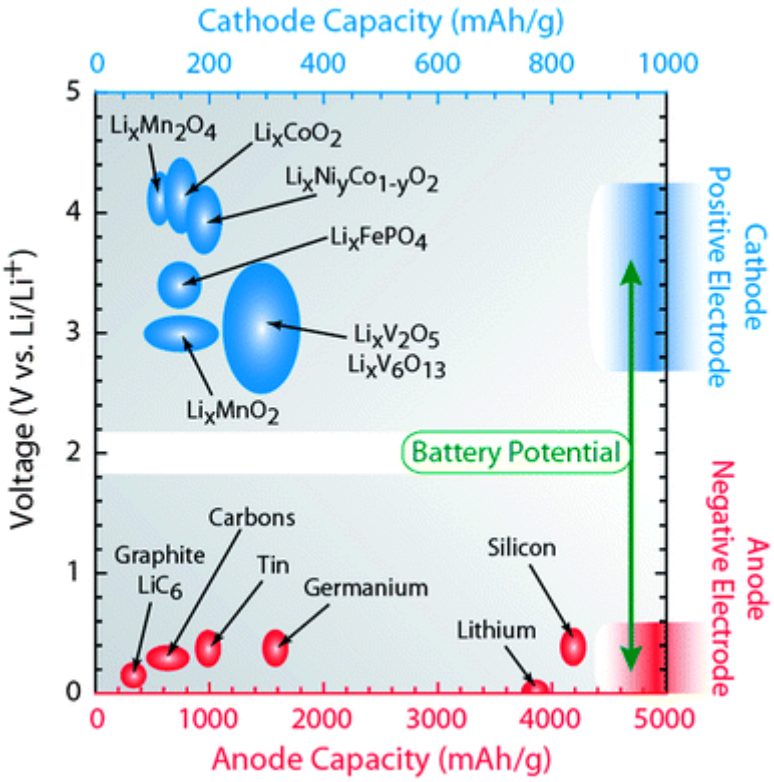
Zhang et al. [52] ont évalué la densité de puissance d'un fluorure de graphite commercial à différents régimes. Ils obtiennent 110 W/kg à 0,05 C à 3081 W/kg à 2C.

Plus récemment, des publications ont montré l'intérêt de moduler la structure des fluorures de carbone. Yazami et al. [54] expliquent que la présence de nanodomaines composés de carbones sp^2 est nécessaire pour accéder à des densités de puissance intéressantes ; la densité de puissance est privilégiée au détriment de la capacité dans des composés qualifiés de « sous-fluorés ». Les zones non-fluorées assurent les flux électroniques lors de régimes de courant forts. Une alternative consiste à élaborer des composites à l'image des CFx/CNTs de Zhang et al. [45] ou à broyer les CFx [55]. A l'identique, Mattevi et al. [56] corrèle la fraction de carbones sp^2 d'oxyde graphitique regroupés en nanodomaines appelés « îlots graphéniques », avec la conductivité : la limite entre tunneling/hopping et percolation est située à 20% atomiques d'oxygène, ce qui correspond à une fraction de carbones sp^2 de 0,6 soit à une conductivité de 1 S/cm. La nature de ces domaines sera discutée en fin de chapitre 1.2.1.2.

1.1.2.3.3 Réversibilité

Les sections précédentes sont focalisées sur les performances de la première décharge, utile et suffisante pour comprendre les applications en pile en lithium. La suite pose une discussion autour de la réversibilité. Les densités d'énergie étant très importantes, la possibilité d'obtenir des systèmes réversibles représenterait un bouleversement du marché des batteries au lithium actuellement limité côté cathode à 400 mAh/g en théorie et même à 150-170 mAh/g en pratique (Figure 2) [57].

Figure 2 : Capacités spécifiques des cathodes et anodes de batteries lithium-ion [57].



Dès les premières études, les tests de charge ont été effectués sur les fluorures de graphite. Hunger et Heymach [6] présentaient les fluorures de graphite comme des composés rechargeables bien que les capacités soient infimes. Ils notaient l'augmentation nécessaire du potentiel de charge au-delà de 4 V vs. Li^+/Li donc à la limite de la stabilité électrochimique des électrolytes. Les CFx ont depuis été considérés comme non rechargeables ; toutefois quelques publications récentes ouvrent des pistes pour des systèmes réversibles en jouant sur la non-cristallisation du sel LiF dans l'électrolyte [58,59] ou sur la force ionique du sel (NaF en Na/CFx) [60] par exemple.

Besenhard [5] fut le premier à discuter la réversibilité des oxydes de graphite. Il la prouva en milieu aqueux et souligna la dépendance vis-à-vis de la concentration en acide. Ainsi en milieu alcalin, la cyclabilité est estimée nulle comme montré par Voloshin et Kolesnikov [61], [62]. De même, le groupe de Touzain n'a pas obtenu de réversibilité sur les oxydes de graphite dans les piles au lithium [24–26], tout comme celui d'Hamwi, notamment durant la thèse d'Al Saleh [36] ; la présence de protons et donc la formation irréversible de liaisons OH ont été invoquées.

Les études récentes, bien que rendant peu compte de l'état de l'art, ont directement positionné les oxydes de graphite et graphènes dans des systèmes réversibles. Cela s'explique principalement par le souhait de substituer les anodes de graphite par des dérivés graphitiques. Ainsi certains auteurs synthétisent des matériaux peu fonctionnalisés, à défaut de non fonctionnalisés, mais ayant de plus grandes surfaces spécifiques. Kuo et al. [63]

présentent le premier cycle en demi-piles. Pour des oxydes réduits, ils obtiennent exclusivement les phénomènes d' « intercalation » du lithium et de décomposition d'électrolyte en-deçà de 1,5 V vs. Li^+/Li hormis pour l'oxyde le plus faiblement réduit (à 300°C) ; ce dernier présente une activité électrochimique de l'ordre de 100 mAh/g en début de décharge entre 3 et 1 V puis les processus d'insertion conventionnels dans le domaine 1 – 0 V. La charge se réalise par étapes à plusieurs potentiels et ne permet pas de recouvrir la capacité de décharge. Dans le cas de Ha et al. [64], le résultat est similaire avec une cyclabilité satisfaisante sur 29 itérations dans la fenêtre 1,5 - 4,5 V vs. Li^+/Li. Zhang et al. [65], avec des oxydes obtenus électrochimiquement atteignent 200 cycles à 1C. Globalement les oxydes réduits sont peu capacitifs (<200 mAh/g) et donnent des profils très peu marqués puisque le potentiel baisse continuellement ; la cyclabilité à partir du deuxième cycle est considérée comme prometteuse.

Afin d'évaluer l'influence des fonctions et de leurs proportions dans des oxydes de graphite et de graphènes non-réduits, Gao et al. obtiennent pour l'oxyde de graphite 480 mAh/g à 0,1 C et les tests de cyclabilité témoignent d'une conservation de 90% de la capacité à 10 cycles malgré l'absence de plateau [53]. Wang et al. [40] obtiennent des résultats similaires avec 60 cycles. Enfin Kim et al. [41] clament une excellente stabilité avec 2000 cycles.

1.1.3 Commercialisation des piles Li/CFx

Les graphites sont aujourd'hui indispensables pour les batteries Li-ion. Ils constituent en effet la meilleure anode pour ce marché chiffré à plus de 30 milliards de dollars [66], et encore en expansion à l'aube du développement du véhicule électrique. Les carbones avec plus de surface trouvent leur intérêt dans les supercondensateurs, qui représentent aujourd'hui un chiffre d'affaires mondial de 2 milliards de dollars [67].

La dernière application industrielle notable, les systèmes lithium primaire (plus d'1,5 milliards de dollars) [68], implique les fluorures de graphite, encore potentiellement améliorables. C'est sur cette application que SAFT prépare la commercialisation de systèmes hybrides Li/CFx-MnO_2.

1.1.3.1.1 Avantages des CFx sur le marché des piles primaires

L'ensemble des piles primaires (Li/MnO_2, Li/SO_2, Li/$SOCl_2$ et Li/SO_2Cl_2) possède des applications majeures spécifiques. La défense, secteur porteur, a vu l'arrivée de substituts performants que sont les piles Li-CFx et Li/CFx-MnO_2. En effet, l'armée américaine a explicitement empressé ses fournisseurs d'augmenter la densité d'énergie des piles bâtons de taille D (diam. 33,2, long. 61,5 mm) et les fluorures de graphites répondent particulièrement au cahier des charges. Ils ont en plus nombre d'avantages exceptionnels qui leur permettent de prendre une part du marché croissante. En 2011, elle correspondait à environ 9% [69].

Les avantages et limitations techniques de ce système sont présentées dans le Tableau 3 [68–70].

Tableau 3 : Avantages et limitations des systèmes Li/CFx

Avantages	Limitations
Tension en circuit ouvert [3,7 – 3,2] V Haute densité d'énergie par masse Régime de décharge lent à moyen Profil de décharge plat Température de fonctionnement -40/+130°C Autodécharge très faible (< 2 % /an) Fiabilité dans le temps (20 ans) Format de pile varié (une majorité de type boutons) Sécurité	Retards de tension à très basse température Echauffements à haut régime Densité de puissance basse à moyenne Coût élevé du matériau

Afin de limiter les coûts, des piles hybrides Li/CFx-MnO_2 sont développées. L'apport de MnO_2 réduit le coût. Avec une décharge à deux plateaux, les avantages de chaque technologie sont combinés et une plus-value est obtenue sur les performances à basses températures. Ainsi, à masse égale, la pile hybride fournit une capacité augmentée de 40% voire plus par rapport à la pile Li/MnO_2 [70,71].

A titre d'exemple, les spécifications de produits commerciaux couvrant toutes les technologies sont données dans le Tableau 4 [68].

Tableau 4 : Comparaison des caractéristiques techniques des piles au lithium

à 2A	**Li/SO_2 Saft LO265XC**	**Li/MnO_2 Ultralife U10026**	**$LiSOCl_2$ Saft LSH20**	**$LiSO_2Cl_2$ GreatBatch 380035**	**Li/CF_1 Eagle-Picher LC3355**	**Li/CFx-MnO_2 Saft LH-33550**
Capacité (Ah)	7,5	10,5	7	10	15,5	15
Tension nominale (V)	2,5	3	3,3	3,4	2,6	2,5
Densité d'énergie massique (Wh/kg)	253	250	210	280	639	355
Densité d'énergie volumique (Wh/l)	389	545	403	538	1000	961
Densité de puissance (W/kg)	67,5	47	56	56	82,5	47,6
Masse (g)	80	113	100	100	80	105
Température (°C)	-60 à 71	-40 à 72	-60 à 80	-20 à 93	-40 à 90	-30 à 90

A la SAFT comme ailleurs, d'autres développements sont en cours pour rendre les CFx plus efficaces énergétiquement, permettant à terme de les rendre plus compétitifs au niveau du rapport qualité/prix et ainsi de supplanter les autres piles dans la majorité des applications.

1.1.3.1.2 Applications

En attendant cet avènement souhaité, les limitations actuelles confinent les Li/CFx à des marchés de niche où ils apportent une forte valeur ajoutée. La défense, l'aérospatial et la santé sont les secteurs phare de la technologie.

Comme évoqué, les armées sont des consommatrices importantes de piles à base de CFx et ont participé à leur développement. Les piles embarquant des CFx à usage militaire sont en passe de devenir majoritaire dans ce secteur. On retrouve principalement les dispositifs de radiocommunication portables, les lampes torche, bouées, gonfleurs CO_2, dispositifs de vision nocturne (IR), GPS ou dragueurs de mines [72,73], avec pour fournisseurs : Saft, Ultralife, Eagle-Picher, Spectrum Brands, Quallion et, durant un temps, Contour Energy Systems [68–70].

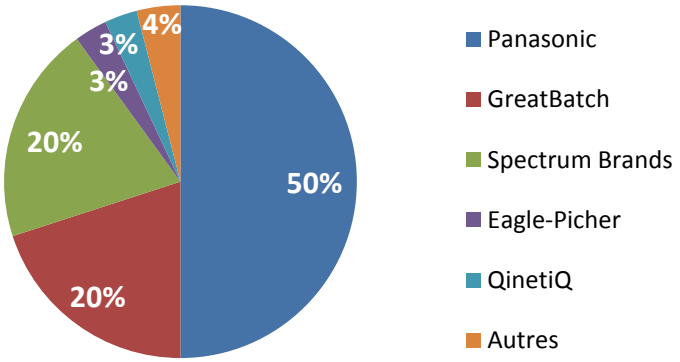
Les applications dans le médical requièrent souvent des piles aux profils de décharge plats, avec des résistances internes faibles ainsi que des masses faibles. Les fluorures sont utilisés pour des pompes à perfusion de médicaments, des neurostimulateurs, et des pacemakers. Les fabricants Greatbatch, Eagle Picher et Quallion se partagent le marché [69].

Toutefois le marché ne se limite pas à ces deux applications. Le régime de courant et la fiabilité font des CFx un candidat idéal pour l'électronique : horloge interne d'ordinateur, systèmes d'alarmes, calculatrices, appareils photographiques, mémoire de sauvegarde et appareils sans fils ou encore pour des horloges, lumière pour appâts de pêche sont autant d'applications potentielles. Panasonic est leader sur ces applications à grand volume, tirant profit de son positionnement précoce sur les CFx [69].

1.1.3.1.3 Acteurs du marché

Les batteries primaires sont commercialisées depuis les années 70 par le géant Panasonic, qui propose 50% des produits commerciaux disponibles (Figure 3) [69].

Figure 3 : Parts de marché des différents fournisseurs de systèmes Li/CFx en 2011 [69]



1.1.3.1.4 Développement par la SAFT et perspectives

Comme évoqué, SAFT a une large gamme de produits destinés à la défense, la technologie lithium primaire privilégiant l'autonomie en énergie des soldats. Les batteries commercialisées par SAFT aujourd'hui pour ce secteur sont : Li-SO_2, Li-MnO_2 et Li-$SOCl_2$. Depuis plus de 20 ans, elle s'est établie en tant que fournisseur de l'armée américaine. Au-delà de l'échange commercial représentant des millions de batteries, un partenariat technologique a été perpétué, expliquant en partie la présence physique de SAFT aux Etats-Unis. Depuis 2008, dans le cadre d'un programme financé, SAFT développe des piles hybrides Li/CFx-MnO_2 [70] hautement compétitives par rapport aux autres matériaux proposés et moins coûteuses que Li/CFx.

Si ces produits sont en passe d'être lancés prochainement, quelques points d'amélioration peuvent être apportés. En dehors de la technique d'assemblage pour une optimisation de l'espace à volume donné, les limitations subsistant sur la cathode résident dans la gestion thermique avec des échauffements possibles en modules (CFx), la densité (MnO_2) et inévitablement le coût pour s'aligner sur le prix des autres technologies.

Dans le souci de proposer plus de produits dans l'avenir, cette thèse a été orientée vers les oxydes et oxyfluorures de graphite qui sont analogues aux fluorures et, dans le cas de bonne gestion des pertes thermiques, répondraient aux problématiques évoquées ci-dessus.

1.2 Précurseurs carbonés aux oxyfluorures de graphite

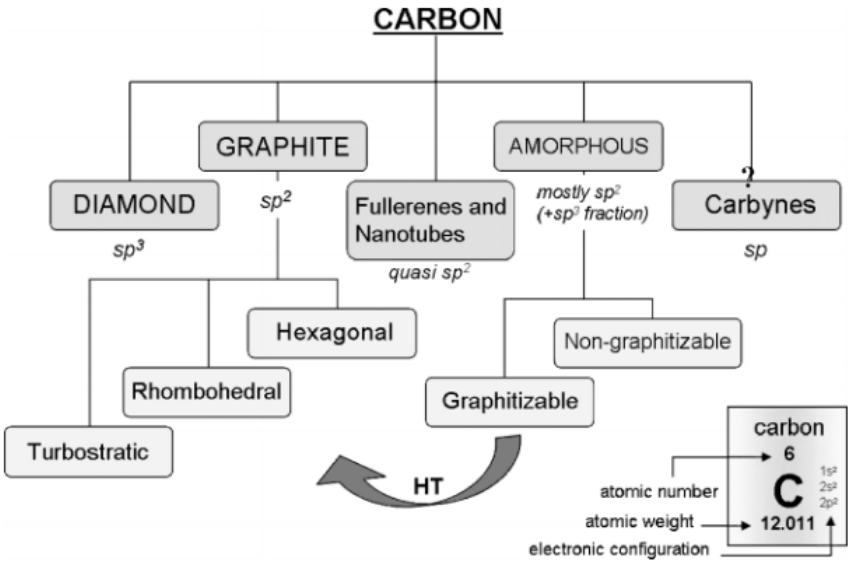
L'appellation « carbone », provenant du mot « charbon » [74] désigne aussi bien l'élément chimique que les matériaux qu'il forme par liaisons covalentes. Quatrième élément le plus abondant dans l'univers (masse), il est largement connu de l'homme qui a su en faire un

élément omniprésent dans les procédés industriels, le domaine du vivant, en chimie moléculaire ou encore les polymères.

Sa versatilité est inégalée tant il peut se lier avec des éléments électronégatifs ou électropositifs ou lui-même, ce qui explique ainsi la diversité des formes d'objets qu'il peut constituer. La diversité s'exprime aussi sur les propriétés physico-chimiques. Il suffit de mettre en parallèle celles du graphite et du diamant pour se rendre compte des extrêmes qu'il peut générer en étant le constituant unique dans ces deux matériaux. L'un, le graphite anisotrope, est un semi-métal alors que l'autre, le diamant isotrope, est un isolant. La facilité de clivage des feuillets de carbones hybridés sp^2 s'oppose à la dureté du diamant, arrangement tridimensionnel de carbones sp^3. Cette aptitude est intrinsèquement liée à un atome de numéro atomique 6, et de configuration électronique $[He]2s^22p^2$. Les quatre électrons de valence occupent ainsi une orbitale atomique s et deux p, permettant l'établissement de liaisons simples, doubles ou triples entre carbones hybridés sp^3, sp^2 ou sp, respectivement.

Les matériaux uniquement composés de carbone se déclinent sous toutes les dimensionnalités de l'espace, avec des formes originales (Schéma 1) [75]. Si le graphite et le diamant sont trouvés abondement dans la nature, d'autres sont exclusivement obtenus par synthèse. Ils ont dû être à nouveau répertoriés depuis l'avènement des nanomatériaux. Nous présentons ici les principales formes organisées.

Schéma 1 : Principales formes allotropiques du carbone [75,76]



Cette partie abordera différents aspects à considérer pour caractériser et comprendre un dérivé graphénique. En effet, la complexité de ces matériaux est élevée tant l'organisation s'opère à différentes échelles.

Victime de l'engouement autour du graphène et de la diversité de ces dérivés, ces matériaux sont souvent intitulés d'une manière induisant la confusion. L'article « *All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials* », écrit par le comité d'éditeurs du journal Carbon [77], a pour objectif de recadrer les appellations ; il recommande expressément de suivre la nomenclature proposée dans un souci de clarté. Le graphène est défini comme « un feuillet de carbones sp^2 d'épaisseur correspond à un atome de C et qui ne fait pas partie intégrante d'un matériau ». Les dimensions latérales du graphène peuvent aller de quelques nanomètres à l'échelle macrométrique. Un feuillet de graphène, ainsi constitué de C sp^2, constitue par empilement un matériau carboné indépendamment de la structure de celui-ci, ordonnée et tridimensionnelle comme le graphite, ou non (turbostratique ou avec un désordre rotationnel). Par analogie avec les nanotubes, on distingue aussi les bi-, tri- et multi-couche de graphène selon le nombre de feuillets de graphène. A partir de 10 feuillets empilés, le terme de graphite doit être employé en toute rigueur.

1.2.1 Structures et dimensions des dérivés graphéniques

Le graphite (polytype 2H) et ses dérivés 3D sont des cristaux hexagonaux. Les groupes d'espace sont respectivement P63/mmc et P6m2. Toutefois, il est difficile de s'assurer de la structure dans le cas des oxydes de graphite [23,78–80].

1.2.1.1 Empilement

La notion d'empilement est fondamentale pour distinguer les phases graphitiques des matériaux graphéniques et pour corréler la structure à sa stabilité ou à ses propriétés de stockage. La première donnée intéressante réside dans la distinction entre graphite et graphène qui peut être appréhendée par la diffraction des rayons X ou DRX et la microscopie électronique en transmission (MET) mais aussi la spectroscopie Raman.

Le graphite est un empilement régulier de plans graphéniques permis par interaction des orbitales π et dont la distance, dite interfeuillet, est de 3,354 Å. Ainsi l'intercalation d'espèces est possible, provoquant l'écartement des feuillets ; les interactions intercalant/matrice hôte engendrées modifient le comportement des matériaux ; c'est le cas du doping avec interactions non-covalentes en organochimie par exemple [81].

L'intercalation du graphite suivie du greffage de groupements fonctionnels affecte aussi la structure avec une forte dépendance selon le taux de fonctionnalisation et le type de fonctions (Tableau 5). La fonctionnalisation implique l'occupation de l'interfeuillet et donc une gêne stérique. Cependant des interactions importantes entre feuillets existent, avec le recouvrement de fonctions et donc l'augmentation de la cohésion du matériau. La distance interfeuillet est alors estimée par l'encombrement du groupement fonctionnel auquel on

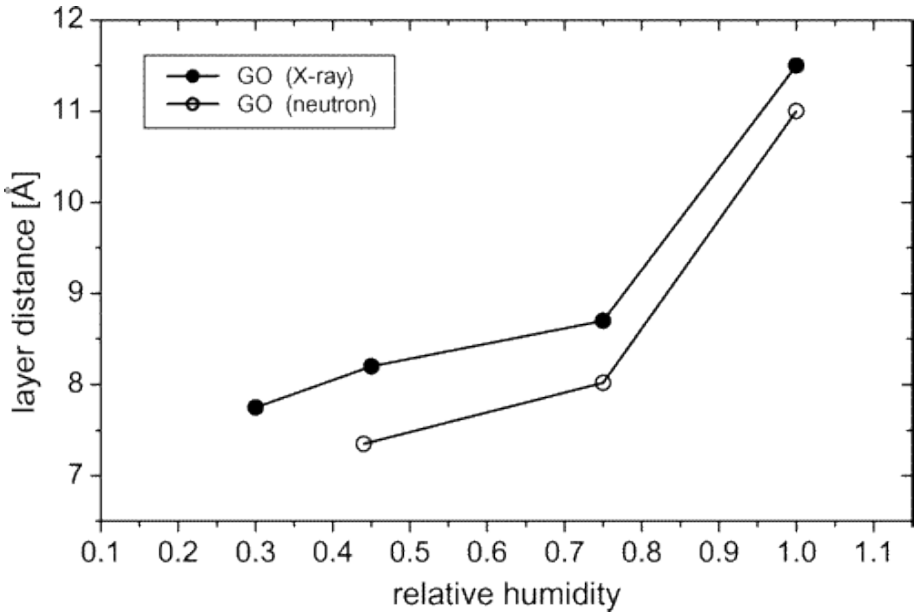
retranche le recouvrement entre fonctions interplanaires [46]. Ainsi deux structures sont connues pour les fluorures de graphite, à savoir $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$ avec des rapports F/C de 1 et 0,5 respectivement. Nous en discuterons plus en détails ultérieurement (1.2.2). Les distances interfeuillet des oxydes et fluorures de graphite $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$ purs sont respectivement 5,6, 5,9 et 8,1 Å (Tableau 5). Les longueurs de liaisons C-X s'étalent de 0,75 à 1,64 Å.

L'hygroscopie des oxydes implique que ces matériaux sont très sujets aux variations de distances interfeuillet comme montré en Figure 4 [46,82,83]. En effet, la simple exposition à l'air ambiant provoque l'intercalation quasi-irréversible de l'eau au sein du matériau. On distingue ainsi souvent deux phases oxydes en DRX, hydratée ou non [46]. La déshydratation, bien que fastidieuse, est quasi systématique dans les publications car cette étape est nécessaire pour connaître les propriétés intrinsèques [83]. Nakajima [23] proposa un lavage au méthanol pour améliorer cette étape. Par ailleurs Hamwi et al. [46] ont remarqué que la déshydratation totale, si atteinte, est irréversible. Quant au greffage de fluor, il rend les oxyfluorures hydrophobes [23,80].

Tableau 5 : Distance interfeuillet et longueur de liaison des oxydes et fluorures de graphite [36,46,80,84]

Composés	Taux de fluoration/oxydation	Longueur de liaison C-X (Å)	Distance interfeuillet (Å)
$(C_2F)_n$	F/C = 0,5	1,41 (C-F)	8,1
$(CF)_n$	F/C = 1		5,9
GO déshydraté	O/C = 0,4	0,75 (C=O) à 1,64 (C-OH)	5,6
Graphite	---	---	3,35

Figure 4 : Distance interfeuillet en fonction de l'humidité des oxydes [82]



1.2.1.2 Matériaux polyphasés

Les études par spectroscopie Raman sur les oxydes de graphites et de graphènes réduits menées par Kudin et al. [85] montrent que les feuillets sont quasi planaires et que des zones de carbones sp^2 existent. Mattevi et al. [56] confirment ces résultats spectroscopiques par MET en mode balayage (STEM) en précisant les phénomènes de transports électriques.

Dans leur description des oxyfluorures et oxydes, Mitkin et al. [21] affirment que ces matériaux sont polyphasés. En fonction de la voie de synthèse, ces auteurs localisent les liaisons C-F en surface de grain. Les zones d'oxydes et de fluorures constituent alors une mosaïque. Cette structure est mise en exergue par la DRX qui montre la présence de plusieurs phases bien qu'il soit difficile de les attribuer. Le précurseur étant le graphite, des phases intactes, localisées en cœur de grain, sont conservées malgré des attaques oxydantes. L'énergie de liaisons des carbones obtenue par XPS fournit aussi des informations comme Bruna et al. [86] le montrent par l'indépendance des interactions carbone-oxygène et carbone-fluor.

Par DRX, Nakajima et al. [87] considèrent que la fluoration des oxydes modifie les interactions, et donc la distance entre feuillets. Plus récemment, l'analyse élémentaire associée au MET (MET-EDX) a permis de montrer que les oxyfluorures formés par réaction avec HF présentent une répartition homogène de l'oxygène et du fluor sur les feuillets graphéniques. Les auteurs considèrent le greffage du fluor à l'emplacement des défauts générés par les ponts oxygénés [88].

1.2.1.3 Surfaces spécifiques

La surface spécifique (SS) des matériaux évolue avec les étapes de fonctionnalisation car elle traduit directement l'exfoliation. De ce fait, cette grandeur est pertinente pour appréhender l'empilement du matériau.

Une étude de Hontaria-Lucas et al. [89] montre que pour les oxydes, la surface spécifique augmente avec le temps d'oxydation *t* en heures (le composé correspondant est noté 'G*t*') jusqu'à 168 h avant de décroitre (Tableau 6). Touzain et al. [24] obtiennent une surface spécifique de 50 à 80 m^2/g. Les auteurs constatent ainsi une évolution de la porosité, tout particulièrement la microporosité (le volume microporeux est alors 50 mm^3/g).

Tableau 6 : Surface Spécifique au cours de la durée *t* d'oxydation avec chaque oxyde note G*t*[89]

Temps d'oxydation (min)	0	24	48	72	96	120	144	168	192	216	240
SS (N_2) (m^2/g)	9,7	10	10	11	17	16	34	34	27	25	27

Les SS des oxydes de graphènes réduits avoisinent les 450 m^2/g à comparer aux 2620 m^2/g attendus pour un monofeuillet de graphène en conditions optimales [12].

Pour les graphites fluorés covalents de type $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$, les SS sont 250 m^2/g et 100 m^2/g respectivement [80]. Elles dépendent du précurseur carboné et des conditions de fluoration.

1.2.2 Chimie

1.2.2.1 Réactivité

Si la fonctionnalisation des atomes de carbones est nécessaire à la création de sites électroactifs, il est important de considérer l'inertie relative des graphites. Toutefois, certaines conditions permettent l'amorce de réaction puisque la densité électronique locale devient favorable.

Sarkar [81] cite les facteurs suivants:

- Les liaisons pendantes, considérées comme les plus réactives en bords de plan. Elles exposent un carbone radicalaire prêt à réagir.
- Les cycles aromatiques à 7 carbones notamment en bords de plan de configuration zig-zag.
- Les sites vacants sont considérés aussi réactifs que les bords de plan agissant comme catalyseurs dans le plan, la réaction y est initiée puis par effet domino la zone devient plus réactive.
- La théorie des orbitales frontières permet de juger de la réactivité, les énergies de la bande d'énergie vacante et de la plus haute occupée étant modulées par l'environnement chimique. Des réactions de type Diels-Alder en sont un exemple.
- Les contraintes géométriques sont sources d'instabilité du nuage électronique et favorisent donc une nouvelle configuration. Elles sont décrites dans l'analyse POAV (p orbital axis vector). On les caractérise par l'angle de pyramidalisation qui marque la déformation du plan trigonal d'un carbone sp^2 en arrangement tétraédrique, normalement caractéristique d'un carbone sp^3. Par exemple, les nanotubes de carbone mono-parois présentent des angles de pyramidalisation compris entre 0° pour un C sp^2 pur à 19,47° pour un pur sp^3 ; à titre d'exemple, il est de 11,64° pour tous les atomes du fullerène C_{60}. Les feuillets graphéniques, selon la courbure, ont localement (à la plissure) un angle compris entre 0 et 5°, l'angle nul étant pour le graphène plan [90].
  Aussi faut-il savoir que la planéité parfaite du graphène n'est pas possible ; localement le feuillet est courbé engendrant un angle de pyramidalisation non nul.
- L'empilement réduit la réactivité par des effets électroniques car les feuillets sont stabilisés par les interactions π- π interfeuillet.

- Par un effet assimilable à un dopage, la nature du substrat impacte les propriétés dans la majorité des cas hormis celui notable de graphènes suspendus.

Si ces critères sont admis, la compréhension des mécanismes mis en jeu reste difficile. En particulier les défauts, avec ou sans radicaux, sont difficiles à étudier tant les résultats sont non reproductibles. Les calculs DFT prédisent la préférence des groupements hydroxyles, et carboxyles sur ces sites [91].

1.2.2.2 Sites

On peut distinguer deux types de sites dans les dérivés graphéniques. Les défauts intrinsèques sont exempts d'hétéroatomes à l'inverse des carbones fonctionnalisés.

Les défauts intrinsèques sont divers et de dimension 0D. La mobilité de ces défauts a également été montrée. On recense les défauts de Stones-Wales (paire de pentagone et hexagone) nécessitant un apport énergétique important, les sites vacants, les adatomes de carbone. La répétition de défauts 0D crée des désordres locaux de dimension 1D dans les matériaux bidimensionnels ; ce sont les joints de grain, notamment circulaires [91].

A noter que des défauts peuvent être générés de manière organisée. Ainsi peut-on donner l'exemple de fossés (trous dans le plan) formés par oxydation [92].

Les défauts extrinsèques sont plus communément compris comme les défauts créés par des hétéroatomes. On retrouve les groupements de fonctions carbonés et les hétéroatomes intégrés au squelette carboné. L'hybridation des carbones est le plus souvent changée ; les carbones porteurs d'hydroxyles, époxydes, très souvent rencontrés dans les oxydes, sont hybridés sp^3.

On note, en revanche, que les acides carboxyliques de bords de plan ont leur axe d'orbitale p perpendiculaire au feuillet. De même, les feuillets graphéniques dopés par le bore et l'azote conservent leur planéité compte tenu de la géométrie de ces éléments.

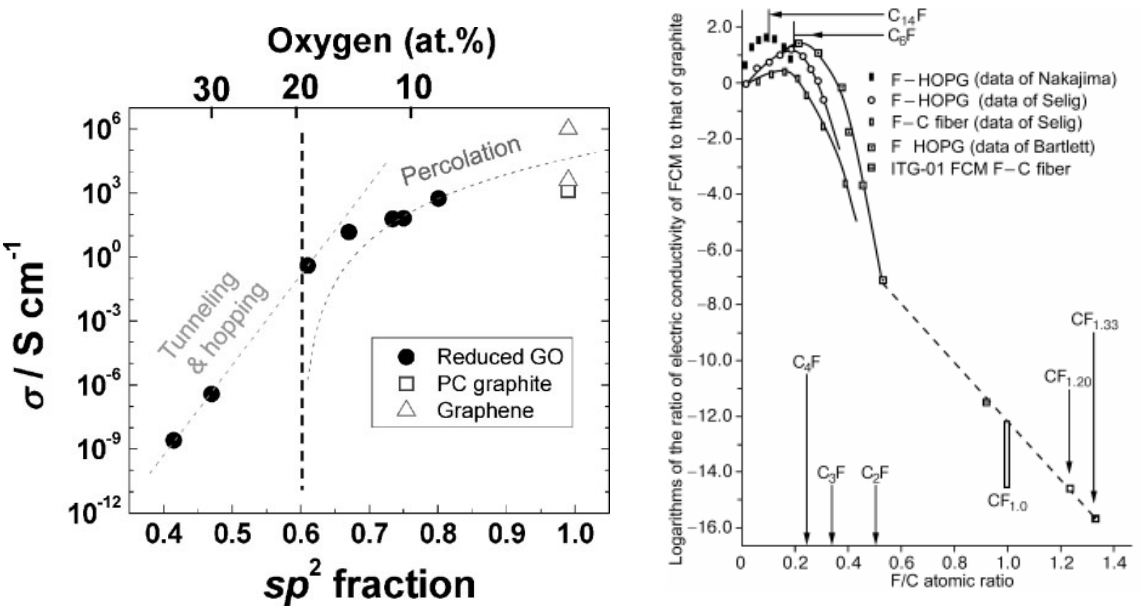
La présence de sites augmente le pouvoir de solvatation des dérivés graphéniques. D'une part les interactions π-π ne peuvent s'appliquer sur des carbones hybridé sp^3 et, d'autre part, les fonctions polaires instaurent une compétition entre les interactions feuillet-feuillet et feuillet-solvant. Ainsi les solvants peuvent s'intercaler. L'exfoliation des dérivés graphéniques résulte d'une forte solvatation ce qui compromet la cohésion de la structure du matériau puisque le matériau flue par délamination assistée par le solvant.

Les principaux facteurs sont la polarité et la taille de l'intercalant. Les fonctions fluorées, de par les propriétés du fluor, hydrophobie et lipophobie, sont très peu sujettes à la solvatation. Les fonctions oxygénées présentent le comportement contraire ; de ce fait des études sont menées pour moduler les interactions [93].

1.2.2.3 Influence sur le comportement électronique

Il a été démontré que la conductivité est considérablement atténuée pour un rapport molaire O/C supérieur à 0,2 soit 60% de carbone sp^2. Le même phénomène est observé pour les fluorures (Figure 5) [56,80,94].

Figure 5 : Conductivité des oxydes (gauche [56]) et fluorures (droite [94]) de dérivés graphéniques



Dans le cas des graphites et graphènes fonctionnalisés, les propriétés provenant du réseau de carbones sp^2 sont fortement altérées et l'empilement, s'il existe, met en jeu les fonctions intercalées en plus des carbones sp^2 restants. La notion d'empilement est importante pour comprendre les capacités de dispersion et de stockage, ainsi que la tenue mécanique des matériaux. Elle sera moins utile pour décrire les propriétés optoélectroniques, moins remarquables. Les distances interfeuillet augmentent du graphite à l'oxyde ou au fluorure. La spectroscopie Raman, fournit des informations au travers des bandes caractéristiques D (désordre) et G (graphite) correspondant aux modes de vibration des carbones hybridés sp^2. La bande D (dans le domaine 1300-1360 cm^{-1}) est due au mode de respiration des cycles à 6 carbones, elle ne s'exprime qu'en cas de défauts dans les positions atomiques des carbones de ces cycles, i.e. en présence de C sp^3, lacunes, carbones interstitiels. La bande G (vers 1580 cm^{-1}) indique les élongations de liaisons Csp^2-Csp^2. Le rapport des aires de ces bandes, I(D)/I(G), peut permettre de suivre cette perte en carbones sp^2 [95], mais il est à noter que ce rapport est aussi sensible à l'ordre de manière générale et peut donc être affecté par d'autres facteurs.

1.3 Oxydations de graphite et propriétés

Les oxydes graphitiques sont connus depuis plus de 150 ans mais leur utilisation est souvent conditionnée par un traitement préalable. Plus récemment, la recherche s'est focalisée sur l'obtention de graphène à bas coût malgré des propriétés optoélectroniques altérées ; pour ces matériaux obtenus par exfoliation et réduction, on parle souvent d'oxydes de graphène réduits [96]. Les fonctions résiduelles peuvent en revanche servir de sites d'ancrage pour une fonctionnalisation ultérieure.

1.3.1 Méthodes d'oxydation

1.3.1.1 Protocoles

L'étude des oxydes graphitiques débuta avec Brodie [97] en 1859 alors qu'il s'intéressait à la réactivité des feuillets graphitiques, ce fût alors le premier GIC. A la fin du même siècle, Staudenmaier améliora la synthèse, puis en 1957, Hummers et Offeman proposaient une méthode moins dangereuse, aujourd'hui la plus populaire et base commune des nouvelles voies de synthèse [12].

D'autres méthodes plus marginales existent mais ne seront pas détaillées. On peut citer la synthèse électrochimique du graphite (placé en anode) dans une solution d'acide perchlorique [10,23,98], ou la synthèse de "Graphene epoxide" par attaque de l'acide métachloroperbenzoïque mCPBA habituellement utilisé en synthèse organique (époxydation sur les alcènes) [99] ; enfin l'efficacité d'une ozonolyse a été montrée pour les fullerènes et les nanotubes de carbone [100–102].

1.3.1.1.1 Oxydation de Brodie

Brodie [103], illustre chimiste anglais, s'intéressa parmi d'autres sujets aux allotropes du carbone. Dans sa publication intitulée « On the Atomic Weight of Graphite », il compara la réactivité de différents matériaux appelés « graphite lamellaire » et « graphite amorphe ».

La première expérience fût menée avec un mélange d'acides nitrique concentré et sulfurique selon un rapport volumique 1 : 4. Alors que les carbones communs se décomposaient, le graphite (de Ceylan) donnait une substance soluble colorée (violet). Après rinçage à l'eau, le composé était plus sombre ; les analyses élémentaires attestaient de la présence de soufre, oxygène, hydrogène et en majorité du carbone. Des traitements ont alors été envisagés. Le lavage à la potasse bouillante, qui n'altérait pas la masse, ne permettait pas d'éliminer l'acide restant. En portant le composé à hautes températures il s'en suivit un dégagement de gaz et l'aspect devint identique au graphite d'origine, l'analyse confirmant la composition exclusive en carbone. D'autres agents oxydants ont donné des résultats similaires.

Pour substituer l'acide nitrique, le bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) ou le chlorate de potassium ($KClO_3$) ont été employés. Pour ce dernier une prise de masse fût notée, l'oxydation du graphite était donc possible. La non reproductibilité des oxydations incita Brodie à trouver une forme stable par d'autres paramètres que le temps de réaction, ainsi

entreprit-il des oxydations successives alternées avec des séchages à 100°C. Le produit évoluait en composition et aspect : il obtint des plaques brillantes, jaunâtres et transparentes dont la finesse est fortement discutée ; on sait aujourd'hui que des oxydes de graphènes (à nombre de feuillets variable) sont produits durant les oxydations de graphite. Le produit stable alors nommé « Graphon » fut obtenu après 4-5 itérations. Une oxydation durait 3 à 4 jours, le mélange réactionnel étant maintenu à 60°C. La réaction peut aussi être accélérée sous rayons solaires sans chauffe.

1.3.1.1.2 Oxydation de Staudenmaier

A la fin du XIXè siècle, Staudenmaier [104–106] facilita significativement l'oxydation puisqu'une étape oxydante fut suffisante. Ses publications montrent ainsi l'efficacité de la mise en excès d'acide nitrique concentré fumant avec l'acide sulfurique concentré.

Hofmann, König et Frenzel [107,108], puis Hamdi [109] soulignaient la dangerosité et la lenteur de la réaction de Staudenmaier malgré les améliorations apportées vis-à-vis de l'oxydation de Brodie. Des variantes étaient proposées ; l'alternative résidait dans l'incorporation de chlorate de potassium au mélange acide nitrique concentré (63%)-acide sulfurique-graphite. Cette étape délicate, nécessite une agitation lente sur une durée d'une semaine avec refroidissement. Les gaz chlorés émis sont éliminés par flux de gaz inerte (CO_2 ou N_2).

1.3.1.1.3 Oxydation de Hummers et Offeman

Les améliorations de Hofmann-Hamdi ne paraissaient pas satisfaisantes pour Hummers et Offeman. Les quantités de chlorate étant élevées (10 équivalents de graphite) le risque d'explosion restait important. Dès 1954, Hummers [110] breveta une nouvelle synthèse présentant l'avantage de limiter les risques liés aux émanations toxiques (NOx) [12] et pour laquelle l'essentiel de l'oxydation se passe en dessous de 45°C [111]. Le mélange réactionnel, quasi dépourvu d'eau, est constitué de graphite, d'acide sulfurique concentré, de nitrate de sodium et de permanganate de potassium, la réaction ne dépassant pas deux heures.

Hummers et Offeman prouvèrent l'obtention d'oxyde de graphite, notamment appelé acide graphitique, par mesure de composition atomique avec un rapport C/O compris entre 2,1 et 2,9. Contrairement aux méthodes présentées précédemment il restait des quantités importantes de carbones originels. Ils corrélèrent ce résultat à l'aspect ; selon l'avancement de la réaction, la couleur était verte - teintée noire à jaune vif pour les composés les plus enrichis en oxygène. Les impuretés ont été identifiées comme étant l'eau (23%) et les cendres (2%).

1.3.1.2 Mécanismes

Le mécanisme d'oxydation n'est pas résolu à ce jour toutefois les principales étapes ont pu être appréhendées au fil du temps. Dans un premier temps le graphite suit un processus typique d'intercalation alors que dans une deuxième étape se tient l'oxydation des carbones. Brodie détermina alors la formule générale du matériau constitué de carbone, d'oxygène et d'hydrogène et mit en exergue son acidité.

1.3.1.2.1 Intercalation

Le mécanisme des oxydations précédemment citées a été décrit par Nakajima et Matsuo [23]. Ils rapportent des étapes intermédiaires donnant des composés d'intercalation du graphite (GIC) dont la stabilité provient du transfert de charge entre l'ion (la molécule) et le système électronique du graphite. Ainsi, les oxydations mettent en jeu un acide dans un premier temps.

L'insertion est vérifiée par diffraction des rayons X grâce à l'augmentation des distances interfeuillet. Les méthodes de Brodie et Staudenmaier se prêtent bien à l'étude compte tenu des temps de réaction longs.

La méthode de Staudenmaier passe par des stades successifs :

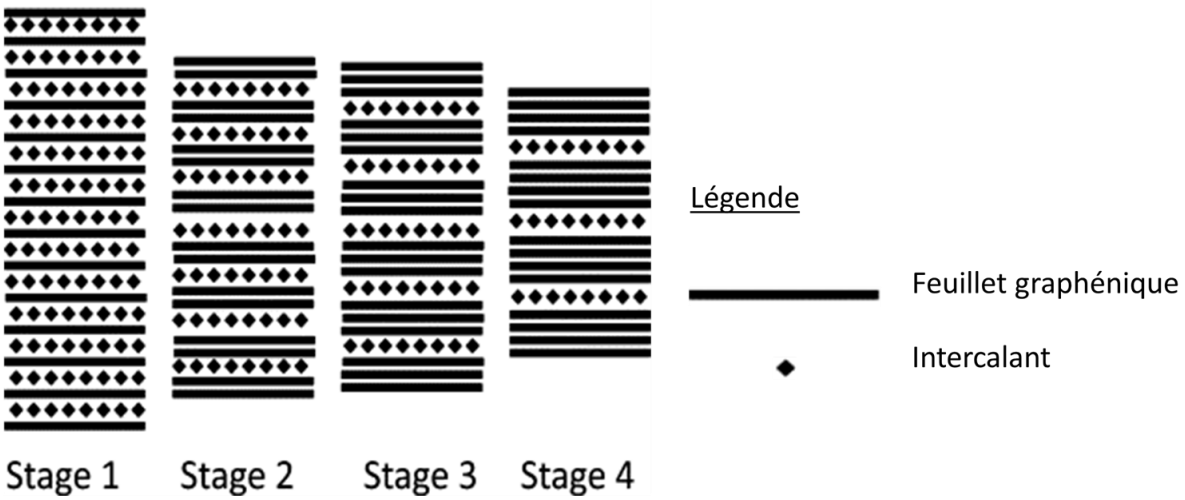
(a) Ajout du mélange de HNO_3/H_2SO_4 créant un stade 1 d'intercalation de SO_4^{2-} occupant 0,464 nm dans le gap de van der Waals (Fig. 6) ;

(b) L'ajout de $KClO_3$ conduit aussi à un stade 1 mais par bi-intercalation de SO_4^{2-} et NO_3^- ; la valeur de 0,32 nm, inférieure à 0,464 nm pour SO_4^{2-} justifie la coexistence de NO_3^-.

L'oxydation de Brodie passe par la formation d'un GIC de NO_3^- (stade 2), soit un espace de van der Waals sur deux occupé, et dont la réactivité sur les aromatiques est forte, tandis que la méthode de Hummers et Offeman implique un GIC de stade 1 de SO_4^{2-} [23].

Nakajima et Matsuo corrèlent le stade à la cristallinité, montrant que l'oxyde de Brodie est plus cohérent.

Figure 6 : Stades d'intercalation du graphite oxydé



Le groupe de Baek [112] a récemment mis en évidence que d'autres mécanismes que l'intercalation sont possibles. Les espèces nitronium (NO_2^+) et sulfonium (SO_3H^+), dont les rôles restent grandement méconnus, conduiraient à une diffusion facilitée entre les plans.

1.3.1.2.2 Changement d'hybridation des carbones sp^2 vers sp^3

Au terme de l'oxydation de Staudenmaier, après ajout d'eau, Nakajima et Matsuo [23] ont observé nombre de changements en DRX. Le composé passe à un stade 1 correspondant à l'oxyde graphitique. En prenant l'oxydation électrochimique comme modèle, les auteurs montrent que le paramètre de maille a dans le plan, déterminé des réflexions (100) et (110), évolue de 0,2461 nm (graphite) à 0,2465-0,2481 nm, témoignant du changement d'hybridation des carbones de sp^2 vers sp^3.

Cette modification de la géométrie du carbone est la conséquence de la réactivité avec l'oxydant fort. Dans les réactions de Brodie et Staudenmaier, aussi bien HNO_3 que $KClO_3$ sont oxydants. Pour la synthèse de Hummers et Offeman, $KMnO_4$ joue ce rôle. Dans ce dernier cas, il y a une activation préalable par les protons du milieu réactionnel puisqu'il semblerait que ce soit l'heptoxyde de dimanganèse (Mn_2O_7) qui réagisse avec les carbones [12]. Toute analyse à cette étape reste très difficile compte tenu de la forte instabilité du mélange réactionnel.

Profitant de la cinétique de l'oxydation de Staudenmaier, Hontoria-Lucas et al. [89] décrivent les évolutions de la structure carbonée et de sa chimie. Le temps minimal est évalué à 120 h après quoi le rapport O/C n'évolue pas davantage.

1.3.1.2.3 Hydrolyse

Le rôle de l'eau ajoutée est déterminant puisqu'il permet l'hydrolyse du GIC [23,113]. Les groupements prépondérants sont les époxydes, hydroxyles puis les carbonyles (cétones, aldéhydes) et carboxyles. Plus récemment, des fonctions minoritaires ont pu être mises en évidence grâce à la spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse, à l'XPS, à la RMN du solide en rotation à l'angle magique (avec polarisation croisée) ou la résonance paramagnétique électronique : lactols, diols aromatiques, quinone ; la présence d'alcools tertiaires est aussi suggérée [12,83]. On peut établir l'ordre de formation suivant : COOH, OH, COC puis C=O, alkyl, phénols. Jeong et al. [114] suggèrent que les ponts époxy résultent de la conversion des alcools et acides carboxyliques en analysant l'oxyde de Brodie à 24h et 48h de synthèse.

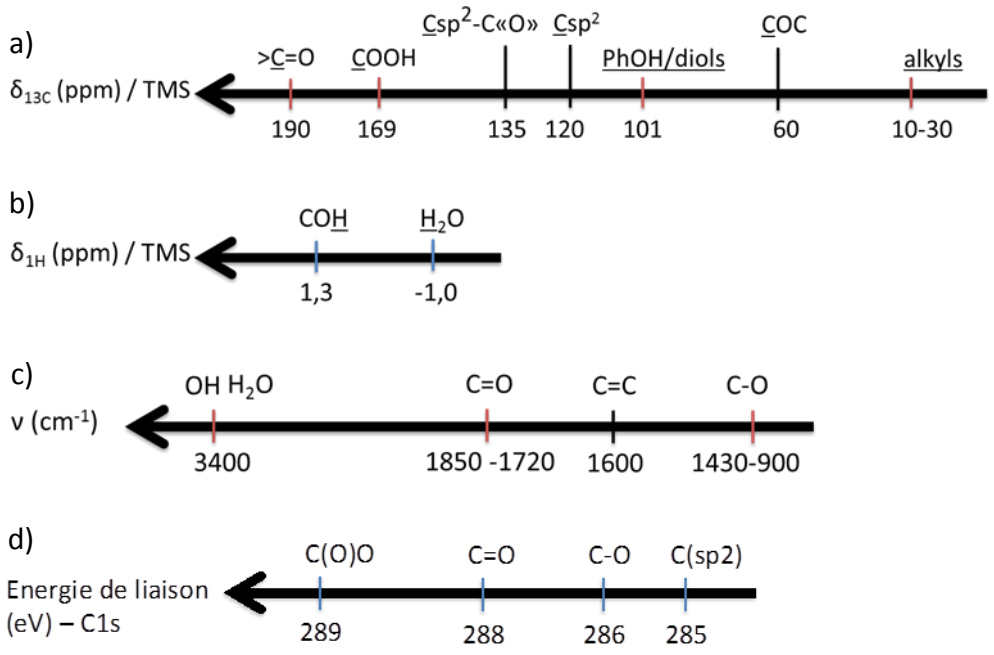
1.3.2 Caractérisation fine des oxydes

Dans la caractérisation des oxydes, Brodie montra que la reproductibilité des oxydations est quasi inexistante mais la formule brute C_4OOH est vite proposée. Si on retrouve les mêmes types de fonctions, les rapports atomiques O/C et H/C différent d'une synthèse à l'autre quelle que soit la méthode. En revanche, la force de liaison est quasiment intrinsèque à chaque méthode de synthèse. Ainsi, il est admis que les méthodes de Brodie et Staudenmaier renforcent la liaison C-O [115]. Toutes ces particularités précitées génèrent des différences structurales notables dans ces matériaux ; la fonctionnalisation affecte directement l'ordre : l'interaction π-π d'empilement est affaiblie et le taux de défauts augmente.

Ainsi, historiquement les groupements prépondérants que sont les époxydes et hydroxyles ont été présentés en premiers. Puis les carbonyles (cétones) et carboxyles ont été proposés avec l'exploitation des spectres RMN et infrarouge en particulier. Plus récemment, des fonctions minoritaires ont pu être mises en évidence grâce à la spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse [89], à l'XPS, à la RMN en rotation à l'angle magique (avec polarisation croisée) ou les méthodes thermiques (voir 1.3.3) : lactols, diols aromatiques, quinone ; la présence d'alcools tertiaires est aussi suggérée [12,83,116,117].

La RMN reste une méthode privilégiée pour sonder le matériau dans son ensemble tandis que l'infrarouge en mode ATR et la spectroscopie XPS donneront plus d'informations sur la surface de grain voire l'extrême surface. La profondeur d'analyse en XPS est inférieure à 5 nm.

Figure 7 : Echelles de déplacements chimiques en RMN du (a) carbone 13 et (b) proton, (c) échelles de nombres d'onde d'absorption infrarouge et (d) d'énergies de liaison par XPS.



On peut également suivre l'oxydation du point de vue de la structure carbonée et donc de la conversion de l'hybridation des atomes de carbone de sp^2 en sp^3 notamment en considérant les longueurs de liaison C-C (liées à la taille des cycles à 6 carbones, par DRX) [23,114]. Les cycles évoluent de benzéniques vers des structures à conformations chaise ou bateau. Enfin la spectroscopie Raman indique la structure électronique. Trois bandes d'intérêt sont systématiquement relevées dans le cadre de ce type de matériaux. Les rapports des aires ainsi que les positions exactes des bandes D (dite de désordre), G (Graphite) et 2D (résonance de D, également appelée G') sont pertinents pour la compréhension des matériaux graphitiques. La bande 2D (à environ 2650 cm^{-1}) est active lorsque la configuration électronique propre aux zones de Brillouin est respectée. Celle-ci est rencontrée pour les graphènes ; la présence d'empilement détruit cette configuration et annihile la bande. Le calcul des longueurs de cohérence dans le plan est déduit des relations de Tuinstra-Koenig (>20 Å) pour des matériaux de type sp^2 et des études de Ferrari-Robertson (<20 Å) pour ceux majoritairement sp^3 [118].

1.3.3 Stabilité thermique

Les graphites et graphènes oxydés sont thermiquement instables et on leur attribue une température de dégradation moyenne de 200°C. Les divergences sur les mécanismes de décomposition thermique persistent malgré les progrès faits grâce à la modélisation moléculaire [44,119]. Le classement suivant par ordre de stabilité croissante peut être fait OH < CO < C=C [120] ; les gaz émis sont CO, CO_2 et H_2O. Il faut noter que la structure et la

composition vont directement influencer les températures exactes de dégradation, tout comme la loi de chauffe utilisée.

Les analyses thermogravimétriques directes (ATG) ou thermiques différentielles (DSC) et la désorption thermoprogrammée (TPD), notamment couplées avec de la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) ou de la spectrométrie de masse (MS) restent les plus riches en informations [117]. Les températures des phénomènes thermiques extraites donnent seulement un ordre de grandeur puisque des écarts de plus de 50°C peuvent être trouvés dans la littérature. Les travaux de Lee et al. sont représentatifs de ces études [120].

Tableau 7 : Températures de vaporisation de l'eau et de décompositions des oxydes [120]

Groupements ou molécules	H_2O	COH	CO	CC
Température de décomposition (°C)	100	200	400	600

La déshydratation est associée à des pertes de masses très différentes. On peut ainsi confirmer que le système {GO/H_2O/O_2} est réactif. L'affinité pour l'eau et son activité catalytique sur la décomposition des GO impliquent que l'estimation de la proportion d'eau dans le matériau par ATG sous air est faussée, et doit être effectuée sous argon [41,121–123].

1.3.4 Traitements : vers un contrôle de la fonctionnalité

Le rapport atomique O/C constitue le paramètre premier dans la caractérisation des oxydes graphitiques. Or, il est très difficilement contrôlable en raison de la forte réactivité des composés de départ et avoisine 0,5 en fin de réaction alors que le rapport H/C est proche de 0,2.

Des recherches ont été menées pour augmenter ce rapport. Historiquement les oxydations successives ont été faites par Brodie [103] dans ce but, puis par Staudenmaier ; Lerf et al. [124] considèrent la limite représentée par C_6O_3 où il n'y a plus de groupements OH et COOH. Ce fort taux annihile les propriétés optoélectroniques, par exemple la conduction électronique. Pour les propriétés qui nécessitent des carbones sp^2 résiduels, des méthodes de réduction diverses ont ainsi été développées. Les voies classiques sont de natures chimique et thermique [12,44]. La première met en jeu l'hydrazine, $NaHSO_3$ ou la vitamine C, entre autres, tandis que la deuxième consiste en une décomposition des fonctions oxygénées. La voie électrochimique est aussi possible dans une solution de sulfate ou phosphate de sodium afin de fixer le pH [12,125]. On peut ainsi considérer l'irradiation par

un laser comme prometteuse notamment pour la production de graphènes en grandes quantités. De plus, puisque ce procédé est peu énergétique, sans solvant et limite les réactifs (pas de réducteur) il s'inscrit dans une démarche de "chimie verte" [126].

On peut remarquer que des traitements proposés par Hamwi et Marchand permettent de synthétiser des matériaux quasi monofonctionnels par conversion des fonctions à même O/C [37,46]. L'ammoniaque convertit les époxydes en alcools et le chlore gazeux produit l'inverse.

1.3.5 Modèles

Les modèles proposés pour l'oxyde de référence C_4OOH sont nombreux et se confrontent (Schéma 2). S'ils prétendent donner la structure, aucun ne peut représenter les oxydes de manière parfaite car ceux-ci sont non stœchiométriques et les moyens d'analyses limités, aujourd'hui encore. Le premier modèle est celui d'Hofmann. Puis à la DRX et l'analyse élémentaire, s'est ajoutée la RMN qui apporte une précision sur les fonctions ; dès 1946, le modèle de Reuss est proposé. La réactivité du matériau est aussi révélatrice de sa fonctionnalisation. Ainsi les modèles se succèdent ajoutant des éléments ou corrigeant les précédents. Pour établir le modèle le plus adéquat, les différents groupes se réfèrent au caractère sp^2, à la planéité des feuillets et aux fonctions identifiées et quantifiées.

Dans son étude plus contemporaine, Lerf [56] propose un modèle amélioré puisqu'il tient compte des fonctions nouvellement découvertes et de l'existence d'îlots graphéniques (Schéma 3). Ce modèle est le plus reporté aujourd'hui quand bien même des corrections sont proposées concernant les fonctions minoritaires [12,21,83].

Pour autant, l'unicité du modèle n'est pas admise. Les oxydations ne sont pas directement comparables compte tenu des cinétiques de réaction différentes. Les travaux de Mermoux et al. [47], comme ceux de Botas et al. [127] montrent bien l'influence du précurseur par ailleurs.

Schéma 2 : Modèles proposés pour les oxydes

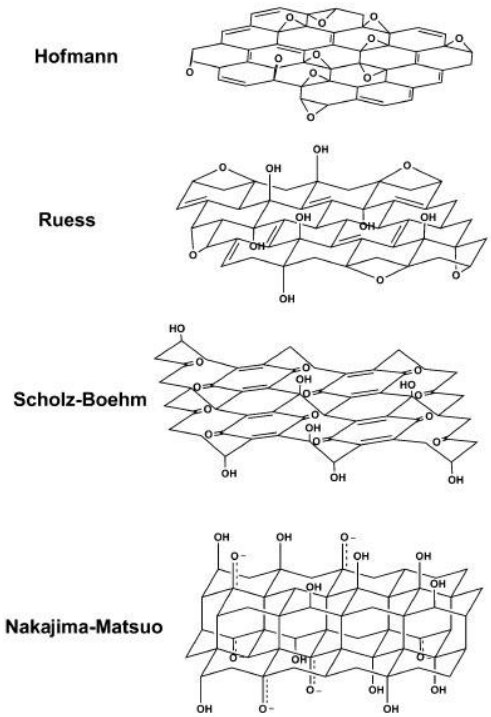
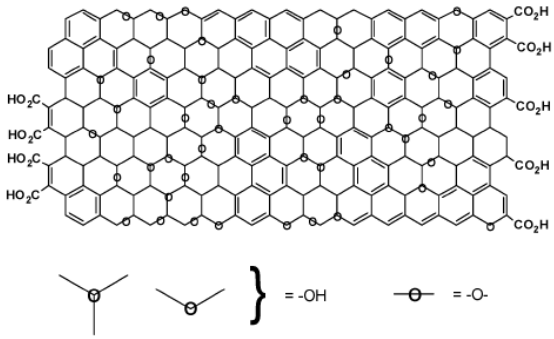


Schéma 3 : Modèle de Lerf-Klinowski revisité [82]



1.4 Fluorations de graphite et propriétés

Le fluor est un élément remarquable de la classification périodique : il est le plus réactif, ses rayons ionique et de van der Waals sont les plus petits (des anions et hormis l'hydrogène, respectivement) et son électronégativité est la plus élevée. Ces propriétés physiques lui octroient une chimie unique utilisée dans divers domaines. Lié au carbone, le fluor peut former des liaisons covalentes, propriété qu'il partage avec quelques autres éléments. De ce fait, et aussi de par sa taille, il limite les risques de gênes stériques et donne des structures bien définies. Les carbones fluorés ou CF_x ont été découverts par Ruff et Bretschneider [128] en 1934 puis développés par Rüddorff et Rüddorff [129] notamment dans l'intérêt de l'armée américaine.

Les fluorures de graphite, outre en électrochimie et électronique [130], trouvent des applications comme lubrifiants solides [131,132], ou encore en tant que réservoirs pour composés volatiles aussi bien organiques qu'inorganiques [133].

1.4.1 Méthodes de fluoration

La synthèse de ces composés est souvent réalisée en voie gazeuse en mettant à profit la réactivité du fluor. Les exigences en termes de sécurité et de savoir-faire limitent le nombre de laboratoires où cette voie peut être employée. Dans ce cas la fluoration se déroule dans un four hermétique en nickel passivé. Si les synthèses ont d'abord été réalisées par

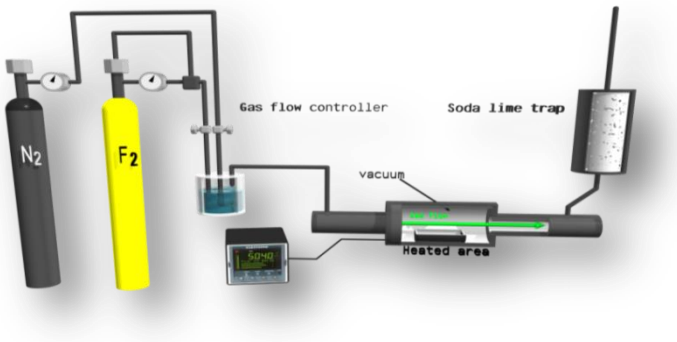
fluoration directe avec le fluor moléculaire F_2 - forme naturelle en conditions normales - des alternatives peuvent être employées pour pallier aux difficultés de sa manipulation ou à sa disponibilité. Au milieu du 20ème siècle, Rüddorff et al. lancaient en effet la recherche pour une méthode alternative. Très vite, les différents groupes mettent au point des synthèses catalysées et contrôlées, permettant ainsi des fluorations à température ambiante dans le premier cas et plus douces dans le second, limitant ainsi le taux de défauts dans les matériaux résultants. Ces méthodes consistent respectivement en l'ajout de fluorure d'hydrogène dans l'atmosphère réactive et de fluorures volatils de métaux. Aussi la nature de la liaison, de covalente à ionique, peut être choisie.

1.4.1.1 Fluoration directe par $F_{2(g)}$

1.4.1.1.1 Protocoles

Les conditions de fluoration nécessitent un contrôle drastique. Le dispositif nécessaire est sensiblement le même quelle que soit l'échelle. Le système est présenté sur le Schéma 4.

Schéma 4 : Dispositif de la fluoration solide-gaz



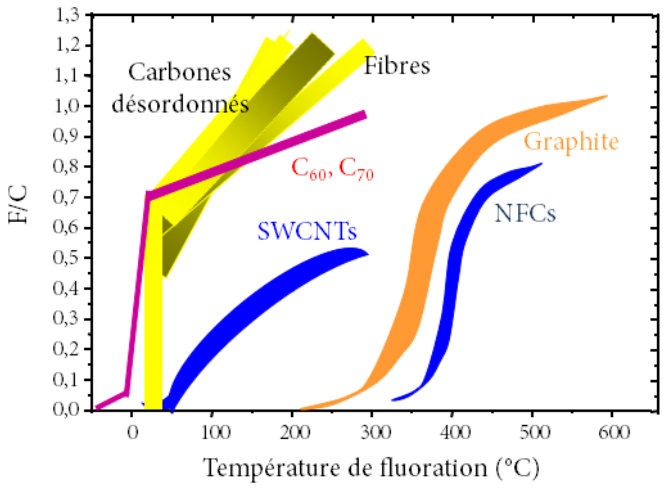
Un four, piloté par un régulateur de température, permet d'élever la température du milieu réactionnel solide-gaz au sein d'un réacteur tubulaire horizontal en nickel passivé (ou en monel, un alliage incluant du nickel) ; ce dernier limite la température maximale d'utilisation à 700°C. Un système de refroidissement du réacteur par une circulation d'eau est placé aux deux extrémités, protégeant le joint torique de l'ouverture du réacteur.

L'arrivée des gaz peut être contrôlée par le biais de différentes vannes et débitmètres situés en amont du dispositif. L'azote 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 fluor moléculaire n'ayant pas réagi et les éventuels produits gazeux de la réaction. En sortie, un piège contenant de la chaux sodée en granules ($Ca(OH)_2$ principalement, environ 75 %, avec de la soude à environ 20% et de la potasse à 1 % ; de l'eau est aussi présente à environ 20%) permet une neutralisation du fluor excédentaire.

Les paramètres à moduler lors de la réaction sont la concentration de fluor, sa pression s'il est pur ou sa pression partielle s'il est dilué avec un gaz inerte (N_2 ou He, généralement) dans une enceinte fermée, la vitesse et le mode d'introduction (continu ou par ajouts dosés successifs), son débit en mode dynamique (flux dans un réacteur ouvert), la température et le temps d'exposition. Tous ces paramètres dépendent de la masse de la cible à fluorer et de ses propriétés physico-chimiques mais surtout de la stœchiométrie voulue. La fluoration dynamique consiste à faire passer un flux de gaz F_2 dans un système ouvert (l'excès de fluor est neutralisé par le piège en chaux sodée), renouvelant constamment les espèces réactives et les sous-produits (HF, CF_4, C_2F_6, …) à l'interface. La fluoration dite statique, par opposition, se déroule en système fermé et permet de faire interagir une quantité définie de fluor. Les cinétiques de réaction, de même que les mécanismes diffèrent alors selon les deux modes conduisant à des répartitions de zones fluorées non-équivalentes.

La fluoration est généralement suivie avec le rapport atomique de fluor greffé à la matrice carbonée, et le carbone qu'elle contient. Ce rapport Le premier paramètre clé contrôlant la fluoration est l'ordre cristallin dans le carbone à fluorer. Une cristallinité importante imposera une température de fluoration élevée. Ainsi, les matériaux graphités sont habituellement fluorés à hautes températures, entre 350 et 650°C, en raison de son hybridation et de sa cristallinité, comme schématisé dans la Figure 8 qui reprend le rapport F/C en fonction de la température réactionnelle pour F_2 pur à une pression de 1 atm. Au contraire, un carbone désordonné pourra être fluoré à un taux élevé à basse température, inférieure à 150°C. F/C peut dépasser l'unité dans ce cas par création de groupements CF_2 et CF_3 en bords de plans ou sur les défauts, nombreux dans les deux cas dans ce type de matériaux. Le challenge est plutôt le contrôle de la fluoration pour éviter l'hyperfluoration et le dégagement d'espèces gazeuses CF_4 et C_2F_6.

Figure 8 : Fluoration avec F_2 pur des matériaux carbonés



La surface d'échange F_2/solide est déterminante. L'attention doit se porter sur le maintien de l'intégrité du matériau. La porosité est affectée avec une baisse du volume poreux, indépendamment du type de pores, micro ou mésopores [134,135]. Pour la même raison,

l'obtention de fluorures de graphène par fluoration directe aboutit aisément à l'hyperfluoration ainsi l'approche top-down s'impose souvent [136]. Elle consiste à exfolier du graphite fluoré, mécaniquement, chimiquement, thermiquement ou électrochimiquement.

1.4.1.1.2 Mécanismes

La fluoration consiste en la formation de liaisons C-F covalentes via :

- la diffusion du fluor moléculaire dans le carbone ;
- le greffage de fluor sur le carbone qui change d'état d'hybridation de sp^2 à sp^3.

La réaction globale est $C_{(s)} + 0,5x\ F_{2(g)} \Rightarrow CFx_{(s)}$.

Si x est maintenu inférieur ou égal à 3 par le contrôle de la température et de la quantité de fluor, des composés solides sont formés avec création de liaisons C-F mais aussi potentiellement de groupements CF_2 et CF_3 essentiellement en bords de plan ou sur les défauts (on parle de perfluoration). Sinon, au-delà de la température de fluoration, 630°C pour un graphite d'après Nakajima et al et Watanabe, la dégradation est engagée et des gaz fluorocarbonés (CF_4, C_2F_6) sont émis (le carbone « brûle » sous fluor, le processus est nommé hyperfluoration).

1.4.1.2 Fluoration catalytique

1.4.1.2.1 Protocole

La température de fluoration du graphite peut être significativement abaissée grâce à une atmosphère catalytique qui correspond à un mélange gazeux de F_2, HF et d'un fluorure inorganique volatile (IF_5, BF_3, ClF_x) [129,137]. Des fluorures inorganiques non volatils peuvent également être mélangés au carbone (AlF_3, MgF_2, AgF, CuF_2 et LiF) [138,139]. La covalence de la liaison est très affaiblie d'où la nécessité d'un traitement sous fluor moléculaire ultérieur pour garantir la stabilité tout en modulant la force de liaison et le taux de fluoration. Cette réaction en deux étapes, fluoration catalytique suivie d'une post-fluoration sous F_2 appelée alors bi-fluoration, permet les performances électrochimiques de fluorures de carbones.

Le protocole est identique à celui de la fluoration directe 1.4.1.1.1

1.4.1.2.2 Mécanisme

L'activité catalytique dépend directement de l'acidité de Lewis. Ainsi HF et IF_5 sont les meilleurs agents. La réaction passe en premier lieu par l'intercalation des ions fluorures F^-.

Les espèces catalytiques jouent le rôle d'écarteurs des feuillets carbonés, facilitant l'intercalation de F^-; celles-ci sont ensuite quasi-totalement désintercalées et remplacées par F_2. La présence de résidus catalytiques intercalés est à l'origine de l'instabilité, notamment dans le milieu électrolytique d'une pile. De par ce mécanisme complexe, la covalence de la liaison C-F dépend de la concentration en ions fluorures et du stade de GIC [140]. La notation employée est C_xF par opposition avec $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$ pour les graphites fluorés hautes températures. Pour C>20F, la force de C-F est ionique ; elle l'est aussi entre C_4F et $C_{10}F$ de stade 2-3, mais les ions sont localisés. Dans ces cas, la distance interfeuillet est de 0,60 nm.

Pour C_2F à C_4F, la liaison est semi-ionique ou covalente affaiblie. La distance interfeuillet est de 0,47 nm pour un stade 1. Elle atteint 0,57-0,60 nm lorsqu'une bicouche d'ions est formée dans l'espace de van der Waals.

1.4.1.3 Fluoration contrôlée par agent fluorant/radicalaire

Le fluor peut être délivré par décomposition d'un agent fluorant solide. Le fluor prend un caractère radicalaire même si l'équilibre 2F° ↔ F_2 existe toujours. Il existe peu de cas sur des matériaux graphitisés. La double particularité est la réactivité radicalaire et le contrôle de stœchiométrie en faisant une méthode peu destructrice d'où le nom de « fluoration contrôlée ». En revanche la réactivité est plus forte et la diffusion facilitée quel que soit le substrat : polyéthylène [141], carbure de silicium [142], nanotubes de carbone monoparois (SWCNT) [143]. Plusieurs agents existent mais ceux efficients ont une enthalpie de réaction $\Delta_r H°_{298}$ supérieure à l'énergie de dissociation de liaison BDE de la liaison C-F. Ils sont présentés ici ainsi que leur enthalpies standards de formation $\Delta_r H°_{298}$ [144] :

Tableau 8 : Liste des agents fluorants et caractéristiques thermodynamiques [144]

	Réaction	$\Delta_r H°_{298}$ (kJ/mol)	Température de réactivité (°C)
F_2	$(1/2)F_2 = F°$	79	TA–315
TbF_4	$TbF_4 = TbF_3 + F°$	168	320
CeF_4	$CeF_4 = CeF_3 + F°$	188	330
CoF_3	$CoF_3 = CoF_2 + F°$	199	350
AgF_2	$AgF_2 = AgF + F°$	235	300
MnF_3	$MnF_3 = MnF_2 + F°$	247	320
AgF	$AgF = Ag + F°$	284	420–480
CuF_2	$CuF_2 = CuF + F°$	333	550–680
FeF_3	$FeF_3 = FeF_2 + F°$	356	650–700
CuF	$CuF = Cu + F°$	365	–
VF_3	$VF_3 = VF_2 + F°$	384	650
CrF_3	$CrF_3 = CrF_2 + F°$	458	–

Le tétrafluorure de terbium TbF_4 est appréciable puisqu'il ne se sublime pas ; sa température de décomposition est comprise entre 300-400°C. Son mécanisme de décomposition est simple :

$TbF_{4\,(s)} \rightarrow TbF_{3\,(s)} + F°$

Cependant, pour Chilingarov et al. [145], le fluor atomique peut se recombiner de façon réversible en fluor moléculaire : l'équilibre $2F° \leftrightarrow F_2$ s'établit. A terme, F° étant plus réactif, la présence de carbone et donc sa réaction avec F° déplace l'équilibre pour régénérer continuellement F°. La réactivité majoritaire avec le matériau carboné est celle du fluor radicalaire. De plus, cela signifie que la quantité de F° dans le réacteur est stable. $TbF_{3\,(s)}$ peut être régénéré par fluoration directe ensuite.

En pratique, au sein d'un four (1.4.1.1.1), le tétrafluorure de terbium est placé dans une nacelle à proximité du carbone à fonctionnaliser. La zone est portée à la température de décomposition. Cela implique que le carbone soit stable à haute température.

Le difluorure de xénon (XeF_2) est également un agent fluorant commun. La réaction se fait spontanément à basse température, voire à l'ambiante, au contact de l'agent et du matériau carboné ; cela permet notamment l'obtention de graphènes fluorés. Mais cette méthode reste marginale pour son manque de praticité. Il est plutôt d'usage de procéder comme pour TbF_4. A la différence que XeF_2 se sublime dans un premier temps puis se décompose en F° et Xe (g). La nature inerte du second produit, le xenon, autoriserait un mélange direct C/XeF_2. Dans la pratique, cela n'est jamais réalisé à cause des risques d'hyperfluoration au contact des cristaux de XeF_2. Comme la pression de vapeur passe de 3,8 mmHg à 25°C à 318 mmHg à 100°C, le réacteur hermétique peut être chauffé pour accélérer la réaction.

$XeF_2 \rightarrow Xe_{(g)} + 2\,F°$

Les températures, basses, peuvent permettre des covalences plus faibles des liaisons C-F formées. La répartition homogène des liaisons C-F, par opposition avec le fluor moléculaire F_2, favorise aussi l'affaiblissement en créant un environnement de C sp^2 autour des C-F isolées.

1.4.1.4 <u>Autres</u>

L'obtention de fluorures de graphène peut être réalisée par exposition du graphène dans un plasma de composés fluorés (CF_4 ou SF_6) [146–151]. Plus récemment une voie hydrothermale a été appliquée, mettant en jeu HF [152].

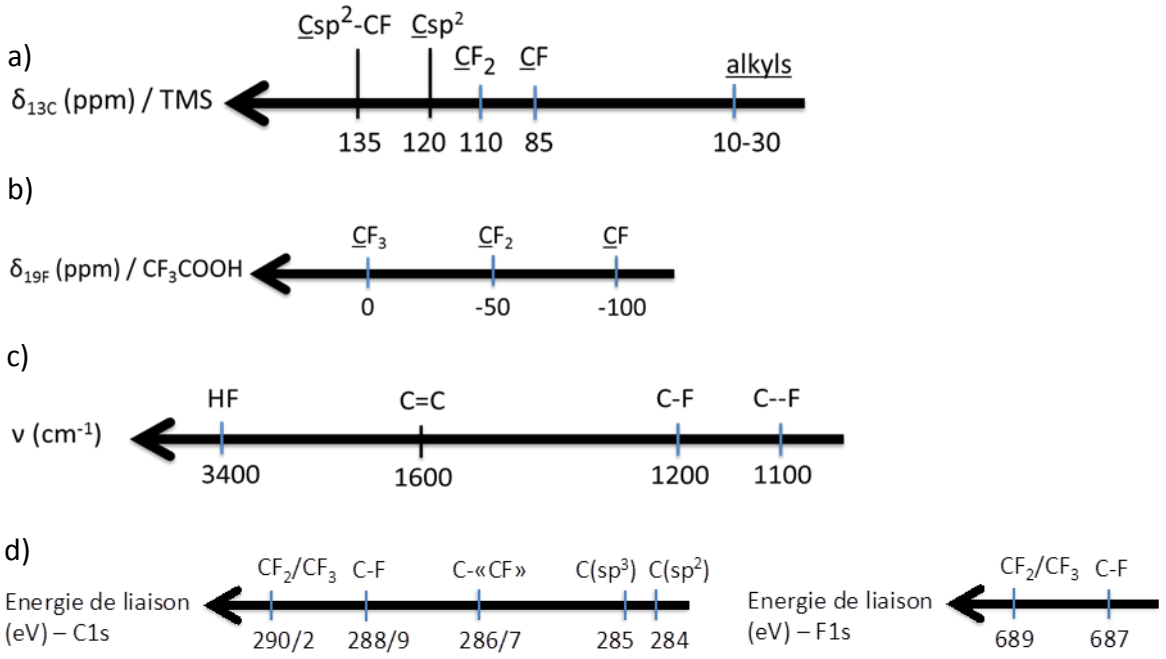
1.4.2 Caractérisation fine des fluorures

Le premier indicateur de la fluoration est le rapport atomique F/C. Il évolue de 0 à 1,2. La quantité de fluor incorporée dans la matrice carbonée est généralement déterminée par la prise de masse durant la réaction ou par analyse élémentaire. La quantification est également possible par RMN du carbone 13 et décharge électrochimique.

Dans un premier temps les atomes de fluor greffés de manière aléatoire ne permettent pas une structuration visible par DRX. Lorsque F/C avoisine 0,5, une alternance régulière de C-F et C est établie. La fonctionnalisation impose que les carbones soient tétravalents (sp^3), conduisant à une perte locale de la planéité du feuillet : les cycles à 6 se trouvent alors en conformation chaise ou bateau. L'empilement FCCF/FCCF implique des carbones non-fluorés également hybridés sp^3. Différents indicateurs issus des données spectroscopiques RMN, XPS et infrarouge permettent d'identifier les carbones formés et les liaisons impliquées (Figure 9). La structure appelée $(C_2F)_n$ est identifiée en DRX par une distance interfeuillet de 8,1 Å. Cette phase est un intermédiaire et alors que la fluoration se poursuit, les carbones diamants sont eux-mêmes fluorés. Le composé évolue vers une phase $(CF)_n$ où F/C vaut 1 et la distance interfeuillet est de 5,9 Å pour un empilement FCF/FCF. Un ratio supérieur à 1 peut être atteinte pour des composés perfluorés, contenant une portion non négligeable de groupements CF_2 et CF_3 [80,139].

A noter que pour les structures classiques CF_x, la température de début de dégradation peut atteindre plus de 600°C [22].

Figure 9 : Echelles de déplacements RMN du (a) carbone 13 et (b) fluor 19, (c) échelles de nombres d'onde pour les absorbance infrarouge (d) et d'énergies de liaison par XPS.

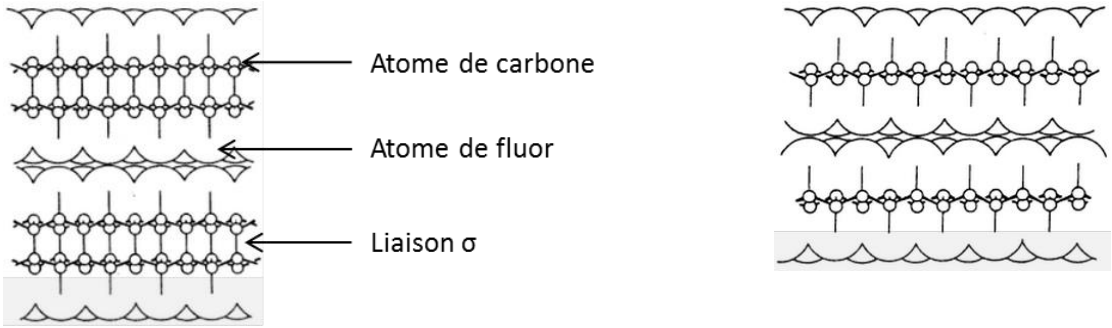


1.4.3 Modèles

En 1934, le groupe de Ruff [128] définit la structure $(CF)_n$ et en 1979 remarque l'existence d'une seconde structure définie $(C_2F)_n$ [153], caractérisées par des taux de fluoration de 1 et 0,5 respectivement. En-dessous de 0,5 le fluorure de graphite est considéré comme instable, cependant, Rüddorf et al. [129] suggèrent l'existence de l'intermédiaire $(C_4F)_n$.

Le Schéma 5 illustre ces structures selon des séquences d'empilements de plans fluorocarbonés FCCF/FCCF et FCF/FCF pour $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$, respectivement.

Schéma 5 : Structure de $(C_2F)_n$ (gauche) et $(CF)_n$ (droite) [13]



1.5 Oxyfluorures de graphite

Les oxyfluorures de graphites restent peu étudiés, tout du moins en Occident. Les groupes de Lagow [20] aux Etats-Unis ainsi que Nazarov et Yakovlev [154] en URSS ont été les premiers à publier des travaux dans les années 70. Le brevet de Gornostayev [21] a été un élément déclencheur pour le développement industriel de ces matériaux. Par la suite, quelques groupes, ceux de Nakajima (Japon), Touzain et Hamwi (France) ont porté de l'intérêt à ces matériaux.

Les oxyfluorures ne sont pas toxiques et moins explosifs que les fluorures selon Mitkin [21]. Ils sont principalement destinés à des applications électrochimiques.

1.5.1 Méthodes

1.5.1.1 Protocoles

1.5.1.1.1 Réactions multi-étapes

Deux voies de synthèse pour les oxyfluorures de graphite ont été envisagées comme parallèle par Lagow [20]. Il a été suivi par Tsvetnikov et al. [155] et Hamwi et al. [28,36] : la fluoration d'oxyde ou a contrario l'oxydation de fluorures.

La fluoration d'oxydes en phase gazeuse peut être réalisée par le fluor moléculaire ou par un mélange gazeux F_2-HF-IF_5 [23]. Des groupes fluorent les graphènes oxydés grâce à HF liquide ou gazeux [88,95]. On peut citer Jankovský et al. [156] qui évoquent des conditions de hautes pression et température pour la fluoration d'oxydes de Staudenmaier et Hummers. Ces derniers soulignent notamment l'influence du précurseur sur la composition chimique.

Les synthèses en solution sont également possibles [23,36,46]. Elles ont également été utilisées dans le but d'obtenir des graphènes fonctionnalisés [95]. Le milieu réactionnel est composé de graphite et de solution aqueuse d'acide fluorhydrique porté à 180°C. Comme alternative à l'apport calorique sous forme thermique, Gong et al. [157] ont utilisé une irradiation UV.

L'oxydation de Brodie sur les fluorures de graphite [36] tout comme l'oxydation de Hummers ont été réalisées notamment pour obtenir des oxyfluorures de graphène [158]. Ces résultats s'opposent à ceux de Lagow [20] qui, utilisant comme précurseurs C_4F et $CF_{0,68}$, conclut selon les données de DRX que la réactivité est nulle.

1.5.1.1.2 Réactions en une étape

Des synthèses électrochimiques ont été mises au point. Le groupe de Nakajima [23] et d'Hamwi [36], ont employé cette voie et plus récemment Bruna et al. [86] l'ont appliquée pour l'obtention de graphènes oxyfluorés. Le graphite reçoit un courant anodique dans un milieu aqueux contenant de l'acide fluorhydrique à 50%.

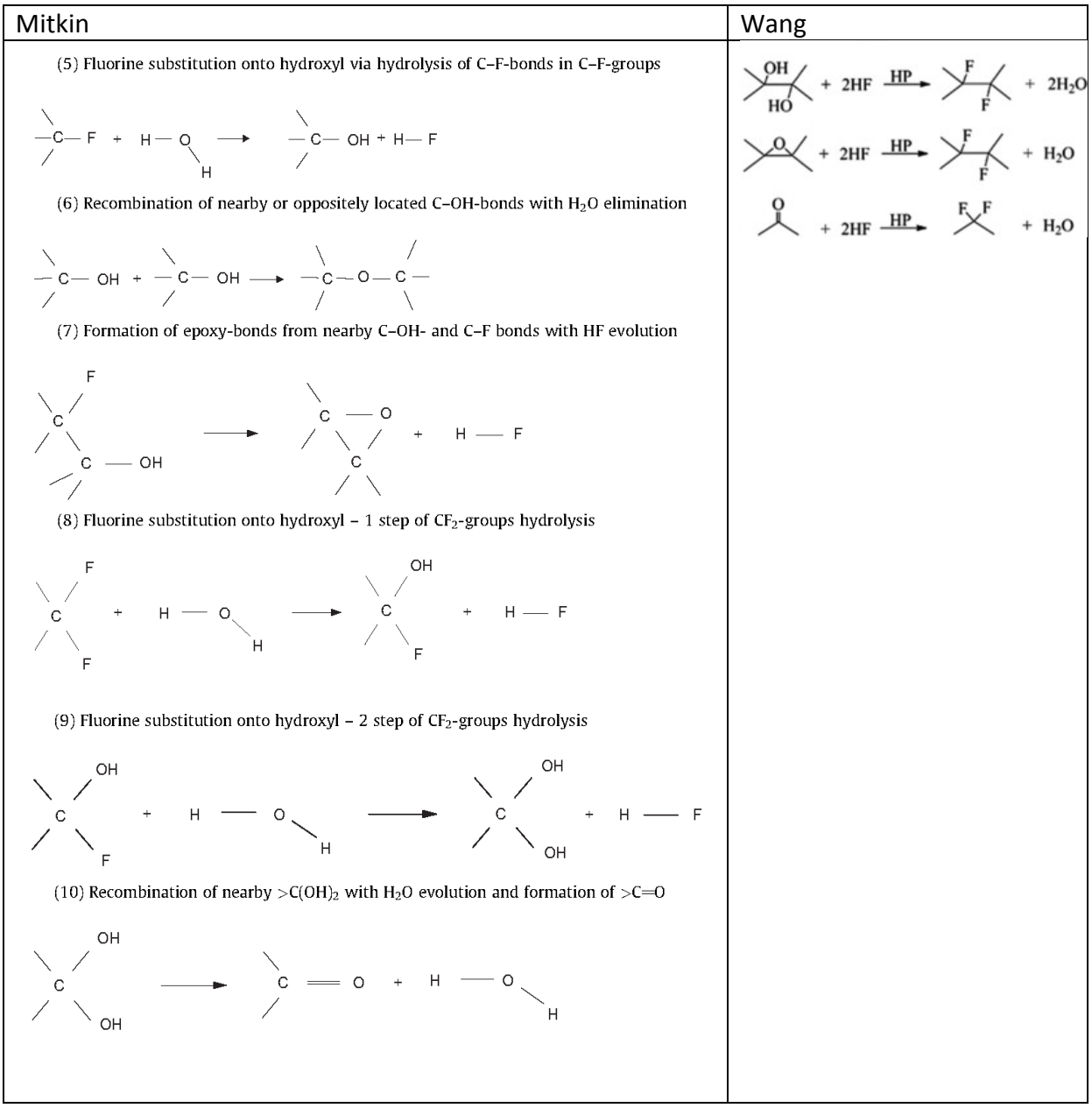
1.5.1.2 Mécanismes

L'oxydation de fluorure est très peu étudiée mais les caractérisations d'Al Saleh et al. ainsi que de Yan et al. [158] (contemporains à cette thèse) montrent la présence de phase graphitique dans le fluorure, laquelle se retrouve partiellement, voire totalement, oxydée durant la réaction.

Dès la première fluoration directe d'oxyde, Lagow et al. déduisent du rapport O/C que le fluor substitue massivement l'oxygène [20]. Lors des fluorations d'oxydes, Nakajima et al. notent la chute systématique du rapport O/C. Ils proposent un mécanisme de substitution des groupements hydrogénés et oxygénés en fluorés [87,159]. Le groupe de Hamwi a étudié plus longuement cette réaction dans le cadre de la thèse Al Saleh [28,36].

Tsvetnikov et al. [155] identifient également ce mécanisme pour BrF_3 ce qui corrobore cette hypothèse. Les réactions suivantes, proposées pour F_2 et HF par Mitkin et al. [21], et Wang et al. [152], sont susceptibles de se produire (Figure 10) :

Figure 10 : Mécanismes proposés par Mitkin [21] et Wang [152]



1.5.2 Caractérisation

La détermination de la composition chimique des oxyfluorures de graphite est très délicate et demande la multiplication d'analyses pour une précision raisonnable. En effet, l'analyse élémentaire ne peut être opérée simultanément sur le fluor et l'oxygène de par leur proximité dans le tableau périodique. En outre, les spectres RMN, FTIR mais aussi les diffractogrammes en DRX présentent des chevauchements pour les fonctions et phases correspondant aux oxydes et fluorures. Enfin la fluorescence de ces matériaux rend les spectres Raman plus difficiles à exploiter. Les déconvolutions des spectres RMN en particulier ont néanmoins permis d'établir des rapports atomiques O/C et F/C. En termes de fonctions, dans le cas des oxydes fluorés, la disparition de fonctions hydrogénées a été

reportée en accord avec les mécanismes précédemment énoncés ; ainsi les quantités des groupements hydroxylés sont moindres après fluoration.

La stabilité thermique des oxyfluorures est représentative des parties oxydes et fluorures puisque l'on retrouve principalement l'addition des mécanismes de dégradation à des températures propres à chaque partie. Les gaz émis sont H_2O, HF, et COF_2, CO_2, CF_4, C_2F_6 [36]. La stabilité chimique et par conséquent électrochimique dépendent des étapes de synthèses.

1.5.3 Modèles

Dans le cas des oxyfluorures, Mitkin et al. [21] considèrent systématiquement un polyphasage. Au contraire, Nakajima et al., considérant les distances interfeuillet des oxydes, attribuent aux oxyfluorures une structure de type $(C_2F)_n$ [87,159].

1.6 Conclusion et stratégie

Ce chapitre met en évidence les spécificités des graphites fluorés, oxydés et oxyfluorés en termes de synthèse, de caractérisation et de propriétés physico-chimiques. Le Tableau 9 résume de manière synthétique les points clés de la synthèse. L'utilisation de gras surligne la prédominance des modes de synthèse ou des fonctions.

Tableau 9 : Caractérisques principales des graphites fluorés, oxydés et oxyfluorés.

	Graphites fluorés (GF)	**Graphites oxydés (GO)**	**Graphite oxyfluorés**
Synthèse	**Réaction hétérogène gaz/solide avec F_2** **Contrôlée avec F°** Catalytique F_2 /HF/MF_n	Réaction hétérogène liquide/solide : Brodie (HNO_3, $KClO_3$) Staudenmaier (HNO_3, H_2SO_4, $KClO_3$) Hummers et Offeman (H_2SO_4, $NaNO_3$, $KMnO_4$) et nombreuses variantes	**Fluoration de GO :** **-Réaction F2 gas/solide** **-Réaction HF gas/solide** -HF hydrothermal Oxydation de GF Electrochimique

Paramètres clés	**Stœchiométrie** **Température** Flux ou pression de F_2 Durée **Cristallinité et surface spécifique du précurseur** Courbure de la matrice carbonée Post-traitement	**Acide fort / Oxydant fort** Température Durée Multi-oxydation Stœchiométrie Post-traitement	Paramètres propres à la fluoration et à l'oxydation Taux de C sp^2 initial **O/C ou F/C initial** **Empilement initial**
Mécanismes réactionnels	**Etablis pour CxF, $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$**	Analyses difficiles Etapes principales connues : 1) Intercalation 2) Oxydation 3) Hydrolyse	Encore peu étudiés et contradictoires Substitution de O par F Polyphasage vs structure de type $(C_2F)_n$ ou $(CF)_n$
Groupements fonctionnels	Limités : **CF et C sp^2 (sous-fluoration)** CF_2 et CF_3 (bords de plans et défauts)	Grande diversité : **-COH, COC, COOH, C sp^2** -Carbonylés, lactones, …	Toutes fonctions propres des oxydes et fluorures
Taux de foctionnalisation	0<F/C<1,2	0 < O/C < 0,6 en conditions standards (O/C<1,5 en multioxydation)	0 < F/C < 1 et 0 < O/C < 0,3
Propriétés physico-chimiques	**Versatilité de la liaison covalente C-F** (effet de courbure et hyperconjugaison) Isolant à F/C élevé	**Présence d'îlots graphéniques** Isolant à O/C élevé	A définir

Stabilités chimiques et thermiques	**Excellentes** $C_xF < (C_2F)_n < (CF)_n$	**Tendance à l'hydratation** **Décomposition à basse température** Interactions avec le milieu extérieur	Fixées par la partie oxyde
Moyens de caractérisation	DRX RMN du solide FTIR Raman XPS Analyses thermiques	DRX RMN du solide FTIR Raman XPS Analyses thermiques UV-Visible	DRX RMN du solide FTIR Raman XPS Analyses thermiques

Le Tableau 2 a mis en évidence les travaux réalisés par quelques groupes, pionniers, au sujet de la réduction des oxydes, fluorures et oxyfluorures de graphite. Les performances électrochimiques de ces composés d'intercalations du graphite covalents ont été considérées comme prometteuses. Il est évident que la simple formule chimique ne peut expliquer les propriétés électrochimiques, ainsi des stratégies diverses de synthèse et mise en forme des matériaux ont permis d'accéder à des densités d'énergie ou densités de puissance diverses. L'historique des matériaux est ainsi important.

Ce travail se veut exploratoire compte tenu du faible nombre d'études sur les oxyfluorures de graphite et de graphène. La limitation à un nombre d'étapes courtes sans phases de séparation, fait écho aux contraintes imposées par une industrialisation éventuelle. Le volet synthèse est conséquent pour explorer un large panel de matériaux. Les synthèses seront réalisées selon deux voies distinctes : la fluoration de carbones oxydés et l'oxydation de carbones fluorés. Les taux d'oxygène et de fluor initiaux dans les deux types de précurseurs, graphites oxydés (GO) et graphites fluorés, seront ajustés pour conserver des atomes de carbones hybridés sp^2 et orienter la fluoration ou l'oxydation vers eux. Une caractérisation approfondie des précurseurs est nécessaire. La littérature nous apprend qu'une substitution de l'oxygène par le fluor se réalise sans préciser sa sélectivité et son ampleur. Un des enjeux de l'étude sera de préciser ces deux points. Les carbones sp^2 résiduels seront également scrupuleusement observés le long des réactions et localisés en tenant compte des fonctions oxygénées et fluorées environnantes si possible. La RMN du solide sur plusieurs noyaux ^1H, ^{13}C, ^{19}F est centrale dans cette thèse ; en particulier par déconvolution des spectres carbone 13, elle permet une analyse quantitative des fonctions des matériaux, difficilement obtenue par une quelconque méthode d'analyse élémentaire ou spectroscopique. La caractérisation des matériaux ne se limite pas à l'obtention de formule chimique, les caractérisations multi-techniques sont au cœur de cette thèse avec des approches croisées : l'organisation des

groupements aux échelles locale (RMN, Raman) et macroscopique (DRX, Raman), est sondée, de plus la distinction surface-volume permet de la confirmer (RMN vs. IR et Raman).

Les protocoles de synthèse par fluoration directe et oxydation de Hummers sont déjà connus pour le graphite. L'adaptation des réactions en vue de parvenir à l'oxyfluorure implique une intervention aux première et seconde réactions. En effet, la température d'oxydation sera changée pour voir l'impact sur la structure et la chimie des oxydes et leur fluoration sera menée en conditions optimisées pour comprendre le mécanisme et obtenir des oxyfluorures où les teneurs en oxygène et fluor sont intéressantes. Les paramètres de fluoration en étape une suppose l'obtention d'un batch, multiple de 500 mg, pour la reproductibilité ; le micropilote permet déjà cette synthèse, des améliorations de procédés seront proposés. L'oxydation de Hummers suivante, inédite, est contingente à la réactivité du fluorure en milieu fortement oxydant ; la modulation de la température d'oxydation sera envisagée.

Les matériaux sélectionnés, représentatifs de chaque type, seront testés en pile au lithium avec un protocole standard. Selon les tendances obtenues le but sera d'établir des corrélations entre propriétés physico-chimiques et performances et de venir clarifier le mécanisme de réduction électrochimique. La densité d'énergie sera systématiquement évaluée et la densité de puissance pourra occasionnellement être mesurée sur des matériaux représentatifs.

1.7 Bibliographie

[1] R. Yazami, Stockage électrochimique de l'énergie dans les composés d'insertion du graphite, 1985.
[2] G. Milazzo, Electrochimie, Dunod, 1969.
[3] C.K. Dyer, P.T. Moseley, Z. Ogumi, D.A.J. Rand, B. Scrosati, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Newnes, 2013.
[4] Ostwald, Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie. Die Wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und die Technische der Zukunft, Z. Für Elektrotechnik Elektrochem. 1 (1894) 122–125. doi:10.1002/bbpc.18940010403.
[5] J.O. Besenhard, H.P. Fritz, The Electrochemistry of Black Carbons, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22 (1983) 950–975. doi:10.1002/anie.198309501.
[6] H.F. Hunger, G.J. Heymach, Cathodic Discharge of Graphite Intercalation Compounds in Organic Electrolytes, J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 1161–1168. doi:10.1149/1.2403654.
[7] O.W. Storey, B.K. Brown, Trans. Am. Electrochem. Soc. (1928) 129.
[8] B.K. Brown, Trans. Am. Electrochem. Soc. (1928) 113.
[9] H. Jedlicka, Chim. Ind. (1949) 162.
[10] E. Theodoridou, J.O. Besenhard, H.P. Fritz, Chemically modified carbon fibre electrodes, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 122 (1981) 67–71. doi:10.1016/S0022-0728(81)80141-6.
[11] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, Nat. Mater. 6 (2007) 183–191. doi:10.1038/nmat1849.
[12] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, Chem. Soc. Rev. 39 (2009) 228–240. doi:10.1039/B917103G.
[13] N. Watanabe, T. Nakajima, H. Touhara, Graphite Fluorides, Elsivier, 1988.
[14] K. Braeuer, in: Ext. Abstr. No 210, Boston, 1968: p. 495.
[15] K. Braeuer, FEASIBILITY STUDY OF THE LITHIUM/C(x)F PRIMARY CELL., 1970.

[16] K. Braeuer, High energy density battery, n.d. http:/www.google.com/patents/US3514337 (accessed April 14, 2016).
[17] M. Fukuda, T. Iijima, Lithium Polycarbon Monofluoride cylindrical type batteries, J. Power Sources. (1975) 175.
[18] R.G. Gunther, in: D. H. Collins, Editor, Academic, New York, 1975: p. 729.
[19] S. Flandrois, F. Baron, M.S. Dresselhaus, Intercalated Graphite, in: Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1983: p. 237.
[20] R.J. Lagow, R.B. Badachhape, J.L. Wood, J.L. Margrave, Some new synthetic approaches to graphite–fluorine chemistry, J Chem Soc Dalton Trans. (1974) 1268–1273. doi:10.1039/DT9740001268.
[21] V.N. Mitkin, N.F. Yudanov, V.V. Moukhin, V.V. Rozhkov, New Family of Graphite Fluoroxides-Sources for the Generation of Highly Porous, Thermally Expanded Graphites for Li Cells (Review), J. New Mater. Electrochem. Syst. 6 (2003) 103–118.
[22] T. Nakajima, H. Groult, Fluorinated Materials for Energy Conversion, Chapitre 7, M. Dubois, K. Guérin, A. Hamwi. Elsevier, 2005.
[23] T. Nakajima, Y. Matsuo, Formation process and structure of graphite oxide, Carbon. 32 (1994) 469–475. doi:10.1016/0008-6223(94)90168-6.
[24] P. Touzain, R. Yazami, J. Maire, Lithium-graphitic oxide cells part II: High specific surface area graphitic oxide as cathode material for lithium batteries, J. Power Sources. 14 (1985) 99–104. doi:10.1016/0378-7753(85)88018-6.
[25] M. Mermoux, R. Yazami, P. Touzain, Lithium-graphitic oxide cells part IV: Influence of electrolyte and cathode composition, J. Power Sources. 20 (1987) 105–110. doi:10.1016/0378-7753(87)80098-8.
[26] M. Mermoux, P. Touzain, Lithium graphitic oxide cells. Part V. An all-solid-state battery using graphite oxide as active cathodic material, J. Power Sources. 26 (1989) 529–534. doi:10.1016/0378-7753(89)80174-0.
[27] A. Hamwi, I. Al Saleh, Graphite oxyfluoride: behaviour as electrode material in lithium batteries, J. Power Sources. 48 (1994) 311–325. doi:10.1016/0378-7753(94)80028-6.
[28] A. Hamwi, I. Al Saleh, D. Djurado, J.C. Cousseins, Between Graphite Fluoride and Graphite Oxide: The Graphite Oxyfluoride, Mater. Sci. Forum. 91–93 (1992) 245–249. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.91-93.245.
[29] J.S. Dunning, W.H. Tiedemann, L. Hsueh, D.N. Bennion, A Secondary, Nonaqueous Solvent Battery, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1886–1890. doi:10.1149/1.2407861.
[30] D.N. Bennion, J.S. Dunning, L. Hsueh, W.H. Tiedemann, Nonaqueous battery, US3844837 A, n.d. http:/www.google.com/patents/US3844837 (accessed April 14, 2016).
[31] Periodic Table – Royal Society of Chemistry, n.d. http:/www.rsc.org/periodic-table (accessed May 10, 2016).
[32] R. Keller, Fourth Quaterly Report, Contract NAS 3-8521, (1967).
[33] M.S. Whittingham, Mechanism of Reduction of the Fluorographite Cathode, J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 526–527. doi:10.1149/1.2134252.
[34] Y. Ahmad, K. Guérin, M. Dubois, W. Zhang, A. Hamwi, Enhanced performances in primary lithium batteries of fluorinated carbon nanofibers through static fluorination, Electrochimica Acta. 114 (2013) 142–151. doi:10.1016/j.electacta.2013.09.140.
[35] S.-L. Kuo, C.-P. Kuo, N.-L. Wu, H.-C. Wu, Lithium storage in reduced graphene oxides, J. Power Sources. (2013) 552.
[36] I. AL SALEH, Oxyde, fluorure et oxyfluorure de graphite : synthese-etude structurale-proprietes electrochimiques, 1992. http:/www.theses.fr/1992CLF21434 (accessed April 14, 2016).
[37] V. Marchand Bonjean, Contribution à l'étude des composés oxygénés et fluorés du graphite et des fullerènes, Université Blaise Pascal, 1997.
[38] M.E. Stournara, V.B. Shenoy, Enhanced Li capacity at high lithiation potentials in graphene oxide, J. Power Sources. 196 (2011) 5697–5703. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.02.024.
[39] B.Z. Jang, C. Liu, D. Neff, Z. Yu, M.C. Wang, W. Xiong, A. Zhamu, Graphene Surface-Enabled Lithium Ion-Exchanging Cells: Next-Generation High-Power Energy Storage Devices, Nano Lett. 11 (2011) 3785–3791. doi:10.1021/nl2018492.
[40] D.-W. Wang, C. Sun, G. Zhou, F. Li, L. Wen, B.C. Donose, G.Q. (Max) Lu, H.-M. Cheng, I.R. Gentle, The examination of graphene oxide for rechargeable lithium storage as a novel cathode material, J. Mater. Chem. A. 1 (2013) 3607–3612. doi:10.1039/C3TA01658G.

[41] H. Kim, H.-D. Lim, S.-W. Kim, J. Hong, D.-H. Seo, D. Kim, S. Jeon, S. Park, K. Kang, Scalable Functionalized Graphene Nano-platelets as Tunable Cathodes for High-performance Lithium Rechargeable Batteries, Sci. Rep. 3 (2013) 1506.
[42] S.H. Ha, Y.S. Jeong, Y.J. Lee, Free Standing Reduced Graphene Oxide Film Cathodes for Lithium Ion Batteries, ACS Appl. Mater. Interfaces. 5 (2013) 12295–12303. doi:10.1021/am4044147.
[43] P.W. Atkins, L. Jones, Chimie: molécules, matière, métamorphoses, De Boeck Supérieur, 1998.
[44] X. Gao, J. Jang, S. Nagase, Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design, J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 832–842. doi:10.1021/jp909284g.
[45] Q. Zhang, K.J. Takeuchi, E.S. Takeuchi, A.C. Marschilok, Progress towards high-power Li/CFx batteries: electrode architectures using carbon nanotubes with CFx, Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015) 22504–22518. doi:10.1039/C5CP03217B.
[46] A. Hamwi, V. Marchand, Some chemical and electrochemical properties of graphite oxide, J. Phys. Chem. Solids. 57 (1996) 867–872. doi:10.1016/0022-3697(96)00364-2.
[47] M. Mermoux, Contribution à l'étude de l'oxyde graphitique: application au stockage électrochimique de l'énergie, 1988.
[48] W. Zhang, M. Dubois, K. Guérin, P. Bonnet, H. Kharbache, F. Masin, A.P. Kharitonov, A. Hamwi, Effect of curvature on C–F bonding in fluorinated carbons: from fullerene and derivatives to graphite, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 1388–1398. doi:10.1039/B914853A.
[49] K. Takai, H. Sato, T. Enoki, N. Yoshida, F. Okino, H. Touhara, M. Endo, Effect of Fluorination on Nano-Sized π-Electron Systems, J. Phys. Soc. Jpn. 70 (2001) 175–185. doi:10.1143/JPSJ.70.175.
[50] P.F. Fulvio, S.S. Brown, J. Adcock, R.T. Mayes, B. Guo, X.-G. Sun, S.M. Mahurin, G.M. Veith, S. Dai, Low-Temperature Fluorination of Soft-Templated Mesoporous Carbons for a High-Power Lithium/Carbon Fluoride Battery, Chem. Mater. 23 (2011) 4420–4427. doi:10.1021/cm2012395.
[51] P. Lam, R. Yazami, Physical characteristics and rate performance of (CFx)n (0.33 < x < 0.66) in lithium batteries, J. Power Sources. 153 (2006) 354–359. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.05.022.
[52] Q. Zhang, S. D'Astorg, P. Xiao, X. Zhang, L. Lu, Carbon-coated fluorinated graphite for high energy and high power densities primary lithium batteries, J. Power Sources. 195 (2010) 2914–2917. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.10.096.
[53] D.D. Gao, Z. Zhang, Synthesis and Electrochemical Performance of Graphite Oxide as Cathode Material for Rechargeable Batteries, Mater. Sci. Forum. 743–744 (2013) 8–12. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.743-744.8.
[54] R. Yazami, A. Hamwi, K. Guérin, Y. Ozawa, M. Dubois, J. Giraudet, F. Masin, Fluorinated carbon nanofibres for high energy and high power densities primary lithium batteries, Electrochem. Commun. 9 (2007) 1850–1855. doi:10.1016/j.elecom.2007.04.013.
[55] M.A. Reddy, B. Breitung, M. Fichtner, Improving the Energy Density and Power Density of CFx by Mechanical Milling: A Primary Lithium Battery Electrode, ACS Appl. Mater. Interfaces. 5 (2013) 11207–11211. doi:10.1021/am403438m.
[56] C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K.A. Mkhoyan, O. Celik, D. Mastrogiovanni, G. Granozzi, E. Garfunkel, M. Chhowalla, Evolution of Electrical, Chemical, and Structural Properties of Transparent and Conducting Chemically Derived Graphene Thin Films, Adv. Funct. Mater. 19 (2009) 2577–2583. doi:10.1002/adfm.200900166.
[56] D. Linden, T.B. Reddy, Handbook of batteries, p1498, McGraw-Hill, 2002.
[58] Subfluorinated graphite fluorides as electrode materials, n.d. http:/www.google.com/patents/US7563542 (accessed April 18, 2016).
[59] Rechargeable battery with solid electrolyte, n.d. http:/www.google.com/patents/US5175066 (accessed April 18, 2016).
[60] W. Liu, H. Li, J.-Y. Xie, Z.-W. Fu, Rechargeable Room-Temperature CFx-Sodium Battery, ACS Appl. Mater. Interfaces. 6 (2014) 2209–2212. doi:10.1021/am4051348.
[61] A. VOLOSHIN, I. KOLESNIKOV, ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF GRAPHITE OXIDE, PLENUM PUBL CORP CONSULTANTS BUREAU, 233 SPRING ST, NEW YORK, NY 10013, 1980.
[62] A.G. Voloshin, I.P. Kolesnikov, Elektrokhimiya. (1980) 270.
[63] S.-L. Kuo, W.-R. Liu, C.-P. Kuo, N.-L. Wu, H.-C. Wu, Lithium storage in reduced graphene oxides, J. Power Sources. 244 (2013) 552–556. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.01.186.
[64] S.H. Ha, Y.S. Jeong, Y.J. Lee, Free Standing Reduced Graphene Oxide Film Cathodes for Lithium Ion Batteries, ACS Appl. Mater. Interfaces. 5 (2013) 12295–12303. doi:10.1021/am4044147.

[65] Y. Zhang, L. Chen, W. Yang, J. Ou, B. Zheng, H. Yuan, Y. Guo, D. Xiao, Hierarchical graphite oxide fabricated from graphite via electrochemical cleavage as an anode material for lithium ion batteries, RSC Adv. 3 (2013) 12758–12764. doi:10.1039/C3RA41793J.
[66] Taiyou Research, Global Market for Lithium-Ion Batteries - Forecast, Trends & Opportunities 2014-2020, 2013.
[67] Ceskaa, report, Global Market for Supercapacitor: 2015-2020, 2015.
[68] Contour Energy systems, White Paper: A Primer on Primary Lithium Batteries, n.d.
[69] Shmuel de Leon Energy Ltd, Li/CFx Batteries - The Renaissance, 2011.
[70] Carlos Negrete - New Technologies Engineering Manager SAFT, Next Generation BA5X90 Battery, (2011).
[71] Ultralife - Battery & Energy Products, Lithium Caron Mono-fluoride / Manganese Dioxide Hybrid - Application Guide, (n.d.).
[72] Milpower, Catalogue Lithium, (n.d.). http:/www.milpower.co.uk/military_batteries.html (accessed April 20, 2016).
[73] SAFT, Guide de sélection - Lithium, (2015).
[74] H.W. Fowler, F.G. Fowler, J.A.H. Murray, The concise Oxford dictionary of current English, Clarendon Press, Oxford, 1964.
[75] E.H. Falcao, F. Wudl, Carbon allotropes: beyond graphite and diamond, J. Chem. Technol. Biotechnol. 82 (2007) 524–531. doi:10.1002/jctb.1693.
[76] E.H.L. Falcão, Carbonaceous materials with exotic morphologies, 2006.
[77] A. Bianco, H.-M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R.H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani, M. Monthioux, C.R. Park, J.M.D. Tascon, J. Zhang, All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials, Carbon. 65 (2013) 1–6. doi:10.1016/j.carbon.2013.08.038.
[78] Z. Zhang, K. Leinenweber, M. Bauer, L.A.J. Garvie, P.F. McMillan, G.H. Wolf, High-Pressure Bulk Synthesis of Crystalline C6N9H3·HCl: A Novel C3N4 Graphitic Derivative, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 7788–7796. doi:10.1021/ja0103849.
[79] B.B. Zvyagin, Polytypism of crystal structures, Comput. Math. Appl. 16 (1988) 569–591. doi:10.1016/0898-1221(88)90247-7.
[80] T. Nakajima, N. Watanabe, Graphite fluorides and carbon-fluorine compounds, CRC, 1991.
[81] S. Sarkar, Chemistry at the Dirac Point of Graphene, 2013. http:/escholarship.org/uc/item/6tr1w332 (accessed April 26, 2016).
[82] A. Buchsteiner, A. Lerf, J. Pieper, Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering, J. Phys. Chem. B. 110 (2006) 22328–22338. doi:10.1021/jp0641132.
[83] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dékány, Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides, Chem. Mater. 18 (2006) 2740–2749. doi:10.1021/cm060258+.
[84] T. Nakajima, M. Koh, V. Gupta, B. Žemva, K. Lutar, Electrochemical behavior of graphite highly fluorinated by high oxidation state complex fluorides and elemental fluorine, Electrochimica Acta. 45 (2000) 1655–1661. doi:10.1016/S0013-4686(99)00389-8.
[85] K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, R. Car, Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets, Nano Lett. 8 (2008) 36–41. doi:10.1021/nl071822y.
[86] M. Bruna, B. Massessi, C. Cassiago, A. Battiato, E. Vittone, G. Speranza, S. Borini, Synthesis and properties of monolayer graphene oxyfluoride, J. Mater. Chem. 21 (2011) 18730–18737. doi:10.1039/C1JM13729H.
[87] T. Nakajima, Y. Matsuo, Formation process and structure of graphite oxide, Carbon. 32 (1994) 469–475. doi:10.1016/0008-6223(94)90168-6.
[88] L. Pu, Y. Ma, W. Zhang, H. Hu, Y. Zhou, Q. Wang, C. Pei, Simple method for the fluorinated functionalization of graphene oxide, RSC Adv. 3 (2013) 3881–3884. doi:10.1039/C2RA20585H.
[89] C. Hontoria-Lucas, A.J. López-Peinado, J. de D. López-González, M.L. Rojas-Cervantes, R.M. Martín-Aranda, Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization, Carbon. 33 (1995) 1585–1592. doi:10.1016/0008-6223(95)00120-3.
[90] F.M. Koehler, W.J. Stark, Organic Synthesis on Graphene, Acc. Chem. Res. 46 (2013) 2297–2306. doi:10.1021/ar300125w.
[91] F. D'Souza, K.M. Kadish, Handbook of Carbon Nano Materials: (In 2 Volumes)Volume 5: Graphene — Fundamental PropertiesVolume 6: Graphene — Energy and Sensor Applications, World Scientific, 2014.
[92] J.D. Jones, C.F. Morris, G.F. Verbeck, J.M. Perez, Oxidative pit formation in pristine, hydrogenated and dehydrogenated graphene, Appl. Surf. Sci. 264 (2013) 853–863. doi:10.1016/j.apsusc.2012.10.161.

[93] G. Wang, B. Wang, J. Park, J. Yang, X. Shen, J. Yao, Synthesis of enhanced hydrophilic and hydrophobic graphene oxide nanosheets by a solvothermal method, Carbon. 47 (2009) 68–72. doi:10.1016/j.carbon.2008.09.002.
[94] V.N. Mitkin, Types of Inorganic Fluorocarbon Polymer Materials and Structure–Property Correlation Problems, J. Struct. Chem. 44 (2003) 82–115. doi:10.1023/A:1024989132154.
[95] Z. Wang, J. Wang, Z. Li, P. Gong, X. Liu, L. Zhang, J. Ren, H. Wang, S. Yang, Synthesis of fluorinated graphene with tunable degree of fluorination, Carbon. 50 (2012) 5403–5410. doi:10.1016/j.carbon.2012.07.026.
[96] S. Park, R.S. Ruoff, Chemical methods for the production of graphenes, Nat. Nanotechnol. 4 (2009) 217–224. doi:10.1038/nnano.2009.58.
[97] H.-P. Boehm, E. Stumpp, Citation errors concerning the first report on exfoliated graphite, Carbon. 45 (2007) 1381–1383. doi:10.1016/j.carbon.2006.12.016.
[98] J.O. Besenhard, E. Theodoridou, H. Möhwald, J.J. Nickl, Electrochemical applications of graphite intercalation compounds, Synth. Met. 4 (1982) 211–223. doi:10.1016/0379-6779(82)90014-5.
[99] J. Chattopadhyay, A. Mukherjee, C.E. Hamilton, J. Kang, S. Chakraborty, W. Guo, K.F. Kelly, A.R. Barron, W.E. Billups, Graphite Epoxide, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 5414–5415. doi:10.1021/ja711063f.
[100] J.M. Simmons, B.M. Nichols, S.E. Baker, M.S. Marcus, O.M. Castellini, C.-S. Lee, R.J. Hamers, M.A. Eriksson, Effect of Ozone Oxidation on Single-Walled Carbon Nanotubes, J. Phys. Chem. B. 110 (2006) 7113–7118. doi:10.1021/jp0548422.
[101] M. Li, M. Boggs, T.P. Beebe, C.P. Huang, Oxidation of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous solutions by ozone as affected by ultrasound, Carbon. 46 (2008) 466–475. doi:10.1016/j.carbon.2007.12.012.
[102] D.B. Mawhinney, J.T. Yates Jr., FTIR study of the oxidation of amorphous carbon by ozone at 300 K — Direct COOH formation, Carbon. 39 (2001) 1167–1173. doi:10.1016/S0008-6223(00)00238-4.
[103] B.C. Brodie, On the Atomic Weight of Graphite, Philos. Trans. R. Soc. Lond. 149 (1859) 249–259.
[104] L. Staudenmaier, Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, Berichte Dtsch. Chem. Ges. 31 (1898) 1481–1487. doi:10.1002/cber.18980310237.
[105] L. Staudenmaier, Untersuchungen über den Graphit, Berichte Dtsch. Chem. Ges. 32 (1899) 2824–2834. doi:10.1002/cber.18990320340.
[106] L. Staudenmaier, Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, Berichte Dtsch. Chem. Ges. 32 (1899) 1394–1399. doi:10.1002/cber.18990320208.
[107] U. Hofmann, E. König, Untersuchungen über Graphitoxyd, Z. Für Anorg. Allg. Chem. 234 (1937) 311–336. doi:10.1002/zaac.19372340405.
[108] U. Hofmann, A. Frenzel, Quellung von Graphit und die Bildung von Graphitsäure, Berichte Dtsch. Chem. Ges. B Ser. 63 (1930) 1248–1262. doi:10.1002/cber.19300630543.
[109] H. Hamdi, Zur Kenntnis der kolloidchemischen Eigenschaften des Humus, Kolloid-Beih. 54 (1943) 554–634. doi:10.1007/BF02556544.
[110] W.S. Hummers, Preparation of graphitic acid, US2798878 A, 1954. http:/www.google.com/patents/US2798878 (accessed May 3, 2016).
[111] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 1339–1339. doi:10.1021/ja01539a017.
[112] Y.-R. Shin, S.-M. Jung, I.-Y. Jeon, J.-B. Baek, The oxidation mechanism of highly ordered pyrolytic graphite in a nitric acid/sulfuric acid mixture, Carbon. 52 (2013) 493–498. doi:10.1016/j.carbon.2012.10.001.
[113] A. Dimiev, D.V. Kosynkin, L.B. Alemany, P. Chaguine, J.M. Tour, Pristine Graphite Oxide, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 2815–2822. doi:10.1021/ja211531y.
[114] H.-K. Jeong, Y.P. Lee, R.J.W.E. Lahaye, M.-H. Park, K.H. An, I.J. Kim, C.-W. Yang, C.Y. Park, R.S. Ruoff, Y.H. Lee, Evidence of Graphitic AB Stacking Order of Graphite Oxides, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 1362–1366. doi:10.1021/ja076473o.
[115] H.L. Poh, F. Šaněk, A. Ambrosi, G. Zhao, Z. Sofer, M. Pumera, Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties, Nanoscale. 4 (2012) 3515–3522. doi:10.1039/C2NR30490B.
[116] H. Kim, A.A. Abdala, C.W. Macosko, Graphene/Polymer Nanocomposites, Macromolecules. 43 (2010) 6515–6530. doi:10.1021/ma100572e.
[117] C. Botas, P. Álvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, L.J. Romasanta, R. Verdejo, M.A. López-Manchado, R. Menéndez, Graphene materials with different structures prepared from the same

graphite by the Hummers and Brodie methods, Carbon. 65 (2013) 156–164. doi:10.1016/j.carbon.2013.08.009.
[118] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, Phys. Rev. B. 61 (2000) 14095–14107. doi:10.1103/PhysRevB.61.14095.
[119] S. Mao, H. Pu, J. Chen, Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress, RSC Adv. 2 (2012) 2643. doi:10.1039/c2ra00663d.
[120] H.-K. Jeong, Y.P. Lee, M.H. Jin, E.S. Kim, J.J. Bae, Y.H. Lee, Thermal stability of graphite oxide, Chem. Phys. Lett. 470 (2009) 255–258. doi:10.1016/j.cplett.2009.01.050.
[121] D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H.B. Dommett, G. Evmenenko, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Preparation and characterization of graphene oxide paper, Nature. 448 (2007) 457–460. doi:10.1038/nature06016.
[122] S. Park, J. An, R.D. Piner, I. Jung, D. Yang, A. Velamakanni, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Aqueous Suspension and Characterization of Chemically Modified Graphene Sheets, Chem. Mater. 20 (2008) 6592–6594. doi:10.1021/cm801932u.
[123] S. Park, J. An, I. Jung, R.D. Piner, S.J. An, X. Li, A. Velamakanni, R.S. Ruoff, Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents, Nano Lett. 9 (2009) 1593–1597. doi:10.1021/nl803798y.
[124] A. Buchsteiner, A. Lerf, J. Pieper, Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering, J. Phys. Chem. B. 110 (2006) 22328–22338. doi:10.1021/jp0641132.
[125] Y. Shao, J. Wang, M. Engelhard, C. Wang, Y. Lin, Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications, J Mater Chem. 20 (2010) 743–748. doi:10.1039/B917975E.
[126] V. Strong, S. Dubin, M.F. El-Kady, A. Lech, Y. Wang, B.H. Weiller, R.B. Kaner, Patterning and Electronic Tuning of Laser Scribed Graphene for Flexible All-Carbon Devices, ACS Nano. 6 (2012) 1395–1403. doi:10.1021/nn204200w.
[127] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Ares, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez, The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide, Carbon. 50 (2012) 275–282. doi:10.1016/j.carbon.2011.08.045.
[128] O. Ruff, O. Bretschneider, Die Reaktionsprodukte der verschiedenen Kohlenstoffformen mit Fluor II (Kohlenstoff-monofluorid), Z. Für Anorg. Allg. Chem. 217 (1934) 1–18. doi:10.1002/zaac.19342170102.
[129] W. Rüdorff, G. Rüdorff, Zur Konstitution des Kohlenstoff-Monofluorids, Z. Für Anorg. Chem. 253 (1947) 281–296. doi:10.1002/zaac.19472530506.
[130] S.-H. Cheng, K. Zou, F. Okino, H.R. Gutierrez, A. Gupta, N. Shen, P.C. Eklund, J.O. Sofo, J. Zhu, Reversible fluorination of graphene: Evidence of a two-dimensional wide bandgap semiconductor, Phys. Rev. B. 81 (2010) 205435. doi:10.1103/PhysRevB.81.205435.
[131] R.L. Fusaro, H.E. Sliney, Graphite fluoride as a solid lubricant in a polyimide binder, (1972).
[132] E. Disa, Synthèse de nanolubrifiants à base de carbones fluorés, phdthesis, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2012. https:/tel.archives-ouvertes.fr/tel-00824130/document (accessed May 6, 2016).
[133] A.S. Nazarov, V.G. Makotchenko, Dicarbon Monofluoride: A Solid Host for Containment of Volatiles, Inorg. Mater. 38 (2002) 278–282. doi:10.1023/A:1014783119281.
[134] C. Matei Ghimbeu, K. Guerin, M. Dubois, S. Hajjar-Garreau, C. Vix-Guterl, Insights on the reactivity of ordered porous carbons exposed to different fluorinating agents and conditions, Carbon. 84 (2015) 567–583. doi:10.1016/j.carbon.2014.12.034.
[135] J. Parmentier, S. Schlienger, M. Dubois, E. Disa, F. Masin, T.A. Centeno, Structural/textural properties and water reactivity of fluorinated activated carbons, Carbon. 50 (2012) 5135–5147. doi:10.1016/j.carbon.2012.06.054.
[136] J.T. Robinson, J.S. Burgess, C.E. Junkermeier, S.C. Badescu, T.L. Reinecke, F.K. Perkins, M.K. Zalalutdniov, J.W. Baldwin, J.C. Culbertson, P.E. Sheehan, E.S. Snow, Properties of Fluorinated Graphene Films, Nano Lett. 10 (2010) 3001–3005. doi:10.1021/nl101437p.
[137] H. Takenaka, M. Kawaguchi, M. Lerner, N. Bartlett, Synthesis and characterization of graphite fluorides by electrochemical fluorination in aqueous and anhydrous hydrogen fluoride, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1987) 1431. doi:10.1039/c39870001431.
[138] T. Nakajima, M. Kawaguchi, N. Watanabe, Ternary Intercalation Compound of Graphite with Aluminum Fluoride and Fluorine, Z. Für Naturforschung B. 36 (2014) 1419–1423. doi:10.1515/znb-1981-1114.
[139] T. Nakajima, M. Kawaguchi, N. Watanabe, Graphite intercalation compound of magnesium fluoride and fluorine, Carbon. 20 (1982) 287–291. doi:10.1016/0008-6223(82)90004-5.

[140] T. Nakajima, Fluorine-carbon and fluoride-carbon materials. Chemistry, physics, and applications, in: Fuel Energy Abstr., 1995: p. 337. https:/www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-d36383e6-5a17-396f-a354-7db18b17935b (accessed May 11, 2016).
[141] A.P. Kharitonov, G.V. Simbirtseva, V.M. Bouznik, M.G. Chepezubov, M. Dubois, K. Guérin, A. Hamwi, H. Kharbache, F. Masin, Modification of ultra-high-molecular weight polyethylene by various fluorinating routes, J. Polym. Sci. Part Polym. Chem. 49 (2011) 3559–3573. doi:10.1002/pola.24793.
[142] N. Batisse, K. Guérin, M. Dubois, A. Hamwi, L. Spinelle, E. Tomasella, Fluorination of silicon carbide thin films using pure F2 gas or XeF2, Thin Solid Films. 518 (2010) 6746–6751. doi:10.1016/j.tsf.2010.05.120.
[143] W. Zhang, P. Bonnet, M. Dubois, C.P. Ewels, K. Guérin, E. Petit, J.-Y. Mevellec, L. Vidal, D.A. Ivanov, A. Hamwi, Comparative Study of SWCNT Fluorination by Atomic and Molecular Fluorine, Chem. Mater. 24 (2012) 1744–1751. doi:10.1021/cm203415e.
[144] A.A. Goryunkov, V.Y. Markov, O.V. Boltalina, B. Žemva, A.K. Abdul-Sada, R. Taylor, Reaction of silver(I) and (II) fluorides with C60: thermodynamic control over fluorination level, J. Fluor. Chem. 112 (2001) 191–196. doi:10.1016/S0022-1139(01)00521-8.
[145] N.S. Chilingarov, J.V. Rau, L.N. Sidorov, L. Bencze, A. Popovic, V.F. Sukhoverkhov, Atomic fluorine in thermal reactions involving solid TbF4, J. Fluor. Chem. 104 (2000) 291–295. doi:10.1016/S0022-1139(00)00259-1.
[146] S.D. Sherpa, S.A. Paniagua, G. Levitin, S.R. Marder, M.D. Williams, D.W. Hess, Photoelectron spectroscopy studies of plasma-fluorinated epitaxial graphene, J. Vac. Sci. Technol. B. 30 (2012) 03D102. doi:10.1116/1.3688760.
[147] M. Chen, M. Chen, C. Qiu, C. Qiu, H. Zhou, H. Zhou, H. Yang, H. Yang, F. Yu, F. Yu, L. Sun, L. Sun, Fluorination of Edges and Central Areas of Monolayer Graphene by SF6 and CHF3 Plasma Treatments, J. Nanosci. Nanotechnol. 13 (2013) 1331–1334. doi:10.1166/jnn.2013.5996.
[148] S.D. Sherpa, G. Levitin, D.W. Hess, Effect of the polarity of carbon-fluorine bonds on the work function of plasma-fluorinated epitaxial graphene, Appl. Phys. Lett. 101 (2012) 111602. doi:10.1063/1.4752443.
[149] A. Felten, A. Eckmann, J.-J. Pireaux, R. Krupke, C. Casiraghi, Controlled modification of mono- and bilayer graphene in O 2 , H 2 and CF 4 plasmas, Nanotechnology. 24 (2013) 355705. doi:10.1088/0957-4484/24/35/355705.
[150] S.B. Bon, L. Valentini, R. Verdejo, J.L. Garcia Fierro, L. Peponi, M.A. Lopez-Manchado, J.M. Kenny, Plasma Fluorination of Chemically Derived Graphene Sheets and Subsequent Modification With Butylamine, Chem. Mater. 21 (2009) 3433–3438. doi:10.1021/cm901039j.
[151] A. Tressaud, E. Durand, C. Labrugère, Surface modification of several carbon-based materials: comparison between CF4 rf plasma and direct F2-gas fluorination routes, J. Fluor. Chem. 125 (2004) 1639–1648. doi:10.1016/j.jfluchem.2004.09.022.
[152] Z. Wang, J. Wang, Z. Li, P. Gong, X. Liu, L. Zhang, J. Ren, H. Wang, S. Yang, Synthesis of fluorinated graphene with tunable degree of fluorination, Carbon. 50 (2012) 5403–5410. doi:10.1016/j.carbon.2012.07.026.
[153] Y. Kita, N. Watanabe, Y. Fujii, Chemical composition and crystal structure of graphite fluoride, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 3832–3841. doi:10.1021/ja00508a020.
[154] A.S. Nazarov, V.V. Lisitsa, I.I. Yakovlev, V.P. Fadeeva, SYNTHESIS AND PROPERTIES OF GRAPHITE HYDROXYFLUORIDES, ZHURNAL NEORGANICHESKOI KHIMII. 33 (1988) 2726–2731.
[155] A.K. Tsvetnikov, N. T. Yu., L.A. Matveenko, Y.M. Nikolenko, Peculiarities of BrF3 Intercalation into Oxidized Graphite, in: Intercalation Compd., Orléans, France, 1992: p. 201. http:/www.ttp.net/978-0-87849-639-6.html (accessed April 14, 2016).
[156] O. Jankovský, P. Šimek, D. Sedmidubský, S. Matějková, Z. Janoušek, F. Šembera, M. Pumera, Z. Sofer, Water-soluble highly fluorinated graphite oxide, RSC Adv. 4 (2013) 1378–1387. doi:10.1039/C3RA45183F.
[157] P. Gong, Z. Wang, Z. Li, Y. Mi, J. Sun, L. Niu, H. Wang, J. Wang, S. Yang, Photochemical synthesis of fluorinated graphene via a simultaneous fluorination and reduction route, RSC Adv. 3 (2013) 6327–6330. doi:10.1039/C3RA22029J.
[158] S. Yan, J. Zhao, Y. Yuan, S. Liu, Z. Huang, Z. Chen, D. Jiang, W. Zhao, Preparation and liquid-phase exfoliation of graphite fluoroxide towards graphene fluoroxide, RSC Adv. 3 (2013) 21869–21876. doi:10.1039/C3RA43578D.
[159] T. Nakajima, A. Mabuchi, R. Hagiwara, A new structure model of graphite oxide, Carbon. 26 (1988) 357–361. doi:10.1016/0008-6223(88)90227-8.

Chapitre 2

Oxydes de graphite et fluoration

2.1 Introduction

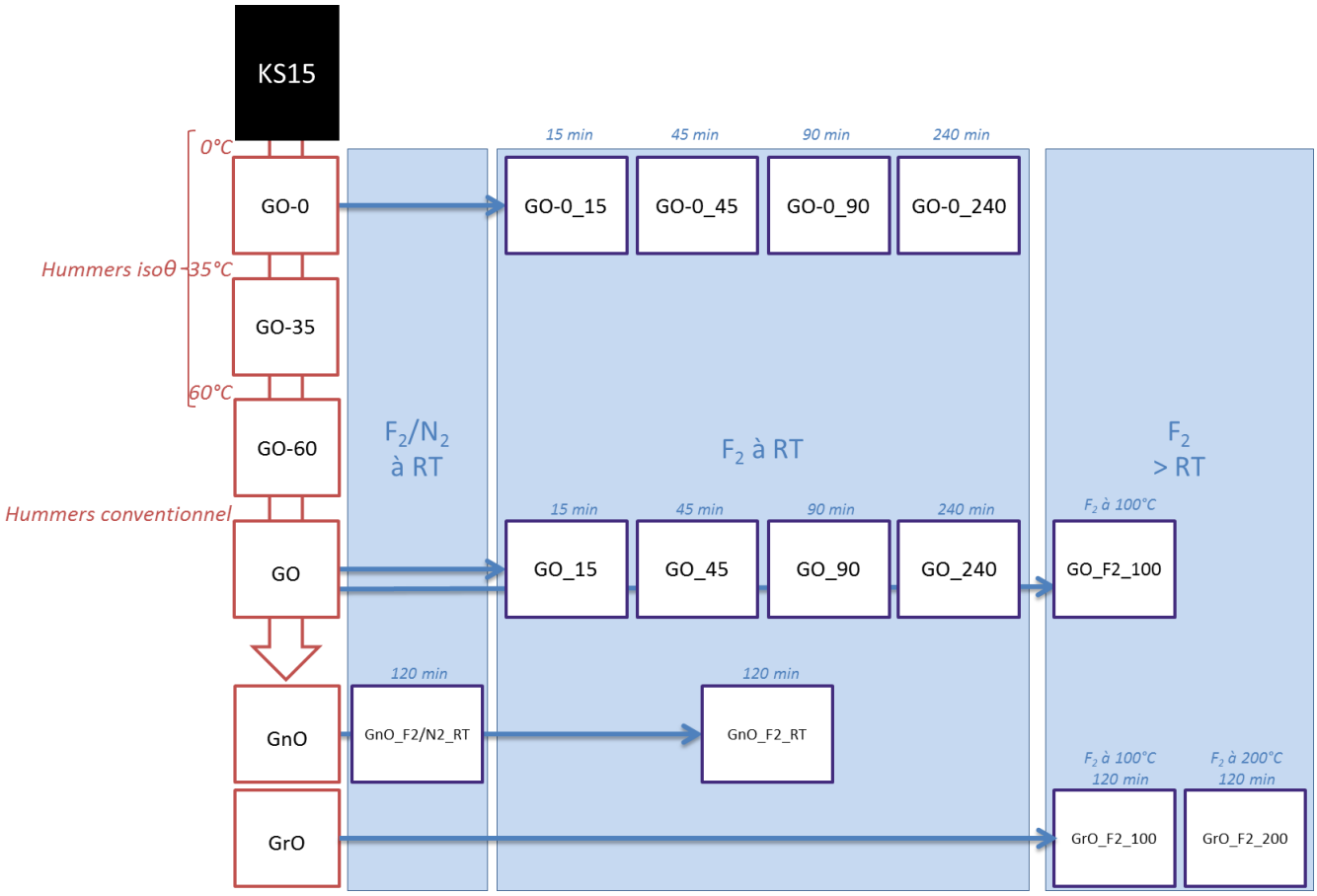
Les oxydes et oxyfluorures dérivés constituent de bons candidats pour remplir le rôle de cathode de pile au lithium. Cependant la transposition de leurs études fondamentales à l'application industrielle n'a pas encore été réalisée ; un des verrous se situe dans la compréhension des mécanismes de synthèse, qui est un élément clef vers le contrôle et la reproductibilité des matériaux conçus. En effet, l'oxyde de graphite, précurseur non stœchiométrique et amorphe, est synthétisé en conditions très exothermiques notamment [1].

Il est souvent mis en avant que la formule de l'oxyde de graphite oscille autour de C_4OOH [2] quelle que soit la méthode de synthèse, si toutefois elle est menée à terme ; la composition fonctionnelle récemment appréhendée dans sa quasi totalité confirme la présence favorisée de groupements époxydes, alcool et carboxyle, outre les carbones sp^2 natifs [1]. D'autre part, des ordres plus discrets ont été décrits pour l'oxyde de graphite, à savoir un empilement peu cohérent, des zones fonctionnalisées alternées avec des îlots graphéniques [3], la répartition des fonctions alcool et époxydes dans le plan opposée à celle des acides carboxyliques et carbonylés en bords de plan [4]. Ces informations constituent une base pour comprendre les règles thermodynamiques qui régissent l'oxydation du graphite.

Dans un premier temps les composés commerciaux fournis par ACS Material ont été étudiés tels quels pour un éventuel usage industriel. Des oxydes de graphite et oxydes de graphène issus de la méthode Hummers modifiée ont été caractérisés, puis une étude de la reproductibilité des lots et le coût de la matière ont conduit à synthétiser des composés en laboratoire, qui plus est par la méthode de Hummers simple. Dans l'optique d'une démarche exploratoire n'imposant pas d'étapes supplémentaires, un paramètre de synthèse pertinent a été choisi : la température d'oxydation. Seuls Ehrburger et Donnet ont entrepris une telle démarche auparavant [5]. Dans un bain de glace comme en conditions classiques, la faisabilité de l'oxydation du graphite a été étudiée et l'impact sur la composition fonctionnelle et l'ordre à différentes échelles (organisation entre particules, empilement, taille et agencement des zones fonctionnalisées et îlots graphéniques, distinctions bord/plan…) évalué. Des pistes réactionnelles seront extraites de cette étude, constituant notre contribution aux propositions de mécanisme existantes.

La fluoration directe de l'oxyde a fait l'objet d'une étude préliminaire sur les oxydes commerciaux afin d'identifier les paramètres abaissant la réactivité : l'empilement de l'oxyde et la température de fluoration seront évalués pour trouver un système d'étude convenable. Ainsi, la cinétique de fluoration directe de l'oxyde de graphite a été investiguée à température ambiante en supposant une réactivité forte sous F_2 gaz. Et pour enrichir l'étude, le même schéma a été reproduit sur l'oxyde synthétisé à basse température en considérant les différences chimiques et structurales comme leviers.

Figure 1 : Schéma du plan d'expérience complet GOF



2.2 Oxydation de graphites

2.2.1 Oxydes de graphite et oxydes de graphène commerciaux

Des lots de 500 mg d'oxydes de graphite et de graphène du fournisseur ACS Material ont servi de précurseurs pour la fluoration. Les synthèses des oxydes de graphite et de graphène ont été effectuées par la méthode de Hummers modifiée [6]. Ils seront notés GrO et GnO respectivement. Les différents lots de GrO sont plus précisément notés GrO et GrO*i*, avec *i* de 2 à 4.

2.2.1.1 Comparaison oxyde de graphite GrO vs. oxyde de graphène GnO

2.2.1.1.1 Analyse structurale

Les données du fournisseur indiquent les dimensions des matériaux dont la distribution de tailles est large, entre 0,5 et 5 µm (Tableau 1). Dans les deux cas l'épaisseur, et donc le nombre de feuillets est faible (inférieur à 5), se rapprochant davantage d'un graphène oxydé multicouche . Cependant la microscopie électronique à balayage (MEB) révèle dans le cas de GrO une agglomération des particules en objets de diamètre de l'ordre de 50 µm (annexes –

S2.1, S2.2). La surface spécifique par adsorption de gaz selon la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) a été mesurée. Elle est de 5,2 et 1,5 m^2/g pour GrO et GrO2 respectivement. Les analyses d'adsorption de gaz nécessitent une phase de préparation par dégazage, qui endommage probablement le matériau dans sa structure et sa chimie comme suggéré par les analyses thermiques qui suivent. Les composés, GrO et GnO, mais aussi les 4 lots d'oxydes de graphite se distinguent par leur couleur du noir au marron orangé (Tableau 1).

Tableau 1 : Dimensions et surface des particules d'oxydes de graphite et oxydes de graphène commerciaux

	Diamètre (µm)	Epaisseur (nm)	couleur
GnO	1,0 - 5,0**	0,8 - 1,2**	Noir
GrO	0,5 - 5,0*	1,0 - 3,0*	Noir
GrO2	0,5 - 5,0*	1,0 - 3,0*	Noir
GrO3	0,5 - 5,0*	1,0 - 3,0*	Marron orangé
GrO4	0,5 - 5,0*	1,0 - 3,0*	Marron orangé

** Données fournisseur (méthode N/A), ** Données fournisseur (AFM – annexes* S2.3*).*

L'oxydation provoque la diminution des interactions π-π entre feuillets tout en créant une gêne stérique. Ces deux phénomènes contribuent à l'écartement des feuillets ; ainsi la raie (002) du graphite sur les diffractogrammes de rayons X se déplace de 26,6° environ (se référant à la distance interfeuillet d_{002} du graphite de 0,335 nm) à des valeurs plus basses dans le domaine 7-10° (0,88 <d_{002}< 1,26 nm) (Figure 2). A noter que le fournisseur indexe cette raie à la (001) de l'oxyde de graphite puisqu'il existe une confusion entre (001) et (002) des composés d'intercalation de graphite covalents [7,8]. Une première approche de la cristallinité de ces oxydes est fournie par les différences de largeurs à mi-hauteur (0°57 et 1°39 pour GrO et GnO, respectivement). L'ordre structural est établi à partir de la réflexion (002) : GrO présente une cristallinité plus élevée que GnO, les largeurs à mi-hauteur étant 0,57 et 1,39° en 2θ respectivement (Tableau 2). Il paraît évident de par l'existence de réflexions en DRX, et donc d'un empilement ordonné de feuillets, que l'oxyde GnO utilisé tel que reçu n'est pas monocouche. Un ordre d'empilement est mis en évidence pour les deux composés avec des distances interfeuillet de 0,796 (GrO) et 0,789 nm (GnO), similaires aux résultats de la littérature [1,4,9]. Ce produit commercial est vendu sous le nom de 'Graphene Oxide' mais les données commerciales indiquent des single layer graphene SLG. La fiche technique précise un protocole d'exfoliation en utilisant un solvant, eau ou éthanol, et une ultrasonification pour l'obtention de SLG. La diffraction X et le MEB témoignent que GnO contient en réalité un oxyde de type Few Layer Graphene FLG voire un oxyde de graphite ; ce qui n'empêche pas par ailleurs d'avoir un mélange contenant aussi des monofeuillets. Ces oxydes sont étudiés pour usage direct, dans une étude plus théorique

la diversité des oxydes qui peuvent cohabiter pourrait être déterminée suite à des techniques de séparation (centrifugation).

Les longueurs de cohérence selon l'axe c obtenues par DRX sur les raies (002) des phases oxydes de GnO est 7,4 nm, soit l'empilement ordonné de 10 feuillets (Tableau 3) ; pour les GrO, les valeurs s'étalent de 12 à 18,8 nm, correspondant à 15 et 22 feuillets. Ces valeurs contrastent avec les données du Tableau 1 indiquant une épaisseur d'objet inférieur à 3 nm ; cela suggère que la méthode d'analyse du nombre de feuillets par le fournisseur (statistiques, préparation d'échantillon) ait conduit à un échantillonnage peu représentatif.

La présence d'eau intercalée dans le matériau se traduit par un décalage de la raie (002) vers les bas angles, la limite étant 7° en 2θ (env. 1,2 nm en distance interfeuillet) [10,11] : les molécules d'eau espacent les feuillets. Au-delà le matériau est considéré exfolié et le diffractogramme correspond à un matériau totalement amorphe. L'intensité relative de cette raie décalée correspond à la quantité d'oxyde où l'eau est intercalée. Pour GrO et GnO la présence d'un épaulement traduit la coexistence d'oxydes saturés et dépourvus d'eau dans ces deux cas. Les spectroscopies FTIR et RMN du proton confirment ces résultats.

La position de la raie (100) à 42,5° correspond à un paramètre de maille *a* de 0,143 nm identique au graphite en accord avec la littérature [7]. Il faut noter que cette raie n'est pas aussi visible pour GnO que pour GrO traduisant un ordre cristallin inférieur comme selon l'axe c.

La présence d'une faible raie (002) vers 26° sur les diagrammes DRX témoigne de la présence de graphite résiduel dans les cas de GrO et GnO pour lesquels la totalité du graphite n'est donc pas consommée. Cette présence de graphite résiduel est plus marquée pour GrO, qui est le moins oxydé des deux.

Figure 2 : Diffractogrammes X des oxydes de graphite GrO, GrO3, GrO4 et de graphène GnO (gauche) et diffractogrammes X de GrO (b) et de son précurseur (a) donnés par le fournisseur (droite)

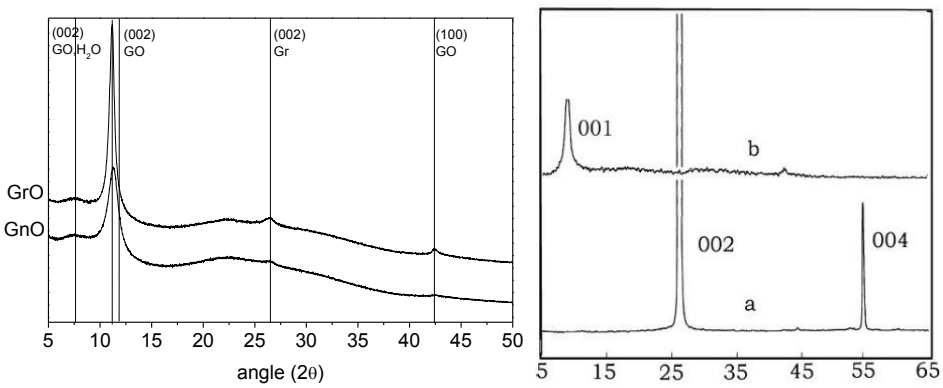


Tableau 2 : Raies (002) des phases cristallographiques des oxydes

Produits	Phases identifiées	Distance interfeuillet - phase majoritaire (nm)	Distance interfeuillet - phase minoritaire (nm)	H_2O* (% - ATG)
GnO	GO (002)	0,79 (m)	1,18 (f)	20
	Gr (002)	--	0,34 (f)	
GrO	GO (002)	0,80 (F)	1,18 (f)	16
	Gr (002)	--	0,34 (f)	
GrO2	GO (002)	0,81	1,20 (f)	N/A
	Gr (002)	--	1,23 (f)	
GrO3	GO (002)	0,74	1,18 (f)	13
GrO4	GO (002)	0,75	0,34 (f)	17

*f : raie faible, m : raie moyenne, F : raie forte ; teneur en eau surestimée sous atmosphère ambiante, *obtenu sous air.*

La spectroscopie Raman, utile à la caractérisation des carbones, a été employée pour GnO et GrO. La Figure 3 montre que les deux composés présentent des signatures Raman identiques. Les bandes sont visibles à 1356, 1592, 2698 et 2933 cm^{-1} pour GnO et à 1358, 1591, 2711 et 2935 cm^{-1} pour GrO. Elles correspondent respectivement aux bandes D, G, 2D et D+G ou D+D' [12,13] avec une légère erreur pour les deux dernières puisque peu définies et que les doubles résonances ne correspondent pas forcément à la sommes des modes simples [13]. Les bandes D et 2D sont spécifiques aux cycles de 6 carbones de par leur symétrie et correspondent à un mode de respiration de ces cycles. La bande D' est analogue à la bande D ; ces deux représentent donc les défauts. La bande G est un mode d'élongation existant pour toute double liaison C=C [14]. L'analyse des bandes vers 1700 cm^{-1} a été entreprise par Diez-Betriu et al. et correspondrait aux sites vacants (défauts intrinsèques) [13].

La spectroscopie Raman donne des informations sur l'ordre dans les plans alors que la DRX évalue l'empilement des plans. La mesure la plus répandue consiste à évaluer la longueur de cohérence dans le plan, notée La, soit la taille des îlots graphéniques, ou à comparer I(D)/I(G) pour lequel de hautes valeurs soulignent le désordre. Le choix de la formule (Tuinstra-Koenig TK ou Ferrari-Robertson FR) pour les longueurs de cohérence se fait en accord avec le taux de carbones sp^3 du matériau et les valeurs des bandes G (entre 1510 et 1600 cm^{-1}) et une bosse pour les modes de second ordre (entre 2400 et 3100 cm^{-1}). Les oxydes de graphites, compris entre les modèles de la nanocristallite de graphite et du carbone amorphe, se rangent dans le cas du modèle FR dont la longueur de cohérence varie dans l'intervalle [2 ; 30] nm, contrairement à celle du modèle TK : [0 ; 2] nm. Un domaine de carbones sp^2 de 2 nm est obtenu, proche du résultat montré par Mattevi et al. (2,5 nm) [3].

Figure 3 : Spectres Raman de GnO et GrO

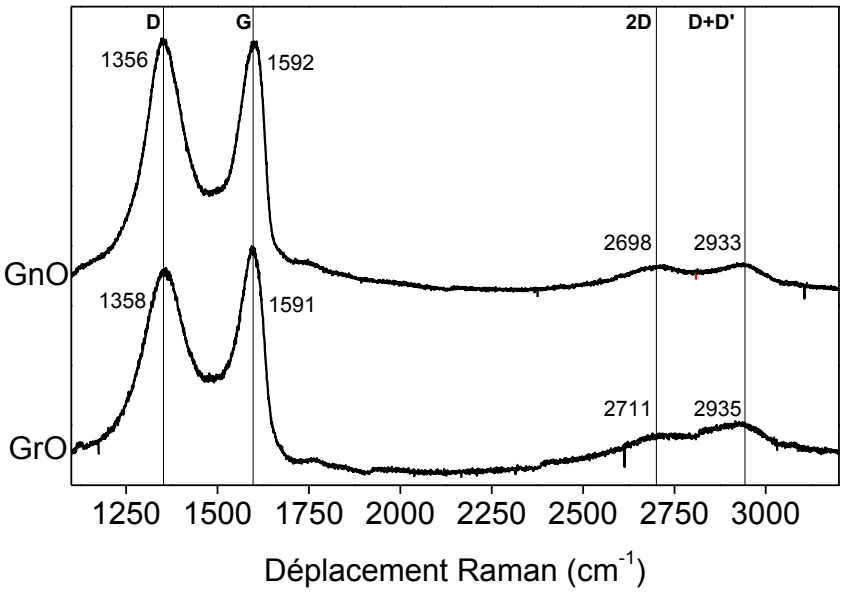


Tableau 3 : Longueurs de cohérence selon les axes a (par diffusion Raman) et c (DRX) des oxydes

Oxydes	I(D)/I(G)	La (Raman) (nm)	Lc (DRX) (nm)
GnO	1,8	1,8 (FR)	7,4
GrO	2,2	2,0 (FR)	18,8

FR : Résultat à partir de la formule de Ferrari-Robertson.

La stabilité thermique des oxydes a été étudiée par ATG sous air. Les courbes et leurs dérivées sont données pour GnO et GrO (Figure 4).

En deçà de 200°C, le départ d'eau et de certaines fonctions dont la nature reste à déterminer est observé par génération de gaz CO, CO_2 [15–19]. La température d'élimination, corrélée aux interactions avec le matériau, permet de distinguer l'eau libre de celle liée, Lerf et al. distinguent quatre catégories par diffusion des neutrons [11]. Par ces termes, il faut comprendre l'eau physisorbée en surface et celle intercalée dans l'espace inter-feuillets, mise en évidence par DRX. La courbe ATG de GnO présente deux accidents à 44 et 129°C pour un total de 20% massique et GrO un seul à 68°C comptant pour 16%. Pour rappel, ces pourcentages tiennent compte également des fonctions décomposées par l'eau.

A partir de 200°C environ, les courbes ATG mettent en évidence trois processus de dégradation comme attendu [15,20,21]. La dégradation débute avec la déhydroxylation à 194 et 197°C. La deuxième perte de masse, moins importante, entre 250 et 400°C est attribuée à la décomposition des liaisons C-O. La troisième perte est induite par la décomposition de liaisons C-C, et se produit à 446°C pour GrO et 553°C pour GnO. Les

températures de décomposition et pertes massiques de chaque oxyde sont rassemblées dans le Tableau 4.

Figure 4 : Courbe ATG et dérivées de GrO et GnO

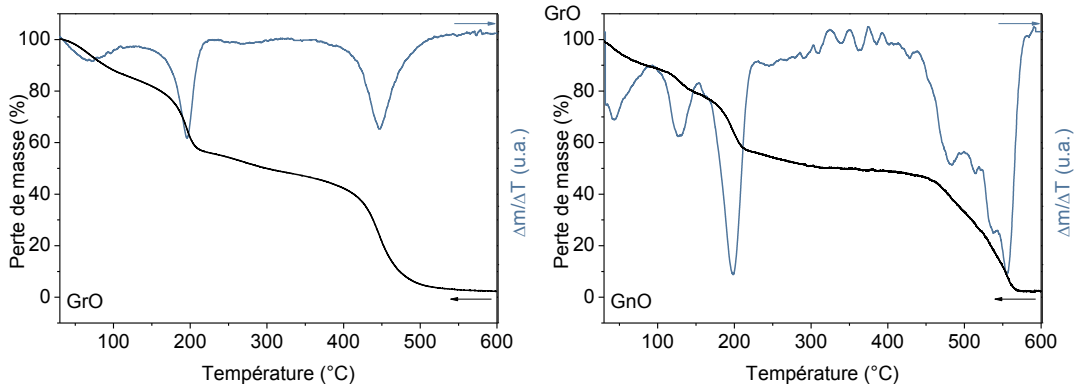


Tableau 4 : Températures de dégradations thermiques des oxydes et pertes de masse associées

Oxydes	Eau de surface*	Eau de structure*	'OH'	'CO'	'CC'
GnO	44°C - 10%	129°C - 10%	197°C - 24%	250 à 363°C - 11%	553°C - 45%
GrO	68°C - 16%	---	194°C - 29%	265°C - 8%	446°C - 47%
GrO3	82°C - 13%	---	187°C - 30%	256°C - 9%	536°C - 48%
GrO4	79°C - 17%	---	188°C - 27%	257°C - 9%	425-568°C - 47%

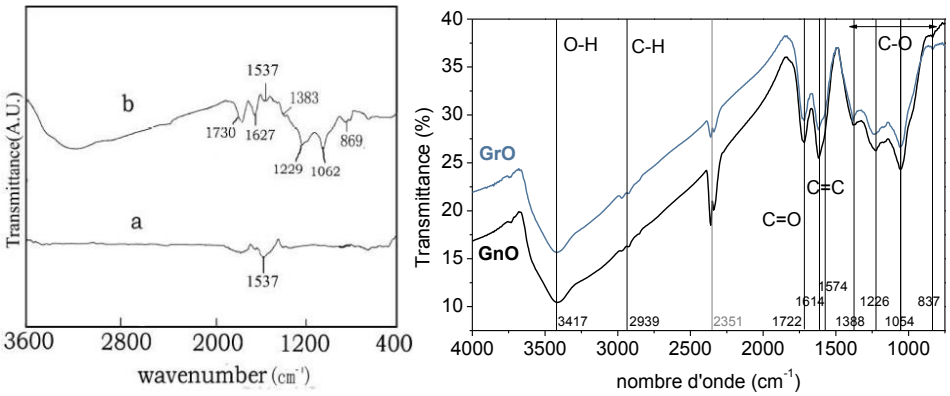
** valeurs surestimées compte tenu de la réactivité du mélange GO/eau/air.*

2.2.1.1.2 Analyse chimique

L'analyse des oxydes via des techniques de caractérisation croisées permet d'appréhender les matériaux du point de vue chimique et structural.

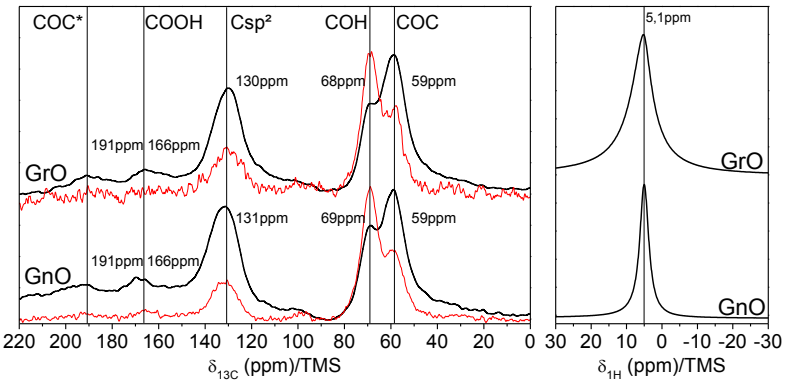
La nature des groupements fonctionnels des oxydes est considérée à travers les spectroscopies infrarouge (FTIR) et RMN. La spectroscopie FTIR en transmission est difficile car les films d'oxydes transmettent très peu le rayonnement, ils sont donc mélangés (1% massique) au bromure de potassium déshydraté puis pastillés. Les bandes observées pour GrO et GnO sont caractéristiques de l'oxyde quand bien même l'attribution reste controversée [22] ; l'exploitation des données requiert le conditionnel : 3417 cm^{-1} (large) pour les hydroxyles et l'eau, 2939 cm^{-1} pour des liaisons C-H minoritaires, 1722 cm^{-1} pour des doubles liaisons C=O, 1614 et 1574 cm^{-1} pour les doubles liaisons C=C, 837 à 1388 cm^{-1} pour les liaisons simples C-O.

Figure 5 : Spectres infrarouge de GrO (b) et de son précurseur (a) (gauche) et de GrO et GnO en mode transmission (droite)



La RMN du solide confirme l'état oxydé de GrO et GnO. Les spectres sur le noyau carbone 13 (Figure 6) sont composés de bandes vers 60, 70, 130 et 166 ppm correspondant aux fonctions époxydes COC, alcool COH, carbones hybridés sp^2 dans un environnement oxydé et carboxyle COOH. La bande à 190 ppm est une bande de rotation des époxydes. La polarisation croisée (CP) des noyaux ^1H vers ^{13}C favorise les fonctions interagissant directement avec des protons c'est-à-dire les plus proches. Alcools, époxydes et carbones sp^2 sont représentés sur les spectres ; de fait, tous se trouvent dans un environnement contenant des protons, à distance d'interaction soit quelques angströms, justifiant ainsi la proximité entre ces fonctions [7]. Cet effet est bien visible pour les groupements COH en comparaison des COC ; les intensités sont ainsi inversées entre une séquence de rotation à angle magique (MAS) simple et MAS CP. Les carboxyle sont moins visibles en revanche du fait d'un rapport signal/bruit plus faible. Les spectres sur les protons (Figure 6) montrent une bande asymétrique pour GrO et une plus fine et symétrique pour GnO ; toutes deux sont centrées à 5 ppm. Les spectres ^1H s'avèrent pauvres en informations dans la mesure où les interactions faibles entre fonctions interplanaires ou avec l'eau modulent grandement le déplacement chimique et que l'eau elle-même émet un signal. Le domaine restreint de déplacements chimiques (+10/-10 ppm) entraine aussi une superposition des signaux et leur déconvolution est difficile, voire impossible.

Figure 6 : Spectres MAS RMN ^{13}C de GrO et GnO (vitesse de rotation à l'angle magique de 10 kHz) en noir, et CP proton-carbone en rouge (10 kHz) à gauche ; spectres RMN ^1H de GrO et GnO (10 kHz) à droite.



La spectroscopie RMN fournit des données quantitatives (voir méthode et incertitudes en annexe), qui plus est dans tout le volume et indépendamment de l'ordre cristallin, sur les groupements sans tenir compte de l'eau ou des impuretés inorganiques ; un phasage rigoureux suivi d'une déconvolution minutieuse des bandes de résonance permettent une analyse élémentaire pertinente. D'un point de vue global, même si le taux d'oxygène est conforme aux données de la littérature et l'ordre de grandeur des rapports atomiques est respecté, les formules chimiques différent de la formule historique et théorique C_4OOH ; il existe donc une possibilité de diversifier les composés. Le rapport atomique O/C montre que GnO (0,64) a subi une oxydation plus importante que GrO (0,50) sans que le pourcentage total de carbones fonctionnalisés ne change sensiblement, à environ 65% dans les deux cas. A noter que le fournisseur estime le rapport O/C à 0,60 pour GnO par analyse élémentaire.

Tableau 5 : Proportions des groupements dans les oxydes commerciaux par RMN quantitative

Oxydes	O/C	H/C	Pourcentage de C engagés en groupements fonctionnels (%)			
			total	OH	COOH	COC
GnO	0,64 0,60*	0,27	66	9	17	40
GrO	0,50	0,20	64	12	8	44
GrO3	0,54	0,28	64	24	10	22
GrO4	0,47	0,15	63	10	10	31

* Données fournisseur, par analyse élémentaire

2.2.1.2 Reproductibilité

Les produits *Graphite oxide* d'ACS Material sont conditionnés en pots scellés de 1g. Le fabricant ne garantit pas la reproductibilité des produits et ne pouvait fournir des quantités provenant d'une même synthèse, supérieures à 1 g. Dans l'optique d'évaluer l'impact du caractère aléatoire des synthèses sur les études à venir, une comparaison est menée sur trois échantillons GrO, GrO3 et GrO4. GrO2, destiné à une étude électrochimique poussée, n'a été caractérisé que partiellement.

L'analyse structurale par DRX et ATG (Tableau 2, Tableau 3, Tableau 6, annexes - S2.4) montre une légère différence de composition de phase ; GrO3 et GrO4 n'ont pas de phase graphite résiduelle au contraire de GrO et GrO2 ; les phases GO non (ou peu) hydratées varient en distance interfeuillet de 0,74 à 0,81 nm avec des longueurs de cohérences entre 12 et 19 nm ; les distances interfeuillets des phases hydratées varient de 1,17 à 1,23 nm. L'estimation du taux d'eau par ATG conduit à une valeur comprise entre 13 et 17% (excepté pour GrO2). La corrélation entre toutes ses grandeurs reste difficile et doit prendre en compte la fonctionnalité.

Tableau 6 : Longueurs de cohérence Lc des différents lots d'oxydes de graphite commerciaux

Oxydes	Lc (DRX) (nm)
GrO	18,8
GrO2	12,0
GrO3	17,4
GrO4	14,3

Les analyses thermogravimétriques sous air présentent des processus de dégradations semblables quel que soit le lot (Tableau 4). Dans un premier temps, une perte d'eau entraînant une décomposition partielle du matériau est mesurée dont la teneur est proche de 15%. Ensuite, les dégradations de trois groupements différents se distinguent : O-H, C-O et enfin les carbones. Les températures de décomposition ainsi que la perte de masse en pourcentage sont quasi identiques. A noter toutefois que le dernier phénomène est plus abrupt pour GrO que pour les deux autres composés (annexes – S2.5). A ce jour aucune explication liée au mécanisme n'a pu être avancée.

Les spectres RMN du carbone des GrO, GrO3 et GrO4 (annexes- S2.6) permettent d'identifier quatre types de fonctions : alcool (COH), acides carboxyliques (COOH), époxydes (COC) et carbones sp^2 (Tableau 5). Les taux d'oxydation, soit les rapports atomiques O/C, sont compris dans l'intervalle 0,47-0,54. Le pourcentage total de carbones fonctionnalisés, c'est-à-dire engagés dans des fonctions (autres que C hybridés sp^2) est compris dans un intervalle serré [63 - 64]% et ce malgré la répartition différente des fonctions ; notamment GrO3 possède des taux de COC et COH qui ont des écarts jusqu'à 9%.

2.2.1.3 Discussion

Les oxydes de graphite et de graphène commercialisés par ACS Material ont été analysés pour évaluer leurs qualités et la reproductibilité d'un lot à l'autre. Tous les échantillons correspondent bien à des oxydes dans la mesure où les spectroscopies Raman, infrarouge et RMN permettent l'identification des fonctions COC, COH, COOH et le réseau de carbones sp^2 natif. Cependant, les cas de GrO, GrO2 et GnO montrent une phase graphite résiduelle soulignant que l'oxydation n'a pas été menée à son terme. Deux types de phases oxydes existent puisqu'une fraction est très hydratée, ce qui a pu être corrélée à une estimation de taux d'eau par ATG.

Le comportement thermique est similaire pour tous les composés néanmoins il ne peut pas être précisément défini compte tenu de tous les facteurs entrant en jeu. Au-delà de la stabilité intrinsèque à une fonction il faut tenir compte (i) des modulations des énergies de liaisons dues aux carbones voisins (des effets de délocalisation d'électrons au niveau de la matrice carbonée sont modulés par les fonctions environnantes), (ii) des interactions directes des hétéroatomes de la fonction avec d'autres fonctions ou l'eau, (iii) la stabilité thermique des fonctions environnantes qui peuvent engager par effet domino la fonction d'intérêt. Le thermogramme, à ce niveau de compréhension, doit être considéré comme une

signature du matériau oxyde. L'obtention du taux d'eau peut être estimé à la hausse par analyse sous air, ou plus précisément par une mesure sous atmosphère inerte (N_2).

La nature graphénique de GnO vis-à-vis de GrO est mise en doute puisque les échantillons semblent couvrir une large diversité d'objets ; l'obtention de feuillets isolés requière une préparation supplémentaire (exfoliation ou séparation par masse).

Si toutes les formules d'oxydes de graphite oscillent autour de C_4OOH, des différences de composition existent d'un lot de GrO à l'autre. Le choix de synthétiser ces matériaux en laboratoire se justifie par le fait de pouvoir contrôler au mieux les paramètres de synthèse et de tracer leur provenance dans les cas de non reproductibilité à moindre coûts ; ce critère est nécessaire pour l'étude ultérieure de la fluoration des oxydes selon différentes conditions sur un même lot. De plus, des améliorations ou modulations correspondant aux objectifs peuvent être apportées. Le paragraphe suivant s'attache à la mise en place de ces méthodes et à la contribution apportée.

Pour appréhender au mieux les matériaux, les méthodes quantitatives seront privilégiées sur celles qualitatives : la RMN du carbone demeurera tout au long de ce travail la technique de caractérisation chimique centrale, la spectroscopie infrarouge étant relayée en méthode qualitative rapide selon le mode ATR (Attenuated Total Reflectance). Enfin, la RMN du proton, dont la pertinence a été discutée précédemment, sera présentée uniquement en annexes. Les diffractogrammes des rayons X seront systématiquement enregistrés alors que les analyses par spectrométrie Raman, adsorption de N_2 à 77 K et thermogravimétrie seront mises à profit pour comparer les familles de matériaux.

2.2.2 Oxydation de Hummers

2.2.2.1 Méthode d'oxydation

La méthode de Hummers a été privilégiée pour le gain de temps et la sécurité relative qu'elle apporte. Elle est ainsi la méthode la plus intéressante en termes de ratio qualité du composé/prix. De plus, sa commodité en fait la méthode privilégiée des chercheurs, permettant de fait d'avoir des produits comparables à ceux discutés dans la littérature.

La variante employée s'inscrit dans une démarche de simplification des conditions: les composés essentiels à la réaction ont été retenus (acide H_2SO_4, oxydant $KMnO_4$, co-oxydant $NaNO_3$ et H_2O_2). Elle a été appliquée sur des quantités allant de 500 mg à 1 g de précurseur, et peut même être adaptée pour des lots plus conséquents encore. Des améliorations notables peuvent être faites sur la filtration afin de garantir l'élimination efficace des agents acidifiants et oxydants. Le graphite précurseur est le KS15 de TIMCAL. Les particules sont des sphéroïdes irréguliers, de granulométrie de l'ordre de 15 microns ; le pourcentage massique de cendre est de 0,05%. Ce produit a ainsi été choisi pour ses propriétés de conduction (application en charge conductrice) [23,24]. **Les oxydes synthétisés au**

laboratoire sont notés GO, par contraste avec GrO commerciaux, et le lot est précisé sous la mention « lot *n*° » le cas échéant.

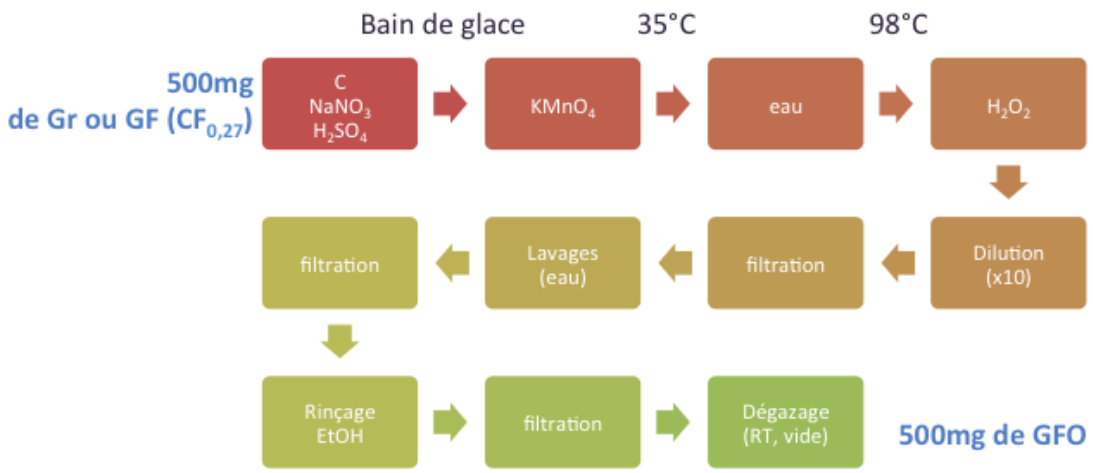
Le protocole complet est schématisé à la Figure 7 et est discuté dans la section suivante.

A 500 mg de graphite et 500 mg de $NaNO_3$ dans un erlenmeyer sont ajoutés 33 mL de H_2SO_4 concentré, l'ensemble étant placé sous agitation magnétique dans un bain de glace depuis 5 min. Ensuite, un ajout très lent de 3,5 g de $KMnO_4$ est réalisé (la solution est alors vert kaki) ; après 10 min, l'erlenmeyer est transféré dans un bain thermostaté à 35°C, toujours sous agitation pendant 1 h. 50 mL d'eau distillée sont ajoutés lentement car la réaction est exothermique et la température du bain est portée à 98°C. Après 45 min, 3 mL de H_2O_2 à 30 % (solution orange) sont additionnés. Après 15 min, la réaction est arrêtée par ajout d'un litre d'eau.

Compte tenu de l'acidité vis-à-vis du filtre de ce mélange, il est nécessaire de le diluer par 10 au préalable ; malgré cette précaution, le filtre est dégradé. Néanmoins, la solution est filtrée. La série d'opérations suivante est réalisée deux fois de suite : (i) rinçages à l'eau et filtrations jusqu'à obtention du pH neutre, (ii) rinçage à l'éthanol (env. 100 mL), (iii) filtration. Toutes les filtrations précitées sont réalisées sous vide avec un entonnoir Büchner équipé d'un filtre Nylon de porosité 0,2 micron.

Une filtration prolongée (24 h) permet l'obtention de films pour les oxydes et de granules (à l'endroit des pores du filtre Büchner). Un séchage sous vide à température ambiante pendant plus de 12h est opérée.

Figure 7 : Protocole de l'oxydation du graphite selon la méthodes de Hummers



La synthèse a été répétée plusieurs fois. Les lots 3, 4, 6, 11, 12 sont étudiés.

2.2.2.2 Caractérisations physico-chimiques de l'oxyde de graphite GO

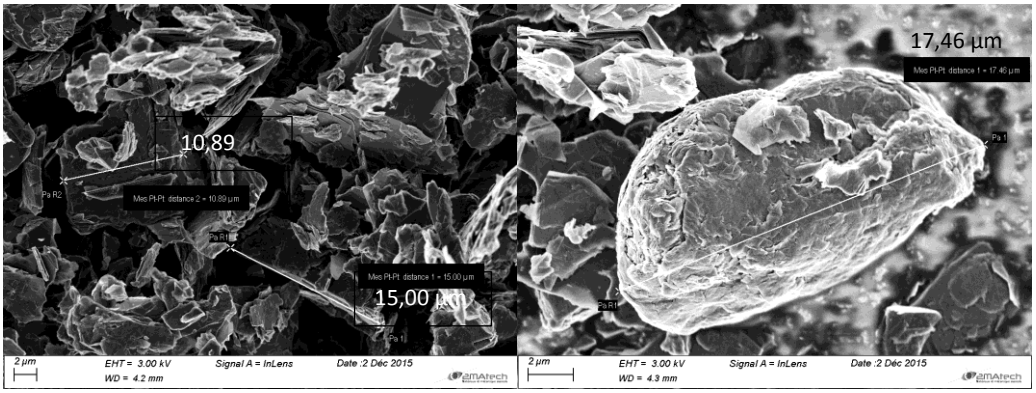
L'aspect visuel du matériau avec des changements de couleurs du noir vers le marron clair ainsi que les exothermicités au cours de la réaction (lors des ajouts d'eau et de peroxyde d'hydrogène) suggèrent que le processus chimique se déroule comme attendu. Les solutions dans l'eau et l'éthanol se colorent, bonne indication de la présence de fonctions oxygénées interagissant avec le solvant. En fin de filtration, malgré les pertes dues aux manipulations, la prise de masse, environ +6%, confirme un changement de composition. La caractérisation multi-échelle confirmera ces indices.

2.2.2.2.1 Analyse structurale

L'observation du matériau à l'échelle micronique (Figure 8, Figure 9) révèle une évolution drastique entre le graphite KS15 et l'oxyde obtenu. Le précurseur est majoritairement sous forme bidimensionnelle ; les objets présentent des dimensions diamétrales très variables (du micron à plus de 20 µm). Après oxydation, les particules sont plus grandes tant en diamètre qu'en épaisseur (plus de 50 µm) et semblent résulter d'un amas d'objet compte tenu de l'aspect de surface très rugueux. La raison la plus probable est une limite technique liée au broyage de films d'oxydes : obtenus en fin de filtration, ils sont renforcés par les interactions faibles (π-π, liaisons hydrogène, …) offrant d'excellentes propriétés mécaniques.

La surface spécifique passe de 16 m²/g à environ 214 m²/g (après phase de dégazage sous vide, en température, potentiellement destructurante et réductrice). En outre, cette valeur diffère de celle obtenu pour l'oxyde commercial mais des études ont montré la dépendance de la surface vis-à-vis du précurseur ; la surface originale ainsi que la réactivité (et donc les conditions d'oxydation) sont probablement responsables des écarts observés [25,26]. Enfin les conditions de dégazage sont susceptibles d'affecter la surface différemment selon l'échantillon.

Figure 8 : Images MEB du graphite précurseur KS15



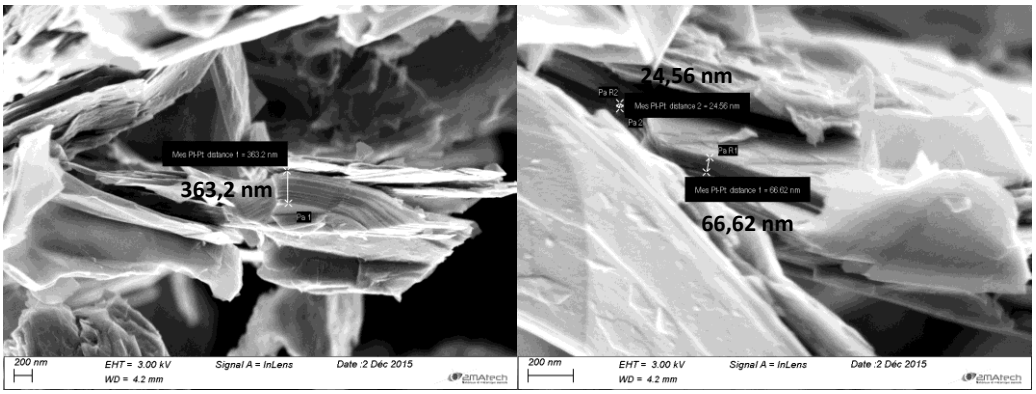
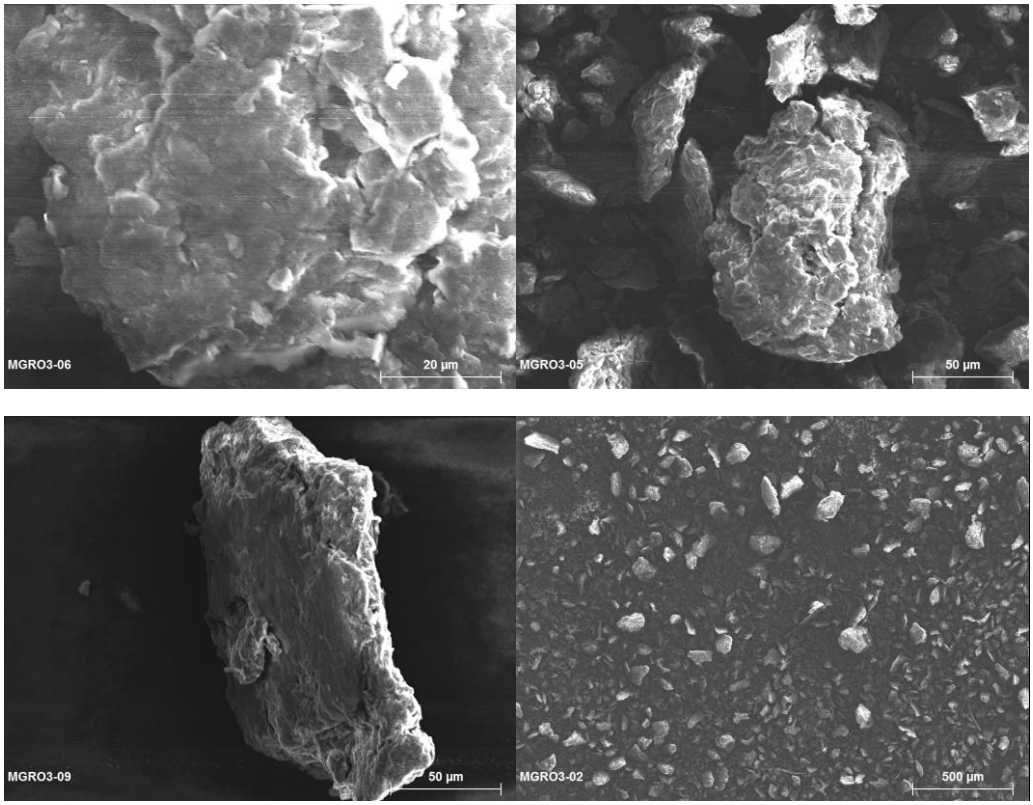


Figure 9 : Images MEB de l'oxyde de graphite GO (lot3)



La diffraction des rayons X (Figure 10) montre l'évolution de la phase graphite (26,6° soit 0,34 nm) en phase oxyde (autour de 7,5 et à 11,7° soit 0,73-1,18 nm). Cette étape s'accompagne d'une forte amorphisation puisque la longueur de cohérence de la phase principale chute de 130 à 5 nm après oxydation. La phase graphite n'est plus visible après oxydation à l'exception d'un résidu désordonné dans le cas du lot 3 qui peut se référer au carbone le plus stable décomposé à 509°C sous air (Figure 11). A part cette particularité, les grandeurs sont sensiblement identiques pour les trois lots étudiés.

Figure 10 : Diffractogrammes X de GO (lots 3, 4 et 11) et du graphite précurseur KS15

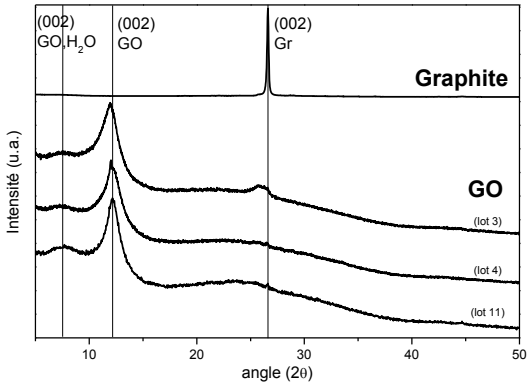


Tableau 7 : Informations extraites des raies (002) des phases cristallographiques oxydes ou graphite

Produits		Phases identifiées	Distance interfeuillet - phase majoritaire (nm)	Lc (nm)	Distance interfeuillet - phase minoritaire (nm)
KS15		Gr (002)	0,34 (F)	129,7	--
GO	**lot3**	GO (002)	0,74 (F)	4,8	1,18 (f)
		Gr (002)	--	--	0,34 (f)
	lot4	GO (002)	0,73 (F)	4,7	1,18 (f)
	lot11	GO (002)	0,73	5,3	1,18 (f)

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) (annexes – S2.7) ne permet pas de déduire un ordre à plus grande échelle entre particules.

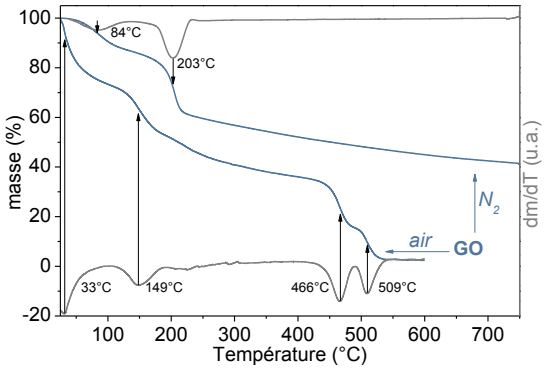
L'oxyde de graphite a été analysé par thermogravimétrie sous air et sous atmosphère inerte de diazote (Figure 11), montrant un comportement distinct du précurseur (annexes – S2.8). La déshydratation est associée à des pertes de masses très différentes : 26% (33°C) auxquels sont additionnés 27% (à 149°C) sous air contre 13% seulement (à 84°C) sous diazote. Une réactivité du système {GO/H_2O/O_2} est ainsi mise en évidence, comme pour d'autres études [16–19]. La deuxième perte de masse est identifiée sans ambiguïté autour de 203°C sous diazote (26%) alors qu'elle est faible et répartie de manière continue sur la gamme de température 193-400°C sous air. Enfin deux derniers accidents thermiques sont répertoriés sous air, à 466 et 509°C conduisant à la perte quasi-totale de l'échantillon (>97%).

L'ATG de GO (lot 3) sous diazote se décrit comme la simple succession d'une déshydratation à 84°C et d'une décomposition des fonctions les plus labiles à 203°C, les autres fonctions minoritaires et plus stables étant décomposées au fil de l'analyse. Sous air, l'analyse est plus complexe puisque l'eau, en se désorbant, engendre des réactions non déterminées à ce jour avec les fonctions de GO aboutissant à une perte de 53%. Des fonctions plus stables et minoritaires se décomposent aussi ultérieurement avant que la matrice carbonée ne s'oxyde en deux étapes. Les décompositions thermiques préalables peuvent créer ponctuellement

un carbone défectueux, donc déstabilisé, qui coexiste avec une phase légèrement plus stable. Un caractère biphasique peut aussi être à l'origine de ces deux processus successifs.

La Désorption Thermique Programmée (TPD) permet d'analyser les gaz émis le long de la décomposition thermique. Pour GO (annexes – S9), elle montre la génération de CO et CO_2 bien en deçà de 200°C. L'obtention de données quantitatives est difficile en raison de la synergie des réactions de décomposition.

Figure 11 : Courbes ATG de GO (sous air et sous diazote, bleu) et dérivées de GO (gris)

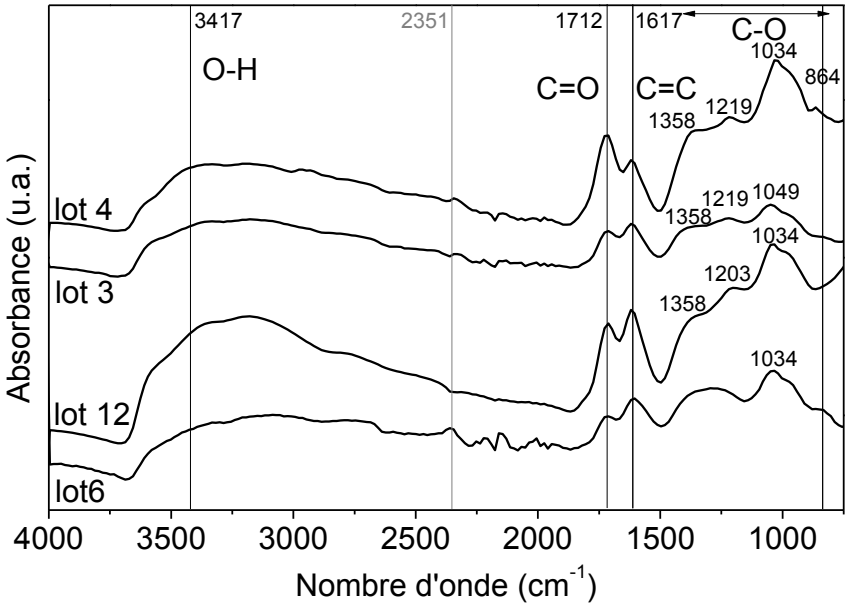


Une analyse DRX avec montée en température in-situ sous diazote, avec un pas de 50°C (annexes – S2.10), a été réalisée sur un oxyde de graphite analogue (précurseur SFG 44) et montre le retour progressif de la structure oxyde ((002) à 7,88°) vers une phase graphite intercalé (25,08°) avec une amorphisation puisque la raie devient de plus en plus large. L'expérience se solde avec la décomposition totale du matériau sous forme gazeuse.

2.2.2.2.2 <u>Analyse chimique</u>

Les spectres infrarouge enregistrés en mode ATR pour les quatre lots de GO sont présentés en Figure 12. Les bandes observées sont caractéristiques de l'oxyde : à 3417 cm^{-1} (large) pour les hydroxyles et l'eau, à 1712 cm^{-1} pour des doubles liaisons C=O, à 1614 cm^{-1} pour les doubles liaisons C=C, 8364 à 1388 cm^{-1} pour les liaisons simples C-O. Contrairement aux produits commerciaux les liaisons C-H ne sont pas détectées (leur vibration est attendue à 2939 cm^{-1}). Les rapports d'intensités ne sont pas exploités car la méthode est qualitative et privilégie la surface de la particule.

Figure 12 : Spectres infrarouge de quatre lots de GO en mode ATR



L'analyse chimique de la surface de GO s'est poursuivie avec la spectroscopie XPS dont les données sont quantitatives sur une profondeur de 10 nm (Dr C. Ghimbeu, IS2M) (Figure 13). Les fonctions détectées sont les carbones sp^2 (présentes à 22,5% avec une énergie de liaison de 284,7 eV), et les carbones non fonctionnalisés (27,3% ; 285,3 eV), les carboxyle (8,1% ; 289,1 eV) et les éthers ou carbonylés (42,0% ; 287,3 eV). Le rapport oxygène/carbone est de 0,38 en surface (Tableau 8).

Figure 13 : Spectres XPS C1s de GO (lot 3)

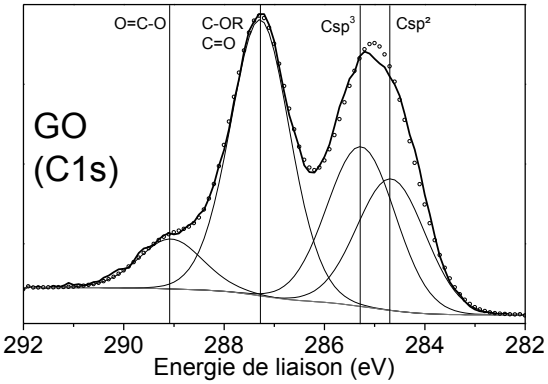


Tableau 8 : Composition atomique par XPS de la surface de GO

	C1s, at%	O1s, at%
GO (lot 3)	72,25	27,23

La spectroscopie RMN du solide (en rotation à l'angle magique ou MAS) a été mise à profit sur trois lots de GO : lots 3, 4 et 11. Les bandes caractéristiques des oxydes sont retrouvées : COC (61 et 191 ppm), COH (69 ppm), C sp^2 dans un environnement oxydé (134 ppm) et COOH (166 ppm). Une bande correspondant aux groupements alkyls (vers 15 ppm) est visible uniquement sur le lot 4. Si l'oxydation a bien été menée de manière équivalente, de légères différences de composition peuvent être remarquées à l'instar de la comparaison qu'offrent les lots 3 et 4 qui proviennent de deux synthèses menées simultanément. Le Tableau 9 représente les taux des fonctions. Les écarts de compositions sont faibles, de 0,03 (0,59 et 0,56) sur le rapport atomique O/C et de 0,06 sur H/C (0,27 et 0,33) ; qui plus est, la variation n'est pas identique sur toutes les fonctions. Toutefois, il semble exister une adéquation entre le taux de groupements alcool et carboxyle qui sont en proportions 1 pour 1. Le lot 11 possède un taux d'oxygène O/C équivalent (0,59) mais la forte contribution d'époxydes (49,1% contre environ 37%) entraîne un pourcentage de carbones fonctionnalisés important (71,6% contre environ 65%). Cela suggère que la proportion de carbones fonctionnalisés durant le processus ait été plus grande pour le lot 11 mais que l'avancement de leur oxydation soit en parti moins important que dans le cas des lots 3 et 4.

Figure 14 : Spectres RMN du carbone de trois lots de GO en mode ATR (droite)

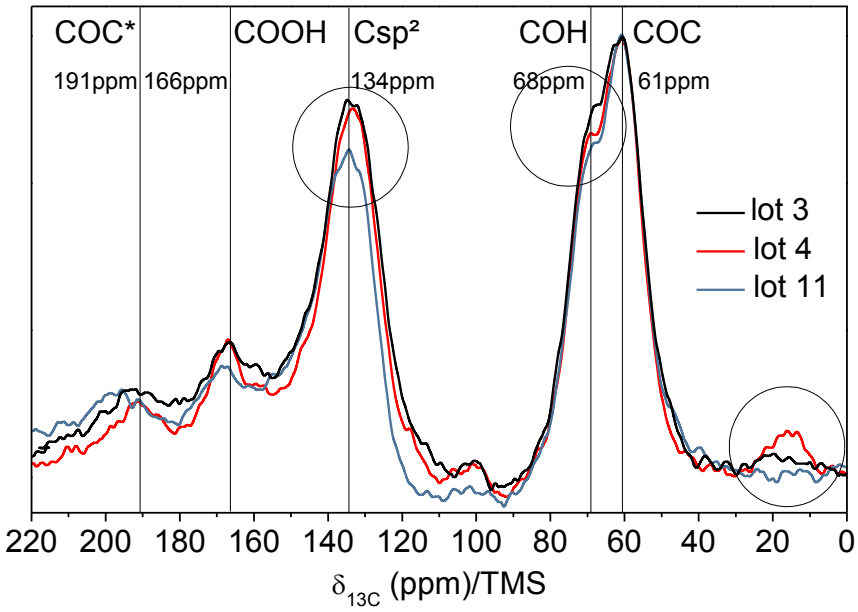


Tableau 9 : Proportions des groupements dans trois lots d'oxydes de graphite

Lots	O/C	H/C	Pourcentage de C engagés en fonctions (%)				
			total	alkyls	OH	COOH	COC
3	0,59	0,27	64,1	0,0	13,7	13,3	37,0
4	0,56	0,33	65,8	4,0	13,1	12,3	36,4
11	0,59	0,22	71,6	0,0	10,7	11,8	49,1

2.2.2.2.3 Discussion

L'étude des oxydes de graphite synthétisés en laboratoire a montré l'efficacité de l'oxydation du graphite KS15 par la méthode Hummers : les changements de texture, de stabilité thermique et de structure convergent vers une transformation du graphite en phase oxyde partiellement hydratée, cette transformation étant totale hormis dans le cas du lot 3. En toute rigueur, le contrôle fin de la synthèse oxydante se révèle notamment difficile lorsque les compositions fonctionnelles viennent à être comparées. En effet, des variations légères apparaissent notamment entre les lots 3 et 4. Au-delà de ces faibles fluctuations, le lot 11 réalisé indépendamment, rassure sur la répétabilité de cette expérience chronométrée et permet de conclure que le protocole choisi conduit à un oxyde unique quelle que soit la synthèse.

Des sources de variations peuvent être identifiées :

- l'agitation magnétique,
- le maintien de la température du bain de glace ou de la cuve thermostatée, la variation de température selon la position dans la cuve et la température locale,
- les ajouts lents (volumes et temporalité) et les exothermicités qui demandent des temps de pause additionnels par vigilance,
- enfin le temps de séjour dans le milieu réactionnel est souhaité terminé par une trempe thermique couplée à une dilution mais le temps de filtration est probablement trop long pour garantir l'inertie du mélange.

Grâce à ces observations, des améliorations peuvent assurément être mises en place pour garantir la reproduction exacte des conditions d'oxydation. Un pousse-seringue disposé sur chaque réacteur est souhaitable, et le fait de centrifuger puis filtrer le centrifugat permet de succéder les lavages plus rapidement en conservant toute la matière (aliquot et gâteau). Au niveau industriel, les dernières étapes de lavage peuvent être réalisées par filtration tangentielle, ou éventuellement par lavage à contre-courant selon le solvant utilisé. Le séchage peut, quant à lui, s'opérer sur lits fluidisés.

La comparaison des compositions chimiques en surface et dans tout le matériau montre des différences quant à la localisation privilégiée des fonctions. En revanche il est surprenant d'obtenir un rapport O/C plus faible en surface que dans le matériau entier.

2.2.3 Etude de l'influence de la température d'oxydation

2.2.3.1 Méthodes

L'étude de l'influence de la température d'oxydation est soumise à conditions dans la mesure où les réactions sont fortement exothermiques et potentiellement explosives. La

première étape délicate, l'ajout de permanganate de potassium, se fera exclusivement dans un bain de glace. Trois synthèses considérées isothermales sont réalisées à 0, 35 et 60°C. La synthèse de GO précédemment présentée en conditions classiques (0, 35 puis 98°C successivement) pourra toutefois être comparée.

La synthèse d'oxyde de Hummers à 0°C est entreprise dans un bain alimentée en glace à différents stades de l'expérience. La température réelle mesurée est de 4 ± 1 °C. Le composé est noté GO-0.

La synthèse à 35°C débute dans un bain de glace, puis à partir du premier changement de température, après incorporation du permanganate de potassium, l'ensemble reste à 35°C jusqu'à la fin de réaction. Le matériau obtenu est noté GO-35.

La synthèse à 60°C suit le même schéma avec une mise à 60°C au lieu de 35°C ; le composé est noté GO-60.

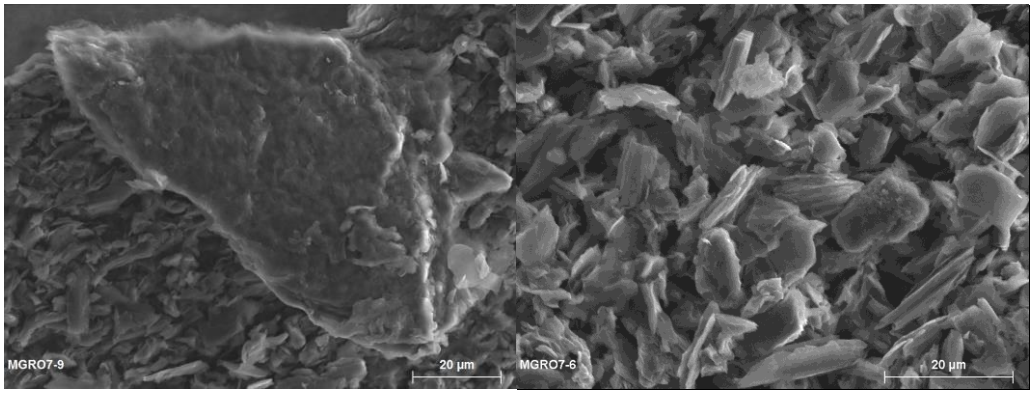
2.2.3.2 Résultats

Quelle que soit la température, les matériaux obtenus sont marron-noir, peu friables et forment des films à l'issue de la filtration. Les caractérisations structurales et chimiques sont présentées dans ce qui suit.

2.2.3.2.1 Analyse structurale

La microscopie MEB a été réalisée sur l'oxyde GO-0 (Figure 15) afin de comparer sa morphologie au KS15 (Figure 8), graphite non oxydé, et à GO, oxyde réalisé en conditions classiques de température. Les particules sont généralement distinguables dans GO-0, de taille et forme similaires au KS15. Certaines zones témoignent toutefois de la cohésion entre grains ; en particulier l'image de gauche montre deux faces d'une même paillette de GO-0 : l'une très compacte avec une surface rugueuse et l'autre simple empilement de particules. Ce sont sans doute les deux faces (filtre et air respectivement) du gâteau séché de GO-0 au cours de la filtration.

Figure 15 : Images de GO-0 obtenus par MEB



La Figure 16 regroupe les diffractogrammes X des oxydes synthétisés à 0, 35 et 60°C alors que le Tableau 10 rassemble les données exploitées.

Le diffractogramme X de GO-0 se décrit par une raie très faible vers 7,5° (1,18 nm) et deux contributions intenses à 11,2° (0,79 nm) et 26,5° (0,34 nm). La première est l'indicatrice d'une phase oxyde hydratée, la deuxième d'une phase oxyde dont la longueur de cohérence est 12,3 nm alors que la dernière prouve l'existence d'une phase résiduelle de carbone graphitique dont la longueur de cohérence est diminuée de 129,7 à 50,0 nm. Ces données suggèrent donc une conservation de structure graphitique au cœur de la cristallite avec une coquille oxydée en bonne adéquation avec la littérature qui montre l'intercalation préférentielle en bord de plan et la diminution de Lc.

Le diffractogramme X de GO-35 montre la quasi-absence de phase graphitique et de la raie correspondante vers 26,5° (0,34 nm). Une phase principale est identifiée par la raie à 11,5° (0,77 nm), correspondant à l'oxyde, avec une longueur de cohérence de 12,3 nm. Une contribution à 7,5° (1,18 nm) peut être devinée et concorderait avec une phase oxyde hydratée.

Pour GO-60, la présence d'une phase oxyde est démontrée de par la présence de la raie à 11,8° (0,75 nm). La longueur de cohérence de 4,4 nm est significativement plus faible que pour les composés GO-0 et GO-35 mais plus proche de ce qui est obtenu pour GO. La phase oxyde hydratée, suggérée par la raie vers 7,5° (1,18 nm), est proéminente comparée aux cas de GO-0 et GO-35 mais se rapproche à nouveau davantage de GO.

Figure 16. Diffractogrammes X de GO-0, GO-35 et GO-60 comparés au précurseur graphitique KS15 et GO

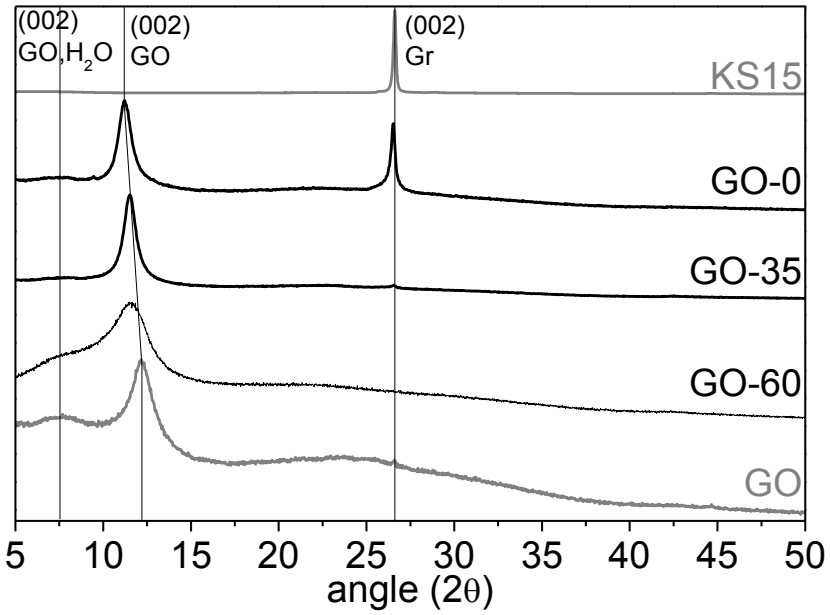


Tableau 10 : Informations extraites des raies (002) des phases cristallographiques des oxydes GO-0, GO-35, GO-60 comparés à GO

Produits	Phases identifiées	Distance interfeuillet - phase majoritaire (Å)	Lc (nm)	Distance interfeuillet - phase minoritaire (Å)	H_20 (%;ATG/N_2)
GO-0	GO (002)	0,79 (F)	12,3	1,18 (f)	9
	Gr (002)	0,34 (F)	50,0		
GO-35	GO (002)	0,77 (F)	12,3	1,18 (f)	15
GO-60	GO (002)	0,75 (F)	4,4	1,18	
GO	GO (002)	0,74 (F)	4,8	1,18 (f)	13

Les analyses thermogravimétriques sont montrées en Figure 17 et les données rassemblées dans le Tableau 11. La décomposition de GO-0 se réalise par succession de phénomènes : (i) un départ d'eau à partir de 69°C comptant pour 9%, (ii) une décomposition à 188°C (30%) puis (iii) une décomposition moins importante à 237°C puis progressive au-delà de 250°C. L'analyse de désorption thermique programmée (TPD) (annexe – S2.9) montre la génération des gaz CO et CO_2 à partir de 100°C témoignant d'une meilleure stabilité du composé par rapport à GO. GO-35 présente exactement le même profil avec des températures légèrement plus hautes (80, 200°C) et un taux d'eau plus grand (15%). GO-60 a la plus haute température de déshydratation (91°C), comptant pour 9% massique. La température de décomposition correspondant aux 'CO' est de 193°C pour 27% puis une perte en deux temps se fait, correspondant à seulement 4%.

La décomposition de GO-0, GO-35 et GO-60 suit la même tendance que celle de GO. Deux décompositions très marquées se produisent dans les domaines 69 - 84°C et 188 - 203°C. Ces températures augmentent globalement avec la température de synthèse. De plus, le pourcentage de masse perdue est compris entre 9 et 15% pour l'eau entre GO-0 et GO-35, et varie significativement pour 'OH' entre GO-60 et GO. La masse perdue pour 'CO' diminue. La température de synthèse impacte ainsi d'une part sur les interactions en jeu et, d'autre part, les quantités de groupements ou d'eau. La pente de décomposition est plus faible au-delà de 250°C en revanche pour GO-0 et GO-35 comparé à GO-60 et GO ce qui témoigne d'une diversité de fonctions (minoritaires) moins importante.

Figure 17 : Analyses thermogravimétriques de GO-0, GO-35, GO-60 et GO sous diazote

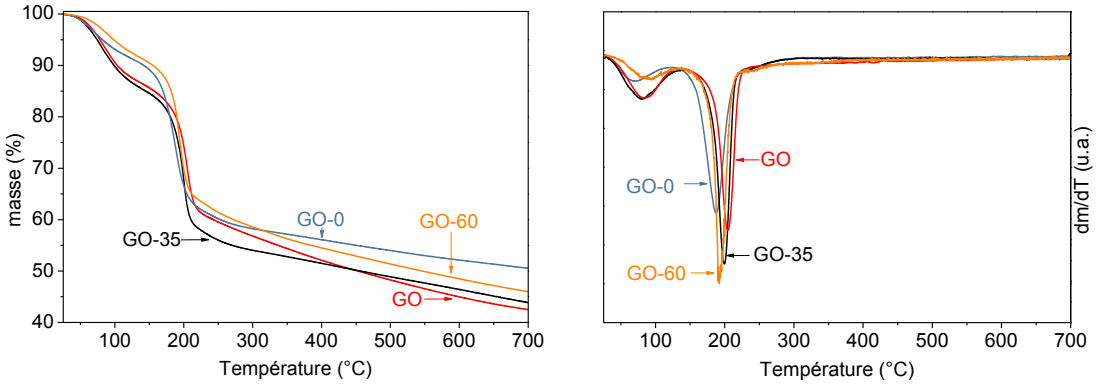


Tableau 11 : Températures de dégradations thermiques des oxydes sous diazote

Oxydes	eau	'OH'	'CO'
KS15	25-750°C - 3%		
GO-0	69°C - 9%	188°C - 30%	237 puis 250-700°C 10%
GO-35	80°C - 15%	200°C - 27%	227 puis 250-700°C - 14%
GO-60	91°C - 9%	193°C - 27%	242 puis 250-700°C - 4%
GO (lot3)	84°C - 13%	203°C - 48%	233-700°C - 2%

La Figure 18 montre les spectres Raman du précurseur KS15, des GO-0, GO-35, GO-60 et GO. La bande à 1125 cm^{-1} rend compte du support d'échantillon en verre.

GO-0 se distingue par la superposition de plusieurs contributions : une bande D (1354 cm^{-1}), deux G (fine à 1574 cm^{-1} et large à 1585 cm^{-1}) et une 2D (2706 cm^{-1}). En s'appuyant sur la littérature et le spectre de KS15, il est logique d'attribuer les bandes D et G large à l'oxyde et les deux autres au graphite résiduel (en accord avec les données DRX). Une bande vers 2926 cm^{-1} peut éventuellement être désignée malgré sa largeur; elle correspondrait à la bande D+G.

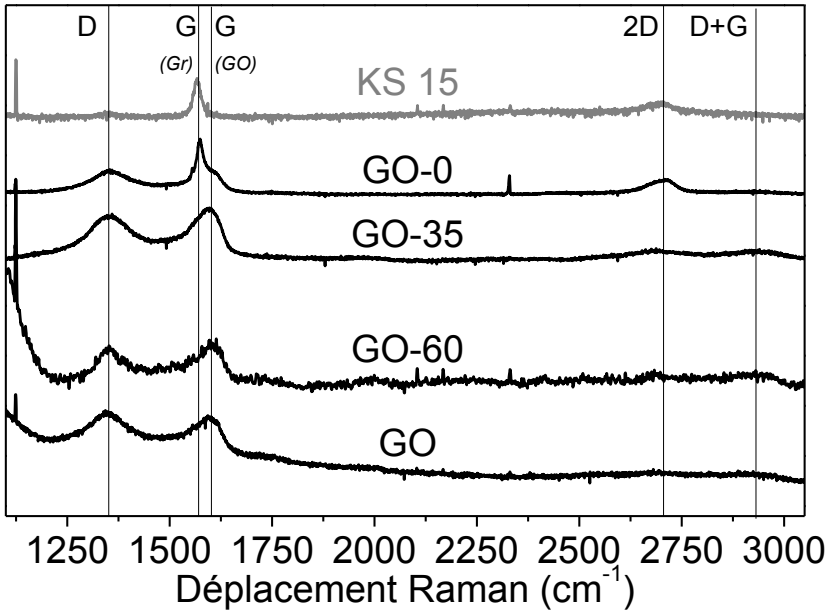
GO-35 est plus classique en ce qui concerne les bandes D (1359 cm^{-1}), G (1596 cm^{-1}), 2D (vers 2691 cm^{-1}) et D+G ou D+D' (vers 2935 cm^{-1}). La bande G du graphite résiduel est absente, confirmant la DRX. La bande 2D est une « bosse » tout comme la bande D+G (ou D+D'), s'assimilant au signal de l'oxyde alors.

L'analyse Raman de GO-60 est marquée par de la fluorescence qui rend l'acquisition délicate. Les mêmes bandes apparaissent : D (1351 cm^{-1}), G (1609 cm^{-1}), 2D (vers 2691 cm^{-1}) et D+G ou D+D' (vers 2935 cm^{-1}).

Enfin le spectre GO, aussi source de fluorescence, est caractérisé par les mêmes bandes D (1348 cm^{-1}) et G (1601 cm^{-1}) mais aussi par une bande vers 1700 cm^{-1} que Díez-Betriu attribue à des défauts intrinsèques (sites vacants, éventuellement défauts de Stones-Wales) [13].

L'évolution de la position de la bande D n'est pas considérée significative, en revanche celle de la bande G témoigne de la disparition de la contribution du graphite et éventuellement de la présence d'une bande D' (1620 cm^{-1}) sous-jacente. La bande 2D pour GO-0 est similaire à celle de KS15 puis devient très large et simultanée à D+G (ou D+D') ce qui correspond au signal de l'oxyde. Le rapport d'intensités de D et G, I(D)/I(G), est grossièrement estimé en raison de la difficulté à identifier la ligne de base ; il semble qu'il passe de 1,0 à 0,8 puis 0,9 et enfin 1,1, ce qui est cohérent avec la littérature [3,12,13]. La longueur de cohérence dans le plan des îlots graphéniques est ainsi comprise entre 2 et 4 nm, plus petit pour GO-0 et GO.

Figure 18 : Spectres Raman de GO-0, GO-35, GO-60 et GO, compares au précurseur KS15



2.2.3.2.2 Analyse chimique par RMN

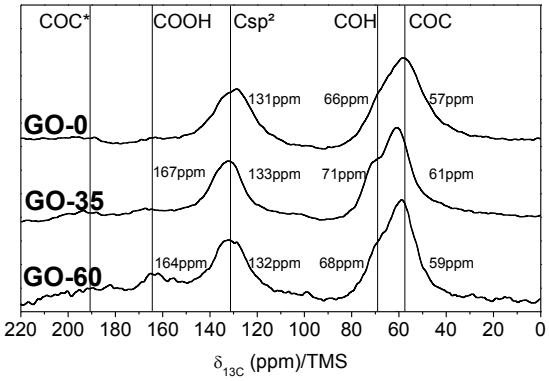
La spectroscopie RMN MAS sur le noyau ^{13}C a été mise à profit pour la caractérisation fine et quantitative des oxydes GO-0, GO-35 et GO-60 (Figure 19, annexes S2.11).

La composition chimique de GO-0 est ainsi obtenue. Le taux d'oxydation est faible comparé à une phase oxyde pure : O/C vaut 0,36 contre 0,6 pour un composé oxyde conventionnel. La fonctionnalité est moins diverse que pour l'oxyde : des proportions d'acide carboxylique sont non mesurables alors que très peu de fonctions alcool (9,0%, bande positionnée à 66 ppm) sont détectées pour une majorité d'époxydes (53,3% à 57 ppm) ; des îlots graphéniques sont maintenus de façon équivalente à GO (62,5%, à 131 ppm) mais dont la largeur de bande est plus élevée (30 ppm contre 15 ppm) ce qui témoigne d'un environnement dépourvu d'hétéroatomes pour la contribution proche de 120 ppm; cette information est à corréler avec la présence de cœur graphitique et le blindage de tous les déplacements (-3 ppm).

Le taux d'oxydation obtenu par RMN est seulement de 0,43 pour GO-35 avec une proportion de carbones sp^2 (dans un environnement oxydé) équivalent à nouveau à celle de GO (65,5%, à 133 pm). Le rapport COC/COH est similaire à celui de GO-0 avec 54,1% pour COC (61 ppm) et 6,7% pour COH (71 ppm). La présence d'une faible fraction d'acides carboxyliques (4,8%, à 167 ppm) est remarquée.

GO-60 contient un taux d'oxygène très proche de celui de GO-35 avec légèrement moins de carbones sp^2 dans un environnement oxydé (60,7%, à 132 ppm). La quantité d'acides carboxyliques est également similaire (5,7%, à 164 ppm) alors que le rapport COC/COH a changé pour des valeurs analogues à ce qui est observé pour GO : 12,3% d'alcool (à 68 ppm) et 42,7% d'époxydes (à 59 ppm).

Figure 19 : Spectres RMN du carbone 13 (MAS 10 kHz) des composés GO, GO-0, GO-35 et GO-60



COC est une bande de rotation de COC*

Tableau 12 : Proportions des groupements dans les trois lots d'oxydes de graphite comparées à celles de GO

Lots	O/C	H/C	Pourcentage de C engagés en fonctions (%)				
			total	alkyls	OH	COOH	COC
GO-0	0,36	0,09	62,5	0,0	9,0	0,0	53,5
GO-35	0,43	0,11	65,5	0,0	6,7	4,8	54,1
GO-60	0,45	0,18	60,7	0,0	12,3	5,7	42,7
GO	0,59	0,27	64,1	0,0	13,7	13,3	37,0

2.2.3.3 Discussion

La température impacte la cinétique réactionnelle de la façon suivante : le ralentissement des mécanismes physiques tel que la diffusion des espèces oxydantes est escompté en baissant la température. Néanmoins, la capacité à intercaler le graphite semble atténuée voire annihilée à 0°C uniquement. Il apparaît donc que dans les temps impartis, une température de 35°C suffit à l'étape d'intercalation. L'étape préliminaire dans le bain de

glace pour GO-35 et GO-60 (tout comme pour GO) est donc insignifiante et permet de comparer les oxydes avec pour seule variable la température.

Compte tenu de l'équivalence temps-température en ce qui concerne l'intercalation, il est à noter que la structuration de type « cœur-coquille » ou l'obtention de cristallites homogène peut être modulée par les deux paramètres : un composé biphasé peut donc être obtenu à 35°C ou plus en abaissant le temps de mise en contact des espèces avant hydrolyse ; une phase oxyde unique peut être obtenue à 0°C en allongeant ce temps. Le contrôle de la structuration cœur/coquille ou phase unique est donc possible via le paramètre température. La difficulté réside cependant dans la détermination du rapport massique ou molaire de cette phase graphite (cristallites) par rapport à la phase oxyde ; les longueurs de cohérence indiquent l'étendu de l'ordre (Lc = 50,0 nm) mais la fraction volumique totale est inaccessible. Concernant La, correspondant aux îlots graphéniques dans le plan, il est estimé entre 2 et 4 nm avec un minimum pour GO-35 ; il est difficile de comprendre cette tendance, mais il est probable que l'histoire de l'échantillon importe puisque des migrations de groupements fonctionnels ont été expliqués par quelques groupes [27–32].

La diminution de la distance interfeuillet est notable sur la phase GO ; elle semble corrélée à l'augmentation de l'aire de la raie typique du GO hydraté. Il est possible que ces évolutions soient davantage liées aux fonctions. Les groupements hydroxyles favorisent les interactions interplanaires faibles conduisant au recouvrement de fonctions, entrainant une distance interfeuillet diminuée [10] ; cette fonctionnalisation favorise l'établissement de liaisons hydrogène d'où une aversion pour l'eau et l'existence de phase oxyde particulièrement hydratée.

L'étude de la composition a justement permis d'observer des tendances significatives selon la température de synthèse d'oxydes par la méthode de Hummers : la température de formation des acides carboxyliques peut être située entre 0 et 35°C ; toutefois, leur proportion peut être significativement augmentée en montant jusqu'à 98°C. Leur formation dans le plan implique nécessairement la rupture du réseau de carbones. Les fonctions époxydes sont aisément obtenues dès 0°C tandis que leur proportion diminue à partir de 60°C ; leur décomposition à haute température au profit de la formation des alcool (voir de carboxyle) peut être proposée à même taux de carbones fonctionnalisés. A cet effet, la Figure 20 compare les produits GO-0, GO-35, GO-60 et GO (35/98°C). Les pourcentages sont exprimés par rapport aux carbones participant à chaque fonction ; %Cfct représente le pourcentage de carbones fonctionnalisés vis-à-vis de l'ensemble des carbones (le complémentaire est donc le taux de carbones sp^2). Enfin, COC/COH (Figure 21) concerne directement le rapport de fonctions et O/C montre que le greffage d'oxygènes se fait sur les carbones fonctionnalisés.

Figure 20. Evolution des pourcentages de fonctions selon la température d'oxydation

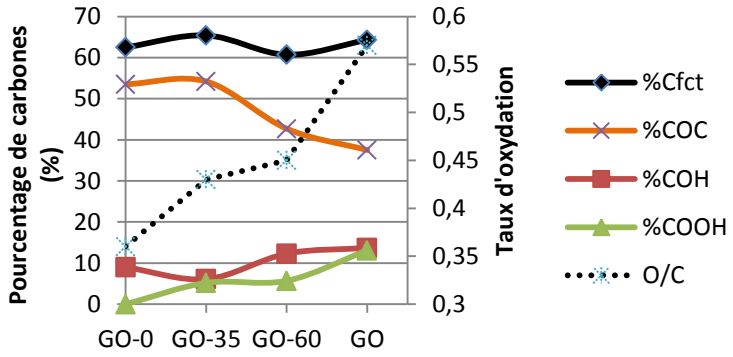
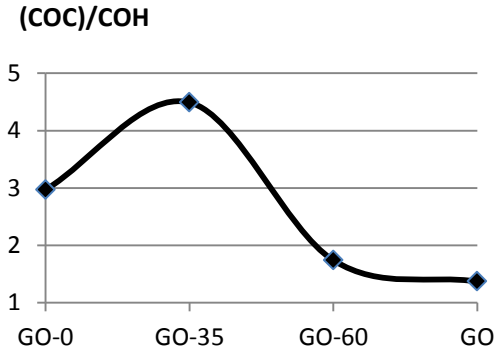


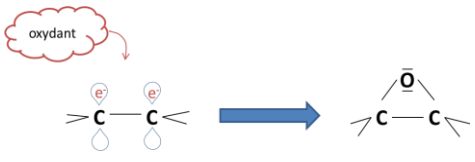
Figure 21. Evolution du rapport fonctionnel époxydes/alcool



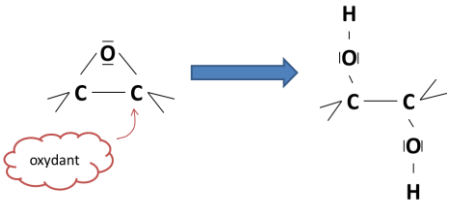
2.2.3.4 Proposition de mécanisme réactionnel

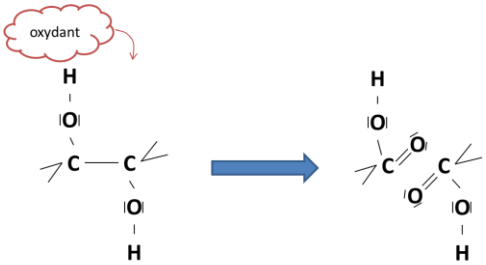
Les résultats ont permis de conjecturer une partie de la réactivité du carbone de graphite face aux espèces oxydantes de la réaction de Hummers. Une proposition de quelques réactions clefs expliquant l'oxydation progressive est ainsi faite, se constituant en piste de recherche pour la compréhension de cette réaction :

(1)



(2)





(3)

La constance du taux de carbones reste inexpliquée ; elle sera pourtant démontrée pour la famille de composés fluorés puis oxydés GFO. Pour rappel, les carbones sp^2 sont agencés dans des îlots graphéniques, générant probablement des contraintes géométriques et électroniques qui conditionnent un état d'équilibre stable de la matrice carbonée.

2.3 Fluoration d'oxydes de graphite

2.3.1 Influence de la température de fluoration et de l'empilement sur la réactivité

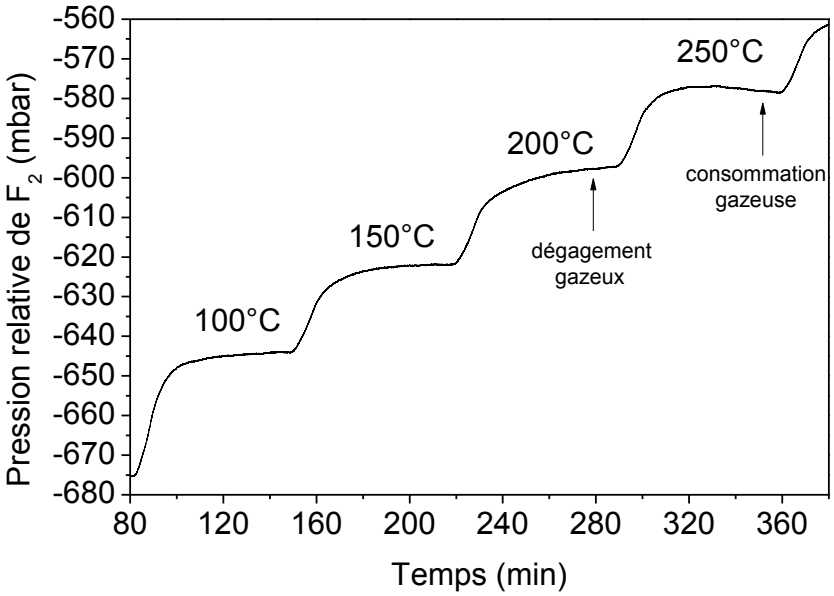
2.3.1.1 Méthodes

2.3.1.1.1 Recherche des conditions de réactivité

La fluoration directe d'oxydes a rarement été opérée et a donc nécessité une étude préalable pour évaluer les températures de réactivité de ces matériaux ; l'oxyde commercial GrO a été employé à cet effet et soumis à une fluoration statique permettant le suivi de pression sur un banc automatisé et instrumenté avec des capteurs de pression et de température. En pratique, des paliers croissants de température ont été réalisés (70 min, tous les 50°C à partir de 100°C) dans une atmosphère de fluor. La courbe de suivi de pression (Figure 22) indique une génération de gaz à 200°C et une consommation à 250°C. Une augmentation ou une baisse de pression traduisent respectivement des phénomènes de décomposition par émission d'espèces volatiles (CF_4 ou C_2F_6) ou de greffage de fluor selon la réaction générique $C_{(s)} + x/2F_{2(g)} \rightarrow CF_x(s)$. La fluoration de matériaux graphitiques n'est effective, tout du moins pour des taux de fluor significatifs, qu'à hautes températures (supérieures à 350°C). Le cas des oxydes est différent selon deux axes. (i) Le chemin réactionnel peut nécessiter moins d'énergie puisque beaucoup de carbones sont initialement hybridés sp^3 ; la fluoration aboutissant à cette hybridation sp^3, une première barrière d'énergie est franchie. En d'autres termes, la conversion sp^2 en sp^3 est déjà acquise dans la partie oxyde. (ii) Des îlots de carbones hybridés sp^2, présents dans le graphite oxydé, voient leur réactivité augmentée significativement par rapport à des feuillets de graphène

étendus empilés. Les températures de fluoration des oxydes sont donc naturellement plus faibles dans ces zones de C sp^2, tout comme dans les régions oxydées.

Figure 22 : Suivi de la pression au cours de la fluoration directe statique



2.3.1.1.2 Plan d'expériences

Pour la synthèse d'oxyfluorures, le mode dynamique diffère principalement parce qu'il génère des flux de convection des espèces gazeuses favorisant la diffusion du fluor dans l'échantillon et l'homogénéisation de température ; de fait, ce mode permet de renouveler les espèces à l'interface plus rapidement optimisant la cinétique et évitant les réactions parasites. Ces espèces sont le réactif F_2 mais aussi les sous-produits de décomposition CF_4 et C_2F_6 et de réaction HF dans le cas d'une substitution de l'hydrogène par le fluor. A contrario, F_2 est présent en excès à la surface, pouvant entrainer des inhomogénéités. L'expérience précédente en statique a permis de cibler une gamme de températures à explorer pour des durées de synthèse de 2h. Des tests ont été menés sur les oxydes commerciaux GrO et GnO dans un premier temps, les résultats les plus riches en informations sont présentés ici : à 100 et 200°C pour GrO et à température ambiante en atmosphère pure et diluée de fluor moléculaire pour GnO compte tenu d'une différence de réactivité importante. En effet un faible empilement augmente la réactivité de la matrice carbonée. La méthode optimisée a ensuite été transposée à l'oxyde synthétisé GO.

Tableau 13 : Conditions de fluoration et notations employées.

Oxyfluorures	Précurseur	Température (°C)	Concentration en F_2 (% vol.)
GnO_F2/N2_RT	GnO	25	50
GnO_F2_RT	GnO	25	100
GrO_F2_100	GrO	100	100
GrO_F2_200	GrO	200	100
GO_F2_100	GO	100	100

2.3.1.2 Caractérisations physico-chimiques des oxyfluorures issus des produits commerciaux

La fluoration des oxydes, aussi petites soient les quantités, aboutit à une coloration non uniforme des matériaux. Des taches apparaissent préférentiellement sur les bords des paillettes d'oxydes alors que, dans le cas de poudre, une teinte poivrée est visible. Ces inhomogénéités s'expliquent par l'excès de F_2 sans cesse renouvelé à la surface du carbone.

2.3.1.2.1 Analyse structurale

Les diffractogrammes X des oxyfluorures de graphite issus de GrO sont présentés à la Figure 23. GrO_F2_100 est amorphe, une raie très large est devinée vers 10°. GrO_F2_200 est caractérisé par trois raies larges vers 7,5° à 11,7 et 26,5°. La première est identique à la phase oxyde hydratée trouvée pour le précurseur. La deuxième peut résulter de l'évolution de la raie de la phase oxyde originellement à 11,1°. Du fait de la proximité des distances interfeuillets des phases oxydes et fluorures, cette évolution s'explique soit par une déshydratation ou une décomposition abaissant la distance interfeuillet soit comme une transformation en phase $(CF)_n$. En effet, d'après la littérature, il est envisageable de former des phases mixtes où le fluor altère légèrement la distance interfeuillet de l'oxyde [33]. Cette phase peut être appelée Composé d'Intercalation du Graphite (GIC) covalent à défaut. La troisième raie est toujours attribuée à une phase graphitique résiduelle. Les largeurs de raies indiquent une cohérence cristalline faible de ces 2 ou 3 phases. Bien que la distinction des raies soit plus ardue, GrO_F2_100 semble être intermédiaire entre GO et GrO_F2_200, la phase oxyde originelle a disparue contrairement au graphite. Pour ce dernier, la largeur à mi-hauteur des raies suggère un ordre assez bien conservé, contrairement à l'oxyfluorure préparé à 200°C. Les phases possibles oxydes, oxyfluorures et fluorures sont difficilement discernables et la RMN du solide sera plus pertinente.

Dans le cas de la fluoration de GnO, le même comportement est observé (Figure 23). La raie se rapportant à la phase oxyde hydratée est inchangée (vers 7,5°) tandis que la phase oxyde semble évoluer avec une diminution de la distance interfeuillet progressive pouvant tendre vers un oxyde plus cohésif ou une structure de type $(CF)_n$ (12,2 et 12,8°, respectivement) dont la cohérence est très faible. La phase graphitique résiduelle est toujours difficilement détectable pour les deux composés, comme pour le précurseur.

Figure 23 : Diffractogrammes X des précurseurs oxydes et des oxyfluorures dérivés , GrO (gauche) et GnO (droite)

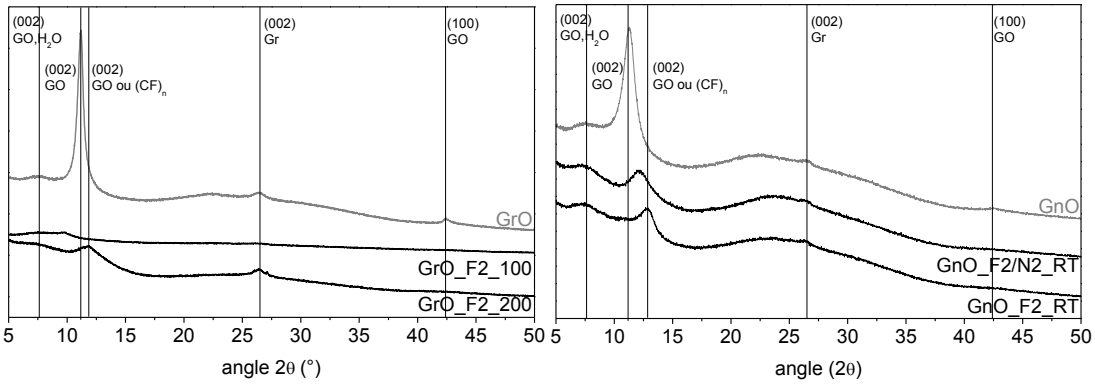


Tableau 14 : Identification des phases cristallines dans les oxyfluorures

Produits	Phases identifiées	Distances interfeuillets (nm)
GrO_F2_100C	GIC covalent (002) ?	0,7-1,2
GrO_F2_200C	GIC covalent (002)	0,76
	GIC covalent (002)	1,18
	Gr (002)	0,34
GnO_F2/N2_RT	GIC covalent (002)	0,72
	GIC covalent (002)	1,18
	Gr (002)	0,34
GnO_F2_RT	GIC covalent (002)	0,69
	GIC covalent (002)	1,18
	Gr (002)	0,34

GIC covalent : *phase GO, GF ou intermédiaire*

La fluorescence des oxyfluorures a compromis l'analyse fine par spectroscopie Raman.

2.3.1.2.2 Analyse chimique

La fluoration des oxydes est constatée par RMN du solide. De manière générale la diversité de fonctions et la proximité des déplacements chimiques rend la déconvolution des spectres plus difficile qu'un GO. Les spectres en carbone 13 en rotation à l'angle magique (Figure 24) permettent de constater la baisse du rapport O/C au profit du greffage covalent de fluor.

GrO_F2_100, identifié comme intermédiaire réactionnel en DRX, compte quatre fonctions avec hétéroatomes : COC (à des déplacements chimiques de 47 et 57 ppm pour les bandes isotropes, et 183 ppm pour une bande de rotation), CF (84 et 90 ppm), CF_2 (107 ppm), COOH (163 ppm) et des carbones sp^2 (135 ppm). La RMN du fluor 19 suggère également, par la

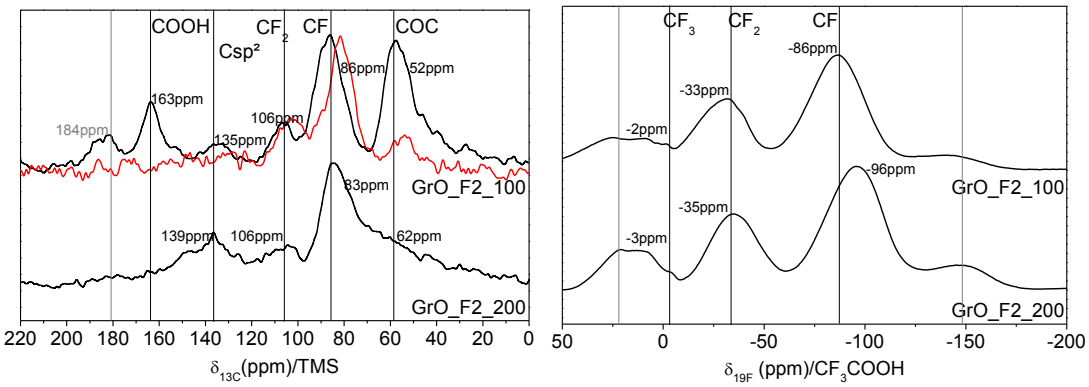
présence d'une bande de très faible intensité vers 0 ppm, la présence de groupements CF_3, alors minoritaires. Une particularité est le dédoublement des contributions des COC et CF ; en effet les déplacements chimiques inédits (47 ppm pour COC et 90 ppm pour CF) suggèrent la présence d'un environnement différent pour ces fonctions, c'est-à-dire oxygéné pour CF et fluoré pour COC. En d'autres termes, les groupements COC et CF sont intimement mélangés dans les zones ex-oxyde. Cette configuration inédite ne peut être obtenue que par substitution de l'oxygène par le fluor dans ces zones, par ailleurs déjà reportée [34]. Ainsi la bande à 47 ppm est attribuée à des COC à proximité de fonctions fluorées, en bon accord avec le résultat de polarisation croisée $^{19}F \rightarrow {}^{13}C$, et la bande à 90 ppm est liée au CF interagissant avec des fonctions oxygénées proches. Une analogie peut être faite ici concernant les carbones sp^2 qui, dans des environnements dépourvus d'hétéroatomes, possèdent un déplacement chimique de 120 ppm alors que si leurs proches voisins sont oxydés ou fluorés, la valeur est 137 ppm ou dans le domaine 125-145 ppm (plus l'environnement est saturé en fluor plus le décalage par rapport à 120 ppm est fort). L'environnement influe sur la densité électronique autour du noyau considéré, effet d'autant plus fort que des éléments très électronégatifs sont impliqués dans les fonctions voisines (F et O). Pour un composé aussi complexe en fonctions que GrO_F2_100, la séquence de polarisation croisée simplifie le spectre en privilégiant les atomes de carbone directement liés au fluor. Cela révèle le déplacement chimique intrinsèque des liaisons C-F, soit 82 ppm. L'interaction avec les groupements oxygénés induit un déplacement de 86 ppm dans le spectre MAS simple. La polarisation croisée $^{1}H \rightarrow {}^{13}C$ (annexes – S2.12) indique quant à elle les interactions entre les COH et les autres fonctions typiques de l'oxyde ; cela avait été observé pour GrO.

Des rapports atomiques O/C de 0,48 et F/C de 0,43 et une formule fonctionnelle $C(COC)_{5,75}(COOH)_{3,00}(CF)_{8,00}(CF_2)_{1,25}$ sont déduits des déconvolutions minutieuses. Ces données extraites sont à comparer avec celles de GrO soit $C(COC)_{0,61}(COH)_{0,33}(COOH)_{0,23}$, O/C à 0,64. En ce qui concerne les fonctions contenant l'oxygène, d'une part les alcool sont les plus affectés par la fluoration puisque leurs réponses disparaissent des spectres ^{13}C. D'autre part, les carboxylés sont diminués d'un facteur 2 (Tableau 15, Tableau 16). Enfin, les groupements époxydes sont augmentés de 26 à 48 % ce qui suppose, compte tenu de l'absence de source extérieur d'oxygène durant la fluoration, une décomposition du carbone préférentiellement sur d'autres fonctions ou un réarrangement de fonctions contenant de l'oxygène.

La chimie de GrO_F2_200 s'avère moins diversifiée. Sont retrouvés les groupements COC (à 62 ppm), CF (à 80 et 86 ppm), CF_2 (à 106 ppm) et carbones hybridés sp^2 (à 139 ppm). A nouveau, les liaisons C-F se trouvent dans deux types d'environnement avec des effets de blindage différents. Les rapports atomiques sont O/C=0,17 et F/C=0,36, significativement moins riche en oxygène que GrO_F2_100 (O/C=0,48) mais aussi, de manière surprenante, en fluor (F/C=0,43 dans GrO_F2_100) ; la composition fonctionnelle est $C(COC)_{0,53}(CF)_{0,36}(CF_2)_{0,10}$ (contre $C(COC)_{5,75}(COOH)_{3,00}(CF)_{8,00}(CF_2)_{1,25}$ pour GrO_F2_100 et

$C(COC)_{0,61}(COH)_{0,33}(COOH)_{0,23}$ pour GrO). La perte en fluor peut être partiellement due à un abaissement du pourcentage de CF_2 de 5,7% à 3,3% lorsque la température de fluoration passe de 100 à 200°C. Les carbones sp² sont dans ce cas mieux conservés ; il en subsiste 4 et 33% à 100 et 200°C sous F_2. Les bandes des fonctions alcool et carboxyle ont disparu alors que le pourcentage d'époxydes est à nouveau plus important qu'initialement (35 contre 28%). Concernant les fonctions fluorées, le groupement CF reste privilégié même si le taux relatif de CF_2 augmente. Les groupements CF_3, visibles par RMN du fluor 19, sont en très faibles quantités.

Figure 24 : Spectres RMN du ^{13}C (noir) et CP $^{19}F \rightarrow ^{13}C$ (rouge) à gauche et spectres RMN du ^{19}F à droite de GrO_F2_100 et GrO_F2_200



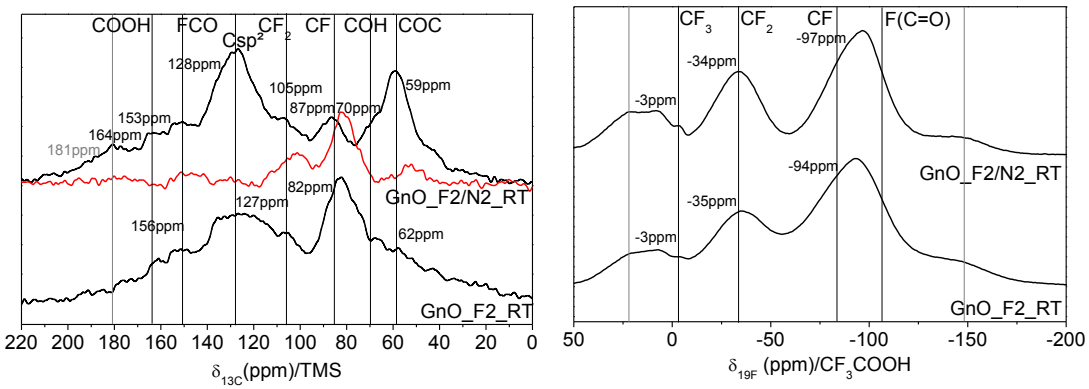
Il convient de s'attarder sur la comparaison des spectres MAS ^{19}F car les déplacements chimiques de la bande isotrope principale différent sensiblement pour GrO_F2_100 (-86 ppm) et GrO_F2_200 (-96 ppm). Ces 10 ppm d'écart traduisent un renforcement de la force de liaison C-F ; celles-ci sont moins perturbées par un environnement oxygéné pour GrO_F2_100. Un effet semblable de force de liaison est observé en comparant le déplacement chimique ^{13}C de GrO_F2_200 (83 ppm) à celui en CP (intrinsèque aux C-F, 81 ppm). Plus le déplacement chimique est élevé, plus la liaison C-F est forte. Par effet de blindage, les C sp^2 sortent à 135 et 139 ppm pour GrO_F2_100 et GrO_F2_200, ce qui traduit aussi une covalence plus forte dans le second cas.

Il convenait selon ces résultats d'adoucir les conditions de fluoration pour GnO supposé plus réactif de par son faible empilement et la présence d'îlots sp^2, en passant à température ambiante et en diluant le fluor avec du diazote. L'échantillon GnO_F2/N2_RT a ainsi été synthétisé. Sa réponse RMN ^{13}C indique la présence de groupements COH (à 70 ppm), COC (59 ppm), Csp^2 (128 ppm), CF (87 ppm), CF_2 (105 ppm) et COOH (164 ppm). Une dernière contribution est visible à 153 ppm ; le spectre $^{19}F \rightarrow ^{13}C$ démontre par la persistance de ce signal que la polarisation croisée est efficace sur ce groupement qui est probablement fluoré Le cas le plus probable est un fluorure de carboxyle F(C=O) [35] dont le déplacement en RMN du fluor 19 serait vers -110 ppm [36], trop proche de CF pour être distingué, d'autant que ses quantités sont faibles en regard des CF. Aussi, ces déplacements n'ont pas été renseignés sur des carbones graphitiques du fait de la forte conjugaison. Le taux d'oxygène O/C est passé de 0,63 à 0,31 par fluoration au profit du rapport F/C qui vaut 0,38. La

composition fonctionnelle peut s'écrire $C(COC)_{0,45}(COH)_{0,02}(FCO)_{0,39}(CF)_{0,25}(CF_2)_{0,20}$ avec un pourcentage d'alcool qui a chuté de 9 à 0% et de carboxyle de 17 à 1% alors que le pourcentage d'époxydes a légèrement baissé. Les fonctions fluorées sont principalement présentes sous forme de CF (-97 ppm) et CF_2 (-34 ppm) en quantités équivalentes entre 7 et 9%, la fonction F(C=O) représente 14% et les CF_3 sont minoritaires.

La non-dilution du fluor durcit les conditions et GnO_F2_RT apparaît logiquement comme plus fonctionnalisé (72% contre 64% en atmosphère diluée) mais avec moins de diversité : COC (62 ppm), Csp^2 (120 et 134 ppm), CF (82 ppm) et les F(C=O) (156 ppm). Le taux d'oxygène O/C est similaire (0,30) et F/C plus haut 0,51. Alcools et carboxyle ont totalement disparus alors que époxydes ont légèrement baissé à nouveau. Les fonctions fluorées sont les CF, CF_2 et F(C=O) à 24, 6 et 15% respectivement, CF_3 étant minoritaires. La composition fonctionnelle peut s'écrire $C(COC)_{0,41}(COH)_{0,12}(FCO)_{0,53}(CF)_{0,85}(CF_2)_{0,21}$ et est à comparer à $C(COC)_{0,45}(COH)_{0,02}(FCO)_{0,39}(CF)_{0,25}(CF_2)_{0,20}$ pour GnO_F2/N2_RT. Ces données convergent vers une hypothèse de décomposition massive des zones oxydées et/ou conversion en fluorures. Les conditions de fluoration étaient probablement trop drastiques pour un empilement si faible et la présence d'îlots sp^2 hautement réactifs.

Figure 25 : Spectres RMN ^{13}C (noir) et CP $^{19}F \rightarrow {}^{13}C$ (rouge) à gauche et spectres RMN ^{19}F à droite de GnO_F2/N2_RT et GnO_F2_RT



Les fonctions fluorées identifiées par leur déplacement chimique en RMN ^{13}C et ^{19}F sont CF (75 et 80 ppm en RMN du carbone et -90 ppm en fluor), CF_2 (110 ppm en RMN du carbone et -40 ppm en fluor), CF_3 (0 ppm en fluor), et F(C=O) (155 ppm en RMN du carbone et vers -110 ppm en fluor). Elles sont identifiées pour GnO fluorés.

Tableau 15 : Comparaison des taux O/C, H/C et F/C

Oxyfluorures	O/C	H/C	F/C	Types de fonctions (dont fluorées)	Pourcentage de C engagés en fonctions (%)
GrO_F2_100	0,48	0,12	0,43	5 (3)	96,1
GrO_F2_200	0,17	0,00	0,36	4 (3)	67,2
GnO_F2/N2_RT	0,31	0,01	0,38	6 (4)	64,0
GnO_F2_RT	0,30	0,03	0,51	6 (4)	71,7

Tableau 16 : Comparaison des groupements analysés dans les oxyfluorures

Oxyfluorures	RMN du carbone 13 *(%, normalisation par rapport aux C=C)*					
	COC	COH	COOH	F(C=O)	CF	CF_2
GrO_F2_100	46,3	0,0	12,2	0,0	31,9	5,7
GrO_F2_200	34,5	0,0	0,0	0,0	29,4	3,3
GnO_F2/N2_RT	32,7	0,8	0,0	14,1	9,2	7,3
GnO_F2_RT	23,3	3,3	0,0	15,1	24,1	6,0

2.3.1.3 Discussion et transposition à GO

2.3.1.3.1 Discussion

En préambule à cette discussion, il convient d'écarter GnO_F2_RT du fait d'une décomposition importante des zones oxydées liée aux conditions de fluoration trop drastiques. Elle engendre une décroissante de COC mais comme ces fonctions sont les moins sensibles au fluor leur pourcentage relatif croit artificiellement. En tout état de cause, cet échantillons se différencie de la série étudiée et ne sera plus discuté. Il a l'avantage de fixer les limites de stabilité de GnO sous fluor à température ambiante.

L'obtention de données numériques permet de mettre en évidence que le rapport O/C est affecté par la fluoration : il baisse de 0,59 à 0,33 puis 0,17 dans le cas de GrO fluoré à 100 et 200°C respectivement. Cette déoxygénation est thermiquement activée en écho, d'une part à la stabilité thermique sous air ou diazote des oxydes et, d'autre part, à la réactivité accrue de F_2 lorsque la température augmente. Pour GnO, O/C diminue pour atteindre environ 0,3 lorsque le fluor est dilué (seule condition évitant la décomposition des zones oxydées). Le rapport F/C dans les trois composés considérés est compris entre 0,2 et 0,4, pour constituer un oxyfluorure dont les taux d'oxygène et de fluor sont du même ordre.

Tout comme les rapports atomiques, les pourcentages de fonctions après fluoration corroborent l'hypothèse d'une substitution de fonctions oxygénées par des fonctions fluorées. Les fonctions oxygénées les plus touchées sont les alcool ensuite les carboxyle. Les groupements époxydes sont les moins réactifs vis-à-vis de F_2. Il est primordial de s'assurer de

l'évolution de la matrice carbonée, à savoir : est-elle décomposée à l'instar de GnO_F2_RT ou simplement fluorée ? Cette question est d'autant plus importante qu'un tel mécanisme n'a jamais été rapporté dans la littérature. Les carbones hybridés sp^2 semblent faiblement affectés sauf dans le cas de GrO_F2_100, où le taux de carbones sp^2 atteint 6% uniquement.

De manière générale, le fluor est présent sous forme de liaisons CF et de F(C=O), majoritaires comparées aux CF_2 (et CF_3), ce qui est favorable pour notre étude ces derniers sont inactifs en électrochimie. La formation des F(C=O) est inédite ; intuitivement elle peut être pensée issue d'une conversion des COOH ou alors d'une ouverture de ponts époxydes par attaque nucléophile du fluor. Si l'activité des CF a été largement étudiée sur les carbones, celle de F(C=O) est inconnue.

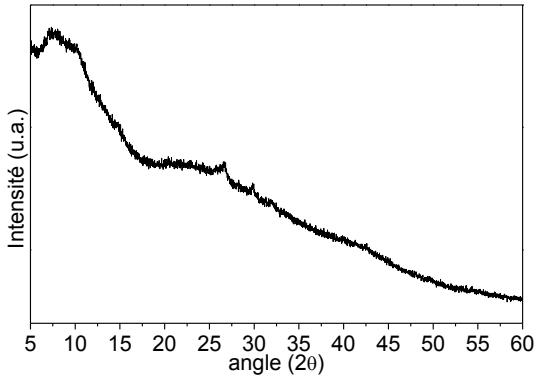
La RMN du ^{13}C a révélé deux types d'atomes de carbone engagés dans les groupements époxydes et deux groupes de fluors engagés dans les liaisons C-F. Ces dédoublements sont attribués à un effet de polarisation du nuage électronique autour des noyaux de C liés à l'oxygène (au fluor) causé par la présence de groupements fluorés (oxygénés). L'association de ces deux phénomènes ainsi que la comparaison des spectres MAS et CP-MAS suggèrent fortement que le fluor est localisé dans un premier temps dans l'environnement des groupements COC. De plus, les fonctions F(C=O) témoignent de la proximité de ces deux éléments dans le feuillet. Globalement, plus ces déplacements sont importants, plus la répartition du fluor et de l'oxygène est homogène autrement dit la phase oxydée est convertie en oxyfluorure en accord avec les résultats de DRX. Celle-ci montre l'amorphisation des matériaux qui peut en partie être expliquée par la diminution du taux de C sp^2 et un mélange de phases qui altèrent la structuration du matériau. En considérant la portion totale de fonctions, il est certain que la substitution n'est pas le seul mécanisme en jeu : la décomposition est significative.

2.3.1.3.2 Transposition à GO

La fluoration d'oxydes commerciaux a permis d'appréhender les oxyfluorures sous plusieurs aspects ; ainsi la fluoration de l'oxyde synthétisé en laboratoire GO a pu être entreprise. La température de 100°C a été considérée dans un premier temps pour assurer une réactivité suffisante.

L'analyse structurale du composé obtenu, noté GO_F2_100, par DRX montre une amorphisation très avancée de la structure oxyde (Figure 26). Un vestige de la phase oxyde hydratée peut être deviné vers 7,5° prolongée par une éventuelle contribution vers 10,0°. Une raie très peu intense à 26,6° est également visible pour une phase graphite.

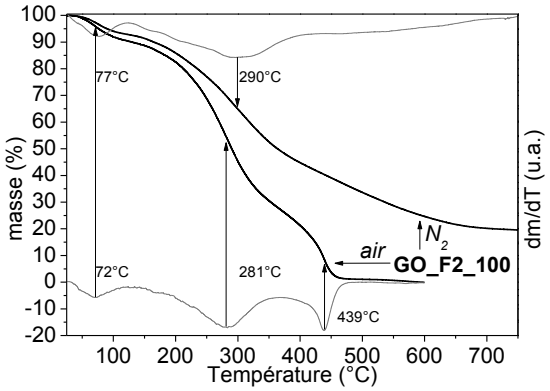
Figure 26 : Diffractogrammes X de GO_F2_100



L'ATG du composé a été réalisée sous air et sous atmosphère inerte (Figure 27). La décomposition suit une tendance assez proche dans les deux cas. La première perte associée à l'eau ou HF se déroule à températures semblables et compte respectivement pour 10% (à 72°C) et 8% (à 77°C). La deuxième perte à 281°C se traduit par 63% de perte de masse sous air et de 52% sous diazote à 290°C. Enfin la décomposition est totale sous air dans un accident à 439°C alors qu'elle est presque nulle sous diazote et est donc attribuée aux carbones.

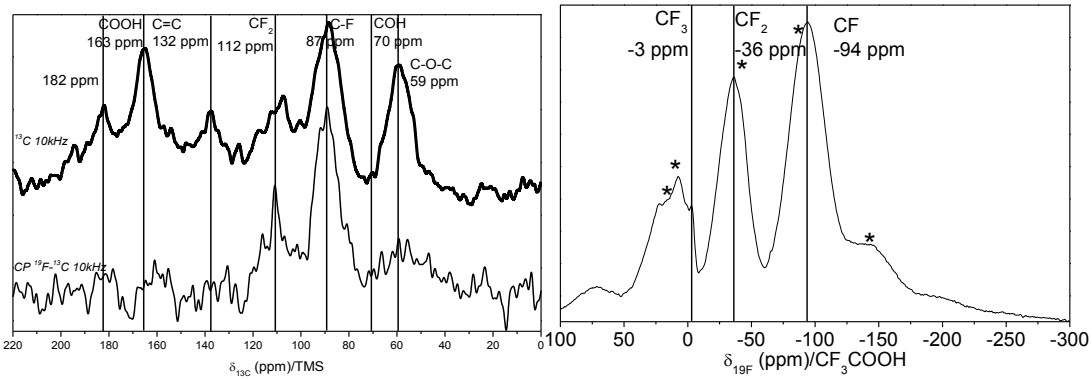
La similitude des comportements sous air et sous diazote montre que le matériau n'est plus constitué de phase oxyde pur mais se rapproche plus du fluorure dans sa stabilité thermique. Aussi une unique perte est attribuée à la phase GIC en dehors du carbone. De ce fait, il est possible de statuer sur un composé homogène.

Figure 27 : Courbes d'ATG de GO_F2_100 sous air et sous diazote



L'analyse RMN de GO_F2_100 (Figure 28) révèle un composé contenant de multiples fonctions. Les déplacements chimiques relevés sont 59, 87, 110, 138, 165 ppm ; ces bandes isotropes correspondent aux groupements COC, CF, CF_2, C sp², COOH, respectivement. La bande à 182 ppm étant des bandes de rotation de COC comme vu précédemment. La polarisation croisée $^{19}F \rightarrow {}^{13}C$ permet de faire ressortir les bandes des fonctions fluorées CF et CF_2 mais également celle des COC (faible) témoignant de l'interaction entre le fluor et les fonctions de l'oxyde. Le spectre RMN ^{19}F montre les fonctions fluorées CF et CF_2, et également CF_3.

Figure 28 : Spectres RMN ^{13}C (gauche) et ^{19}F (droite) de GO_F2 _100



Cette signature s'apparente à l'échantillon GrO_F2_100, suggérant un mécanisme de fluoration comparable avec un mélange homogène de fonctions fluorées et oxygénées. Cependant, l'avancement de la décomposition est plus grand. La raison peut venir des différences de proportions de fonctions ou de la nature du précurseur.

2.3.2 Fluoration directe à température ambiante

Le contrôle de la diversité de fonctions est primordial d'autant plus que les résultats en électrochimie de ces composés sont complexes à comprendre. Ces deux aspects prouvent la nécessité de mieux appréhender la réactivité de la fluoration d'oxyde afin d'être en mesure de corréler propriétés physico-chimiques et applicatives. Ainsi ce paragraphe s'attarde sur l'évolution de l'oxyde de graphite dans des conditions les moins favorables afin de mettre en exergue les différences de réactivité entre fonctions. La comparaison de deux oxydes synthétisés dans en laboratoire a pour but d'identifier l'interdépendance des caractéristiques structurales et chimiques sur la réactivité.

2.3.2.1 Méthodes

Dans l'optique de gagner en contrôle sur la réaction et de ce fait comprendre le mécanisme, les conditions ont été modulées de la façon suivante (Tableau 17) :

- le précurseur, deux oxydes ont été testés pour leurs différences de chimies et de structures ainsi que leurs performances électrochimiques, GO-0 et GO ;
- la température, l'ensemble des synthèses ont été effectuées à température ambiante ;
- le flux, des conditions dynamiques ont été privilégiées avec des temps d'exposition courts et croissants (la fluoration en statique dans une atmosphère très diluée n'ayant pas été concluante).

Tableau 17 : Conditions de synthèses des oxyfluorures GOF à température ambiante et nomenclature employée

		Précurseurs	
		GO-0	**GO**
Temps de fluoration	***15 min***	GO-0_15	GO_15
	45 min	GO-0_45	GO_45
	90 min	GO-0_90	GO_90
	240 min	GO-0_240	GO_240

Afin de suivre l'évolution du matériau, la quantité molaire de chaque fonction a été déterminée par RMN et prise de masse. En effet, cette combinaison représente une évolution par rapport à la démarche habituelle puisqu'elle permettra de lever les soupçons concernant la décomposition des carbones au cours de la fluoration. Les histogrammes présentés montrent la variation de chaque fonction en pourcentage de nombre de moles total de fonctions dans le précurseur. Les détails des calculs d'incertitudes sont consignés en annexes. Dans le cas de GO-0, biphasé, les analyses DRX et de Raman ont permis de comprendre l'évolution de la structure.

2.3.2.2 Caractérisation des oxydes fluorés à température ambiante

2.3.2.2.1 Fluoration de GO-0

Pour rappel, GO-0 est un oxyde obtenu suite à une oxydation de Hummers modifiée, caractérisée par un maintien de la température près de 0°C (bain de glace). La conséquence principale est l'intercalation partielle des espèces oxydantes dans les cristallites de graphite, laissant intact une partie du graphite natif. La phase oxydée se distingue par un rapport époxydes/alcool très fort et l'absence de groupements COOH (à ratio de Csp^2 identique, environ 37%) ; le rapport O/C s'avère donc faible 0,36. Il est à noter également la faible quantité en eau dans ce composé.

La fluoration à température ambiante de GO-0 ne change pas l'apparence visuelle du matériau, à l'inverse des fluorations en température qui coloraient les poudres et paillettes de façon inhomogène.

2.3.2.2.1.1 Analyse structurale

Compte tenu de la dualité de GO-0, sa structure a été observée à chaque stade de fluoration. La diffraction des rayons X (Figure 29) montre une conservation partielle de la phase graphite visualisée par une raie à 26,6° au cours de la fluoration et sa disparition complète à 240 min de fluoration qui s'accompagne d'un élargissement à la base. Une déconvolution à

deux raies a été choisie pour rendre compte de cela, notamment sur le précurseur. Les raies sont assignées à des distances interfeuillet de 0,34 indépendamment de la fluoration mais les longueurs de cohérence évoluent (Tableau 18). Elles sont initialement de 56 et 8 nm respectivement. 15 et 45 min de fluoration ne suffisent pas à désorganiser ces phases graphitiques ; ce n'est qu'à 90 min que les raies s'élargissent avec une baisse de cohérence cristallographique (33 et 4 nm). Lorsque la fluoration est menée durant 240 min, ces phases graphitiques disparaissent ou s'amorphisent.

La phase oxyde hydratée reste visible au fil de la fluoration avec une raie peu intense et large vers 7,5°. La phase oxyde est présente sur tous les composés avec une raie vers 11,2°, comme pour le précurseur, sauf à 240 min où elle est décalée à 10,9° ; la cohérence évolue peu quant à elle.

Figure 29 : Diffractogramme X des GO-0 fluorés

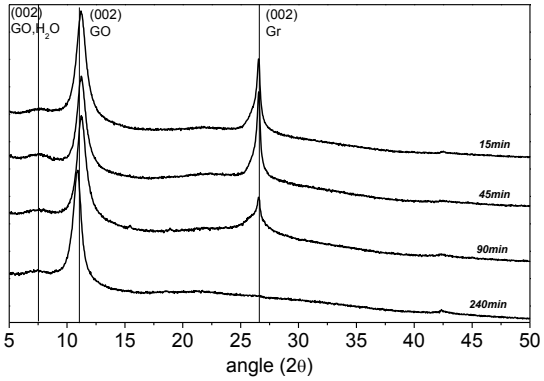


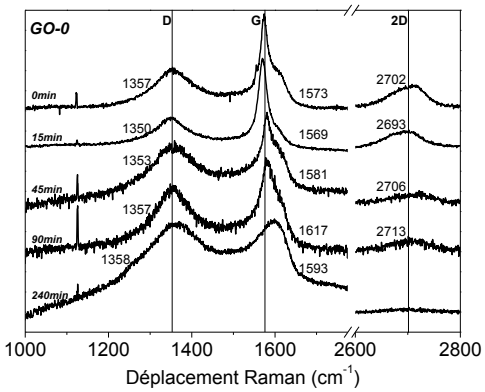
Tableau 18 : Informations extraites des raies (002) des phases cristallographiques des oxyfluorures de GO-0 et GO

Produit	Phase	Distance interfeuillet (nm)	Lc (nm)
GO-0	Gr (002)	0,34	50,0
	GO (002)	0,79	*12,3*
	GO, H_2O (002)	1,18	--
GO-0_15	Gr (002)	0,34	42,86
	GO (002)	0,79	8,01
	GO, H_2O (002)	1,18	--
GO-0_45	Gr (002)	0,34	48,92
	GO (002)	0,79	8,11
	GO, H_2O (002)	1,18	--
GO-0_90	Gr (002)	0,34	32,85
	GO (002)	0,79	7,91
	GO, H_2O (002)	1,18	--
GO-0_240	GO (002)	0,81	4,09
	GO, H_2O (002)	1,18	--

La spectroscopie Raman (Figure 30) montre une bande D (vers 1355 cm^{-1}), deux bandes G (fine à 1573 cm^{-1} et large à 1590 cm^{-1}) et une bande 2D (vers 2700 cm^{-1}). En s'appuyant sur la

littérature, il est raisonnable d'attribuer la bande D et la bande G large à l'oxyde et les deux autres aux 2 graphites en accord avec les données de DRX. Les spectres traduisent la conversion de la phase graphite en phase graphitique fonctionnalisée. En effet, les bandes 2D et G (fine) attribuées au graphite disparaissent progressivement puis avec une accélération pour 90 et 240 min de fluoration. Dans le même temps, le rapport des bandes attribuées à l'oxyde de graphite D/G a été extrait malgré la difficulté à simuler le signal. Le rapport évolue aléatoirement d'un oxyfluorure à un autre mais les valeurs sont comprises entre 1,3 et 1,8 ce qui correspond à une longueur de cohérence d'environ 3 nm alors qu'elle était de 4 nm pour GO-0 (I(D)/I(G)=1,1) ; ce résultat fait écho aux travaux de Pu qui montre la diminution de la longueur de cohérence La (21 à 18 nm) après fluoration par HF gaz [34]. Par ailleurs, ce maintien du rapport montre que la fluoration crée peu de défauts supplémentaires dans les parties oxydées.

Figure 30 : Spectres Raman des GO-0 fluorés



Il est surprenant que la phase graphitique la plus ordonnée soit fluorée à température ambiante alors que la fluoration n'est normalement effective qu'à haute température pour un graphite cristallisé. La présence d'une phase oxydée peut donc générer suffisamment de contraintes pour affaiblir le résidu graphitique. La durée de fluoration doit néanmoins être longue, i.e. 240 min, pour désorganiser la phase graphitique la plus ordonnée (on peut supposer que l'autre est convertie en premier). Un tel scénario pourrait s'expliquer par une déstabilisation de la phase graphitique à proximité des régions oxydées, cette phase peu ordonnée étant l'interphase entre GO et graphite ordonné. Au fur et à mesure de la fluoration du graphite désorganisé, l'interphase se déplace en consommant la phase ordonnée. La diffusion et les réorganisations sont probablement lentes à température ambiante.

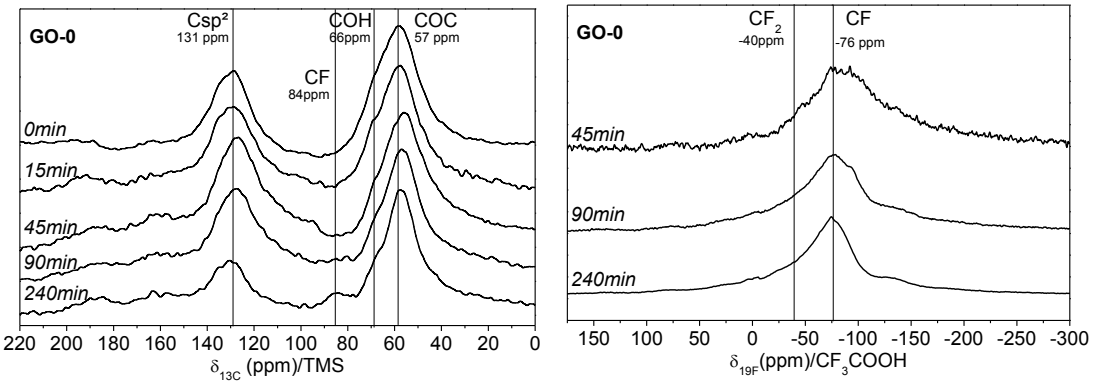
2.3.2.2.1.2 Analyse chimique

La spectroscopie RMN sur le noyau carbone 13 est présentée en Figure 31. Sont identifiés et quantifiés les groupements COC (57 ppm), COH (66 ppm), CF (84 ppm) et Csp^2 (131 ppm). Il faut 90 et 240 min pour que des changements notables apparaissent et que le rapport signal/bruit soit satisfaisant en ^{19}F. Qualitativement, en se référant à l'aire de la bande époxydes, une diminution de la contribution des COH est notée ainsi que pour la bande des

carbones sp^2 lorsque la fluoration a duré 240 min, accompagnée de l'apparition d'une bande CF.

Les observations sur les liaisons C-F sont corrélées par les données sur les noyaux fluor 19. Les spectres fluor ont un rapport signal/bruit très important jusque 45 min de fluoration, ce qui justifie la faible teneur en fluor dans ces composés. Les fonctions identifiées dès 45 min sont CF, et les CF_2 sont minoritaires. Les déplacements chimiques particulièrement élevés (-76 ppm) suggèrent un affaiblissement de la liaison C-F (une liaison forte montre une valeur de -110 ppm). La proximité de fonctions oxygénées, comme dans les GO fluorés en température, pourrait expliquer ce fait.

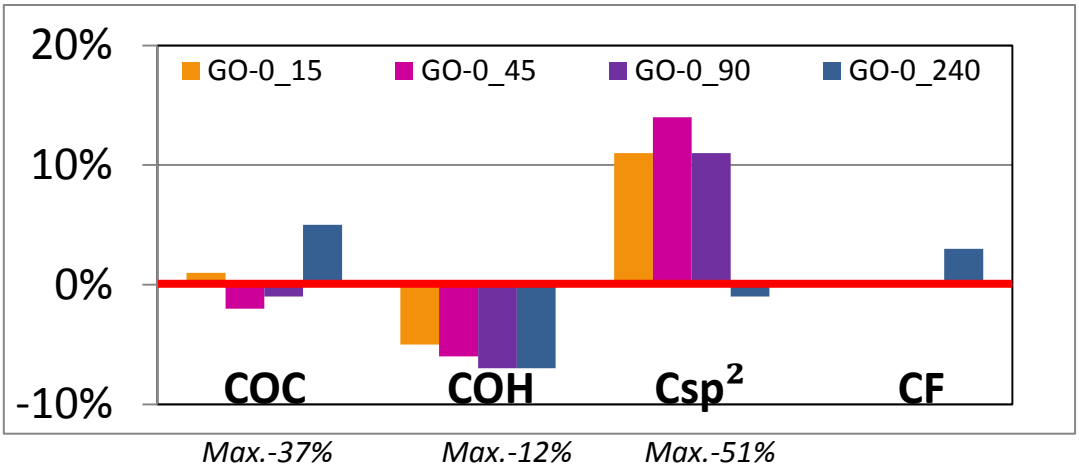
Figure 31 : Spectres RMN du carbone 13 à 10 kHz (gauche) et du fluor 19 à 14 kHz (droite) des GO-0 fluorés



Couplée à la prise de masse, la RMN du solide donne accès aux évolutions de quantités molaires de chaque fonction (Figure 33 où est exprimée la variation de quantité molaire de chaque fonction par rapport au nombre molaire total de fonctions initial dans GO-0). Les groupements COC représentent 37%, les COH 12% et les Csp^2 51% initialement. L'incertitude est en moyenne de 10%, 1% et 8% respectivement, et de 1% sur les CF.

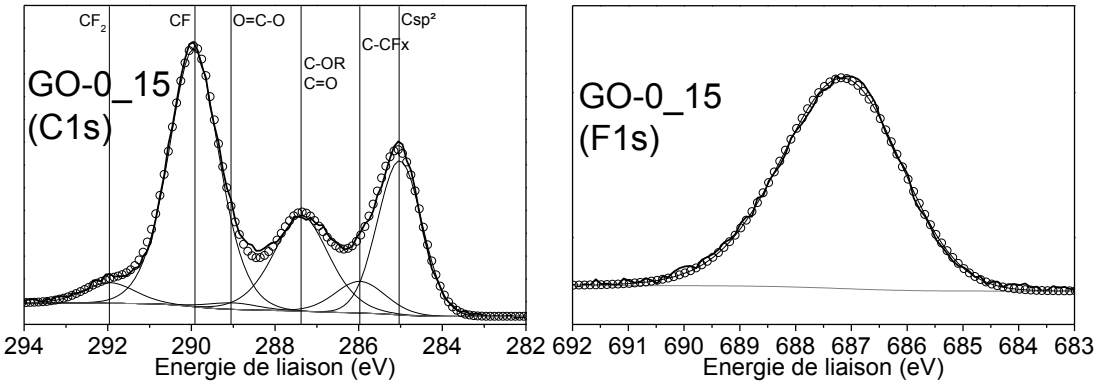
Les variations de COC ne sont pas significatives. Les alcool diminue dès 15 min et se stabilisent à une quantité deux fois inférieure à celle initiale ; les CF apparaissent à 240 min (leur taux est trop faible après 90 min pour être détectés en ^{13}C, contrairement à la mesure en ^{19}F). Enfin, les carbones sp^2 augmentent avant de diminuer à 240min. Ce dernier phénomène ne peut qu'être expliqué par la diminution de la conductivité de la phase graphite, rendant la phase fluorée de plus en plus visible par la mesure RMN. Ces effets des électrons de conduction de la phase graphite sont plus marqués en ^{13}C qu'en ^{19}F. Cette nouvelle phase fluorée concentre ensuite les atomes de fluor. La phase graphite atteint +14% à 45min soit une augmentation de 8% de carbones par rapport au précurseur GO-0.

Figure 32 : Variation des nombres de moles des fonctions après fluoration



La RMN est limitante pour le dosage des fonctions minoritaires, préférentiellement formée en bords de plan. La technique de spectroscopie XPS s'y prête mieux puisqu'elle acquière des informations de la surface de particule. L'acquisition sur GO-0_15 (Figure 33) a été réalisée par Dr Camélia Ghimbeu de l'IS2M. Les fonctions repérées sont les Csp^2 (27,17% ; présentant une énergie de liaison de 285 eV), les carbonylés et les éthers (51,86% ; 287,3 eV), les CF (15,75% ; 288,7 eV) et en moindres quantités les carboxyle et les fonctions F-C-O assimilables aux fluorures de carboxyle F(C=O). L'ensemble de la surface est fonctionnalisée ou défectueuse suite à la fluoration, toutefois les fonctions oxygénées restent majoritaires et les liaisons simples CF sont la forme la plus commune du greffage du fluor.

Figure 33 : Spectres XPS C1s (gauche) et F1s (droite) de GO-0_15



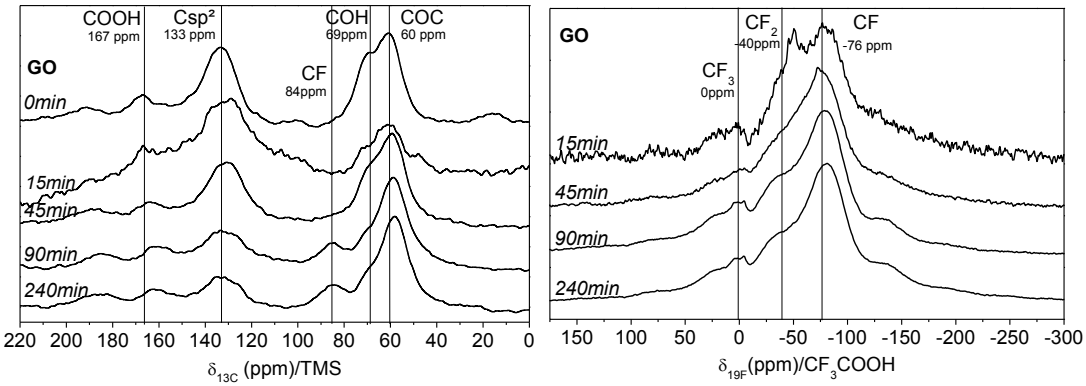
	C, at%	O, at%	F, at%	S, at%	Na, at%
GO-0_15	64,38	25,83	9,32	0,47	-

La même séquence de caractérisation va être appliquée au produit issu de la fluoration de GO.

2.3.2.2.2 Fluoration de GO

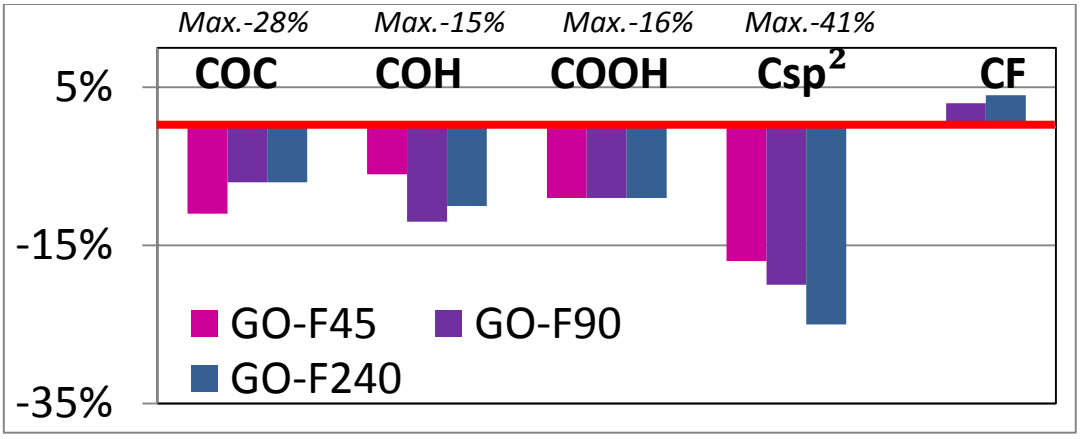
La spectroscopie RMN sur les noyaux carbone 13 et fluor 19 (Figure 34), en prenant les COC comme référence (aire de la bande à 60 ppm), montrent une conservation de la contribution des COOH dont le déplacement baisse de 167 ppm vers 161 ppm toutefois. Une diminution certaine des aires des fonctions C sp^2 (133 ppm) et alcool (69 ppm) est observée et une apparition des CF (84 ppm) plus précoce (90 min voire 45 min selon les données ^{19}F). Ces évolutions s'accompagnent de l'apparition de bandes liées à CF, CF_2 et CF_3 sur les spectres fluor 19, par ailleurs marqués par un rapport signal sur bruit satisfaisant, dès 45min.

Figure 34 : Spectre RMN du carbone 13 (gauche) et du fluor 19 (droite) des GO fluorés à température ambiante



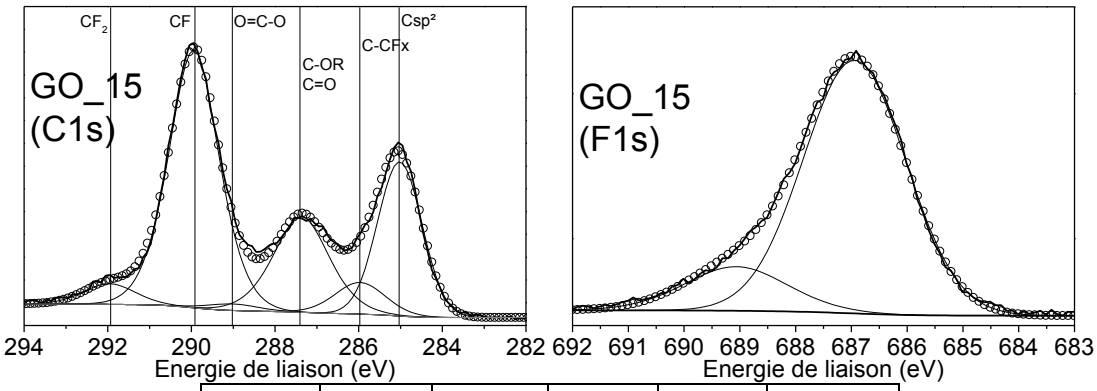
Le traitement des données à 45, 90 et 240 min permet d'accéder à l'évolution du nombre de moles de chaque fonction. Les COC représentent 28%, les COH 15%, les COOH 16% et les C sp^2 41% initialement. L'incertitude est en moyenne de 10%, 1%, 1% et 8% respectivement, et de 1% sur CF. L'histogramme suivant (Figure 35) regroupe ces évolutions relatives et démontre la non sélectivité. L'ensemble des fonctions initialement présentes sont affectées par la fluoration puisque leur nombre relatif décroît. En parallèle, le nombre de CF dosés et relativement faible et ne compense pas les pertes. Il est ainsi évident que la substitution par le fluor n'est pas le seul mécanisme et que la décomposition est conséquente malgré le mode opératoire doux.

Figure 35 : Variation des nombres de moles des fonctions après fluoration de GO à température ambiante



Les spectres XPS de GO_15 (Figure 36) révèlent les mêmes fonctions que pour GO-0_15 ainsi que des groupements CF_2. Les carbone hybridés sp^2 sont moins nombreux (13,37%, 285,1 eV), les carbonylés et les éthers sont équivalents (52,58%) et les CF plus nombreux (22,25%, 289,0 eV).

Figure 36 : Spectres XPS C1s (gauche) et F1s (droite) de GO_15



Mat.	C, at%	O, at%	F, at%	S, at%	Na, at%
GO_15	57,79	27,32	14,64	0,24	-

2.3.2.3 Discussion

La fluoration des oxydes s'est avérée concluante, donnant des résultats intéressants dans la mesure où elle a été efficiente dans des conditions choisies. Ses limites, trouvées à 100°C, liées à une forte réactivité et donc des phénomènes de décomposition, ont été fixées.

Dans le cas de GO-0, la fluoration s'accompagne d'une déstabilisation de la phase graphite de proche en proche. La zone interfaciale est représentée par la raie large de graphite en DRX cette phase de moins en moins cohérente dans le temps progresse au cœur de la cristallite pour entièrement convertir le graphite comme le montre la DRX et la spectroscopie Raman. Cette cinétique observée peut tout aussi bien rendre compte de la diffusion de fluor moléculaire (ou gaz dérivés) dans le grain que de la faible réactivité du graphite à température ambiante nécessitant un effet domino. L'analyse chimique corrobore ce résultat ; au moins 8% de Csp^2 constitue cette phase graphite dans GO-0 (cette valeur peut être sous-estimée par la présence d'électrons de conduction). La disparition des C sp^2 après 240 min de fluoration est possible à température ambiante de par cette faible valeur. Plus étendue, la phase graphitique subsisterait à la fluoration à température ambiante et perturberait davantage les spectres RMN par ses électrons de conduction. Les carbones sp^2 de la phase GO sont contenus dans des îlots plus petits comme le montre l'abaissement de la longueur de cohérence La.

Les réactivités des fonctions COC, COH, COOH et Csp^2 ont pu être appréhendées pour GO-0 et GO, et se sont avérées différentes selon le précurseur. Pour GO-0, le suivi quantitatif des réactions a montré une sélectivité de la fluoration à température ambiante puisque seuls les

groupements COH ont réagi dans un premier temps ; pourtant la génération massive, et donc détectable, de fonctions fluorées est tardive et les quantités très faibles pour traduire une conversion de COH en CF : une décomposition semble se produire assimilable à un etching chimique des COH. Pour GO, dès 15 min, l'ensemble des fonctions sont oxygénées alors que les carbones sp^2 diminuent en quantité quand bien même un équilibre semble rapidement atteint. Les carbones sp^2 semblent les plus affectés. La génération de CF ne compense pas la disparition des fonctions, suggérant également une décomposition. Globalement, il semble que le mécanisme ne limite pas à la substitution de l'oxygène par le fluor.

La différence de réactivité peut être intrinsèque à l'état de la matrice carbonée dont l'environnement est conditionné par les fonctions, leur répartition, les contraintes qu'elles imposent, géométriques et stériques. Le précurseur importe donc énormément dans la fluoration des oxydes alors que peu d'attention y a été prêtée dans la littérature. Le taux d'eau étant de 9 et 13% dans GO-0 et GO, il est peu probable qu'il explique la différence de réactivité. Il est cependant à remarquer que l'eau peut avoir un rôle sur la cinétique puisque sa présence forme HF, catalyseur potentiel de la fluoration.

Par ordre de réactivité, il a été montré que les groupements COH puis les carbones sp^2 en îlots réagissaient (selon l'analyse XPS pour des temps courts de fluoration puis la RMN), enfin les COC dans GO-0. Les COOH sont probablement à classer entre les COH et COC, car les données XPS les décrivent en de faibles quantités à la surface.

2.4 Conclusion

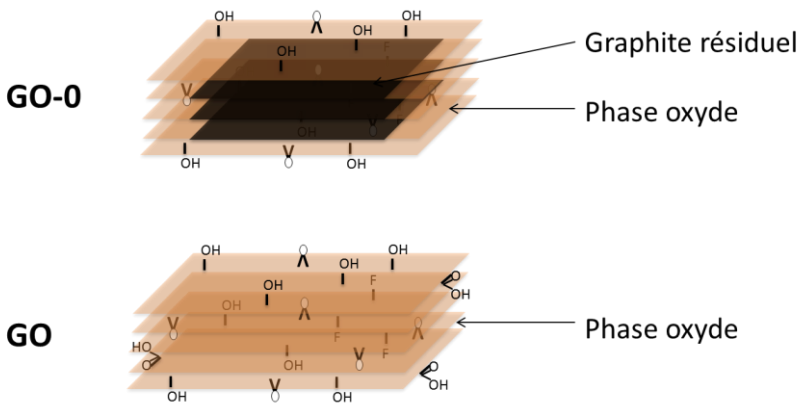
L'étude des conditions de synthèse et des propriétés physico-chimiques des oxydes et oxyfluorures dérivés a été entreprise dans le but de lever des incompréhensions sur ces matériaux et leur obtention. L'étude préliminaire de produits commerciaux ACS Material et de leurs oxyfluorures a permis de cerner l'intérêt, et les limites, des techniques de caractérisation et de mettre en lumière les propriétés physico-chimiques les plus intéressantes. En particulier, la différence entre oxydes de graphite et oxyde de graphène a révélé le rôle majeur de l'empilement sur la réactivité vis-à-vis de F_2. Un faible nombre de feuillets induit une réactivité forte, qu'il convient de contrer par un traitement à température ambiante et une dilution du fluor. La présence d'îlots de carbones sp^2 résulte aussi dans une réactivité accrue. Des oxyfluorures ont été obtenus avec des rapports atomiques O/C allant de 0,17 à 0,48 et F/C allant de 0,36 à 0,51.

Tout au long de ce travail, l'analyse structurale s'est principalement constituée des résultats par DRX et l'analyse chimique a reposé sur la RMN du solide, en particulier du carbone 13 pour ses données quantitatives. Cette méthode, indépendante de l'ordre cristallin et du taux

d'eau, est adaptée à quasiment tous les cas ; seule une conversion trop faible et la présence importante d'électrons de conduction peuvent compliquer l'analyse. Il était important de définir une méthode de référence appliquée de manière systématique.

L'étude de la reproductibilité des lots du fournisseur et les limitations imposées (prix, quantités, …) mais surtout la volonté de maitriser le procédé dans son ensemble ont conduit à établir un protocole d'oxydation du graphite KS15. L'appropriation de la méthode Hummers s'est poursuivie avec une étude de l'influence de la température d'oxydation, permettant de développer l'ingénierie de cette réaction, en conservant le même nombre d'étapes et le même temps. En effet, structure et fonctionnalisation ont pu être modulées : le composé synthétisé à une température proche de 0°C, GO-0, est biphasé, constitué d'une phase oxyde en majorité pourvue de groupements COC et d'un cœur graphite, tandis que GO, le produit de la méthode de Hummers conventionnelle, est plus diversifié en fonctions et homogène à l'échelle de la cristallite. Le temps de mise en contact des réactifs s'avère être le paramètre le plus approprié pour compléter ce panel d'oxydes très diversifié, s'écartant de la formule historique C_4OOH. Ainsi, l'oxyde de graphite homogène, en l'occurrence GO-0, et à l'inverse hétérogène (GO) constituent des composés modèles pour l'étude des propriétés électrochimiques. Leurs formules peuvent s'écrire : $C_{0,36}(COC)_{0,26}(COH)_{0,07}(COOH)_{0,05}$ pour GO et $C_{0,38}(COC)_{0,27}(COH)_{0,09}$ pour GO-0 (Figure 37). Une approche cinétique pourrait permettre de mieux appréhender le chemin réactionnel de l'oxydation de Hummers (rapide par rapport à celles de Brodie ou Staudenmaier) et ainsi permettre un contrôle des zones réactives et une meilleure sélectivité des fonctions. Une démarche est proposée à partir des oxydes obtenus, davantage d'expériences pourront valider ou invalider les hypothèses et tendre vers les énergies d'activation de chaque fonction (annexes). Aussi des techniques ingénieuses de mesures de température locale sauraient apporter plus de précision.

Figure 37: Schématisation des oxydes d'intérêt



La fluoration de ces oxydes diversifie encore le système aboutissant à des matériaux très complexes, par exemple $C_{0,28}(COC)_{0,09}(COOH)_{0,18}(CF)_{0,22}(CF2)_{0,14}$ pour GO_F2_100. La compréhension et la maîtrise du procédé deviennent alors primordiales. La cinétique de fluoration directe à température ambiante de l'oxyde de graphite a ainsi été entreprise en

couplant de manière inédite composition RMN et prise de masse. Sur le GO, le résultat a été univoque : la fluoration ne repose pas exclusivement sur un mécanisme de substitution de l'oxygène par le fluor mais engage la décomposition de toutes les fonctions, y compris du carbone sp², contrairement à ce qui est renseigné dans la littérature ; $C_{0,21}(COC)_{0,28}(COH)_{0,07}(COOH)_{0,10}(CF)_{0,07}$ pour GO_240. Pour enrichir l'analyse, l'expérience a été reproduite sur GO-0 pour lequel la réactivité a été fortement abaissée ($C_{0,35}(COC)_{0,30}(COH)_{0,02}(CF)_{0,03}(CF_2)_{0,01}$ pour GO-0_240). Cela a permis de mettre en évidence l'influence du précurseur, souvent négligé pourtant, d'une part et d'identifier les groupements COH comme sites les plus réactifs d'autre part.

De ces travaux, il apparaît que l'obtention d'oxyfluorures GOF est possible avec une structure homogène ou inhomogène (Figure 38). Cependant, cette voie (Figure 39) impose un compromis entre le taux de fluoration et la décomposition du matériau. En effet, un gaz réactif comme le fluor moléculaire est mis en contact avec un matériau fonctionnalisé, rendu plutôt désorganisé en comparaison du précurseur carboné (avec un certain nombre d'atomes de carbones déjà en hybridation sp^3 et des îlots sp^2) et donc plus réactif par l'étape d'oxydation. La présence d'interphase désorganisée entre régions de type GO et graphite participe à cette réactivité. L'exploration d'une seconde voie est nécessaire, la fluoration suivie de l'oxydation. Les données d'entrée sont différentes : le précurseur fluoré est très stable avec une diversité de fonctions limitée (liaison C-F covalentes, groupements CF_2 voire CF_3), pas d'eau intercalée et deux types structuraux uniquement ($(CF)_n$ et $(C_2F)_n$). Ainsi, l'oxydation pourra être modulée sur la base des généralités développées dans ce chapitre. Le but est de définir un panel d'oxyfluorures possibles en termes de chimies et de structures, de répartition des atomes d'oxygène et de fluor.

Figure 38 : Schématisation des oxyfluorures d'intérêt

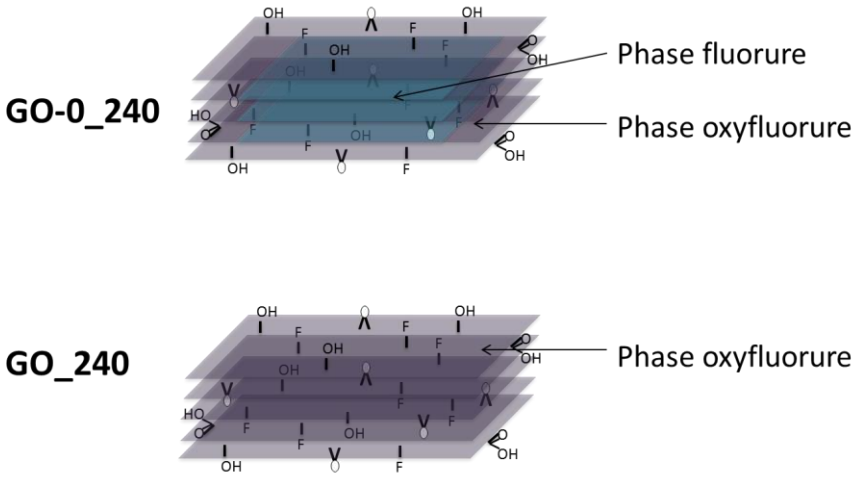
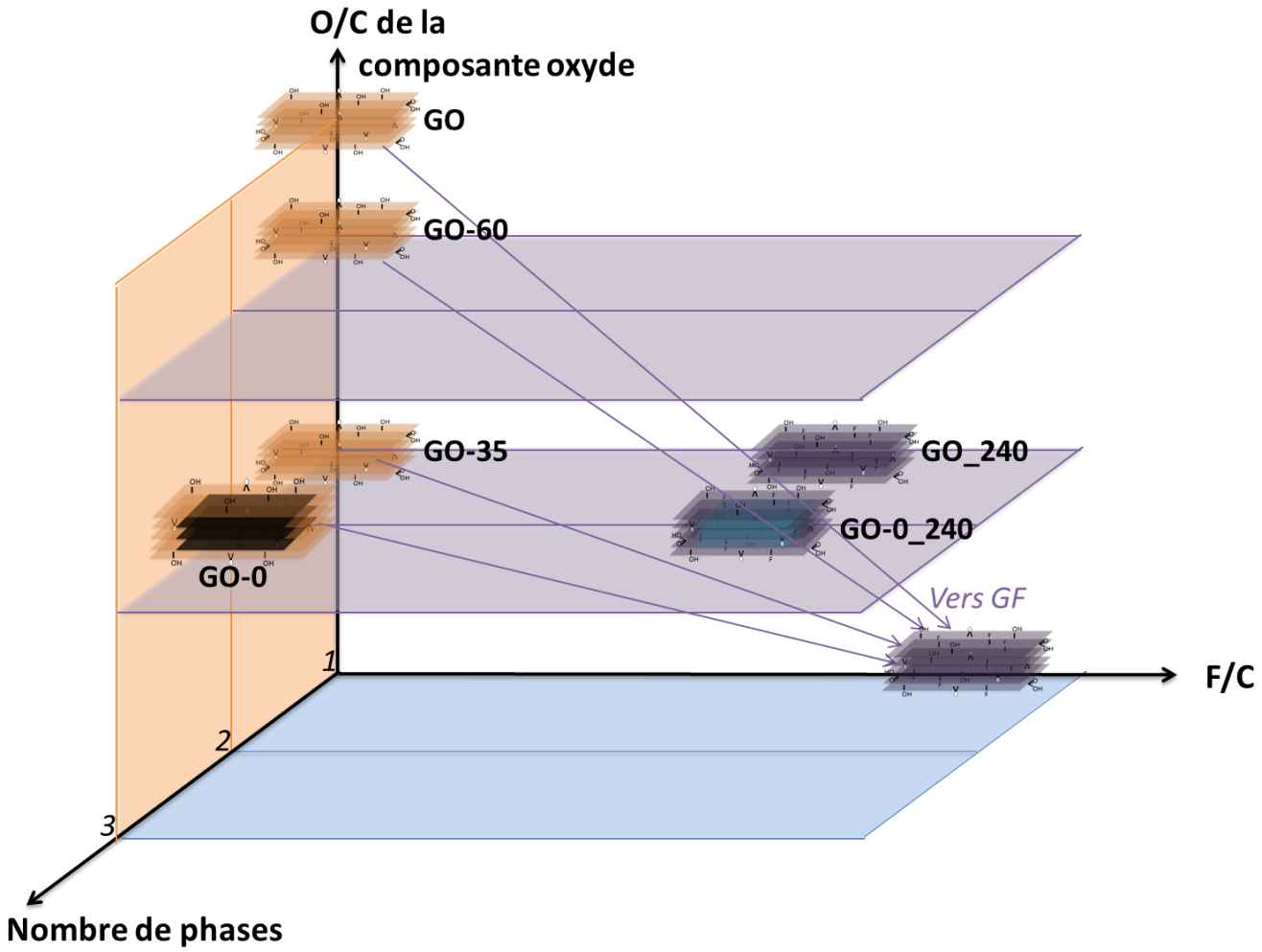


Figure 39 : Schéma représentatif des GO et GOF obtenus



2.5 Bibliographie

[1] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, Chem. Soc. Rev. 39 (2009) 228–240. doi:10.1039/B917103G.

[2] P. Touzain, R. Yazami, J. Maire, Lithium-graphitic oxide cells part II: High specific surface area graphitic oxide as cathode material for lithium batteries, J. Power Sources. 14 (1985) 99–104. doi:10.1016/0378-7753(85)88018-6.

[3] C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K.A. Mkhoyan, O. Celik, D. Mastrogiovanni, G. Granozzi, E. Garfunkel, M. Chhowalla, Evolution of Electrical, Chemical, and Structural Properties of Transparent and Conducting Chemically Derived Graphene Thin Films, Adv. Funct. Mater. 19 (2009) 2577–2583. doi:10.1002/adfm.200900166.

[4] H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf, A new structural model for graphite oxide, Chem. Phys. Lett. 287 (1998) 53–56. doi:10.1016/S0009-2614(98)00144-4.

[5] P. Ehrburger, J.B. Donnet, Etude de l'oxydation des carbones en oxyde graphitique, Carbon. 11 (1973) 309–316. doi:10.1016/0008-6223(73)90071-7.

[6] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, Improved Synthesis of Graphene Oxide, ACS Nano. 4 (2010) 4806–4814. doi:10.1021/nn1006368.

[7] H.-K. Jeong, Y.P. Lee, R.J.W.E. Lahaye, M.-H. Park, K.H. An, I.J. Kim, C.-W. Yang, C.Y. Park, R.S. Ruoff, Y.H. Lee, Evidence of Graphitic AB Stacking Order of Graphite Oxides, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 1362–1366. doi:10.1021/ja076473o.
[8] T.N. Blanton, D. Majumdar, Characterization of X-ray irradiated graphene oxide coatings using X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and atomic force microscopy, Powder Diffr. 28 (2013) 68–71. doi:10.1017/S0885715613000109.
[9] T. Nakajima, A. Mabuchi, R. Hagiwara, A new structure model of graphite oxide, Carbon. 26 (1988) 357–361. doi:10.1016/0008-6223(88)90227-8.
[10] T. Nakajima, Y. Matsuo, Formation process and structure of graphite oxide, Carbon. 32 (1994) 469–475. doi:10.1016/0008-6223(94)90168-6.
[11] A. Buchsteiner, A. Lerf, J. Pieper, Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering, J. Phys. Chem. B. 110 (2006) 22328–22338. doi:10.1021/jp0641132.
[12] F. Perrozzi, S. Prezioso, L. Ottaviano, Graphene oxide: from fundamentals to applications, J. Phys. Condens. Matter. 27 (2015) 13002. doi:10.1088/0953-8984/27/1/013002.
[13] X. Díez-Betriu, S. Álvarez-García, C. Botas, P. Álvarez, J. Sánchez-Marcos, C. Prieto, R. Menéndez, A. de Andrés, Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films, J. Mater. Chem. C. 1 (2013) 6905–6912. doi:10.1039/C3TC31124D.
[14] R. Beams, L. Gustavo Cançado, L. Novotny, Raman characterization of defects and dopants in graphene, J. Phys. Condens. Matter Inst. Phys. J. 27 (2015) 83002. doi:10.1088/0953-8984/27/8/083002.
[15] S. Mao, H. Pu, J. Chen, Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress, RSC Adv. 2 (2012) 2643. doi:10.1039/c2ra00663d.
[16] D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H.B. Dommett, G. Evmenenko, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Preparation and characterization of graphene oxide paper, Nature. 448 (2007) 457–460. doi:10.1038/nature06016.
[17] S. Park, J. An, R.D. Piner, I. Jung, D. Yang, A. Velamakanni, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Aqueous Suspension and Characterization of Chemically Modified Graphene Sheets, Chem. Mater. 20 (2008) 6592–6594. doi:10.1021/cm801932u.
[18] S. Park, J. An, I. Jung, R.D. Piner, S.J. An, X. Li, A. Velamakanni, R.S. Ruoff, Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents, Nano Lett. 9 (2009) 1593–1597. doi:10.1021/nl803798y.
[19] H. Kim, H.-D. Lim, S.-W. Kim, J. Hong, D.-H. Seo, D. Kim, S. Jeon, S. Park, K. Kang, Scalable Functionalized Graphene Nano-platelets as Tunable Cathodes for High-performance Lithium Rechargeable Batteries, Sci. Rep. 3 (2013) 1506.
[20] H.-K. Jeong, Y.P. Lee, M.H. Jin, E.S. Kim, J.J. Bae, Y.H. Lee, Thermal stability of graphite oxide, Chem. Phys. Lett. 470 (2009) 255–258. doi:10.1016/j.cplett.2009.01.050.
[21] X. Gao, J. Jang, S. Nagase, Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design, J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 832–842. doi:10.1021/jp909284g.
[22] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dékány, Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides, Chem. Mater. 18 (2006) 2740–2749. doi:10.1021/cm060258+.
[23] F. Beguin, E. Frackowiak, Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems, p.532, CRC Press, 2009.
[24] IMERYS Graphite and Carbon, rapport technique, SPECIALTY CARBONS FOR ALKALINE BATTERIES, (n.d.).
[25] C. Hontoria-Lucas, A.J. López-Peinado, J. de D. López-González, M.L. Rojas-Cervantes, R.M. Martín-Aranda, Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization, Carbon. 33 (1995) 1585–1592. doi:10.1016/0008-6223(95)00120-3.
[26] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Ares, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez, The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide, Carbon. 50 (2012) 275–282. doi:10.1016/j.carbon.2011.08.045.
[27] S. Kim, S. Zhou, Y. Hu, M. Acik, Y.J. Chabal, C. Berger, W. de Heer, A. Bongiorno, E. Riedo, Room-temperature metastability of multilayer graphene oxide films, Nat. Mater. 11 (2012) 544–549. doi:10.1038/nmat3316.
[28] A. Hunt, D.A. Dikin, E.Z. Kurmaev, T.D. Boyko, P. Bazylewski, G.S. Chang, A. Moewes, Epoxide Speciation and Functional Group Distribution in Graphene Oxide Paper-Like Materials, Adv. Funct. Mater. 22 (2012) 3950–3957. doi:10.1002/adfm.201200529.

[29] P.V. Kumar, N.M. Bardhan, S. Tongay, J. Wu, A.M. Belcher, J.C. Grossman, Scalable enhancement of graphene oxide properties by thermally driven phase transformation, Nat. Chem. 6 (2014) 151–158. doi:10.1038/nchem.1820.
[30] P. Sun, Y. Wang, H. Liu, K. Wang, D. Wu, Z. Xu, H. Zhu, Structure Evolution of Graphene Oxide during Thermally Driven Phase Transformation: Is the Oxygen Content Really Preserved?, PLOS ONE. 9 (2014) e111908. doi:10.1371/journal.pone.0111908.
[31] L.R. Radovic, A.B. Silva-Tapia, F. Vallejos-Burgos, Oxygen migration on the graphene surface. 1. Origin of epoxide groups, Carbon. 49 (2011) 4218–4225. doi:10.1016/j.carbon.2011.05.059.
[32] L.R. Radovic, A. Suarez, F. Vallejos-Burgos, J.O. Sofo, Oxygen migration on the graphene surface. 2. Thermochemistry of basal-plane diffusion (hopping), Carbon. 49 (2011) 4226–4238. doi:10.1016/j.carbon.2011.05.037.
[33] T. Nakajima, Y. Matsuo, Formation process and structure of graphite oxide, Carbon. 32 (1994) 469–475. doi:10.1016/0008-6223(94)90168-6.
[34] L. Pu, Y. Ma, W. Zhang, H. Hu, Y. Zhou, Q. Wang, C. Pei, Simple method for the fluorinated functionalization of graphene oxide, RSC Adv. 3 (2013) 3881–3884. doi:10.1039/C2RA20585H.
[35] D.W. Ovenall, J.J. Chang, Carbon-13 NMR of fluorinated compounds using wide-band fluorine decoupling, J. Magn. Reson. 1969. 25 (1977) 361–372. doi:10.1016/0022-2364(77)90031-2.
[36] Z. Liu, J.D. Goddard, Predictions of the Fluorine NMR Chemical Shifts of Perfluorinated Carboxylic Acids, C n F2 n+ 1COOH (n= 6- 8), J. Phys. Chem. A. 113 (2009) 13921–13931.

Chapitre 3

Fluorures de graphite et oxydation

3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, l'oxydation suivie de la fluoration a été présentée. Cette voie de synthèse s'est révélée efficiente puisqu'une gamme d'oxyfluorures GOF, sous forme de poudres et films, a été obtenue. Des ajustements sur les paramètres de synthèses ont abouti à des modulations de propriétés chimiques et structurelles, établissant un panel intéressant de composés. L'obtention de composés à forts rapports F/C et O/C s'est toutefois révélée difficile ou compromise à cause de phénomènes de décomposition importants, affectant d'une part la qualité de la matrice carbonée et diminuant drastiquement le rendement de la réaction d'autre part.

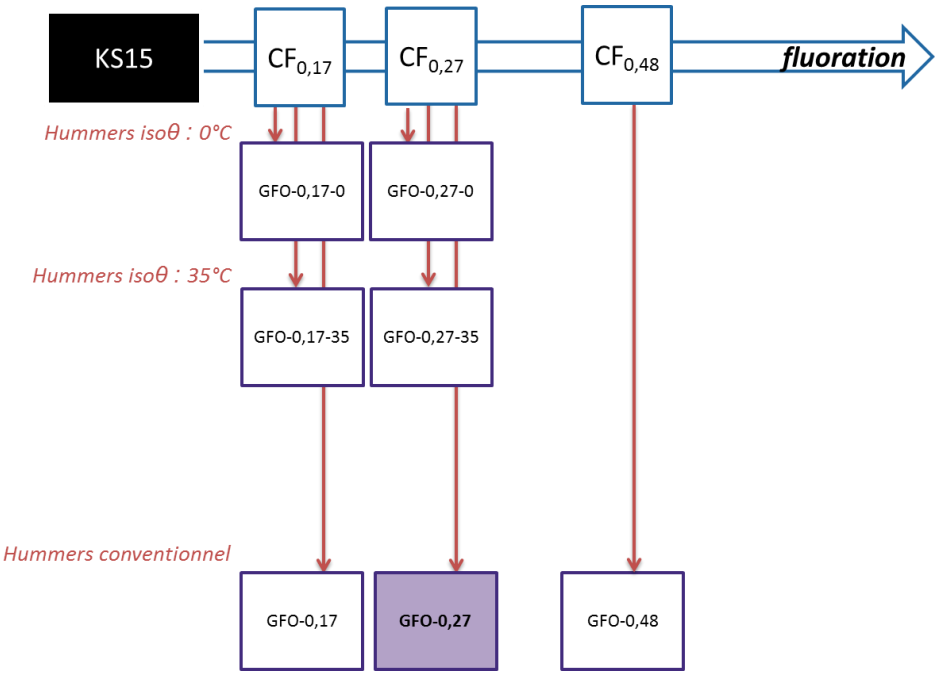
L'exploration de la voie inverse, à savoir la fluoration suivie de l'oxydation, revêt ainsi un double objectif de révéler des oxyfluorures, nommée GFO, intéressants de par leurs propriétés physico-chimiques et de compléter le domaine de compositions chimiques. Les outils de synthèse précédemment développés pour l'oxydation ont pu être mis à profit, de même que le savoir-faire sur la fluoration à différentes échelles.

Chaque étape de synthèse a été suivie d'une phase de caractérisation dans le but de définir au mieux le matériau obtenu et les mécanismes réactionnels. Les démarches d'analyse employées dans le chapitre précédent ont pu être extrapolées sur les oxyfluorures GFO. La nature des fonctions oxygénées et leur organisation ont fait l'objet d'une attention particulière, jaugeant de l'influence du fluor sur le processus d'oxydation à conditions identiques.

Peu de travaux ont été réalisés auparavant sur cette voie et une partie du chapitre sera ainsi consacrée à la faisabilité ou à la transposition de méthodes. Néanmoins, des matériaux variés en structure et fonctions ont pu être obtenus. Des clefs de compréhension des principaux facteurs à prendre en compte pour contrôler les propriétés physico-chimiques sont présentées.

Les choix initiaux en termes de matériaux précurseurs sont résumés dans la figure 1. Le même graphite KS15 est choisi. Afin de couvrir une large gamme de taux de fluoration, tout en conservant des carbones en hybridation sp^2 théoriquement accessibles pour l'oxygène, des rapports F/C de 0,17, 0,27 et 0,48 ont été choisis. Des oxydations de Hummers par méthode conventionnelle ainsi qu'à 0 et 35°C ont été réalisées. La figure 1 pose aussi la nomenclature employée, à savoir $CF_{0,17}$, $CF_{0,27}$ et $CF_{0,48}$ pour les graphites fluorés, GFO-« taux de fluoration » pour l'oxydation Hummers conventionnelle (par exemple, GF0-0,17 pour l'oxydation de $CF_{0,17}$), et GFO-« taux de fluoration »-« température d'oxydation » pour les oxydations à 35 et 0°C (GFO-0,17-35 pour un $CF_{0,17}$ oxydé à 35°C).

Figure 1 : Schéma du plan d'expérience complet pour l'obtention de GFO



3.2 Fluoration de graphite

3.2.1 Conditions en vue de l'oxydation : composition du fluorure et scale-up

La fluoration du graphite est bien connue de l'équipe Fluoration et Matériaux fluorés de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, à l'initiative de cette thèse. Ce laboratoire a en effet un savoir-faire, une expertise et une maîtrise de la manipulation des objets carbonés divers et variés sous milieux réactionnels fluorants très divers.

L'obtention d'oxyfluorures impose une oxydation d'un graphite d'ores et déjà fluoré, ainsi ce dernier doit être adapté afin de permettre la réactivité du milieu oxydant. Peu d'études ont été menées mais la présence de carbones sp^2 libres s'établit intuitivement comme premier prérequis compte-tenu de la stabilité de la liaison C-F. Un carbone sp^3 engagé dans une telle liaison devrait s'avérer inerte vis-à-vis de l'oxydation. La versatilité de la liaison C-F impose néanmoins le conditionnel. C'est un des enjeux de ce travail que de vérifier cette non-réactivité des liaisons C-F. Leur présence doit impacter la réactivité des C sp^2 voisins. Etant une étape préliminaire à l'oxydation, la fluoration doit respecter les critères suivants :

- Eviter la génération de sous-produits et toute pollution ; la présence d'espèces étrangères compliquera le système et l'exploitation des résultats,
- l'homogénéité du matériau obtenu ainsi que sa stabilité sont importantes.

La réduction du nombre d'étapes de même qu'un procédé court sont souhaitables. L'obtention du précurseur fluoré doit alors s'effectuer en respectant un cahier des charges simple ; le choix de méthodes de fluoration adaptées s'avère alors déterminant.

Aussi la quantité de précurseur nécessaire à l'oxydation (500 mg ou plus) est supérieure aux quantités de fluorures obtenus en procédés routiniers. L'étude s'est donc rapidement orientée vers des méthodes dont la capacité à traiter des volumes plus grands a été développée. Ceci rejoint la nécessité de transposition à une échelle industrielle si un matériau émerge de cette étude.

Ces contraintes ont dirigé les travaux selon deux axes : vers la fluoration directe, déjà correctement dimensionnée, et un changement d'échelle de la fluoration radicalaire.

La fluoration directe repose sur la réactivité du fluor moléculaire (F_2) sur un solide. Plusieurs modes existent pour cette réaction hétérogène et le procédé statique a été privilégié sur celui dynamique. En effet, il permet de travailler en quantités stœchiométriques ; en l'absence de convection, il favorise l'établissement des équilibres et l'homogénéité de l'échantillon puisqu'il y a moins de différences entre les sections amont et aval du réacteur en terme de composition du milieu ou de température. Par ailleurs, les pertes de chaleur sont amoindries et le contrôle de nombres de paramètres est possible grâce aux capteurs de pression (et température). Enfin, lorsque le procédé est optimisé, le rendement de la

réaction est très supérieur par rapport en mode dynamique ; des rendements supérieurs à 90% sont alors envisageables. La fluoration en mode statique est donc une méthode de choix et elle s'opère aussi bien sur des échantillons de quelques milligrammes que sur des volumes de l'ordre de la centaine de grammes. Une optimisation du procédé a été menée afin d'augmenter significativement la capacité des fours classiques, dont la manipulation est moins contraignante.

La fluoration radicalaire est une variante intéressante de par son mécanisme débutant avec la décomposition thermique d'un agent fluorant solide (AFS) en fluor radicalaire dont la réactivité se différencie de celle du fluor moléculaire. Elle permet aussi de contrôler la stœchiométrie et la cinétique de fluoration par, respectivement, le rapport AFS/carbone et la vitesse de décomposition de l'AFS, démontrée lente [1]. Ces caractéristiques ont conduit à l'appellation de « fluoration contrôlée ». La volonté de comparer des matrices fluorocarbonées présentant des répartitions différentes de zones fluorées et non-fluorées a conduit à considérer aussi cette méthode. Pour des fluorures de graphites présentant un rapport F/C inférieur à 0,5, comme imposé par l'étape suivante d'oxydation, cette répartition est prépondérante ; deux cas limites peuvent se présenter : une saturation en fluor (F/C = 1) sur l'extérieur des grains et une répartition homogène des zones fluorées dans tout le volume. La fluoration directe en mode dynamique et contrôlée avec AFS tendent respectivement vers ces deux extrêmes. Le mode direct en statique est intermédiaire [2]. L'agent fluorant le plus adapté au graphite, et de manière générale aux (nano)matériaux graphités, est le tétrafluorure de terbium de par sa température de décomposition thermique élevée, en adéquation avec la haute température de fluoration requise pour ces précurseurs. Les conditions de synthèse avaient toutefois été appliquées avec succès uniquement sur des quantités de précurseur de l'ordre de 50 mg ; une augmentation à 250 mg a été faite dans le cadre de cette étude pour une première approche.

3.2.2 Fluoration directe

3.2.2.1 Micropilote

3.2.2.1.1 Méthodes

La fluoration directe du graphite KS15 a été réalisée dans un four d'échelle micropilote afin de garantir des quantités suffisantes de précurseur à l'oxydation. Le dispositif est identique à celui présenté au chapitre précédent pour un volume de 50 L contre 1 L. Il comprend donc un four piloté par un régulateur de température, permettant de chauffer jusqu'à 700°C, dans lequel est placé un réacteur tubulaire horizontal en nickel. Un système de refroidissement du réacteur par une circulation d'eau est placé aux deux extrémités. Une pompe est reliée au système pour amener le réacteur sous vide. L'arrivée des gaz (diazote et fluor moléculaire) peut être contrôlée par le biais de différentes vannes situées en amont du dispositif.

24 g de graphite ont été équitablement répartis sur trois plateaux, 1 à 3 de haut en bas, lesquels ont été superposés dans l'enceinte du réacteur. Après fermeture de la porte du réacteur, la pompe a été enclenchée pour une nuit, permettant d'avoir un vide satisfaisant et une atmosphère purgée du dioxygène et de l'humidité. Après test d'étanchéité, le fluor (F_2) a été introduit en proportions stœchiométriques vis-à-vis du carbone pour atteindre la cible F/C voulue, le système a alors été isolé et la température fixée pour assurer la réactivité et la covalence des liaisons formées. En fin de cycle de chauffe, un flux continu de diazote a été appliqué une nuit afin d'éliminer les molécules de fluor moléculaire n'ayant pas réagi et les éventuels sous-produits de la réaction (CF_4 et C_2F_6 gazeux). En sortie, un piège contenant de la chaux sodée permet une neutralisation du fluor excédentaire.

Le Tableau 1 récapitule les conditions de synthèse des trois précurseurs $CF_{0,17}$, $CF_{0,27}$ et $CF_{0,48}$.

Tableau 1 : Conditions opératoires des fluorations statiques pour l'obtention des précurseurs fluorés

Graphites fluorés	Rapport F/C fixé	Masse initiale (g)	Température de fluoration (°C)	Durée de fluoration (min)
$CF_{0,17}$ plateau 2	0,3	8	355	21h
$CF_{0,27}$ plateau 1	0,3	8	355	21h
$CF_{0,48}$	0,5	8	400	21h

3.2.2.1.2 Caractérisation

La fluoration directe en mode statique et en sous pression a été suivie par différence de pression puis la mesure de prise de masse a confirmé l'obtention de fluorure. Les rapports F/C sont 0,27, 0,17, 0,20 pour les plateaux 1, 2 et 3 respectivement, les variations étant dues au positionnement vis-à-vis des résistances chauffantes de l'installation. La stœchiométrie désirée a donc pu être obtenue pour $CF_{0,27}$, néanmoins $CF_{0,17}$ sera également étudié. L'homogénéité sur un plateau a été vérifiée par spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons X, plus rapides à mettre en œuvre que la RMN.

3.2.2.1.2.1 Analyse structurale

La microscopie MEB (Figure 2, Figure 3, Figure 4) a permis de voir l'évolution de la morphologie des particules de KS15 suite à fluoration directe. Dans l'ensemble les particules, de la dizaine de microns, sont bien distinguées et conservent l'aspect plaquettaire. Des changements sont observables sur la planéité des objets : ils sont tordus selon des plis parallèles. L'aspect de surface est plutôt bien conservés pour $CF_{0,17}$ et $CF_{0,27}$ et un aspect froissé est localement observé pour $CF_{0,48}$, en particulier en bords de plan.

Figure 2 : Images de $CF_{0,17}$ obtenues par MEB

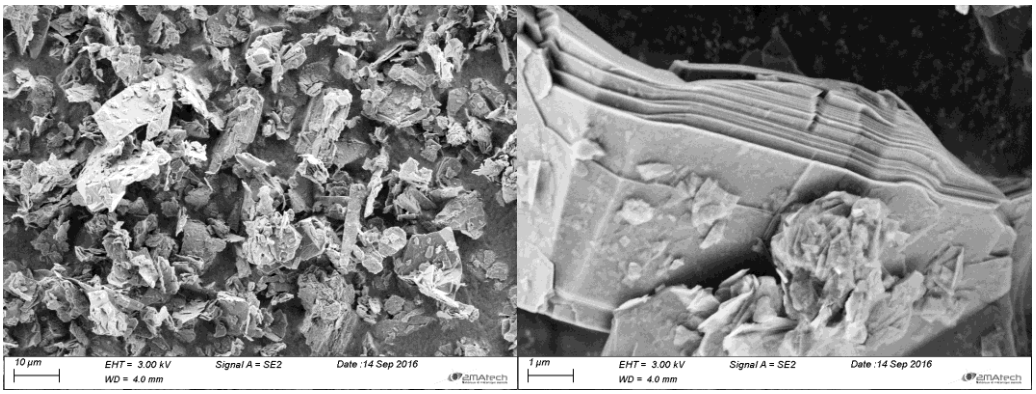


Figure 3 : Images de $CF_{0,27}$ obtenues par MEB

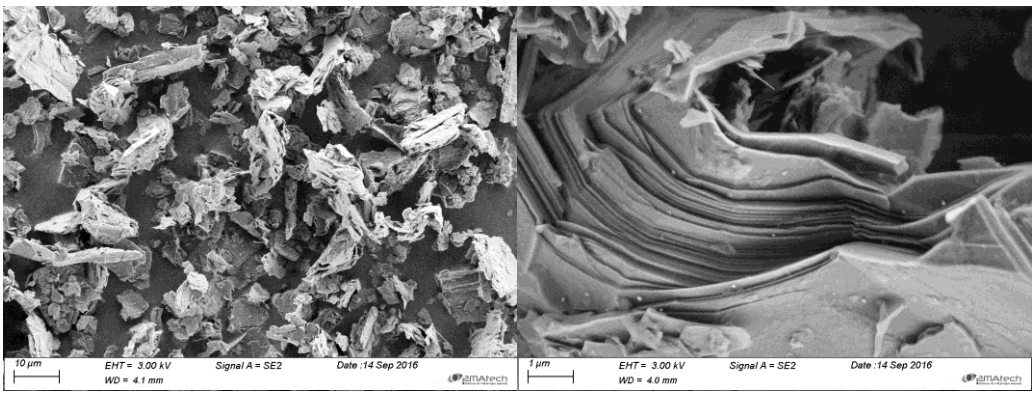
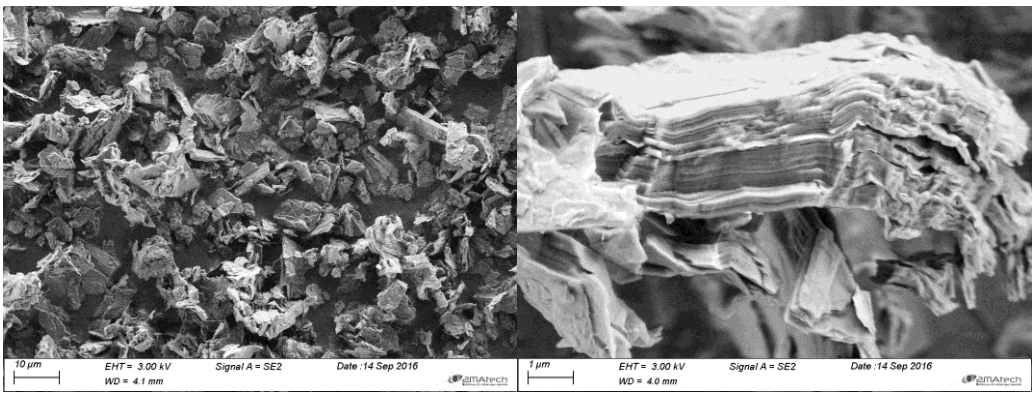


Figure 4 : Images de $CF_{0,48}$ obtenues par MEB



La détermination de la surface spécifique par adsorption de N_2 à 77 K selon la méthode BET fournit une valeur de 40,2 ± 1,5 m²/g pour $CF_{0,27}$ contre 15,8 ± 0,1 m²/g avant fluoration. Cette augmentation est attendue puisque la surface de particule évolue et une porosité peut être créée [3]. Les surfaces spécifiques pour $CF_{0,17}$ et $CF_{0,48}$ sont 27,6 ± 0,1 m²/g et 66,7 ± 1,3 m²/g, respectivement. La surface spécifique est croissante avec le taux de fluoration mais reste très modeste.

Les diffractogrammes X des fluorures de graphite présentent trois contributions, d'intensités relatives variables. La phase graphitique se caractérise par une raie vers 26,6° toutefois moins cristallisée qu'avant fluoration puisque la longueur de cohérence selon l'axe c, Lc, est divisée de 7 à 18 fois pour $CF_{0,17}$ et $CF_{0,27}$, respectivement (Tableau 2). Les larges raies vers 13,4° (0,66 nm) et 41,0° (0,22 nm) sont attribuées aux réflexions (002) et (100) de la phase $(CF)_n$. Leurs largeurs témoignent d'un fort désordre. Ainsi deux phases coexistent dans ces deux précurseurs fluorés. De manière analogue à l'interprétation faite pour GO-0 et en accord avec le mode de traitement, la fluoration directe impacte l'extérieur de chaque cristallite, laissant le centre quasiment intact d'où la diminution de Lc.

$CF_{0,48}$ a également été caractérisé par DRX (Figure 5). L'amorphisation est importante, la raie (002) du graphite, très peu intense, et la raie (100), large, de la phase $(CF)_n$ sont visibles.

Figure 5 : Diffractogrammes X du $CF_{0,27}$ et $CF_{0,17}$ (gauche) ; et $CF_{0,48}$ (droite)

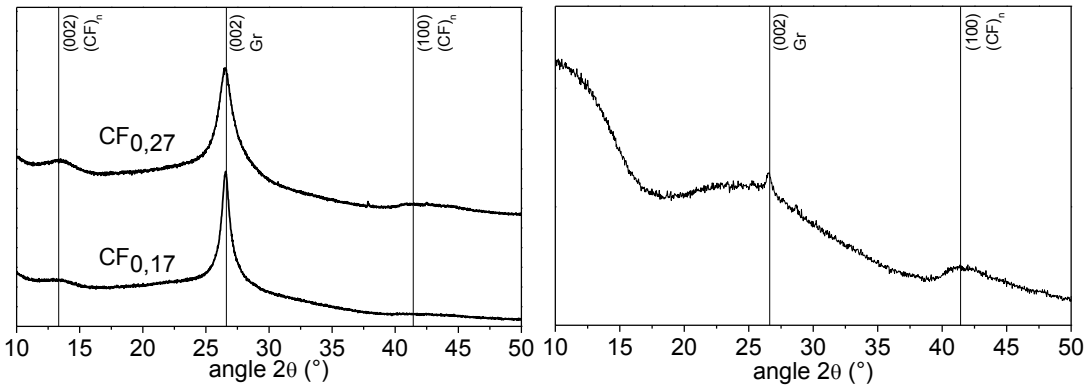


Tableau 2 : Distances interfeuillet et longueurs de cohérence de $CF_{0,27}$, $CF_{0,17}$ et $CF_{0,48}$ comparés à KS15

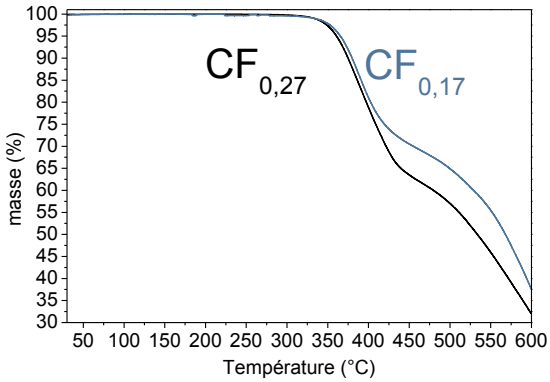
	Phases identifiées	Distance interfeuillet (nm)	Lc (nm)
KS15	Gr *(002)*	0,34	129
$CF_{0,17}$	Gr *(002)* $(CF)_n$ *(002)*	0,34 0,66	13 --
$CF_{0,27}$	Gr *(002)* $(CF)_n$ *(002)*	0,34 0,66	7 --
$CF_{0,48}$	Gr *(002)*	0,34	--

Les thermogrammes de $CF_{0,17}$ et $CF_{0,27}$ obtenues sous air (Figure 6) sont représentatives des fluorures de graphite. Les stabilités thermiques des deux composés sont très similaires. La première décomposition vers 390°C correspond au départ du fluor par formation de gaz CF_4, C_2F_6, C_2F_4 entre autres [4]. Ensuite l'oxydation du carbone s'opère vers 550°C. En effet, sous diazote (Figure 22) l'unique perte de masse de $CF_{0,27}$ s'effectue entre 423 et 484°C à hauteur

de 37% massique également, le reste correspondant à la portion de matrice carbonée non fluorée et donc préservée en absence de dioxygène.

La différence entre les deux composés réside donc dans les proportions relatives des composantes fluorées et non fluorées. La part fluorée de $CF_{0,17}$ (30%) est plus faible que celle de $CF_{0,27}$ (37%) ce qui s'accorde avec les taux de fluoration déterminés par prise de masse.

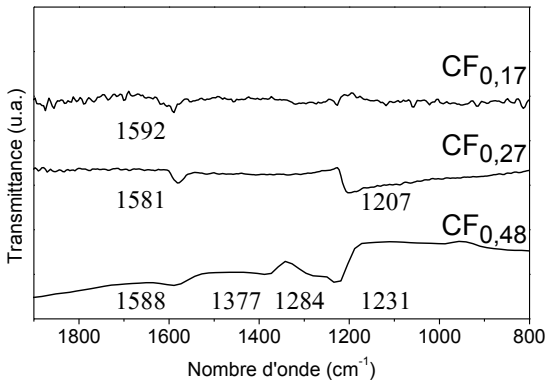
Figure 6 : Thermogrammes sous air de $CF_{0,\&7}$ et $CF_{0,27}$



3.2.2.1.2.2 Analyse chimique

La fluoration du graphite est vérifiée par spectroscopie infrarouge en mode ATR dont la profondeur de pénétration avoisine 2 µm (Figure 7). Sur le plateau $CF_{0,27}$, à plus fort taux de fluoration, on note la présence d'une bande caractéristique de la liaison C-F vers 1207 cm^{-1} ; elle est également visible pour $CF_{0,48}$ avec une covalence plus importante vers 1231 cm^{-1}, mais invisible pour $CF_{0,17}$. Des bandes larges apparaissent vers 1284 et 1377 cm^{-1} ; les CF_3 [5] et les C-O [6] peuvent en être à l'origine. La bande des C=C vers 1600 cm^{-1} est apparente pour les trois composés. Le rapport signal sur bruit des spectres s'améliore lorsque le taux de fonctionnalisation est élevé ; les carbones conducteurs diminuent en effet la résolution des spectres.

Figure 7 : Spectres IR-ATR de $CF_{0,2}$, $CF_{0,17}$ et $CF_{0,48}$.



L'analyse chimique de la surface de $CF_{0,27}$ a été complétée par spectroscopie XPS, réalisée par Camélia Ghimbeu, IS2M (Figure 8). Les fonctions détectées au seuil C1s sont les carbones

sp^2 (31,50% avec une énergie de liaisons de 285,0 eV), CF (52,41% ; 290,1 eV), les CF_2 (5,20% ; 292,1 eV) et les carbones non fonctionnalisés voisins (6,54% ; 286,4 eV), les carboxyles (0,09% ; 289,2 eV) et les éthers ou carbonylés (0,22% ; 286,7 eV). La présence de fluor est confirmée au seuil F1s, sans différentiation des différentes contributions (Figure 4). Le rapport atomique F/C s'établit à 0,63 en surface selon ces données XPS, soit sur une profondeur de moins de 10 nm, contre 0,27 au total dans le volume confirmant une concentration de fluor en couche extérieure de la particule.

Figure 8 : Spectres XPS de $CF_{0,27}$ au seuil C1s (gauche) et F1s (droite)

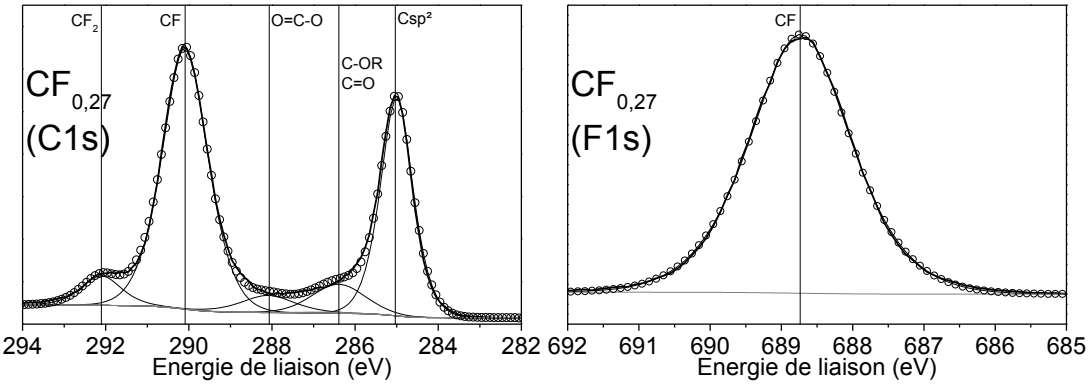


Tableau 3 : Tableau de composition fonctionnelle selon le spectre C1s

	C1s, at%	O1s, at%	F1s, at%
$CF_{0,27}$	60,84	0,66	38,51

La spectroscopie RMN est une méthode quantitative pertinente mais elle reste limitée aux composés peu conducteurs puisque les électrons de conduction participent à la relaxation nucléaire en l'accélérant, masquant certaines contributions par leur élargissement excessif. Cette restriction s'applique partiellement à l'échantillon $CF_{0,27}$ (Figure 9) mais surtout à $CF_{0,17}$ (Figure 10) illustrent bien le phénomène : les spectres du carbone 13 sont peu résolus du fait de la largeur des différentes contributions et les déplacements chimiques sont shiftés. Ainsi, des valeurs de -118 et -122 ppm sont mesurées pour les liaisons C-F dans $CF_{0,27}$ et $CF_{0,17}$, respectivement, supérieures au déplacement chimique minimal pour une liaison C-F covalente, à savoir -110 ppm pour une phase $(CF)_n$ [7,8]. De même, des déplacements chimiques en ^{13}C inférieurs à 120 ppm, valeur attendue pour le graphite, sont mesurés pour les carbones sp^2 (114 et 106 ppm dans $CF_{0,27}$ et $CF_{0,17}$, respectivement). L'interaction avec les liaisons C-F voisines induit généralement des valeurs allant de 125 à 145 ppm [7,8]. Les valeurs pour les atomes de C liés aux fluors (76 ppm) sortent aussi de la gamme habituelle (80-88 ppm). Toutes ces perturbations sont induites par la présence de zones conductrices.

Les spectres sur les noyaux ^{19}F et ^{13}C du fluorure de graphite $CF_{0,27}$ confirment la présence de fluor dans le composé. Seules des liaisons C-F sont détectées en plus des carbones hybridés

sp^2. La contribution des groupements CF_2 n'est pas clairement observée (110 ppm en ^{13}C et vers -50 ppm en ^{19}F). Elle ne peut être exclue en considérant la dissymétrie de la première bande de rotation en RMN ^{19}F vers -60 ppm.

La spectroscopie RMN ^{19}F de $CF_{0,17}$ ainsi que l'enregistrement en conditions de polarisation croisée (CP) témoignent de la présence de liaisons C-F alors que les spectroscopies infrarouge et RMN sur le noyau carbone ne sont pas assez sensibles pour les détecter. Cela vient appuyer la détection d'une phase type $(CF)_n$ ainsi que celle de la phase graphite, responsable de la conduction électronique. L'intensité de la première bande de rotation vers -60 ppm, supérieure à celle à -170 ppm indique la présence, en faible quantité, de groupements CF_2.

Figure 9 : Spectres RMN du carbone (MAS 10kHz) (gauche) et du fluor (MAS 14kHz) (droite) du $CF_{0,27}$

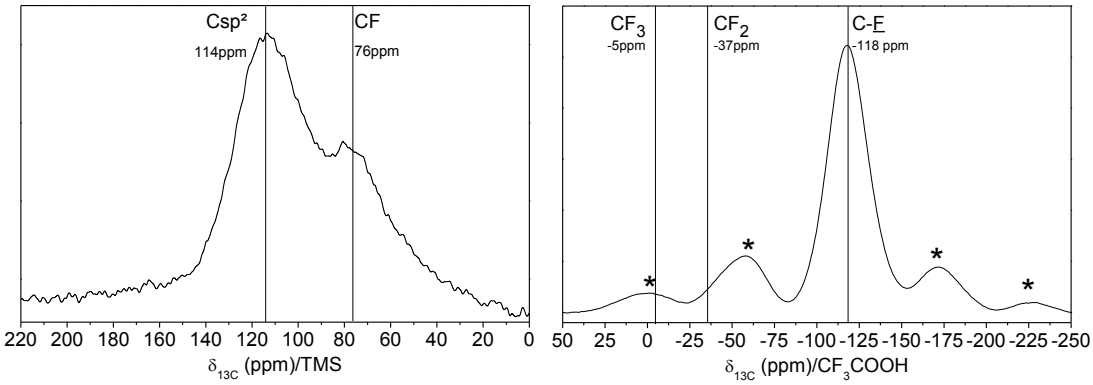
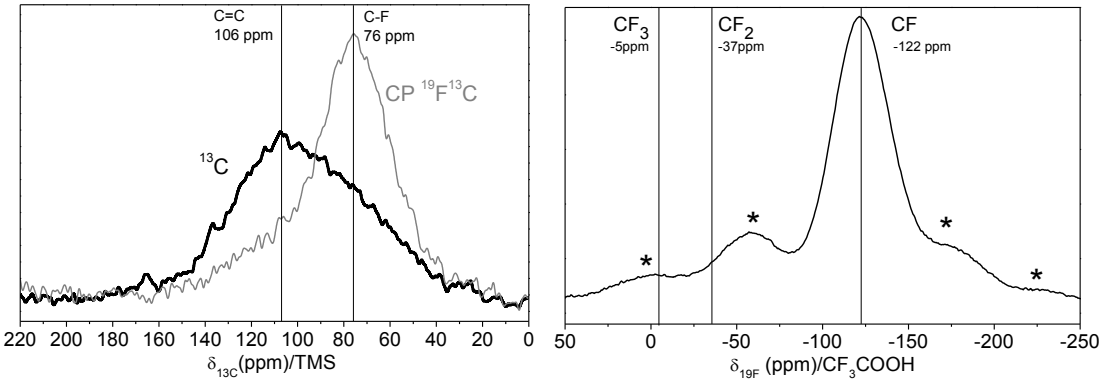


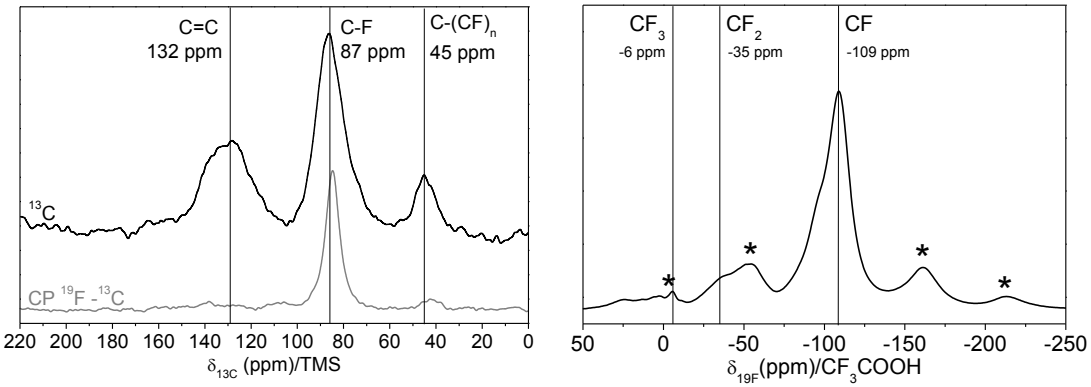
Figure 10 : Spectres RMN du carbone (MAS 10kHz) CP des $^{19}F \rightarrow {}^{13}C$ (gauche) et du fluor (MAS 14kHz) (droite) du $CF_{0,17}$ (* désignant les bandes de rotation)



Le spectre RMN de l'échantillon $CF_{0,48}$ (Figure 11) montre la présence d'une phase $(C_2F)_n$ de par la bande des carbones sp^3 (à 45 ppm), typique de l'empilement FCCF/FCCF. L'épaulement de la bande isotrope principale à -90 ppm est aussi caractéristique de cette phase $(C_2F)_n$; il correspond aux liaisons C-F affaiblies par la proximité de C sp^2 non fluorés. Cette phase implique ainsi 22% des carbones du matériau. Le reste consiste en une phase $(CF)_n$ (37%) et une phase graphitique faiblement cristalline (41%). Un enregistrement en polarisation croisée ^{19}F vers ^{13}C favorise les carbones liés aux atomes de fluor ; ainsi, la

contribution largement majoritaire est celle des liaisons C-F covalentes (des phases $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$). Les déplacements chimiques pour les liaisons C-F (87 ppm en ^{13}C et -109 ppm en ^{19}F) se positionnent dans les gammes attendues, 80-88 ppm et jusqu'à -190 ppm en ^{13}C et ^{19}F, respectivement. La même remarque peut être faite pour les carbones sp^2 en interaction avec les C-F voisines (132 ppm dans le domaine 125-145 ppm attendu). La relaxation nucléaire des ^{13}C est peu affectée par les électrons de conduction dans cet échantillon. Très peu de fonctions CF_2 sont détectées que ce soit en MAS ou en CP MAS. Malgré la présence avérée en RMN de carbones hybridés sp^2 et de liaisons C-F, la diffraction des rayons X ne permet ni de résoudre la structure des phases fluorées ni de montrer la persistance de graphite sous forme organisée à longue distance. Le taux de fluoration est déterminé par RMN du carbone (annexes - S3.1).

Figure 11 : Spectre RMN du carbone (MAS 10kHz) (gauche) et du fluor (MAS 14kHz) (droite) de $CF_{0,48}$



3.2.2.2 Transposition en four classique

Afin de gérer au mieux les écarts de température dans l'enceinte du réacteur, la fluoration du graphite à grande échelle a été repensée dans un four tubulaire traditionnel de 1 L. En longueur, la zone de réaction est délimitée par les résistances chauffantes et le système de refroidissement de part et d'autre du réacteur.

La première étape a consisté à confirmer la température de réaction pour une durée de fluoration de 150 min à 405°C.

Des tests avec deux nacelles superposées, ont ensuite permis d'avoir deux échantillons identiques et homogènes. Par ajustement de la stœchiométrie pour une composition $CF_{0,3}$ ciblée, les mêmes rapports F/C suivant ont été obtenus sur les deux nacelles : 0,29, 0,31 et 0,34. Les signatures IR et DRX étaient comparables (annexes - S3.2).

En revanche, dans les mêmes conditions la superposition de trois nacelles conduit à des taux de fluoration différents pour une même expérience : 0,41, 0,27 et 0,32 de haut en bas respectivement montrant la dépendance vis-à-vis de la hauteur de la nacelle. Il existe donc un gradient de température radial sur la section puisque la conduction thermique vers le centre se fait principalement à travers le milieu, alors que les conditions stœchiométriques

en statique (450 mbar de F_2) maintiennent le réacteur sous vide (environ -525 mbar par rapport à la pression atmosphérique).

L'enjeu est donc d'assurer un maximum d'homogénéité, et la conduction thermique par le nickel convient. Un support adapté peut jouer ce rôle servant à la fois d'étagères pour les nacelles.

3.2.3 Fluoration radicalaire (TbF_4)

La quête de nouveaux oxyfluorures par la voie GFO pose la question de l'influence de la répartition du fluor sur l'oxydation. La fluoration radicalaire a alors été envisagée dans le but de répondre à cette question. Par la même occasion, l'étude a permis d'évaluer la capacité à produire des quantités de l'ordre de plusieurs centaines de milligrammes.

3.2.3.1 Méthodes

6,2 g d'agent fluorant solide TbF_4 sont placés dans une nacelle de nickel perforé accolée à 0,250 g de graphite KS15 (F°/C=1,3). L'ensemble est placé dans un four tubulaire, dans la zone d'homogénéité de la chauffe. Après purge de l'enceinte sous vide, une rampe de montée en température est fixée jusqu'à la température cible. Le système évolue durant 20 h après lesquelles il est refroidi et balayé sous azote. Les taux visés s'établissent 0,3 pour une température de réaction de 430°C et 0,6 pour 480°C ; la température de décomposition de l'agent fluorant et la température de fluoration du carbone ne sont pas dissociées comme dans la méthode conventionnelle appliquée jusqu'ici. Pour le premier cas, la synthèse a été répétée pour atteindre plus de 500 mg. Les composés obtenus sont appelés $CF_{0,25}$-T et $CF_{0,60}$-T.

3.2.3.2 Caractérisation

Une inhomogénéité de couleur a d'emblée été remarquée entre la zone de carbone qui était à l'interface avec l'atmosphère fluorée et le reste de l'échantillon, ce dernier étant plus foncé. La première information acquise en sortie de four est la prise de masse. Les composés obtenue $CF_{0,25}$-T et $CF_{0,60}$-T présentaient des taux de fluoration de 0,25 et 0,60, respectivement, peu éloignés des valeurs théoriques de 0,3 et 0,6.

3.2.3.2.1 Analyse structurale

La structure est analysée par diffraction des rayons X. Dans les deux cas, des raies larges sont repérées à 14,7° (0,60 nm) et 41,0° (0,22 nm) pour la phase $(CF)_n$ correspondant aux réflexions (002) et (100), respectivement. Dans le cas de $CF_{0,25}$-T la cohérence de la phase fluorée est très faible tant la raie est large ; pour $CF_{0,60}$-T la raie est mieux définie mais reste large. A 26,6°, la raie (002) du graphite est observée. La longueur de cohérence selon l'axe c, Lc, est identique à celle du précurseur KS15 (130 nm) ; elle rend compte de la préservation chimique et structurelle d'une part de graphite; ainsi il est évident que certaines particules

de KS15 n'ont pas réagi au cours de la fluoration contrairement au cas de la fluoration directe.

Figure 12 : Diffractogrammes X de $CF_{0,25}$-T et $CF_{0,60}$-T

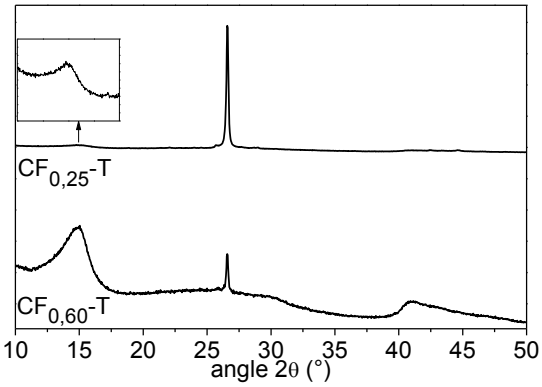


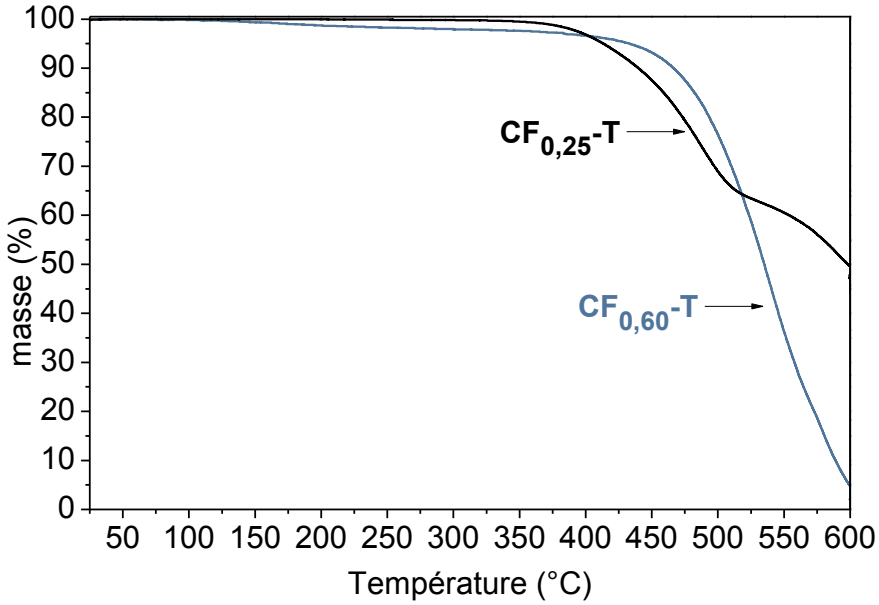
Tableau 4 : Distances interfeuillet et longueurs de cohérence de CF0,27, CF0,17 et CF0,48 comparés à KS15

	Phases identifiées	Distance interfeuillet (nm)	Lc (nm)
$CF_{0,25}$-T	Gr *(002)* $(CF)_n$ *(002)*	0,34 0,60	130 --
$CF_{0,60}$-T	Gr *(002)* $(CF)_n$ *(002)*	0,34 0,60	130 --

L'analyse thermogravimétrique sous air montre que $CF_{0,25}$-T (Figure 13) se décompose à partir de 375°C. Le premier phénomène est centré autour de 450°C et le second débute vers 550°C uniquement. Ces décompositions correspondent à celles des phases fluorées (40% en masse) et graphite (60% en masse), respectivement. Le profil de décomposition est similaire à celui du $CF_{0,27}$ obtenu par fluoration directe mais avec une distribution de températures de décomposition plus large traduisant un continuum de rapports F/C par particule.

$CF_{0,60}$-T (Figure 13) se décompose très légèrement de la température ambiante jusqu'à 450°C et dans la quasi-totalité dans le domaine 500-550°C. La température de fluoration plus élevée (550°C) induit une stabilité thermique plus étendue ; les températures de décompositions des zones fluorées et non-fluorées se rapprochent, devenant indiscernables.

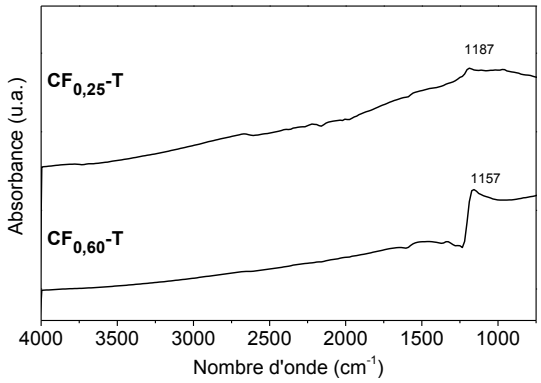
Figure 13 : Thermogrammes de $CF_{0,25}$-T et $CF_{0,60}$-T



3.2.3.2.2 Analyse chimique

La spectroscopie infrarouge (Figure 14) permet d'affirmer la présence de liaisons C-F par la présence des bandes à 1187 et 1157 cm^{-1} pour $CF_{0,25}$-T et $CF_{0,60}$-T, respectivement. Les spectres sont peu résolus en raison du fort caractère conducteur.

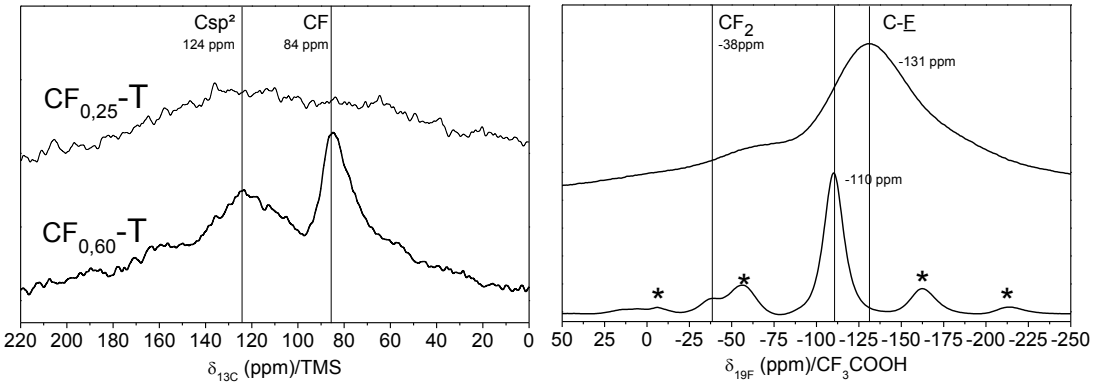
Figure 14 : Spectres IR de $CF_{0,25}$-T et $CF_{0,60}$-T



Les spectres de RMN du carbone 13 sont aussi peu résolus pour les fluorures en raison de la conduction électronique (Figure 15). Le spectre carbone 13 de $CF_{0,25}$-T présente une ligne de base bruitée dont le maximum se trouve à 110 ppm, néanmoins le spectre fluor 19 atteste de la présence de CF (-131 ppm). Les effets des électrons de conduction, décrits précédemment, sont ici exacerbés par la présence de grains de graphite non-fluorés. Les shifts des bandes sont maximaux, -131 ppm en ^{19}F au lieu de -110 ppm.

Au taux de fluoration plus élevé de 0,60, on peut alors dissocier deux bandes larges du carbone : celle des liaisons C-F à 84 ppm et celle des C hybridés sp^2 à 124ppm. Le spectre du fluor 19 confirme la présence des CF (-110 ppm) et aussi de CF_2 en faibles quantités (-38 ppm).

Figure 15 : Spectres RMN ^{13}C (MAS 10kHz ; gauche) et ^{19}F (MAS 14kHz ; droite) de $CF_{0,25}$-T et $CF_{0,60}$-T



3.2.4 Discussion

La fluoration directe du graphite KS15 à l'aide du dispositif micropilote a été menée à bien en prenant compte des contraintes imposées par l'oxydation en aval. 24 g de KS15 ont ainsi pu être fluorés. La condition de conserver des carbones sp² a été respectée en structurant les fluorures en deux zones physiquement distinctes : une zone fluorée en surface et une zone de graphite préservée au cœur de la cristallite. Cette organisation a été permise par une réactivité préférentielle des carbones les moins structurés de la particule en mode statique avec des quantités stœchiométriques de fluor moléculaire et de graphite correspondant au taux de fluoration visé. La température a été un paramètre important notamment. Les structures cristallographiques adoptées sont selon les cas : le type $(CF)_n$ pour les composés $CF_{0,17}$ et $CF_{0,27}$, et la coexistence de $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$ pour $CF_{0,48}$.

La sensibilité du procédé vis-à-vis de la température a néanmoins induit une différenciation de taux de fluoration d'un plateau à l'autre. Une solution a pu être explorée en optimisant l'occupation de la zone de chauffe d'un réacteur classique au moyen de nacelles superposables. Plus d'un gramme a ainsi pu être traité de manière homogène avec deux nacelles. L'augmentation de leur nombre ne permet pas de garder le même taux en revanche. Une amélioration pourrait venir d'une conduction thermique via le support de nacelle.

La fluoration radicalaire a conduit à deux composés de taux de fluoration comparables à ceux obtenus en fluoration directe. 250 mg ont pu être traités sur un batch ; la caractérisation a toutefois démontré que la réaction n'a pas été homogène sur l'ensemble des échantillons. Une amélioration sur la cinétique de réaction, qui implique la fluoration et la décomposition de l'agent fluorant, source de fluor, peut être apportée en agrandissant l'interface entre les nacelles de l'agent fluorant TbF_4 et du graphite ; une imbrication de nacelles en serpentin avec une largeur adaptée devrait permettre de palier au problème. Un léger excès d'agent fluorant par rapport à la stœchiométrie constitue aussi un ajustement possible.

Les figures 14 et 15 schématisent le panel de graphites fluorés obtenus, qui varient selon la répartition des zones fluorées et non-fluorées. La fluoration directe en statique conduit à la coexistence de zones fluorées et non-fluorées dans les grains, l'extérieur étant davantage fluorés. Logiquement, la fraction de zones n'ayant pas réagi est plus étendue pour $CF_{0,27}$ que pour $CF_{0,48}$. Pour la fluoration radicalaire, des grains fluorés de manière homogène et peu ou pas traités coexistent. De manière involontaire, ces cas de figure complètent le panel avec des matériaux bi-phasés avec plus ou moins de graphite vierge.

Figure 16 : Schéma de $CF_{0,27}$ et de $CF_{0,48}$

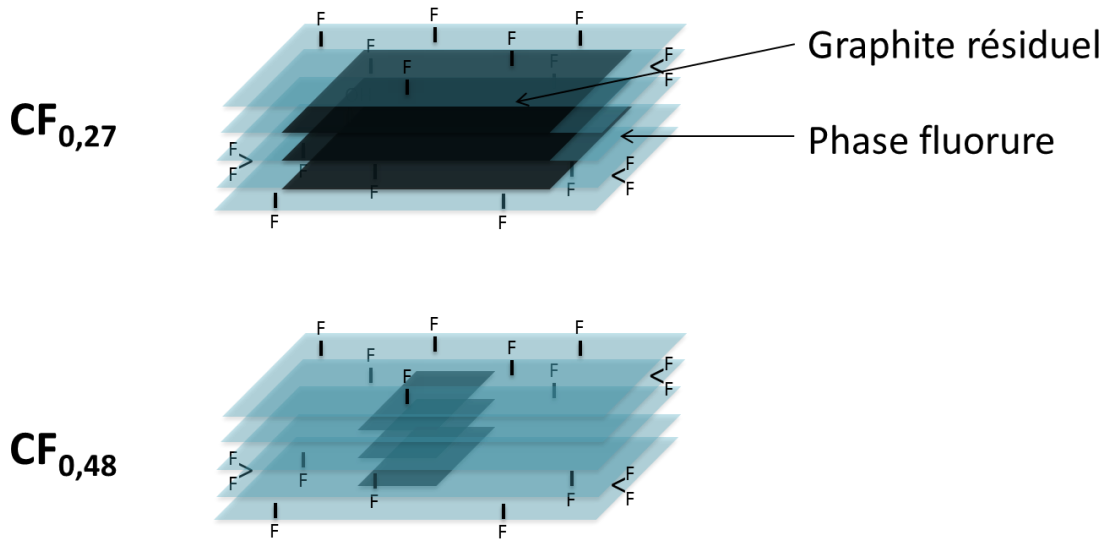
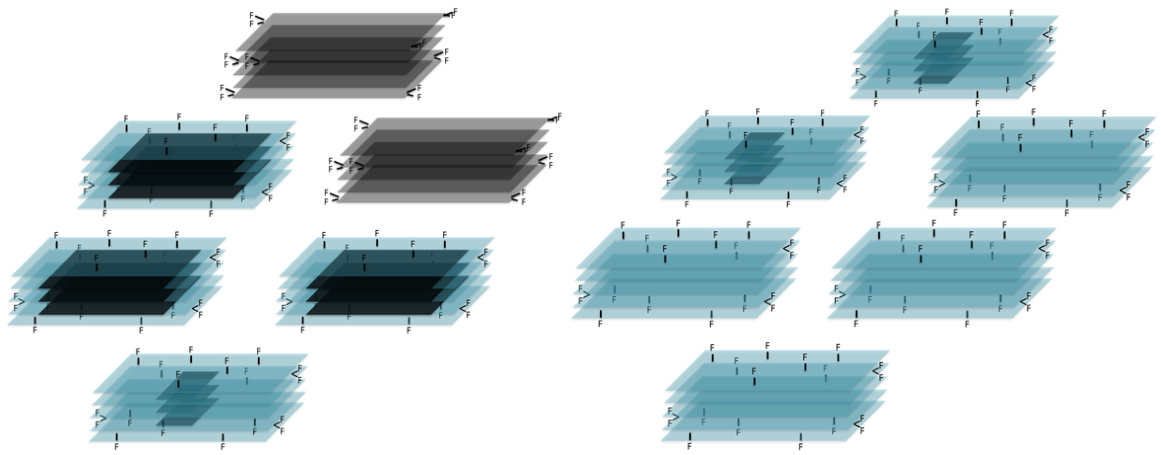


Figure 17 : Schéma de la diversité de particules dans $CF_{0,25}$-T (gauche) ou CF_{060}-T (droite)



3.3 Oxydations de fluorures de graphites

3.3.1 Faisabilité

L'oxydation de fluorure de graphite a été considérée comme impossible suite aux essais de Lagow et al. [9], impliquant une oxydation de Hummers sur des composés obtenus par fluoration directe $CF_{0,25}$ et $CF_{0,68}$; plus récemment Al Saleh et al. [10] ont démontré qu'il existait des conditions favorables en appliquant la méthode de Brodie sur de multiples fluorures de graphites semi-covalents (de covalence affaiblie) obtenus par fluoration catalytique (F_2-HF-IF_5). Le protocole du premier s'est pourtant révélé efficient comme le montrent ces travaux ainsi que ceux synchrones de Yan et al. [11]. Le but de ce paragraphe est de rendre compte du produit obtenu et d'y associer les propriétés physico-chimiques.

3.3.1.1 Méthode

La méthode Hummers choisie est sensiblement celle mise en œuvre pour GO à l'exception du précurseur graphite remplacé par le graphite fluoré $CF_{0,27}$ qui a l'avantage d'avoir deux tiers de carbones « libres », non impliqués dans une fonction ; le devenir de ces carbones sera étudié. L'oxyfluorure obtenu, de type GFO, est noté GFO-027.

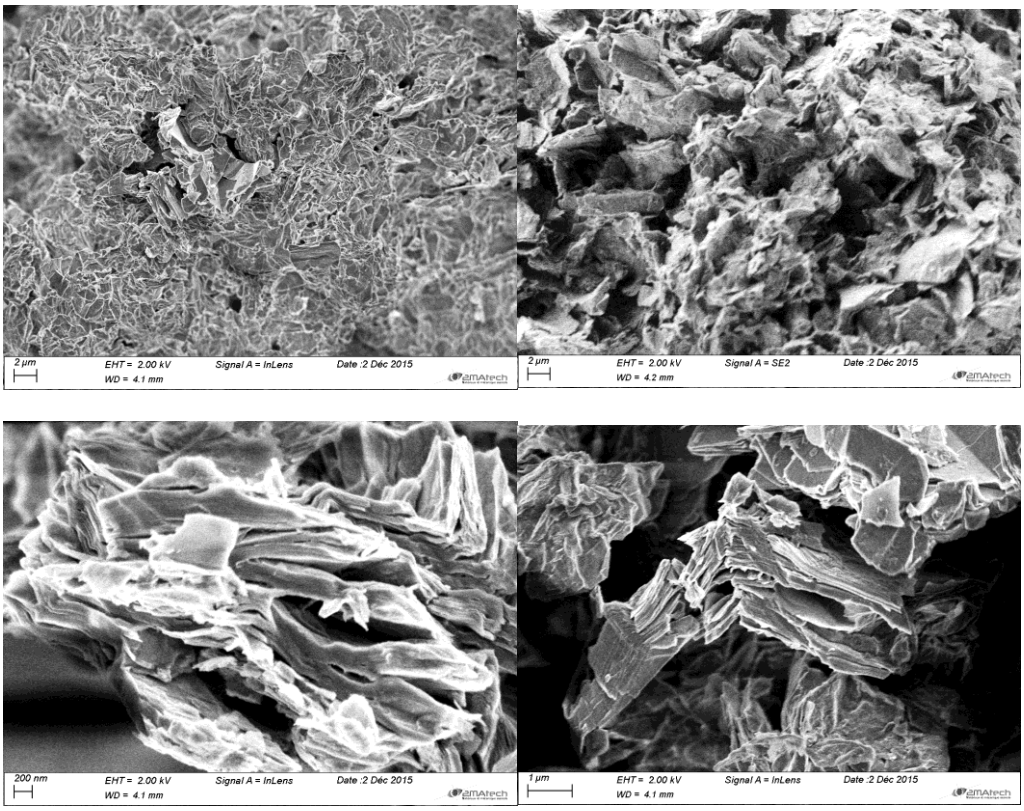
Quelques différences ont été observées en cours de synthèse, comme les couleurs (marron et kaki) ou la non-solubilité du matériau (hydrophobe). En particulier, les exothermicités sont plus fortes et requièrent davantage de vigilance de la part de l'opérateur. La filtration est facilitée puisque la capacité du matériau à s'auto-assembler est moindre ; la transformation en poudre est aisée en présence modérée de liaisons faibles.

Les synthèses ont été répétées plusieurs fois pour juger de la reproductibilité.

3.3.1.2 Analyse structurale

L'oxyfluorure GFO-027 a été observé au MEB (Figure 18). Le matériau est agencé aléatoirement rendant difficile la distinction des particules. Il est en revanche clair que les feuillets ne sont plus plans au vu des nombreux plis. Aussi les nombreux plans de bords montrent une faible cohésion entre feuillets en particulier avec de nombreux entrebâillements étroits. Ces ouvertures répétées sont probablement la raison d'une augmentation de surface spécifique : la surface BET mesurée est de 124,8 ± 1,8 m²/g contre environ 40 m²/g mesurée pour le précurseur fluoré. L'analyse BJH des isothermes d'adsorption à 77 K témoigne de l'existence de pores de 2, 4, 6 nm et de la dizaine de nanomètres puis une distribution continue au-delà qui peut être due au réarrangement des feuillets. Encore une fois ces données sont considérées avec précaution en raison de la stabilité thermique du matériau, mise à l'épreuve durant le dégazage préliminaire.

Figure 18 : Images de GFO-027 (lot8) obtenues par MEB



Les diffractogrammes X des lots 1 et 2 de GFO-027, représentatifs de l'ensemble des échantillons, (Figure 19) contiennent une raie large et non symétrique dont le maximum est positionné à 11,7 (0,76 nm) et 11,8° (0,75 nm) respectivement et un signal large vers 41° (0,22 nm) identique à celui observé sur le précurseur, d'ores et déjà attribué à la réflexion (100). Enfin sur le lot 2, une raie très peu intense et large peut être devinée à l'emplacement de la raie (002) du graphite vers 26,4°. Avec la (quasi)disparition de celle (002) du graphite, la conversion de cette phase est presque totale après oxydation. Celle-ci conduit à un matériau amorphisé qui peut être décrit en deux contributions de GIC dont les distances interfeuillet sont voisines (Tableau 5) : la phase $(CF)_n$ initiale et une phase d'oxyde de graphite GO. Du fait des contributions multiples et du caractère désordonné, les longueurs de cohérence ne sont pas estimables et donc non reportées. En revanche la distance interfeuillet prédominante de GO est de 0,75 nm environ, valeur plus proche la distance interfeuillet dans GO-60.

Figure 19 : Diffractogrammes X de GFO-027 lot 1 et 2

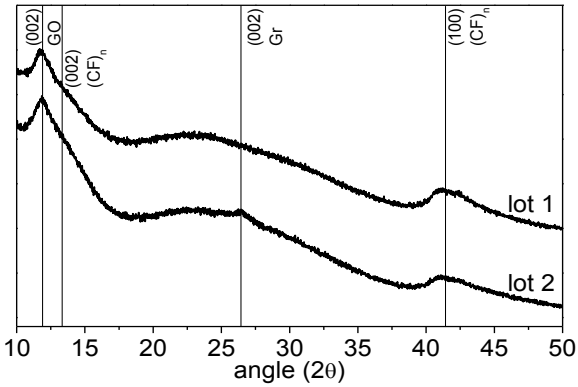
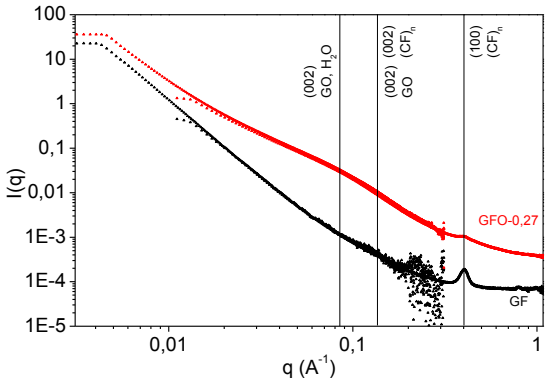


Tableau 5 : Distances interfeuillet obtenues pour les lots 1 et 2 de GFO-027

	Phases identifiées	Distance interfeuillet (nm)
Lot 1	GO *(002)* $(CF)_n$ *(002)*	0,75 Environ 0,7
Lot 2	Gr *(002)* GO *(002)* $(CF)_n$ *(002)*	0,34 0,75 Environ 0,7

En dépit de l'impossibilité d'exploiter les données en dessous de 10° en DRX, l'analyse SAXS en Figure 20 a permis d'identifier une phase GO hydratée caractérisée par une distance interfeuillet de 0,12 nm comme dans le cas des oxydes. En revanche elle ne permet pas de gagner plus d'informations sur l'organisation à l'échelle des particules, l'analyse s'effectuant de l'angström à la trentaine de nanomètres tandis que les particules sont de l'ordre de 15 µm.

Figure 20 : Spectre SAXS de GFO-027 et de $CF_{0,27}$

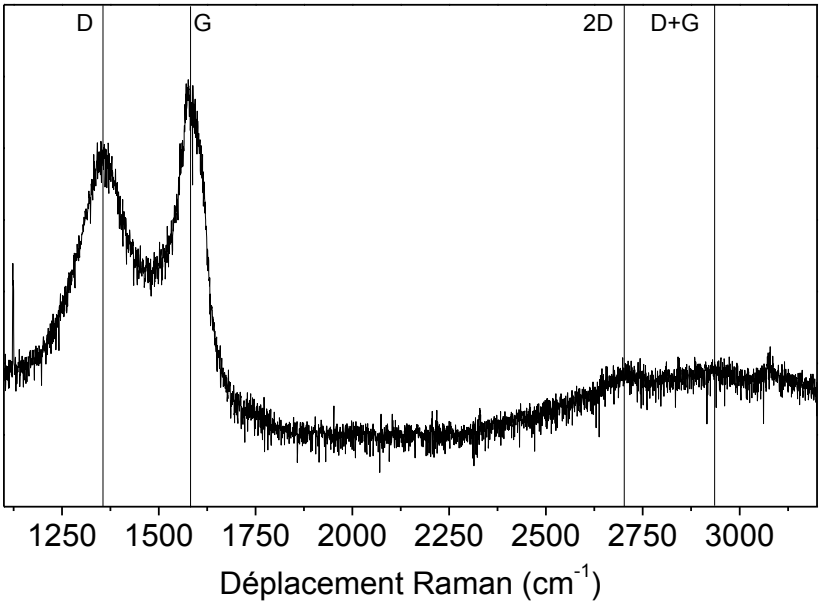


Les similitudes structurales des lots 1 et 2 mettent en relief la reproductibilité des traitements.

Le spectre Raman de GFO-0,27 (lot 1) est présenté à la Figure 21. Les bandes D (1357 cm^{-1}), G (1585 cm^{-1}), 2D (vers 2701 cm^{-1}) et D+G ou D+D' (vers 2937 cm^{-1}) apparaissent. La bande

des défauts intrinsèques (sites vacants, éventuellement défaut de Stones-Wales) [12], vers 1700 cm^{-1} peut être devinée. La bande G n'est pas symétrique et peut donc laisser penser à la présence de deux types de contribution au moins. Les bandes de double résonance étaient absentes pour GO. Contrairement au cas de GO la fluorescence a peu d'impact. La bande à 1125 cm^{-1} correspond au support de verre.

Figure 21 : Spectre Raman de GFO-027 (lot 1)



Les analyses thermogravimétriques de GFO-0,27 (lot 1) (Figure 22) ont été menées sous diazote à des fins de comparaison avec les résultats de $CF_{0,27}$ et GO. Les analyses sous air sont présentées en annexes (annexes – S3.3). GFO-027 se décompose en trois domaines centrés à 72, 212 et au-delà de 280°C. Les deux premiers accidents s'assimilent à ceux observés pour GO à 84 et 203°C, lesquels sont attribués à la déshydratation et à la décomposition des hydroxyles, respectivement. Le dernier accident thermique plus étalé en températures est dans la même zone de décomposition que $CF_{0,27}$ centrée autour de 423 et 484°C. Cela n'exclut pas la décomposition de groupements type 'CO' toutefois. Les analyses de l'oxyfluorure GFO-0,27 sous diazote ont ainsi permis d'identifier les composantes présentes. La courbe se définit comme la superposition des phénomènes propres aux GO et $CF_{0,27}$.

Figure 22 : Thermogrammes sous azote de GFO-027 (lot 1), de $CF_{0,27}$ et de GO a) et leurs dérivés b)

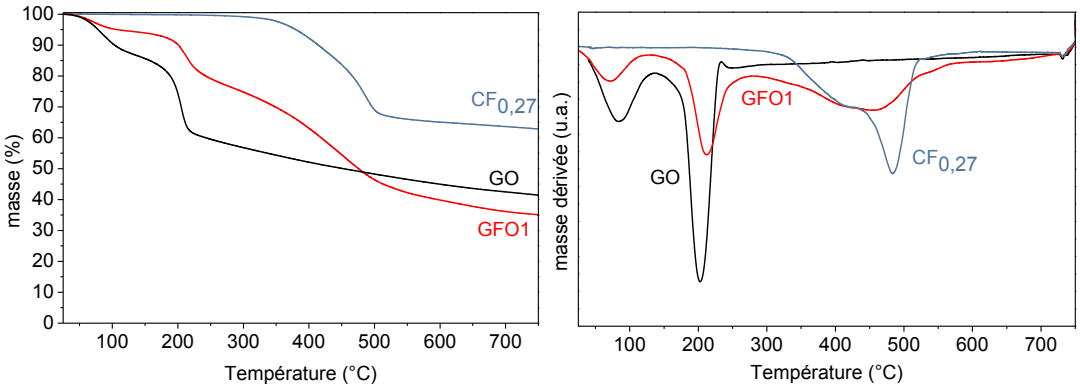


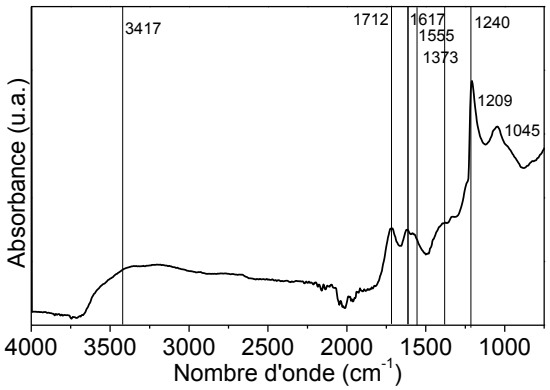
Tableau 6 : Températures de décomposition de KS15, GFO-027 (lot 1), de $CF_{0,27}$ et de GO

	eau	'OH'	'CO'	'CF'
GFO-027 (lot 1)	72°C - 6%	212°C - 18%	280-750°C - 47%	

3.3.1.3 Analyse chimique

Le spectre infrarouge de GFO-027 (Figure 23) montre la conservation des liaisons C-F à 1209 cm^{-1}. Additionnellement les bandes observées pour les oxydes sont identifiées : à environ 3417 cm^{-1} (large) pour les hydroxyles et l'eau, 1712 cm^{-1} pour des doubles liaisons C=O, 1617 et 1555 cm^{-1} pour les doubles liaisons C=C, à 1041 et à 1373 cm^{-1} pour les liaisons simples C-O [6].

Figure 23 : Spectre IR de GFO-027



L'analyse chimique de la surface de GFO-027 (lot 11) s'est poursuivie avec la spectroscopie XPS dont les données sont quantitatives (sur une profondeur de 10 nm) (Dr C. Ghimbeu, IS2M) (Figure 24). Les fonctions détectées sont les carbones sp^2 (13,5% ; 285,0 eV), les CF (50,6% ; 289,8 eV), les CF_2 (3,8% ; 291,9 eV) et les carbones non fonctionnalisés voisins (7,4% ; 285,9 eV), les carboxyles (2,7% ; 289,2 eV) et les éthers ou carbonylés (22,1% ; 287,4 eV). Les rapports d'oxygène et de fluor sur carbone sont respectivement 0,18 et 0,59 (Tableau 7). F/C, initialement très élevé (0,63), change donc très peu tout comme la nature des fonctions présentes (CF, CF_2). Pour comparaison le GO possède un rapport O/C de 0,38. A travers l'oxydation, la part de fonctions fluorées reste inchangée, seule une partie

importante des carbones non fonctionnalisés, sp^2 ou voisins, sont réactifs ; ils sont convertis en éthers ou carbonylés après fluoration.

Figure 24 : Spectres XPS de GFO-027 aux seuls C1s (gauche) et F1s (droite)

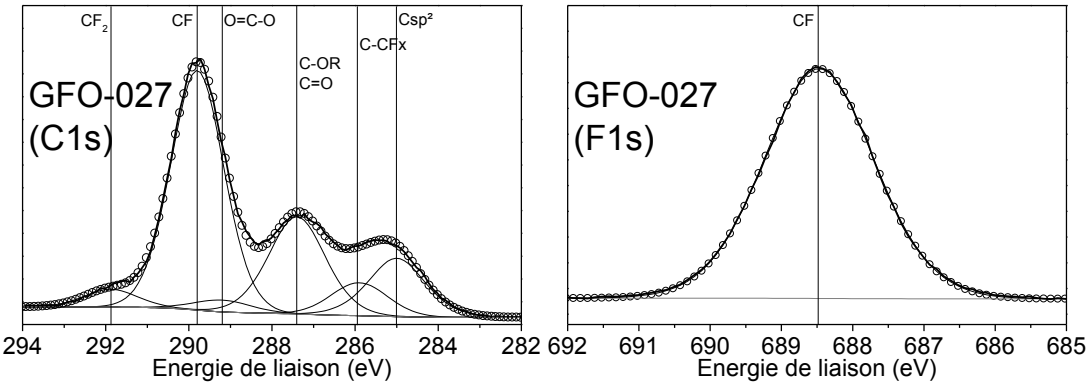


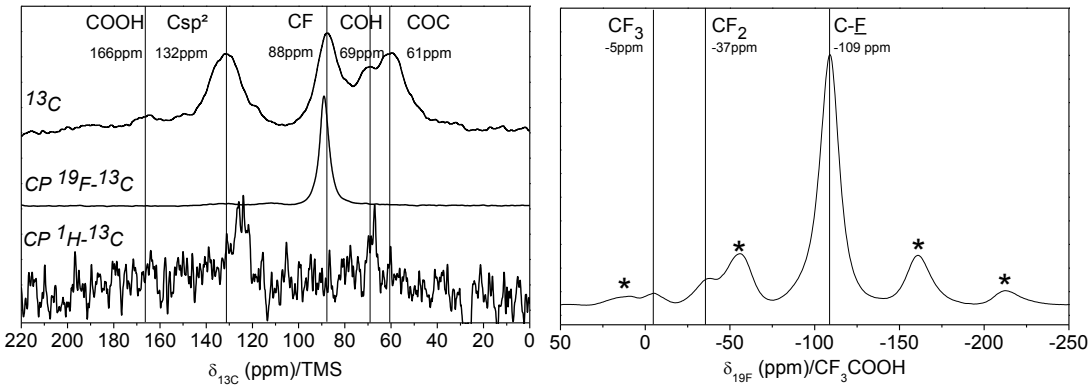
Tableau 7 : Composition atomique par XPS de la surface de GFO-027

	C1s, at%	O1s, at%	F1s, at%
GFO-027 (lot 11)	56,5	10,1	33,4

Après oxydation de $CF_{0,27}$, le taux de fonctionnalisation est suffisant pour supprimer les électrons de conduction gênants et permettre ainsi la quantification par RMN du solide sur les noyaux ^{13}C et comparer les proportions des fonctions présentes dans l'ensemble du matériau (Figure 25). Toutes les bandes sont identifiées d'après les spectres des oxydes et fluorures de graphite : COC (61 ppm), COH (69 ppm), CF (88 ppm), C sp^2 (132 ppm) et COOH (166 ppm) [13–18]. La RMN du fluor permet d'identifier les groupements CF_2 et CF_3 comme très minoritaires également. La polarisation croisée réalisée entre le fluor 19 et le carbone 13 montre une interaction des noyaux uniquement par la liaison C-F. Avec un temps de contact de 1,5 ms dans la séquence CP, les noyaux ^{19}F les plus proches transfèrent leur aimantation aux ^{13}C. Cette observation indique que peu de C sp^2 se trouvent à distance d'interactions avec les fluors. Au contraire, la polarisation entre le proton et le carbone 13 révèle une interaction via le groupement COH ainsi qu'entre les groupements hydrogénés et les C sp^2 ; ces derniers sont donc à proximité des fonctions hydrogénés, COH ou COOH, le shift de 120 à 132 ppm résulte donc d'un environnement exclusivement oxygéné. En outre, les carbones sp^2 initialement voisins des liaisons C-F réagissent intégralement lors de l'oxydation.

Les autres déplacements chimiques ne présentent pas de décalage par rapport aux valeurs obtenues dans les "phases pures" ; pour rappel dans le cas de GOF (Chapitre 2) il a été démontré qu'une part des COC était influencée par un environnement fluoré (et inversement) ce qui se traduisait par des déplacements vers 50 ppm ; de plus la fonction F(C=O) contenant fluor et oxygène avait été observée.

Figure 25 : Spectre ^{19}F à 14kHz (droite) et comparaison des spectres ^{13}C et CP ^{1}H-^{13}C et ^{19}F-^{13}C à 10kHz de GFO-027 (lot1) (gauche) ; * bandes de rotation



Les proportions de carbones impliqués dans les fonctions sont présentées dans le Tableau 8, les valeurs sont décrites comme absolues ; lorsque ces proportions sont rapportées à la totalité des carbones dans la phase oxyde, elles sont décrites comme relatives, ce qui permet de pouvoir comparer oxydation de graphite avec oxydation de phase graphitique du fluorure de graphite. 62 à 65% des carbones sont fonctionnalisés et les C-F représentent 29% contre 33% pour les fonctions oxygénées. La composante GO est analysée avec des proportions relatives. Elle est assez fidèle à la composition d'un oxyde hormis le fait que les COC sont deux fois moins nombreux, au profit des Csp^2.

Tableau 8 : Proportions absolue et relative (oxyde) des fonctions des produits d'oxydation GFO-027 (lots 1 et 2)

		RMN du carbone 13 *(carbones engagés dans le groupe fonctionnel, %)*				
		COH	**COOH**	**COC**	**CF**	**Csp²**
Lot 1	**absolu**	15	4	14	29	38
	relatif	*21*	*6*	*20*	--	53
Lot 2	**absolu**	11	8	14	32	35
	relatif	*16*	*12*	*21*	--	51

De manière générale, l'oxydation des fluorures de graphite est moins avancée que celle du graphite pour lequel O/C est proche de 0,6 ; pour GFO-027, O/C tend vers 0,35 alors que F/C est identique à la valeur initiale de 0,27 (les incertitudes issues du calcul par prise de masse (PDM) sont Δ_{PDM}(F/C)=0,03 contre Δ_{RMN}(F/C)=0,02), témoignant de la parfaite conservation des fluors greffés (Tableau 9).

Tableau 9 : Composition brute des produits d'oxydation GFO-027 (lots 1 et 2)

Oxyfluorures	**O/C**	**H/C**	**F/C**	**Pourcentage de C engagés en fonctions (%)**
Lot 1	0,33	0,17	0,25	62
Lot 2	0,36	0,17	0,28	65

Comme après l'analyse structurale, les similitudes entre les deux lots peuvent être soulignées ici.

3.3.1.4 Discussion

L'oxydation du fluorure de graphite s'avère possible dans nos conditions. Les techniques de caractérisation ont mis en avant la fonctionnalisation par l'oxygène des GF et la structuration des oxydes formés. Aussi la part de fluor est restée intacte puisque le taux de fluoration reste identique à celui du précurseur, le fluorure de graphite. En outre, l'oxydation du fluorure de graphite est analogue à celle du graphite ; plus précisément, la phase graphitique résiduelle de $CF_{0,27}$, bien que peu cohérente et peu exposée du fait de sa location en cœur de grain, réagit globalement comme le graphite KS15. Avec un taux F/C de 0,6 en surface, aucune gêne stérique n'est donc remarquée, la phase fluorée est perméable aux espèces oxydantes. Il est d'ailleurs fortement probable que Lagow [9] ait obtenu des oxyfluorures mais que les techniques mises en œuvre (DRX, FTIR) ne lui aient pas permis de trancher sur l'effectivité de la méthode.

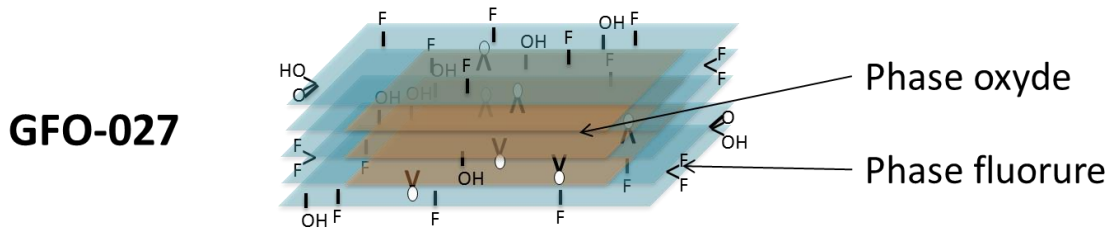
La désignation de biphasé pour la particule de GFO-027 a été justifiée par de multiples mesures. D'abord suggérée par la DRX, elle est démontrée par l'ATG en considérant l'indépendance des comportements thermiques des composantes oxyde et fluorure. Cette même constatation est faite en RMN par identification des fonctions présentes de même que leurs déplacements chimiques, strictement représentatifs des matériaux purs. Autrement dit, aucun décalage des bandes n'est induit par les interactions entre fonctions oxygénées et fluorées. Ainsi les compositions atomiques s'écrivent également comme une somme des compositions des phases graphite, fluorure et oxyde en se basant sur la formule historique C_4OOH : $CF_{0,25}O_{0,33}H_{0,17} = C_{0,07}(CF_1)_{0,25}(C_4OOH)_{0,17}$ pour le lot 1 et $CF_{0,28}O_{0,36}H_{0,17} = (CF_1)_{0,28}(C_4OOH)_{0,18}$ pour le lot 2 (annexes – S3.4). Les spectres XPS montrent une forte concentration de fluors en surface conservée après oxydation, et la saturation de sites par l'oxygène néanmoins. GFO-027 s'oppose donc à la famille d'oxyfluorures GOF caractérisée par une homogénéité multi-échelle.

La composition fonctionnelle révèle une différence quant aux proportions de COC qui sont plus basses au profit des carbones sp^2 localisés dans la phase GO. En revanche le taux absolu de carbones fonctionnalisés s'établit à 62-65% comme observé pour les oxydes quelle que soit leur température de synthèse.

La reproductibilité de la synthèse a été illustrée en particulier sur les lots 1 et 2 de GFO-027 (annexes) et est aussi satisfaisante que celle de l'oxydation de graphite, permettant de valider cette méthode et de considérer ce matériau comme point pivot de cette étude exploratoire.

Le schéma 20 illustre la discussion précédente sur le caractère biphasique en localisant les différentes fonctions CF, COH, COOH en surface de particules et COH, COC en cœur.

Figure 26 : Schéma d'une particule de GFO-027



3.3.2 Influence du rapport atomique F/C

La recherche de meilleures performances peut être entreprise par la modulation des caractéristiques du matériau. Le premier paramètre, dont le contrôle est maitrisé, est le rapport F/C. En effet, celui-ci est imposé à l'étape de fluoration et n'évolue plus, comme démontré précédemment. $CF_{0,17}$ et $CF_{0,48}$ sont les deux précurseurs employés en plus de $CF_{0,27}$, tous synthétisés par fluoration directe en mode statique (micropilote). Connaissant la sélectivité de l'oxydation pour la phase graphite, cette comparaison permettra d'évaluer l'effet de l'enveloppe fluorée dans un modèle cœur graphitique/coquille fluorée du précurseur de l'oxydation ; $CF_{0,17}$ et $CF_{0,48}$ sont considérés comme deux extrêmes, l'un pour une enveloppe homogène minimale, l'autre pour saturer la matrice en fluor en laissant des carbones « libres » pour l'oxydation.

3.3.2.1 Méthode

Le protocole de synthèse de GFO-027 a été appliqué pour les précurseurs $CF_{0,17}$ et $CF_{0,48}$. Les produits obtenus sont nommés respectivement GFO-017 et GFO-048. La synthèse de GFO-048 s'accompagne systématiquement de réactions exothermiques violentes accompagnées de flammes (expérience répétée une fois).

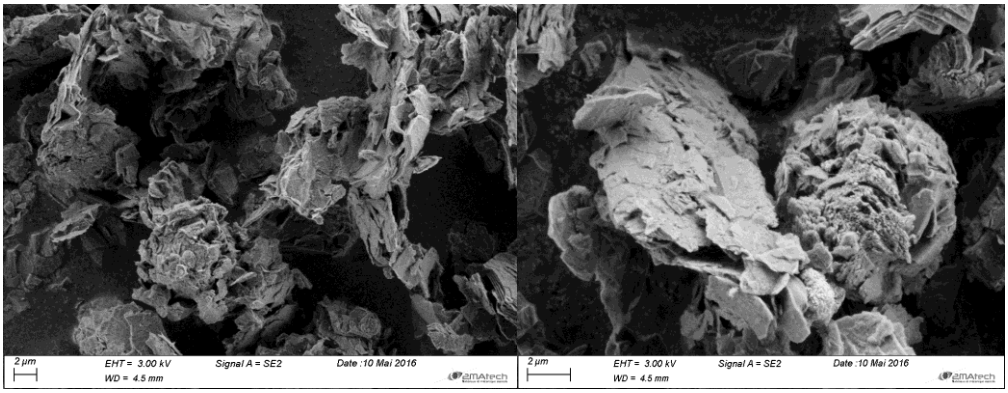
3.3.2.2 Analyse structurale

L'observation MEB de GFO-17 n'a pas été permise puisque le produit est très hydraté. Il a été préparé pour l'analyse BET, subissant une perte d'eau importante (condensation visible) et une décomposition (dépôt noir et brillant sur les parois de burette), correspondant à une perte de 67% massique ; la surface résultante est de 15,1 ± 0,2 m²/g.

Les images MEB de GFO-048 (Figure 27) sont intéressantes car les particules sont assez distinguables. Les dimensions semblent bien conservées et beaucoup de plis sont visibles comme pour GFO-027. En revanche, elles dessinent des ouvertures de bords de plan assez localisées, probablement à mettre en relation avec des dégagements gazeux au cours des

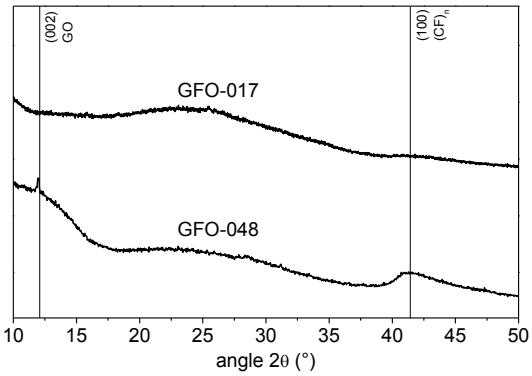
synthèses de fortes exothermicités. La surface spécifique est augmentée de 66,7 ± 1,3 m²/g à 102,8 ± 2,1 m²/g ; la macroporosité observée au MEB peut en être partiellement responsable.

Figure 27 : Images MEB de GFO-048



Les diffractogrammes X de GFO-017 et GFO-048 (Figure 28) sont peu révélateurs en l'absence de raie pour GFO-017 et avec deux contributions faibles à 12,0° (0,74 nm) et vers 41° (0,22 nm). Dans le cas de GFO-017, l'oxydation a conduit à une transformation totale de la phase graphite puisque sa raie n'est plus visible ; cependant aucune phase de GIC n'est identifiable, pas même la phase $(CF)_n$, caractérisée par une raie à 13,6° (0,65 nm), présente pour le précurseur. GFO-017 est complètement amorphe et ne s'apparente à aucune structure. Pour GFO-048, les changements structuraux sont moins significatifs puisque le diffractogramme de $CF_{0,48}$ montrait une raie (100) de la phase $(CF)_n$, qui est conservée après oxydation, et une (002) du graphite, peu intense et large ; l'hypothèse que cette nouvelle raie soit issue de la conversion de cette phase en phase oxyde n'est pas confortée par les données RMN à venir, qui ne montre pas ou très peu de fonctions oxygénées. L'empilement de feuillets modifiés semble « mimer » une phase oxyde en DRX.

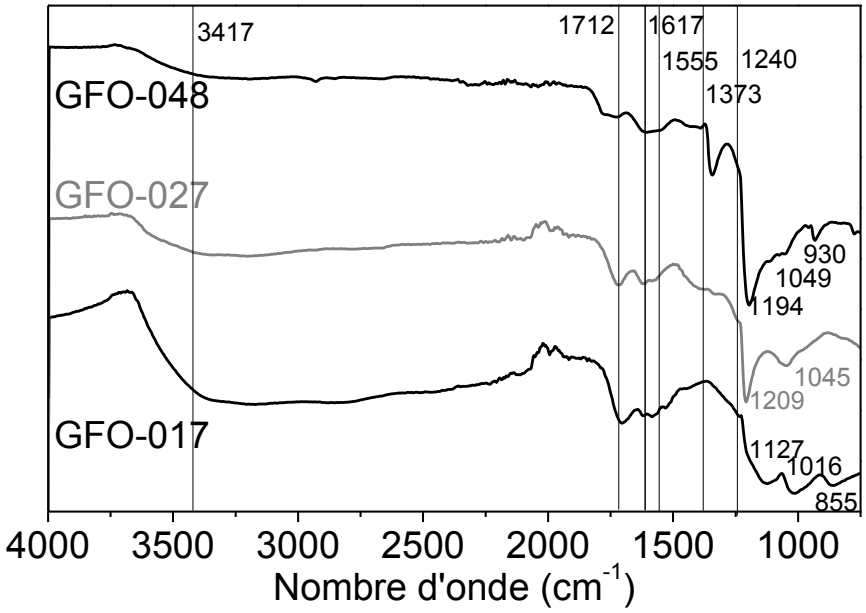
Figure 28 : Diffractogrammes X de GFO-017 et GFO-048



3.3.2.3 Analyse chimique

Les spectres infrarouge de GFO-017 et GFO-048 (Figure 29) sont similaires à celui de GFO-027 dans la composition des bandes. Les bandes des liaisons C-F à 1127 et 1194 cm^{-1} respectivement pour GFO-017 et GFO-048 sont remarquées. Cela confirme l'effectivité de la fluoration alors que pour $CF_{0,17}$ la bande n'était pas visible. Additionnellement les bandes observées pour les oxydes sont identifiées : environ 3417 cm^{-1} (large) pour les hydroxyles et l'eau, 1712 cm^{-1} pour des doubles liaisons C=O, 1617 et 1555 cm^{-1} pour les doubles liaisons C=C, 1041 à 1373 cm^{-1} pour les liaisons simples C-O.

Figure 29 : Spectres infrarouge de GFO-017 et GFO-048 comparé à GFO-027



Après oxydation de $CF_{0,17}$, le taux de fonctionnalisation est plus important permettant la quantification par RMN du carbone (Figure 30). Les bandes des groupements COC (59 ppm), COH (70 ppm), CF (87 ppm), Csp^2 (132 ppm) et COOH (168 ppm) sont observées rappelant le spectre de GFO-027 et confirmant ainsi l'effectivité de l'oxydation. Les fonctions de la partie oxyde (C sp^2 compris) se présentent dans un environnement indépendant de la partie fluorée comme l'indiquent les déplacements chimiques et le spectre CP ^{19}F-^{13}C (annexes – S3.5). Le raisonnement développé ici est le même que pour GFO-027, s'appuyant sur le transfert ou non d'aimantation des ^{1}H ou ^{19}F vers les ^{13}C en CP.

Avec une proportion de fonctions fluorées de 12% (contre environ 30% pour GFO-027), la part de fonctions oxygénées est plus importante en particulier pour les COC (33 contre 14%). En revanche le taux total de carbones fonctionnalisés est identique à nouveau. En se focalisant sur la partie oxyde, il apparait que la proportion de carbones fonctionnalisés est plus importante que pour GFO-027, en raison des groupements COC justement.

La formule brute du composé peut s'écrire alors $CF_{0,12}O_{0,43}H_{0,17}$ (Tableau 10) avec une diminution notable de F/C de 0,05 (0,17 à 0,12). Contrairement à GFO-027, l'oxydation a conduit à une défluoration partielle du matériau en même temps que le greffage d'oxygène.

Un taux de fluoration plus faible, 0,17 contre 0,37, de même qu'une température de fluoration « effective » plus faible peut conduire une hyperconjugaison plus marquée [19,20] et, en d'autres termes, à un affaiblissement plus important de certaines liaisons C-F. Celles-ci deviennent des zones réactives lors de l'oxydation avec pertes possibles de fluor.

L'oxydation de $CF_{0,48}$ a été réalisée à deux reprises, les synthèses conduisant au même matériau. Le spectre (Figure 31) après oxydation ne présente pas de nouvelles bandes de résonance correspondant au greffage de fonctions oxygénées mais une diminution de la part de carbone sp^2 (137 ppm). Les bandes des liaisons C-F (86 ppm) et des carbones sp^3 de phase $(C_2F)_n$ (43 ppm) restent inchangés, tant en positions qu'en intensités relatives (surfaces inchangées). Le taux de fluoration, estimé par déconvolution des bandes, est alors de 0,73 ± 0,02. En tenant compte des très fortes exothermicités observées lors de la synthèse (flammes), il est très probable que l'oxydation ait conduit à la décomposition du matériau en ciblant les zones graphitiques. La phase $(C_2F)_n$ semble avoir figé une fraction non négligeable de C sp^3 non fluoré (22%) (Figure 25, annexes – S3.6) ; l'oxydation s'est alors probablement concentrée sur les carbones « libres » de manière trop rapide et exothermique conduisant à leur décomposition partielle.

Figure 30 : Spectre RMN du carbone (MAS 10kHz) du GFO-0,17 comparé à celui de GFO-027

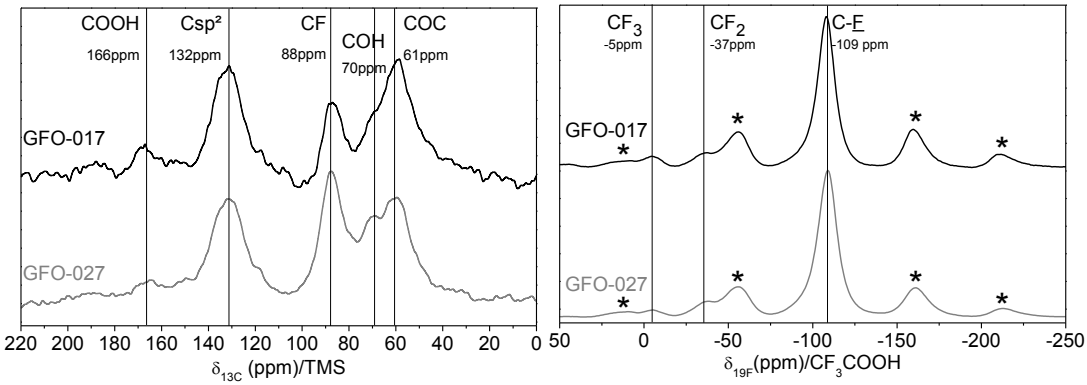


Figure 31 : Spectre RMN du carbone (MAS 10kHz) des composés GFO-0,48 et $CF_{0,48}$

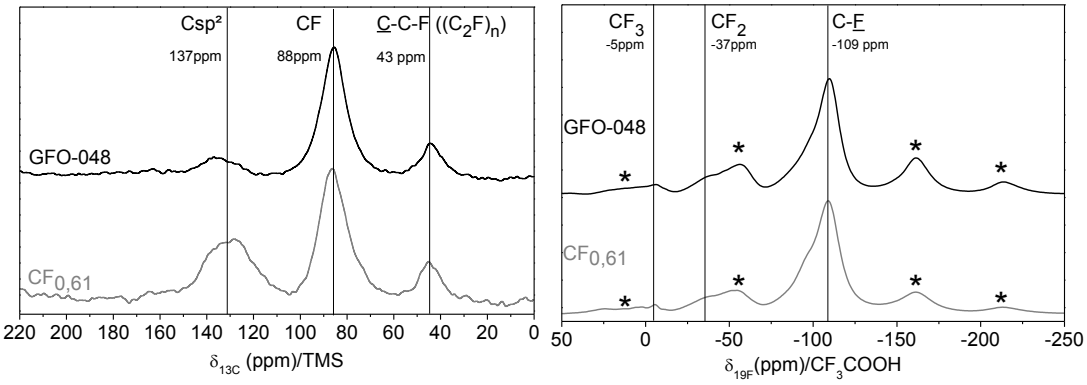


Tableau 10 : Proportions absolues et relatives (oxyde) des fonctions dans GFO-017 et GFO-048

	O/C	H/C	F/C	RMN du carbone 13 *(carbones engagés dans le groupe fonctionnel, %)*					
				valeur	COH	COOH	COC	CF	Csp²
GFO-017	0,43	0,17	0,12	**absolu**	8	9	33	12	38
				relatif	*9*	*10*	*38*	--	*43*
GFO-048	0,00	0,00	0,73	**absolu**	0	0	0	73	27

3.3.2.4 Discussion

L'oxydation est possible sur un fluorure dont le taux de fluoration est de 0,17 comme l'a montré l'analyse chimique. Toutefois ce taux semble être une limite dans la mesure où une partie des liaisons C-F n'est plus comptabilisée après oxydation, une défluoration se produisant. Le devenir des carbones défluorés n'a pas été investigué mais il est plausible que les liaisons se soient simplement rompues, le carbone étant rendu défectueux ou oxygéné, plutôt que perdu au cours d'une décomposition (dégagement d'espèces volatiles ou hydrosolubles). Les éventuels anions F^- formés ont pu être éliminés au cours des lavages. En effet, il est connu que la covalence de la liaison carbone-fluor se renforce avec la température de synthèse [21] ou de post-traitement [22,23].

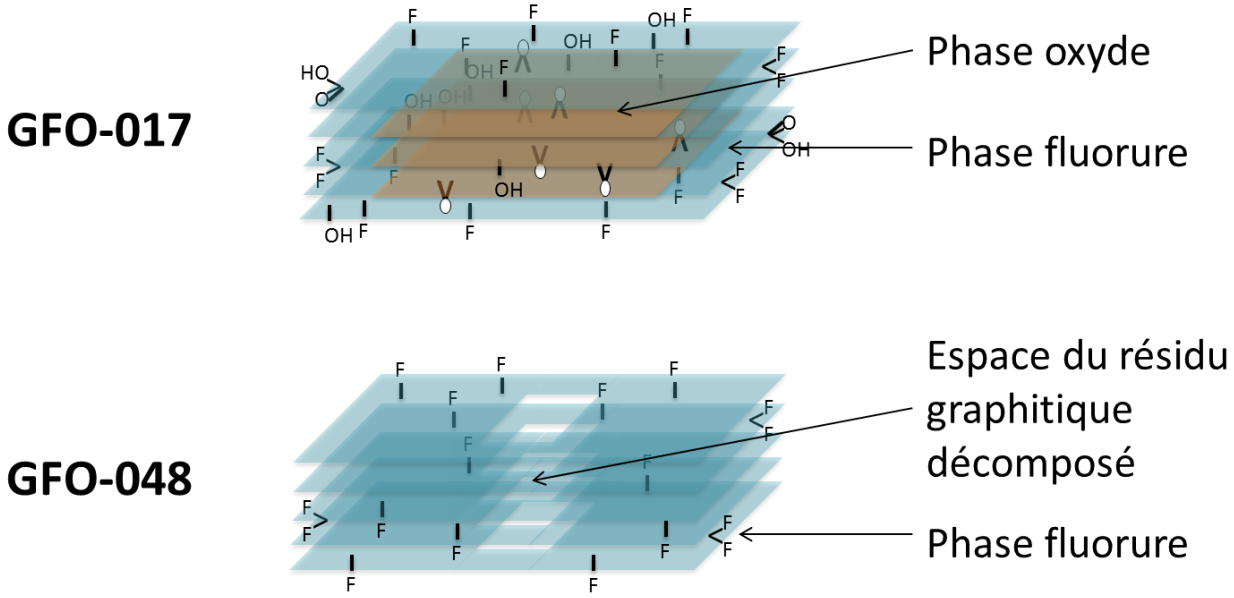
A contrario, l'oxydation de $CF_{0,48}$ a conduit à la décomposition importante du matériau, sans fonctionnalisation apparente par des groupements oxygénés, même si la DRX montre une phase GO très peu intense. La décomposition a épargné les phases de fluorures de type $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$. La première avait déjà montré son inertie dans le cas de GFO-027, pour la seconde c'est une information inédite. Il est intéressant de constater que les carbones engagés dans la phase $(C_2F)_n$ sont parfaitement conservés, montrant la grande stabilité des liaisons de structure C-C, à l'image des liaisons C-C dans le diamant. L'empilement FCCF/FCCF dans la phase $(C_2F)_n$ est stabilisé par les liaisons C-F et le seul moyen d'accéder aux C sp^3 non fluorés est de rompre des liaisons C-F dont la covalence est identique à la phase $(CF)_n$. La partie précédente a démontré l'inertie de cette phase. La stabilité des liaisons C-F « verrouille » donc les carbones sp^3 de la phase $(C_2F)_n$.

La cible de la décomposition a donc été les zones de carbones sp^2 dont peu étaient disséminées dans un environnement fluoré. Les clichés MEB et les données d'adsorption de gaz suggèrent leur évolution sous forme gazeuse, vraisemblablement CO_2. Il est à noter que le protocole d'oxydation a été transposé aux fluorures sans tenir compte de la fraction de carbones libres dans les 500 mg de fluorure (57%). De plus, seule la moitié des carbones présente des sites disponibles. Ainsi les acides et oxydants sont en quantité quatre fois plus importante, expliquant la suroxydation. Il ressort de cette étude que les carbones non fonctionnalisés sont accessibles malgré une gêne stérique attendue du fait de la présence d'atomes de fluor. Une influence de la phase $(C_2F)_n$ n'est donc pas exclue et pourra être discutée dans le cas de GFO-060-T (3.3.4.3). Yan et al. sont parvenus à oxyder un $CF_{0,6}$

commercial avec un prétraitement et des conditions plus douces (stœchiométrie). Toutefois l'absence de caractérisation du précurseur ainsi que la sélection partielle du matériau obtenu ne permet pas de conclure sur la causalité [11]. En somme, l'oxydation de fluorures de graphite hautement fonctionnalisés peut être envisagée sous deux angles : elle peut entraîner un apport d'oxygène ou augmenter la surface spécifique du matériau.

Si le GFO-0,17 s'assimile au GFO-0,27 sur la fonctionnalisation finale (comme schématisé à la Figure 32), il diffère par le mécanisme pour y arriver car une défluoration partielle se produit ; elle implique les liaisons C-F les plus faibles, présentes à cause d'une température de fluoration effective plus faible et d'une hyperconjugaison attendue à ces taux de fluoration faible (F/C = 0,17). GFO-0,48 peut être décrit comme un fluorure de graphite rendu défectueux par la concentration de l'oxydation sur les zones de carbones hybridés sp^2 qui a conduit à sa décomposition (Figure 32). Malgré l'absence, ou la concentration faible, de fonctions oxygénées, ce produit n'est pas dénué d'intérêt pour son comportement électrochimique en batterie primaire au lithium.

Figure 32 : Schéma de GFO-017 et de GFO-048



3.3.3 Influence de la méthode de fluoration

L'étude de l'oxydation de divers fluorures a conduit à l'identification d'un mécanisme dans lequel les C sp^2 de la phase graphite constituent principalement les sites réactifs. La modulation des caractéristiques physico-chimiques par le contrôle du rapport F/C initial a permis de mettre en avant les limites de la réaction d'oxydation. A un extrême (F/C=0,17), la covalence de la liaison C-F s'est avérée ponctuellement trop faible pour garantir le maintien de toutes les fonctions dans un milieu réactionnel aussi vigoureux. A l'autre extrême (F/C=0,48), la réaction aboutit à la décomposition massive des zones de C sp^2. Dans ce dernier cas, la phase $(C_2F)_n$ inerte vis-à-vis de l'oxydation concentre celle-ci sur les carbones

hybridés sp^2. Une structuration sans phase $(C_2F)_n$ mais avec un taux de fluoration proche pourrait être un cas plus favorable, d'autant plus si les zones fluorées et non-fluorées sont réparties de manière homogène. Une telle configuration peut être obtenue par une fluoration radicalaire.

Cette dernière a été mise en œuvre en utilisant TbF_4. L'application de l'oxydation sur un fluorure ainsi obtenu est nécessaire pour lever l'ambiguïté sur la raison de la décomposition de GFO-0,48. A cet effet $CF_{0,60}$-T obtenu par fluoration radicalaire est oxydé. La comparaison est étendue à $CF_{0,25}$-T et $CF_{0,27}$, point pivot.

3.3.3.1 Méthode

Le protocole de synthèse de GFO-027 a été appliqué pour les précurseurs $CF_{0,25}$-T et $CF_{0,60}$-T. Les produits obtenus sont respectivement GFO-025-T et GFO-060-T. La synthèse de GFO-060-T s'accompagne de réactions exothermiques violentes et effervescentes accompagnées de flammes.

3.3.3.2 Analyse structurale

L'observation au MEB (Figure 33, Figure 34) montre les morphologies de GFO-025-T et GFO-060-T. Dans les deux cas les particules sont moyennement distinguables, il est ainsi difficile de déduire la taille des objets présents. En comparaison à GFO-027 (Figure 18) et GFO-048 (Figure 27) respectivement, les matériaux issus de la synthèse avec TbF_4 présentent un aspect plus froissé, rappelant l'état de surface des oxydes GO. Il semble y avoir des ouvertures au niveau des bords de plan pour GFO-060-T, mais elles seraient donc moins béantes que dans le cas de GFO-048, issu d'une suroxydation.

Figure 33 : Images de GFO-025-T obtenues par MEB

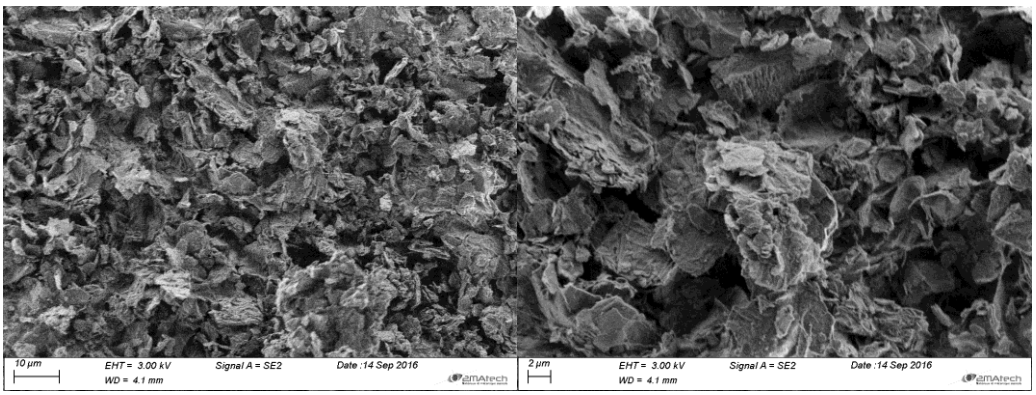
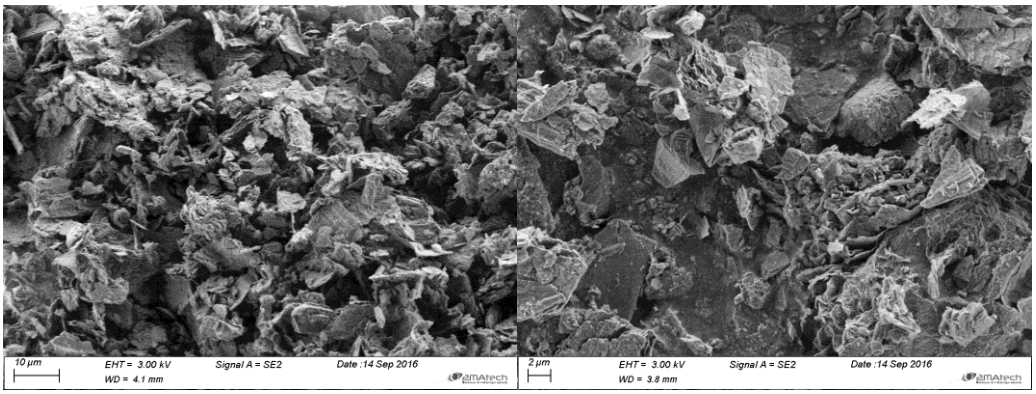


Figure 34 : Images MEB de GFO-060-T



La surface spécifique de GFO-025-T est de 116,7 ± 1,7 m²/g, similaire à celle de GFO-027 de composition chimique semblable (124,8 ± 1,8 m²/g). La surface spécifique de GFO-060-T est de 87,9 ± 2,0 m²/g, un peu moins élevée que celle de GFO-048 de composition chimique semblable (102,8 ± 2,1 m²/g).

GFO-025-T et GFO-060-T ont été analysés par diffraction des rayons X. Dans les deux cas, des raies larges sont visibles à 11,4° (0,78 nm), 14,7° (0,60 nm) et 41,0° (0,22 nm). La première correspond à une phase oxyde GO (002) et les deux autres sont identiques à celles observées pour la phase $(CF)_n$ des précurseurs, soient les réflexions (002) et (100). La distance interfeuillet de 0,77 nm est caractéristique de cette phase.

La distinction des raies (002) des deux types de phases GIC, fluorure et oxyde, est nette pour GFO-060-T ; celle de GFO-027-T reste tout du moins meilleure que celle de GFO-027. La distance interfeuillet de la phase GO est plus grande de 0,02 nm environ par rapport à GFO-0,27, s'assimilant à la distance interfeuillet de GO-35 (0,77 nm). La raie (002) qui rend compte de la présence de graphite vers 26,6° (0,34 nm) a presque disparu. Il est ainsi probable que la majorité de la raie GO résulte de l'oxydation de particules résiduelles de KS15 vierge.

Des impuretés identifiées comme TbF_3 sont localisées selon les raies portant une étoile entre 23 et 30° environ [24]. Cette légère pollution s'explique par la position de l'agent fluorant TbF_4 au-dessus du précurseur. Sa décomposition a généré TbF_3.

Figure 35 : Diffractogrammes X de GFO-025-T et GFO-060-T

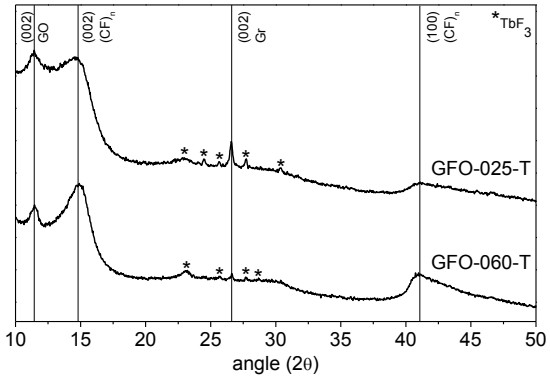


Tableau 11 : Distances interfeuillet de GFO-025-T et GFO-060-T

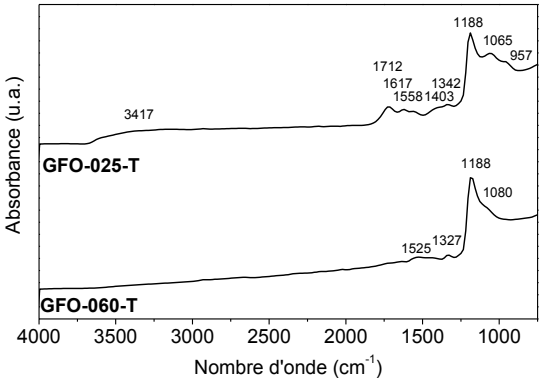
	Phases identifiées	Distance interfeuillet (nm)
GFO-025-T	Gr *(002)* GO *(002)* $(CF)_n$ *(002)*	0,34 0,77 0,61
GFO-060-T	Gr *(002)* GO *(002)* $(CF)_n$ *(002)*	0,34 0,77 0,59

3.3.3.3 Analyse chimique

La Figure 36 montre un spectre IR pour GFO-025-T plus résolu que celui de $CF_{0,25}$; la présence de liaisons C-F (1200 cm^{-1}) seules pouvait être attestée. Cela suggère une baisse du caractère conducteur lié aux C sp². De nombreux changements sont en effet enregistrés entre le produit et son précurseur comme l'apparition des bandes de vibration des groupements O-H (vers 3500 cm^{-1}), C=O (1700 cm^{-1}) et C-O (entre 1000 et 1500 cm^{-1}).

GFO-060-T ressemble à son précurseur avec en revanche une ligne de base bien définie et une bande principale à 1188 cm^{-1}. Dans les deux cas on observe des bandes peu intenses pouvant se rapporter aux CF_2 vers 1070 et 1335 cm^{-1}.

Figure 36 : Spectres IR des composés fluorés par TbF_4 puis oxydés



Les spectres RMN du carbone 13 et du fluor 19 de GFO-025-T sont présentés en Figure 37 et ceux de GFO-060-T en Figure 38. GFO-025-T est moins conducteur que son précurseur comme le montrent ses deux spectres résolus, ^{19}F et ^{13}C. Il met en évidence la présence de fonctions fluorées C-F (83 ppm) et oxygénées COC (60 ppm), COH (68 ppm), COOH (160 ppm), ainsi que de C sp² dans un environnement fonctionnalisé (135 ppm au lieu de 120 ppm pour du graphite pur). Des groupements CF_2 et CF_3 sont visibles en RMN du fluor. Après oxydation le rapport F/C déduit est de 0,34 ; au regard du taux initial F/C valant 0,25 (obtenu par prise de masse à défaut de quantification par RMN, rendue impossible), cela signifierait qu'il y eu une légère décomposition au cours de l'oxydation. Le taux de fonctions typiques des oxydes par rapport aux C-F est faible comparé au composé polyphasé GFO-027 : il est donc certain que la fluoration par TbF_4 a un effet limitant sur l'oxydation.

Dans le cas de $CF_{0,60}$-T, les fonctions sont identiques (Tableau 12) avant et après oxydation malgré la phase oxyde visible en DRX. Les rapports diffèrent cependant. En particulier on note une diminution des C sp² qui se traduit par une augmentation du rapport F/C de 0,60 à 0,79. Cette décomposition rappelle celle de GFO-048 pour laquelle seuls les C sp² avaient subi une suroxydation et les phases $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$ étaient conservées. Il convient de relativiser la défluoration en constatant l'écart à la ligne de base du spectre ^{13}C de $CF_{0,60}$-T, qui indique la présence d'électrons de conduction dans une partie de l'échantillon pouvant légèrement sous-estimer le taux de fluoration réel par masquage des C-F à proximité des zones graphite.

Figure 37 : Spectres RMN ^{13}C (MAS 10kHz ; gauche) et ^{19}F (MAS 14kHZ ; droite) de GFO-025-T comparés à ceux de son précurseur

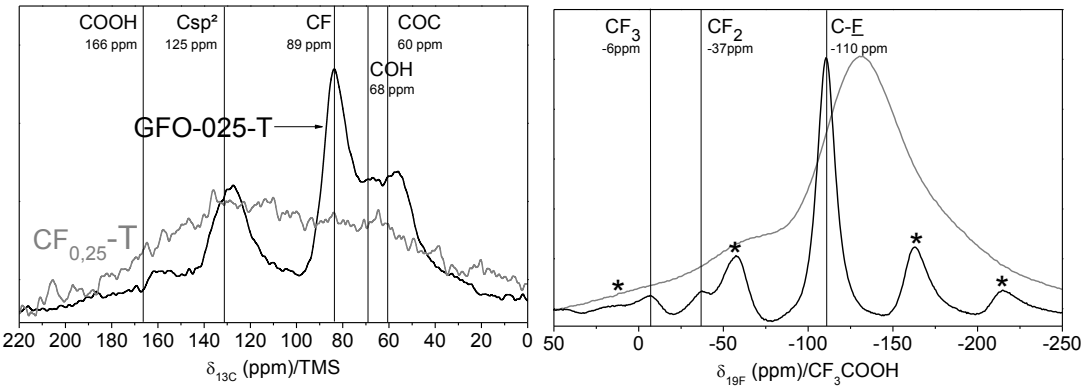


Figure 38 : Spectres RMN ^{13}C (MAS 10kHz ; gauche) et ^{19}F (MAS 14kHz ; droite) de GFO-060-T comparé à son précurseur

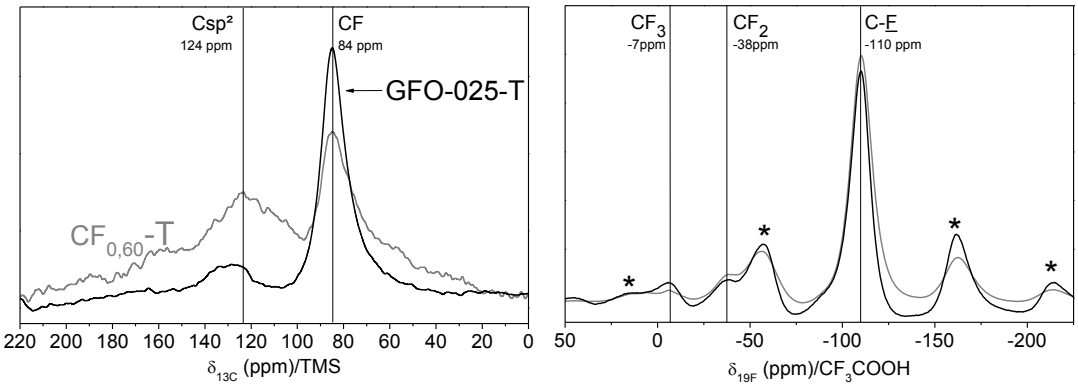


Tableau 12 : Quantification des fonctions présentes dans les composés

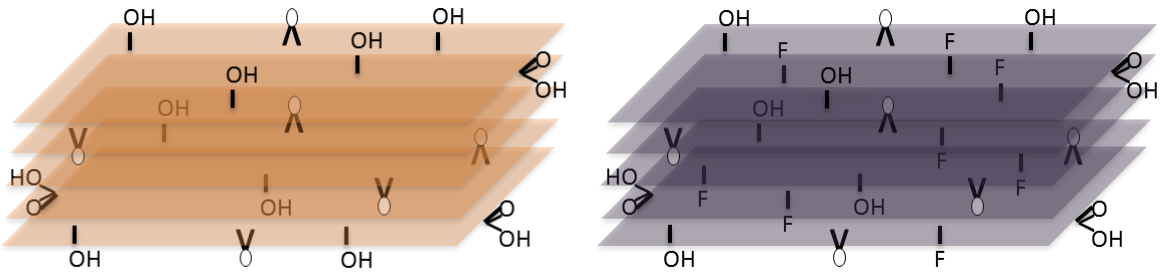
	O/C	H/C	F/C	RMN du carbone 13 (carbones engagés dans le groupe fonctionnel, %)				
				COH	COOH	COC	CF	Csp^2
GFO-025-T	0,29	0,15	0,34	13	2	23	34	63
GFO-060-T	0	0	0,79	0	0	0	79	21

3.3.3.4 Discussion

Le pourcentage de graphite résiduel dans l'échantillon de fluorure, transformé en oxydes dans l'échantillon d'oxyfluorures n'a pu être déterminé mais semble important et significatif pour GFO-0,25 ; la composition fonctionnelle ne peut être davantage discutée. Tandis que pour GFO-060, une contradiction apparaît entre données DRX et RMN sur la présence de la phase oxyde ; visible avec la première technique, elle est considérée comme minoritaire en RMN.

L'inhomogénéité initiale avec des particules de graphite fluoré et de graphite se retrouve à l'issue de l'oxydation. L'échantillon pouvant être décrit comme un mélange de phases oxyfluorure et oxyde de graphite (Figure 31).

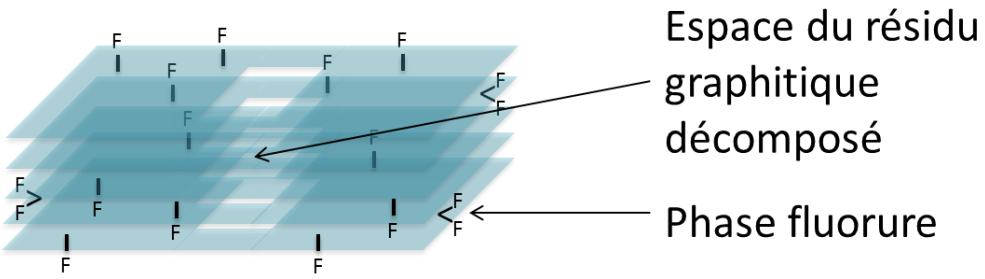
Figure 39 : Schéma des particules présentes dans GFO-025-T



La caractérisation de GFO-060-T montre que la synthèse d'oxyfluorures de graphite par voie TbF_4 est également soumise à condition. Le taux F/C semble importer sur l'oxydation ; ainsi à 0,60 la suroxydation conduit à la décomposition du composé. Dans ce cas la structure $(C_2F)_n$ n'est pas présente, elle n'est pas la seule source de la suroxydation. A taux de fluoration proche de $CF_{0,6}$ une répartition homogène de liaisons C-F obtenue par fluoration radicalaire, comme cela a été démontré sur des matrices carbonées de tous types (SWCNTs, DWCNTs, nanofibres, nanodisques, noirs de carbone [1,25–27]) isole des îlots de carbones sp^2 qui peuvent s'avérer plus sensibles à la suroxydation. De plus, le rapport entre carbones non fonctionnalisés et espèces oxydantes est au moins multiplié par 1,6. Des conditions d'oxydation ménagées pourraient conduire à une oxydation avec un rapport O/C significatif comme dans l'étude de Yan et al. [3].

GFO-060-T peut être finalement décrit comme un fluorure $(CF)_n$ défectueux, faiblement ou non oxydé (Figure 32) qui complète le panel de composés à côté du GFO-048 un fluorure $(C_2F)_n/(CF)_n$ défectueux. Les défauts sont des lacunes dans les plans fluorocarbonés.

Figure 40 : Schéma des particules de GFO-060-T



3.3.4 Famille de GFO

Les méthodes d'oxydation et de fluoration sur le graphite KS15 et ses dérivés ont été étudiées séparément suite à la mise en évidence de la faisabilité sur GFO-027. Le développement de nouveaux composés a donc fait l'objet de la mise en commun de ces méthodes. Cette partie a pour but de mettre en exergue la diversité de composés et de souligner les limitations de chaque combinaison, en vue de définir l'étendue du domaine.

3.3.4.1 Combinaison de méthodes

L'enrichissement de la base de données de GFO s'est naturellement fait autour de GFO-027 en utilisant les deux réactions successives connues et développées que sont la fluoration directe et l'oxydation de Hummers. La température et la stœchiométrie du gaz F_2 par rapport au carbone ont permis de cibler le rapport atomique F/C du précurseur et sa structuration, tandis que la température a permis de contrôler la fonctionnalisation par l'oxygène (et le rapport O/C) et la structure.

Dans le plan d'expérience, $CF_{0,17}$ (annexes – S3.7, S3.8) et $CF_{0,27}$ ont été oxydés à 0°C, 35°C et en conditions classiques, et $CF_{0,48}$ a été oxydé en conditions classiques. Les protocoles sont renseignés dans les paragraphes précédents.

3.3.4.2 Oxydation de $CF_{0,27}$

Le principe d'oxydation à différentes températures a été exploité sur les fluorures biphasés. La structuration cœur graphite-coquille fluorée est ainsi itérée, aboutissant à des anciennes cristallites aux phases concentriques à la manière de poupées russes. Un exemple est fourni pour l'oxydation de $CF_{0,27}$ oxydé à 0 et 35°C ; les composés sont respectivement nommés GFO-027-0 et GFO-027-35.

3.3.4.2.1 Analyse structurale

Les diffractogrammes X des composés, présentés à la Figure 41, sont semblables à ceux obtenue pour GFO-027 (Tableau 13).

Celui de GFO-027-0 montre quatre contributions. Deux sont devinées à 11,2° (0,79 nm) et vers 13,4° (0,66 nm) et comme dans le cas de GFO-027 peuvent être attribuées à la phase oxyde créée, dont la distance interfeuillet est identique à celle de GO-0, et à la phase $(CF)_n$ initialement présente sur le précurseur. La raie (100) de cette dernière est la large contribution vers 41° (0,22 nm). Enfin la raie à 26,6° (0,34 nm) correspond à une phase graphite et témoigne de la conservation d'une partie des carbones graphitiques. La longueur de cohérence n'est pas aisée à estimer en raison de la ligne de base, elle est au mieux d'environ 8 nm, valeur obtenue pour la phase graphite du précurseur par ailleurs.

Le diffractogramme de GFO-027-35 est semblablement constitué de deux raies larges comptant pour la phase $(CF)_n$ vers 13,4° (0,66 nm) et 41° (0,22 nm). Une raie à 11,6° (0,76 nm) large mais plus intense est attribuée à la phase oxyde. La distance interfeuillet plus petite que pour GFO-027-0, s'assimile à la valeur obtenue pour GO-35 ; par ailleurs la phase graphite n'est plus visible comme l'oxyde analogue.

Figure 41. Diffraction des rayons X de GFO10

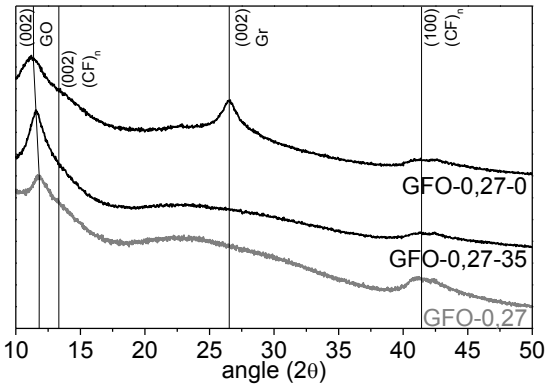


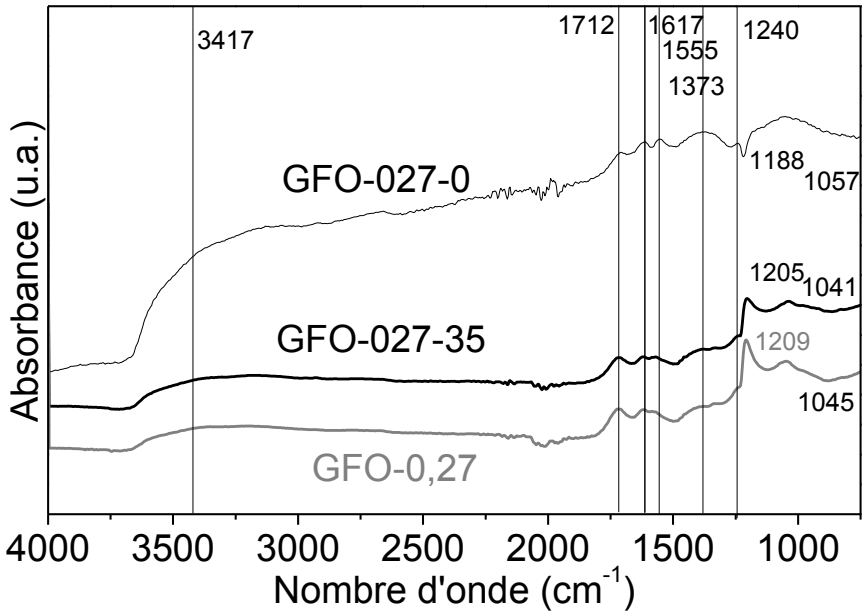
Tableau 13 : Distances interfeuillet de GFO-027-0 et GFO-027-35 comparés à GFO-027

	Phases identifiées	Distance interfeuillet (nm)
GFO-027-0	Gr *(002)* GO *(002)* $(CF)_n$ *(002)*	0,34 0,79 0,66
GFO-027-35	GO *(002)* $(CF)_n$ *(002)*	0,76 0,66
GFO-027	GO *(002)* $(CF)_n$ *(002)*	0,75 Environ 0,7

3.3.4.2.2 Analyse chimique

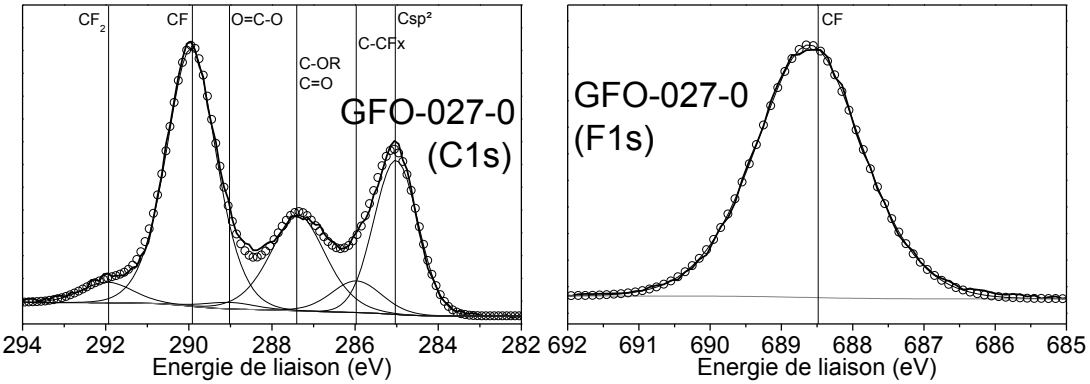
Les spectres infrarouge des oxyfluorures obtenus à partir du précurseur $CF_{0,27}$ (Figure 42) montrent des liaisons C-F à 1188, 1205 et 1209 cm^{-1} pour GFO-027-0, GFO-027-35 et GFO-027 respectivement. Du reste, les bandes observées pour les oxydes sont présentes : environ 3417 cm^{-1} (large) pour les hydroxyles et l'eau, 1712 cm^{-1} pour des doubles liaisons C=O, 1617 et 1555 cm^{-1} pour les doubles liaisons C=C, 1041 à 1373 cm^{-1} pour les liaisons simples C-O.

Figure 42 : Spectres IR de GFO-027-0 et GFO-027-35 comparés à GFO-027



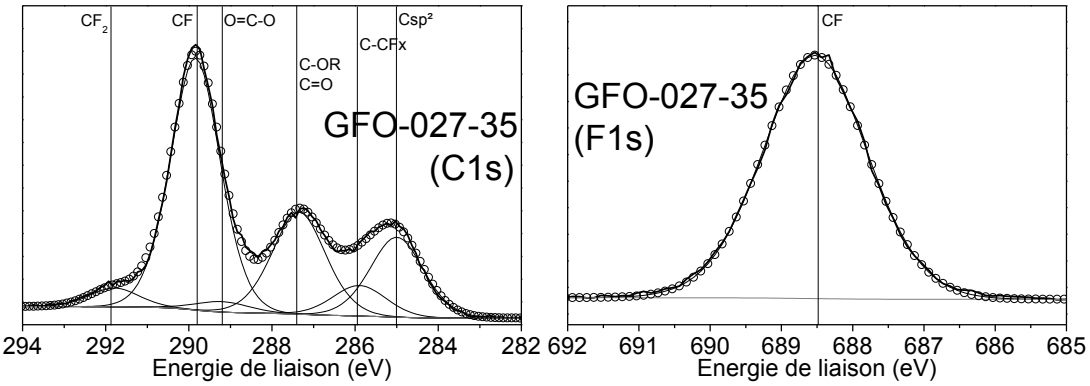
L'analyse chimique de la surface a été réalisée grâce à la spectroscopie XPS. Les spectres C1s et F1s de GFO-027-0 (Figure 43) permettent d'identifier les fonctions C sp^2 (23,8% à une énergie de liaison de 285,0 eV), les CF (46,6% ; 290,0 eV), les CF_2 (3,8% ; 292,0 eV), les carbones non fonctionnalisés voisins (5,6% ; 286,0 eV), les carboxyles (1,2% ; 289,0 eV) et les éthers ou carbonylés (19,1% ; 287,4 eV). Les rapports atomiques extraits sont O/C=0,18 et F/C=0,57.

Figure 43 : Spectres XPS de GFO-027-0 aux seuils C1s (gauche) et F1s (droite)



Les spectres de GFO-027-35 (Figure 44) sont caractérisés par les mêmes fonctions en proportions presque égales : fonctions C sp^2 (16,9% à une énergie de liaison de 285,0 eV), les CF (49,4% ; 289,8 eV), les CF_2 (3,6% ; 291,8 eV), les carbones non fonctionnalisés voisins (6,4% ; 285,9 eV), les carboxyles (2,2% ; 289,2 eV) et les éthers ou carbonylés (21,6% ; 287,4 eV). O/C vaut 0,14 et F/C est égal à 0,52.

Figure 44 : Spectres XPS de GFO-027-35 : C1s (gauche) et F1s (droite)



Les compositions fonctionnelles et atomiques des surfaces de particules de GFO-027-0, GFO-027-35 et GFO-027 (Tableau 7, Tableau 14) sont quasiment identiques ce qui montre que la surface de particule conserve la même réactivité quelle que soit la température d'oxydation. De légères différences apparaissent en particulier sur les C sp^2 dont le pourcentage diminue, la quantité de liaisons C-F et de carbones voisins augmentent, de même que les fonctions oxygénées. Si ces évolutions sont significatives, l'oxydation semble alors se traduire par le greffage d'oxygène sur les C sp^2 mais aussi une légère décomposition favorisée par une augmentation de température.

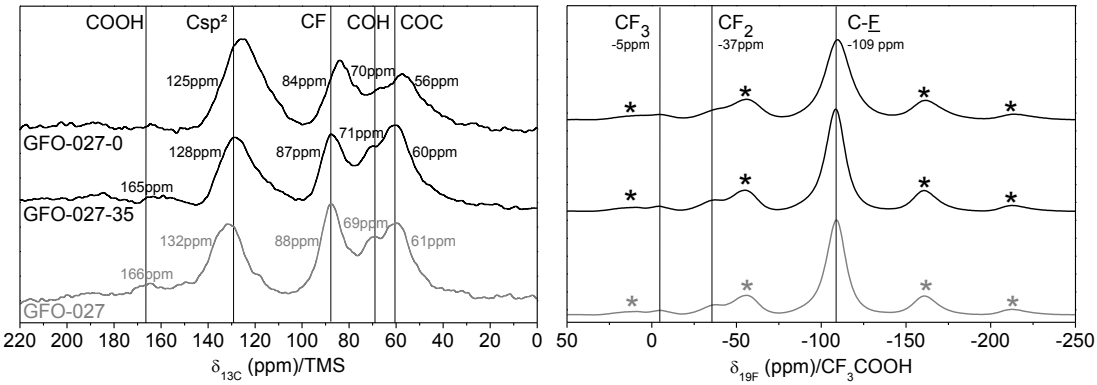
Tableau 14 : Compositions atomiques par XPS de la surface de GFO-027-0 et GFO-027-35 ; les données de GFO-027 sont reportées à nouveau pour faciliter la comparaison

	C1s, at%	O1s, at%	F1s, at%
GFO-027-0	57,0	10,5	32,5
GFO-027-35	60,3	8,3	31,4
GFO-027	56,5	10,1	33,4

La spectroscopie RMN du solide a été mise à profit pour caractériser ces composés (Figure 45). Toutes les bandes pour le spectre du noyau carbone 13 de GFO-027-0 sont identifiées comme COC (56 ppm), COH (70 ppm), CF (84 ppm), C sp^2 (125 ppm). La RMN du fluor permet aussi d'identifier les groupements CF_2 et CF_3 comme minoritaires. Le spectre ^{19}F est dominé par la bande de résonance des liaisons C-F (-109 ppm). Le déplacement des époxydes est bas comparé à GFO-027 (61 ppm) ; les carbones hybridés sp^2 se trouvent dans des environnements très divers d'après la largeur et la forme de bande ; cependant ils sont moins affectés par les hétéroatomes en moyenne compte tenu du déplacement chimique mesuré (125 ppm). D'après les données issues des déconvolutions (Tableau 15), le taux de fluoration passe de 0,27 à 0,18. L'oxydation dans un bain de glace conduit à la défluoration du $CF_{0,27}$. Concernant les zones oxyde du composé, par comparaison à GO-0, on note que les fonctions présentes sont similaires mais que les rapports relatifs sont différents : COC/COH est de 6 pour GFO-027-0 contre 3 dans GO-0.

Les mêmes déplacements chimiques sont mesurés pour GFO-027-35 : COC (60 ppm), COH (71 ppm), CF (86 ppm), Csp2 (128 ppm), en plus de COOH (165 ppm) (Figure 45). L'oxydation à 35°C conduit également à une défluoration (F/C passe de 0,27 à 0,18) et la diversité de fonctions est similaire à celle trouvée dans GO-35 (Tableau 15). Si le rapport COOH/COH (0,2-0,3) est quasi identique dans les deux cas, COC/COH est deux fois plus faible dans l'oxyfluorure que dans l'oxyde (2 contre 4,5).

Figure 45 : Spectre RMN ^{13}C (MAS 10kHz) et ^{19}F (MAS 14kHz) de GFO-027-0 et GFO-027-35 comparés à ceux de GFO-027



La proportion de carbones fonctionnalisés est plus basse pour GFO-027-0 (53%) que pour GFO-027-35 (68%) et GFO-027 (62%), à cause, d'une part, d'une fonctionnalisation moindre dans la phase oxyde (Tableau 16) (l'oxydation à 35°C est aussi avancée que celle en conditions classiques) et, d'autre part, à une défluoration importante (F/C de 0,17 contre 0,27 initialement). L'augmentation de température de 0 à 35°C favorise les groupements COH, et de 35°C aux conditions conventionnelles elle priorise COH et COOH. Les groupements COC semblent atteindre un maximum de concentration à 35°C.

Tableau 15 : Proportions absolue et relative (oxyde) des fonctions des produits d'oxydation GFO-027 (lots 1 et 2), GFO-027-0 et GFO-027-35

		RMN du carbone 13 *(carbones engagés dans le groupe fonctionnel, %)*				
		COH	**COOH**	**COC**	**CF**	**Csp²**
GFO-027-0	**absolu***	5	0	29	19	47
	relatif	*6*	*0*	*36*	--	*58*
GFO-027-35	**absolu**	14	3	33	18	32
	relatif	*17*	*4*	*40*	--	*39*
GFO-027	**absolu**	15	4	14	29	38
	relatif	*21*	*6*	*20*	---	53

**La phase graphite n'est pas nécessairement sondée.*

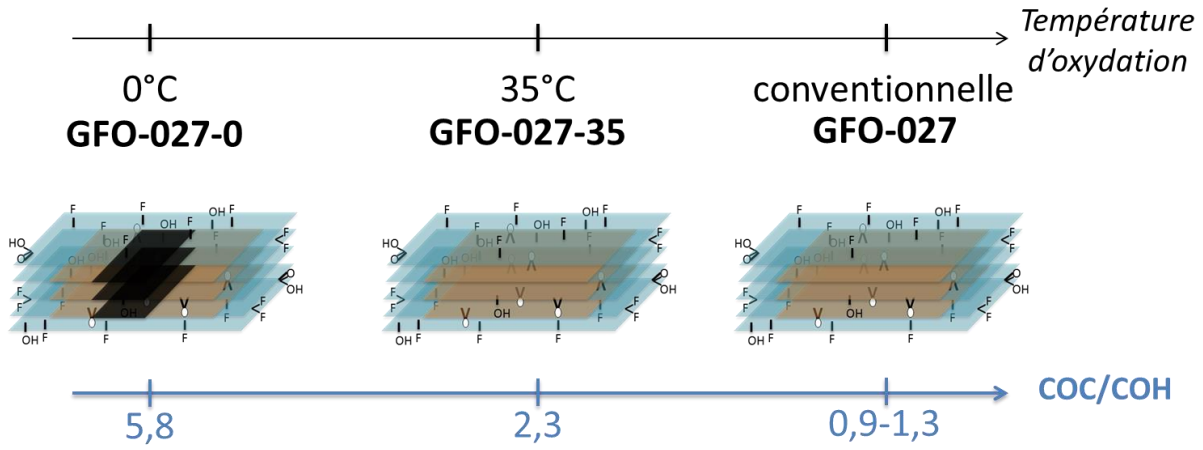
Tableau 16 : Composition brute des produits d'oxydation GFO-027, GFO-027-0 et GFO-27-35

Oxyfluorures	**O/C**	**H/C**	**F/C**	**Pourcentage de C engagés en fonctions (%)**
GFO-027-0	0,19	0,04	0,19	53
GFO-027-35	0,36	0,17	0,18	68
GFO-027	0,33	0,17	0,25	62

3.3.4.3 Discussion

La combinaison des techniques de synthèses, a été effective. Les oxyfluorures ont été obtenus à toutes les températures d'oxydation (0°C aux conditions classiques) sur $CF_{0,27}$ et $CF_{0,17}$ à la Figure 46. Une diversité de structures et fonctions a été obtenue en conservant une synthèse à 2 étapes.

Figure 46 : Evolution de la structure et de la chimie de $CF_{0,27}$ avec la température d'oxydation



L'illustration sur $CF_{0,27}$ a conduit à des matériaux multiphasés. GFO-027-0 est composé de trois phases organisées de manière concentrique, l'extérieur étant la phase $(CF)_n$ originellement sur le précurseur, l'intermédiaire étant la phase oxyde et le cœur contient la phase graphite doublement préservée. Les deux phases du centre sont similaires aux phases de GO-0. La phase graphite n'est pas préservée en revanche au cours de l'oxydation à 35°C, elle est complétement convertie ce qui est conforme aux observations sur GO-35. De fait, l'intercalation des espèces oxydantes semble se dérouler indifféremment de la présence de la phase fluorée externe.

La sélectivité des fonctions oxygénées greffées est modulée en revanche. En particulier le rapport de fonctions COC/COH peut varier de 1 à 6 en fonction de la mise en place de fluoration et également en fonctions de la température d'oxydation. La relation entre la proportion de COC et la distance interfeuillet semble suivre la tendance établie pour les oxydes aux différentes températures.

Une forte défluoration du fluorure $CF_{0,27}$ a été notée à 0 et 35°C. A celle-ci s'ajoutent la légère défluoration du $CF_{0,17}$ en conditions classiques et à 0°C (annexes). Ces cas contrastent avec GFO-027 (synthétisé de multiples fois sans défluoration) et GFO-017-35. Comme évoqué pour GFO-017 (3.3.2.3), la nature des carbones défluorés reste inconnue (défectueux, oxygénés ou décomposés) et les éventuels anions F^- formés ont pu être éliminés au cours des lavages. Dans tous ces cas, le rapport F/C final, étonnamment compris en 0,12 et 0,18, est atteint, sans déstructuration notable de la phase $(CF)_n$. Aussi, la température d'oxydation influence le phénomène et bien qu'elle soit abaissée la propension à la défluoration ne diminue pas ; $CF_{0,27}$ en est bon exemple. Ces observations sont contre-

intuitives puisqu'une baisse de température induit une augmentation de la réactivité de la phase $(CF)_n$. Les interrogations soulevées ici nécessitent un complément d'études.

3.4 Conclusion

Deux méthodes de fluoration, directe par F_2 et radicalaire, ont été mises à profit pour répondre au principal critère d'un précurseur d'oxydation : la présence de carbones hybridés sp^2 oxydables. Un premier travail a donc été réalisé sur la fluoration du précurseur fluoré. La fluoration directe sur des échantillons de l'ordre du gramme a pu être réalisée efficacement sur un procédé de type micropilote (four de volume 50 L). Des améliorations ont alors été apportées sur les réacteurs de volume classique (1 L) pour augmenter leur productivité à plus d'un gramme.

Les précurseurs obtenus par fluoration directe ont tous en point commun une structuration de grain de type cœur-coquille où l'extérieur est composé de phase $(CF)_n$ ou $(C_2F)_n$, et l'intérieur de graphite néanmoins moins cohérent. Les composés retenus pour l'oxydation ont été $CF_{0,17}$, $CF_{0,27}$ et $CF_{0,48}$. A titre de comparaison, la synthèse radicalaire en utilisant TbF_4 comme agent fluorant solide a servi pour obtenir une répartition homogène des atomes de fluor dans les grains fluorés. La persistance de grains non ou très peu fluorés a compliqué l'étude. Deux composés ont été étudiés $CF_{0,25}$-T et $CF_{0,60}$-T. Le traitement homogène de quantités importantes (250 mg) s'est avérée difficile selon ce procédé mais une augmentation de l'interface ou un excès volontaire d'agent fluorant par rapport à la stœchiométrie ciblée saurait résoudre cette limitation.

$CF_{0,27}$ a été choisi pour évaluer la faisabilité de l'oxydation de fluorure puisque que son rapport atomique F/C proche de 0,3 permettait d'envisager un composé avec des carbones fonctionnalisés mais aussi de garder des carbones sp^2 pour la conduction d'électrode dans une optique de densité de puissance améliorées en batterie. La méthode de Hummers a pu être appliquée avec succès conduisant à l'obtention d'un oxyfluorure inédit, noté GFO-027. Ainsi l'expérience a montré que la fraction de graphite dédiée était suffisante pour permettre la réactivité et que la couche fluorée, pourtant structurée et hydrophobe, était perméable et résistante au milieu réactionnel très oxydant. La reproductibilité a été prouvée. Les groupements fonctionnels retrouvés dans l'oxyfluorure se trouvent être la juxtaposition des groupements fonctionnels du fluorure de graphite initial et des groupements décrits dans les oxydes synthétisés dans les mêmes conditions. Les particules sont en fait biphasées : un cœur oxyde et une coquille fluorure.

Les méthodes d'oxydation isothermales ont alors été transposées. Des oxyfluorures ont aussi été obtenus à 0 et 35°C. A noter toutefois une réactivité étonnamment plus forte puisqu'une partie des liaisons carbone-fluor ont été rompues. Est-il possible que les

contraintes géométriques lors de l'intercalation en soient source ? Alors la température offrirait assez d'énergie pour soulager la matrice fluorée.

L'influence du taux de fluoration a été étudié via les précurseurs $CF_{0,17}$ et $CF_{0,48}$. Ces taux se sont révélés critiques :

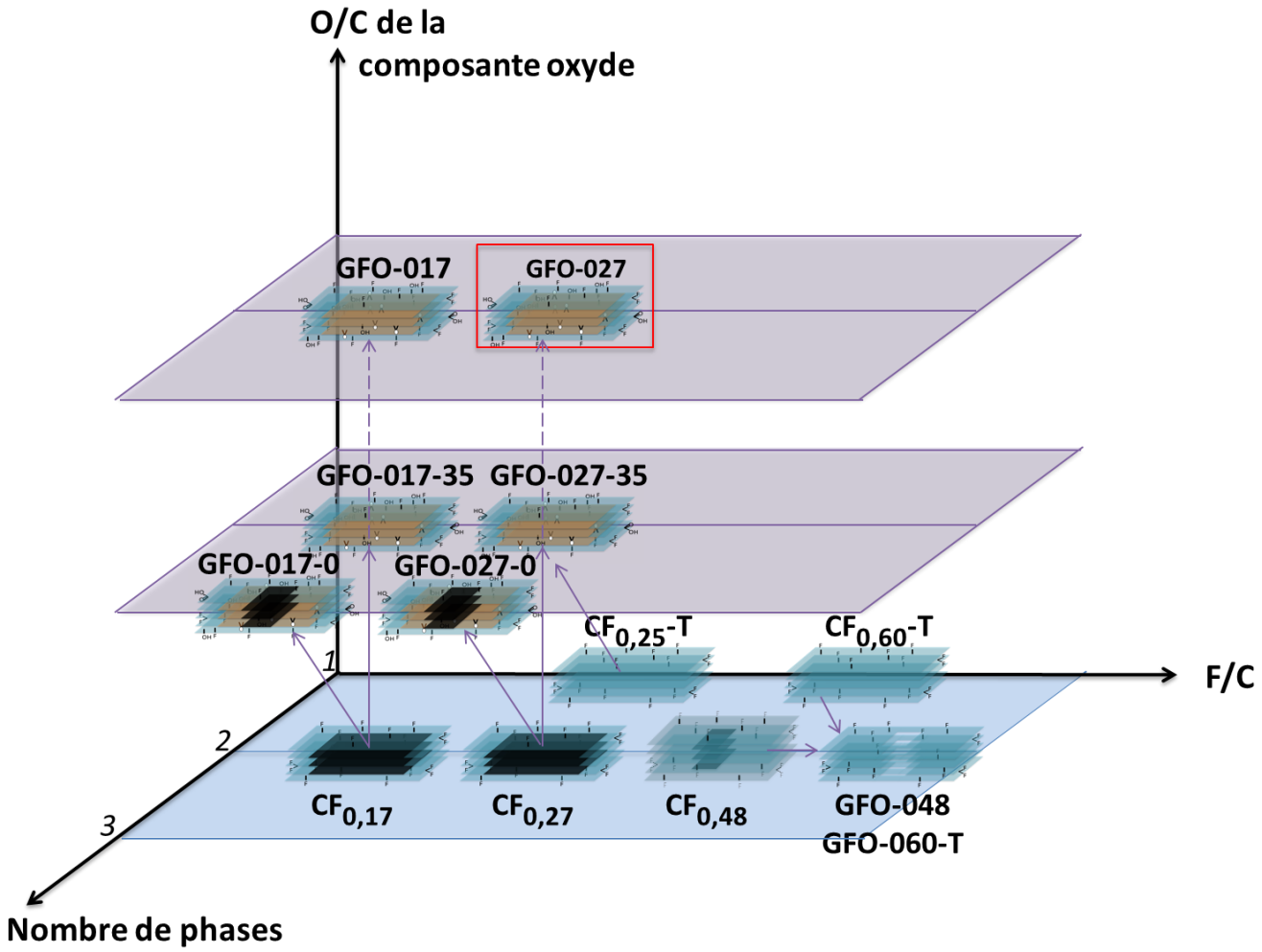
- A F/C égal à 0,17, la covalence des liaisons C-F peut s'avérer localement trop affaiblie par hyperconjugaison et une défluoration légère s'opère quelle que soit la température d'ailleurs.

- A F/C égal à 0,48, l'oxydation est déjà trop avancée et la décomposition du carbone sp^2 prend place. Le choix de travailler à conditions d'oxydation fixes indépendamment du taux de carbones sp^2 disponibles et de leur nature en plans étendus ou îlots peut être remis en question. Ainsi, tout paramètre qui réduira ce taux ou l'étendue des îlots sp^2 conduira à une focalisation des pouvoirs acide et oxydant sur les carbones sp^2. A taux de fluoration intermédiaire (0,48<F/C<0,6), une phase $(C_2F)_n$ implique des C sp^3 non-fluorés inactifs pour l'oxydation car stabilisés dans la séquence d'empilement FCCF/FCCF ; le taux de C sp^2 est automatiquement réduit expliquant leur suroxydation et leur décomposition (cas de $CF_{0,48}$). Une répartition homogène de fluor, initialement attendue comme favorable et obtenue grâce à la fluoration radicalaire ($CF_{0,60}$-T), isole des îlots de carbones sp^2, les rendant plus sensibles à la suroxydation (décomposition).

La perspective qui découle directement de ces observations est l'ajustement des pouvoirs oxydant et acide, d'une part, au taux de carbones sp^2 libres et, d'autre part, à leur réactivité qui dépend de leur environnement et de l'étendu des îlots sp^2. Autrement dit, il s'agit de travailler à pouvoirs oxydant et acide normalisés, autour des conditions fixées pour la référence $CF_{0,27}$, plutôt qu'à conditions fixes. Résoudre les problèmes de stabilité est un enjeu majeur car cela permettrait d'élargir les conditions limites (F/C, température) et par conséquent le panel d'oxyfluorures. Les travaux Yan et al. ont entre-temps montré qu'un fluorure de rapport F/C égal à 0,6 pouvait être oxydé à une stœchiométrie différente.

Par ailleurs, les pourcentages totaux de carbones fonctionnalisés convergent vers des valeurs proches pour les quatre oxydations (compris entre 60 et 70%). Ce taux commun s'avère de plus favorable pour l'application électrochimique visée. La présence initiale de fluor, contribuant à cette fonctionnalisation, modère ainsi le stade de l'oxydation. Ce taux de carbones fonctionnalisés, fluorés ou oxydés, commun n'empêche pas une diversité en termes de fonctions et de répartitions des zones fluorées et oxydées. La Figure 47 résume les différents cas de figure et les degrés de liberté pour l'étude électrochimique à suivre.

Figure 47 : Schématisation du panel d'oxyfluorures et de fluorures obtenus par fluoration suivie d'une oxydation



Cette étude, qui se veut exploratoire, a démontré la richesse mais aussi la complexité d'un système ternaire C/F/O. Si la voie fluoration puis oxydation est considérée, quatre types de composés ont été synthétisés :

- des oxyfluorures cœur oxydés/coquille fluorés, le composé de référence GFO-027 et GFO-017, de fonctions oxygénées équivalentes mais de taux de fluoration variables définissant un premier axe d'étude selon F/C ;
- un oxyfluorure GFO-027-0 triphasé coquille externe fluorée/coquille intermédiaire oxydée/cœur graphite, qui pourra être comparé à GFO-027 et GFO-027-35 pour évaluer le bénéfice de la présence de graphite résiduel en terme de densité de puissance ; de cette série émerge une autre modulation concernant la phase oxyde, celle du rapport COC/COH (allant de 1 à 6) ;
- La suroxydation, involontaire et due à des pouvoirs oxydants et acides non-adaptés au taux de C sp^2 et à leur réactivité, produit des graphites fluorés défectueux loin d'être inintéressants comme matériaux d'électrode de haute densité de puissance, à

savoir GFO-060-T et GFO-048. Les lacunes dans les plans fluorocarbonés peuvent sensiblement modifier les propriétés de diffusion des ions lithium et/ou fluorures ;

- GFO-025-T est un mélange de grains oxydés (résultant du traitement du graphite résiduel) et d'oxyfluorure homogène en O et en F. Ce composé devrait avoir une signature électrochimique singulière.

Le chapitre 4 détaillera l'étude électrochimique de certains de ces matériaux.

3.5 Bibliographie

[1] W. Zhang, K. Guérin, M. Dubois, Z.E. Fawal, D.A. Ivanov, L. Vidal, A. Hamwi, Carbon nanofibres fluorinated using TbF4 as fluorinating agent. Part I: Structural properties, Carbon. 46 (2008) 1010–1016. doi:10.1016/j.carbon.2008.02.029.

[2] Y. Ahmad, K. Guérin, M. Dubois, W. Zhang, A. Hamwi, Enhanced performances in primary lithium batteries of fluorinated carbon nanofibers through static fluorination, Electrochimica Acta. 114 (2013) 142–151. doi:10.1016/j.electacta.2013.09.140.

[3] W. Zhang, Nouvelles stratégies de synthèse des nanocarbones fluorés, Clermont-Ferrand 2, 2009. http://www.theses.fr/2009CLF21960 (accessed August 17, 2016).

[4] N. Watanabe, S. Koyama, H. Imoto, Thermal decomposition of graphite fluoride. I. Decomposition products of graphite fluoride,(CF) n in a vacuum, Bull. Chem. Soc. Jpn. 53 (1980) 2731–2734.

[5] K.P. Huang, P. Lin, H.C. Shih, Structures and properties of fluorinated amorphous carbon films, J. Appl. Phys. 96 (2004) 354–360. doi:10.1063/1.1755849.

[6] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dékány, Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides, Chem. Mater. 18 (2006) 2740–2749. doi:10.1021/cm060258+.

[7] N. Watanabe, T. Nakajima, H. Touhara, Graphite Fluorides, Elsivier, 1988.

[8] T. Nakajima, N. Watanabe, Graphite fluorides and carbon-fluorine compounds, CRC, 1991.

[9] R.J. Lagow, R.B. Badachhape, J.L. Wood, J.L. Margrave, Some new synthetic approaches to graphite–fluorine chemistry, J Chem Soc Dalton Trans. (1974) 1268–1273. doi:10.1039/DT9740001268.

[10] I. AL SALEH, Oxyde, fluorure et oxyfluorure de graphite : synthese-etude structurale-proprietes electrochimiques, 1992. http://www.theses.fr/1992CLF21434 (accessed April 14, 2016).

[11] S. Yan, J. Zhao, Y. Yuan, S. Liu, Z. Huang, Z. Chen, D. Jiang, W. Zhao, Preparation and liquid-phase exfoliation of graphite fluoroxide towards graphene fluoroxide, RSC Adv. 3 (2013) 21869–21876. doi:10.1039/C3RA43578D.

[12] X. Díez-Betriu, S. Álvarez-García, C. Botas, P. Álvarez, J. Sánchez-Marcos, C. Prieto, R. Menéndez, A. de Andrés, Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films, J. Mater. Chem. C. 1 (2013) 6905–6912. doi:10.1039/C3TC31124D.

[13] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, Chem. Soc. Rev. 39 (2009) 228–240. doi:10.1039/B917103G.

[14] A. Lerf, H. He, T. Riedl, M. Forster, J. Klinowski, International Symposium on the Reactivity of Solids13C and 1H MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives, Solid State Ion. 101 (1997) 857–862. doi:10.1016/S0167-2738(97)00319-6.

[15] W. Cai, R.D. Piner, F.J. Stadermann, S. Park, M.A. Shaibat, Y. Ishii, D. Yang, A. Velamakanni, S.J. An, M. Stoller, J. An, D. Chen, R.S. Ruoff, Synthesis and Solid-State NMR Structural Characterization of 13C-Labeled Graphite Oxide, Science. 321 (2008) 1815–1817. doi:10.1126/science.1162369.

[16] H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf, A new structural model for graphite oxide, Chem. Phys. Lett. 287 (1998) 53–56. doi:10.1016/S0009-2614(98)00144-4.

[17] H. He, T. Riedl, A. Lerf, J. Klinowski, Solid-State NMR Studies of the Structure of Graphite Oxide, J. Phys. Chem. 100 (1996) 19954–19958. doi:10.1021/jp961563t.

[18] M. Mermoux, Y. Chabre, A. Rousseau, FTIR and 13C NMR study of graphite oxide, Carbon. 29 (1991) 469–474. doi:10.1016/0008-6223(91)90216-6.

[19] K. Takai, H. Sato, T. Enoki, N. Yoshida, F. Okino, H. Touhara, M. Endo, Effect of Fluorination on Nano-Sized π-Electron Systems, J. Phys. Soc. Jpn. 70 (2001) 175–185. doi:10.1143/JPSJ.70.175.
[20] Y. Sato, K. Itoh, R. Hagiwara, T. Fukunaga, Y. Ito, On the so-called "semi-ionic" C–F bond character in fluorine–GIC, Carbon. 42 (2004) 3243–3249. doi:10.1016/j.carbon.2004.08.012.
[21] Y. Kita, N. Watanabe, Y. Fujii, Chemical composition and crystal structure of graphite fluoride, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 3832–3841. doi:10.1021/ja00508a020.
[22] Y. Sato, S. Shiraishi, Z. Mazej, R. Hagiwara, Y. Ito, Direct conversion mechanism of fluorine–GIC into poly(carbon monofluoride), (CF)n, Carbon. 41 (2003) 1971–1977. doi:10.1016/S0008-6223(03)00186-6.
[23] M. Dubois, K. Guérin, J.P. Pinheiro, Z. Fawal, F. Masin, A. Hamwi, NMR and EPR studies of room temperature highly fluorinated graphite heat-treated under fluorine atmosphere, Carbon. 42 (2004) 1931–1940. doi:10.1016/j.carbon.2004.03.025.
[24] E. Disa, Synthèse de nanolubrifiants à base de carbones fluorés, phdthesis, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2012. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00824130/document (accessed May 6, 2016).
[25] Y. Ahmad, E. Disa, K. Guérin, M. Dubois, E. Petit, A. Hamwi, P. Thomas, J.-L. Mansot, Structure control at the nanoscale in fluorinated graphitized carbon blacks through the fluorination route, J. Fluor. Chem. 168 (2014) 163–172. doi:10.1016/j.jfluchem.2014.09.021.
[26] Y. Ahmad, E. Disa, M. Dubois, K. Guérin, V. Dubois, W. Zhang, P. Bonnet, F. Masin, L. Vidal, D.A. Ivanov, A. Hamwi, The synthesis of multilayer graphene materials by the fluorination of carbon nanodiscs/nanocones, Carbon. 50 (2012) 3897–3908. doi:10.1016/j.carbon.2012.04.034.
[27] W. Zhang, P. Bonnet, M. Dubois, C.P. Ewels, K. Guérin, E. Petit, J.-Y. Mevellec, L. Vidal, D.A. Ivanov, A. Hamwi, Comparative Study of SWCNT Fluorination by Atomic and Molecular Fluorine, Chem. Mater. 24 (2012) 1744–1751. doi:10.1021/cm203415e.

Chapitre 4

Electrochimie

4.1 Introduction

Les composés d'intercalation du graphite covalents ont été montrés comme pertinents en tant que cathodes de piles au lithium. Les produits synthétisés offrent une diversité en termes de fonctions, de par leur nature et leur répartition, et de structures dans les séries des oxydes, des fluorures et en particulier des oxyfluorures de graphite. Ainsi des performances nouvelles peuvent être espérées, superposition ou alliance des propriétés des oxydes et des fluorures pour ce dernier type.

La compréhension des propriétés électrochimiques de chaque matériau requière la connaissance du mécanisme de réduction des oxydes, et par extension des oxyfluorures, celui des fluorures étant connu. Or la littérature apporte peu d'éléments de compréhension. Pour les oxydes, un mécanisme historique (formation de Li_2O et LiOH) [1,2], proposé comme hypothèse de travail s'oppose à la formation de liaisons C-O-Li, récemment supportée par une démonstration peu tangible [3–5]. Face à ces divergences, la recherche bibliographique a été étendue à d'autres domaines scientifiques. La prospection dans le domaine des batteries lithium-air a été entreprise afin de mieux appréhender les réactions de réduction de l'oxygène en milieu alcalin et de conjecturer autour de la nature des produits de décharge électrochimiques dans notre système lithium/oxyfluorure de graphite. C'est ainsi que la première partie de ce chapitre s'attèle à élucider les réactions mises en jeu dans des systèmes contenant des fonctions oxygénées et fluorées. Les matériaux choisis sont : l'oxyfluorure formé par fluoration puis oxydation, GFO-027, pour sa reproductibilité en synthèse ainsi qu'en réduction électrochimique et pour sa diversité de fonctions, et l'oxyde analogue GO dans un souci de simplifier le système d'étude. De surcroit, par la résolution de ce problème complexe le calcul des capacités spécifiques a été proposé, permettant l'analyse du rendement.

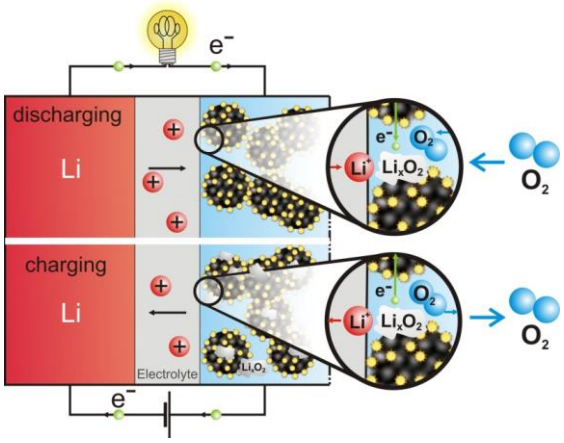
La deuxième partie a pour but de présenter les performances électrochimiques des oxyfluorures synthétisés par oxydation suivie d'une fluoration, présentées par séries. L'étude des deux grandes familles d'oxyfluorures est précédée par celle des précurseurs dans la mesure où ils permettent de distinguer l'effet de chaque synthèse. La finalité de ce chapitre est de mettre en exergue les facteurs de synthèse déterminants dans l'obtention d'une plus grande énergie ou puissance en pile au lithium. La grille de comparaison réside dans l'analyse des formules fonctionnelles et des rendements faradiques. Ce dernier a permis de mettre en évidence des caractéristiques originales de certains composés : la probable macroporosité de composés suroxydés laisse présumer une meilleure diffusion ionique quand le polyphasage avec un cœur graphite suggère une meilleure conduction électronique, l'apport de fluor en surface de particule peut diminuer l'affinité avec les solvants de l'électrolyte et favoriser une organisation des feuillets différente ; la distribution des

fonctions conditionnerait une réduction homogène ou hétérogène des différents groupements actifs.

4.2 Mécanismes électrochimiques

Les systèmes Li/GO et Li/O_2 (Figure 1) appartiennent aux batteries au lithium (ie dont l'anode est source de lithium). Il existe trois milieux électrolytiques possibles en lithium-air : aprotique, aqueux et solide [6]. La faisabilité du modèle en milieu aprotique a été démontrée par Abraham et Jiang en 1996 [7] puis Read et al. [8] et Bruce et al. [9].

Figure 1: schéma de fonctionnement d'une batterie lithium-air



Les mécanismes à la cathode reposent sur la réactivité oxydo-réductrice de l'oxygène. De plus, dans le cas du système Li/O_2, le support catalytique peut être une matrice carbonée. Ainsi des similitudes sur le mécanisme et la nature des produits de décharge peuvent être attendues entre les systèmes Li/O_2 et Li/GO.

4.2.1 Fonctionnement de la batterie lithium-Air

4.2.1.1 Mécanismes électrochimiques

Le mécanisme du système lithium-air a été investigué par différentes méthodes, toutes limitées mais complémentaires. Plus récemment, la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) [10,11], les spectroscopies UV-Visible (UV) [12] et Raman [13] ainsi que des analyses chimiques [14] ont témoigné de la présence de LiO_2 comme intermédiaire de réaction où l'oxygène est à la fois aux degrés d'oxydation -I et 0 assemblé dans la paire O-O^-. Pour rendre compte de ces produits de décharge, la formation des anions doit être considérée selon les réactions de réduction de l'oxygène (RRO) qui régissent également les mécanismes dans les piles à combustible et autres systèmes équivalents:

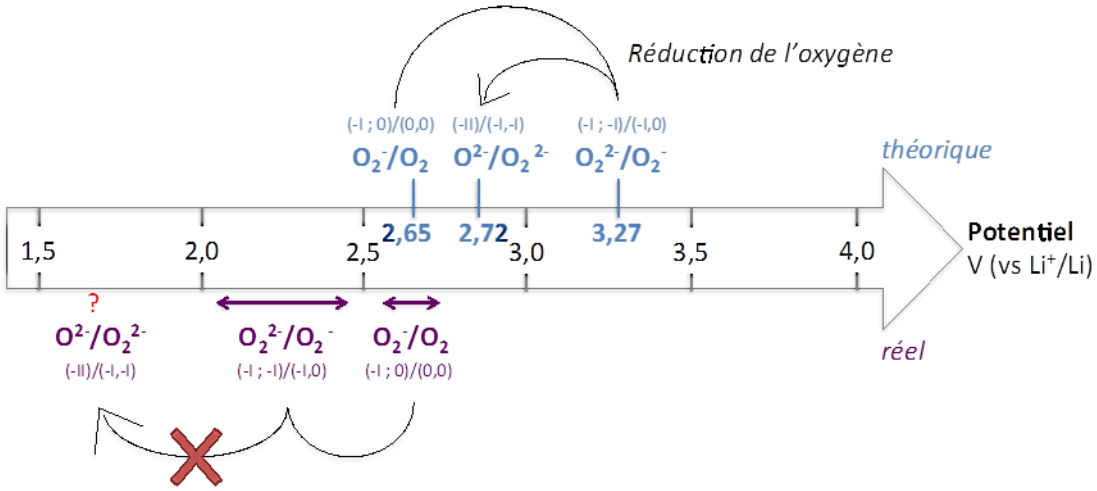
> **$O_2 + e^- \leftrightarrow O_2^-$** à un potentiel de *2,65 V* (s'associant alors au lithium pour former le superoxyde de lithium LiO_2),

$\mathbf{O_2^{-} + e^{-} \leftrightarrow O_2^{2-}}$ à *3,27 V* vs. Li^+/Li (se combinant alors au lithium pour produire le peroxyde de lithium Li_2O_2),

$\mathbf{O_2^{2-} + 2e^{-} \leftrightarrow 2O^{2-}}$ à *2,72 V* (se liant alors au lithium pour former le monoxyde de lithium Li_2O).

La Figure 2 récapitule les potentiels des différents couples rédox possibles, montrant que, comme O_2^{-} est une espèce radicalaire donc très instable et que le potentiel standard O_2^{2-}/O_2^{-} est plus faible que celui de O_2^{-}/O_2 (3,27 V vs. 2,65 V vs. Li^+/Li), la formation de O_2^{2-} sera favorisée par rapport à celle de O_2^{-} [13]. De même, la formation de O^{2-} se réalise à beaucoup plus basse tension qu'en théorie (1,5-2,0 V vs. 2,72 V), expliquant qu'il soit rarement trouvé dans les conditions de décharge appliquées [15]. Finalement, la forme la plus stable électrochimiquement devrait être celle impliquant le degré d'oxydation –I, de fait Li_2O n'a été que peu observé [15].

Figure 2 : Echelle de potentiels des couples oxydoréducteurs de l'oxygène en batterie lithium-air



Superoxyde O_2^{-}, peroxyde O_2^{2-} et monoxyde : O^{2-}.

En somme, l'oxygène adopte le degré d'oxydation -I sous la forme d'une paire oxygène de type peroxyde (Figure 2). L'analyse des électrodes en lithium-air [7] a donc permis de définir la réaction globale comme étant principalement un mécanisme à un électron par atome d'oxygène impliquant la réaction :

$$\mathbf{2Li + O_2 \leftrightarrow Li_2O_2}\ .$$

4.2.1.2 <u>Identification des produits : effet du solvant</u>

En pratique, la détermination des produits de décharge est particulièrement difficile et de nombreuses divergences existent encore. En effet, il existe une forte

dépendance de la cristallisation vis-à-vis des conditions de décharge et des électrolytes utilisés positionnant la DRX comme une technique centrale ; la multiplicité et la similitude chimique des produits de décharge complexifient toute analyse.

Récemment, Bruce et al. [13] ont proposé un mécanisme expliquant aussi bien l'établissement des produits de décharge amorphes en surface de carbone [16] que leur cristallisation (théorie de Pearson d'acides-bases molles et dures) [17] (Figure 3). Ces différences se traduisent par un écart de rendement faradique, qui peut être suivi qualitativement par spectroscopie d'impédance complexe ou quantitativement par voltamétrie avec une électrode à disque tournant [17]. Le principe repose sur les nombres donneur ND et accepteur NA des cations, anions et solvants, classés selon l'échelle de Gütmann [18]. Ainsi les compétitions entre formations de paires de charge (oxygène réduit ; cations) sont expliquées.

Les cations alcalins Li^+ et Na^+ sont peu donneurs mais peuvent être solvatés par une molécule à haut ND (>15) comme le diméthylsulfoxyde DMSO (Figure 1), formant des cortèges de solvants répartissant la charge du cation. La formation de paires d'ions avec le radical O_2^- le stabilise alors dans le temps et favorise les interactions avec le solvant aux dépends de celles avec la surface carbonée. De manière générale, la solubilisation continue des produits de décharge induit l'augmentation de leur concentration et donc des opportunités de germination/croissance de cristaux. Si le superoxyde réside encore en solution lorsque le temps de vie est écoulé, la dismutation se déroule spontanément pour donner O_2^{2-} et O_2, réaction d'oxydoréduction dont les électrons ne circulent pas dans le circuit électrique (rendement faradique de 50%) ; en revanche, en contact avec l'électrode, O_2^- peut subir une seconde réduction qui contribue positivement au rendement faradique tendant vers 100% dans un mécanisme à 2 électrons [13].

Pour un solvant avec un ND faible (<15) comme l'acétonitrile (ACN) (Tableau 1), une faible affinité des cations avec O_2^- est attendue ; ce dernier ne se solubilise pas et reste hautement instable. La deuxième réduction est rapide et systématique (mécanisme à 2 électrons), les produits de décharge formant une couche amorphe en surface du catalyseur, notamment carboné. Les auteurs notent une dépendance de la seconde réduction vis-à-vis de la concentration en cations Li^+, démontrant l'implication de ces derniers dans la réaction [13].

Figure 3 : Schéma représentant les mécanismes électrochimiques des formes oxygénées et l'influence du nombre donneur ND [13]

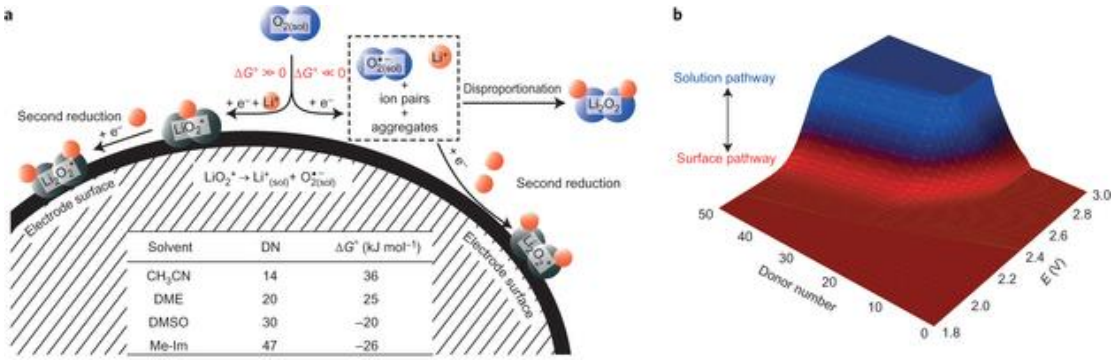


Tableau 1 : Echelle du nombre donneur de solvant usuel sur l'échelle de Gütmann [17,18]

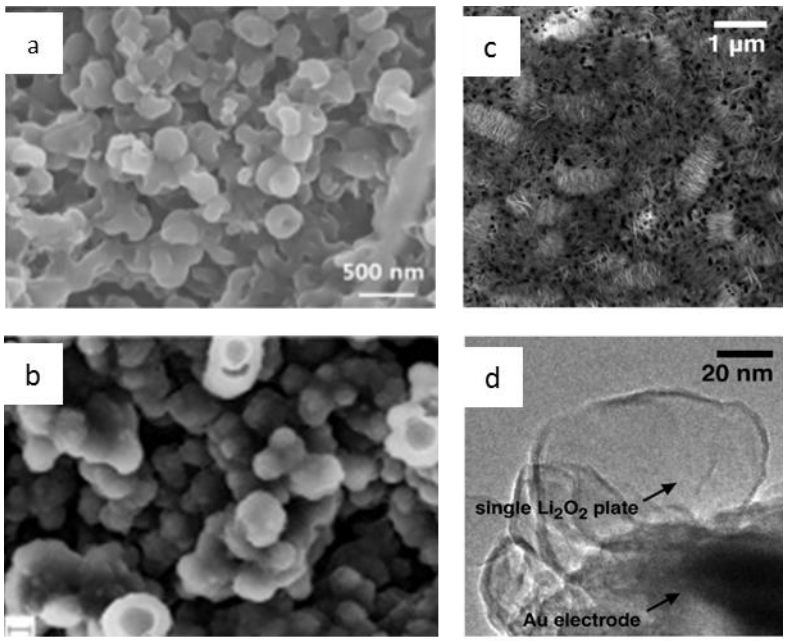
	ACN	PC	DEC	EC	TEGDME	DMC	DME	THF	Dioxolane	DMSO
ND	14	15	16	16,4	16,6	17,2	20,0	20	21,2	30

En résumé, les solvants à ND supérieur à 15 favorisent la formation de cristaux de Li_2O_2 et engagent des réductions à un électron pour une molécule de dioxygène dans les cas où ND<15, une couche de Li_2O_2 est formée en surface du catalyseur carboné, permettant une réduction à deux électrons par dioxygène.

4.2.1.3 Identification des produits issus de la réaction électrochimique par analyse texturale

Plusieurs morphologies de Li_2O_2 sont possibles [19] : des toroïdes (identifiés à 2 V dans $LiCF_3SO_3$ 1M, TEGDME) [20], des plaquettes agencées sous forme d'empilements (LiTFSI 1M, DMSO, potentiel : non déterminé) [21], et des nodules vides ou pleines (LiTFSI 1M, TEGDME à 2,7 V) [22] sont répertoriés ; les différents formes sont présentées en Figure 4.

Figure 4 : Images MEB de Li_2O_2 sous forme de toroïdes a) [20], de nodules vides b) [21] et de plaquettes c-d) [22]



D'autres facteurs tels que la solubilité du dioxygène, la viscosité de l'électrolyte, la nature du substrat carboné ou la conductivité ionique [23,24], importent dans les phénomènes physiques de transport et cristallisation. McCloskey et al. [25] ont spécifiquement étudié les influences de la densité de courant et du potentiel de travail. A forte densité de courant (200 µA/cm^2) ou à potentiel supérieur à 2,5 V, la cristallisation de Li_2O_2 est favorisée dans un mécanisme limité à un électron.

4.2.1.4 Réactions parasites et produits de décharge correspondants

Des produits de décomposition de LiO_2, Li_2O_2 et Li_2O existent, et constituent encore un frein au développement de cette technologie.

Certains auteurs ont détecté l'hydroxyde de lithium LiOH en électrolyte aqueux [6] ; le couple considéré est alors OH^-/O_2^- ; le changement du degré d'oxydation (0 ; -I) à (-II) peut être obtenu selon :

$$\mathbf{2LiO_2 + 4e^- + 2Li^+ + 2H_2O \rightarrow 4LiOH + O_2}$$

Le couple OH^-/O_2^{2-} peut être impliqué dans la réduction d'un degré (-I ; -I) à (-II) :

$$\mathbf{Li_2O_2 + 2\,e^- + 2H^+ \rightarrow 2\,LiOH.}$$

En milieu organique, des cas sont également répertoriés à l'image des travaux de Liu et al. [20,26]. Le bilan de réaction supposé est la transformation chimique de LiO_2 en

LiOH en présence de LiI (ajouté en tant que médiateur), la source de protons étant l'eau résiduelle :

$$\mathbf{4LiO_2 + 2H_2O \rightarrow 4LiOH + 3O_2}$$

Black et al. [27] obtiennent LiOH lorsque le liant PVDF et le catalyseur α-MnO_2 sont tous deux présents :

$$\mathbf{Li_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2\ LiOH + H_2O_2.}$$

Les sels sont également instables et conduiraient à l'halogénure de lithium (LiF pour $LiPF_6$ et $LiBF_4$, LiCl lorsque α-MnO_2 catalyse la décomposition de $LiClO_4$ [28]) ou à $Li_xPF_yO_z$.

Le carbonate de lithium Li_2CO_3 a été identifié par RMN notamment par polarisation croisée $^7Li \rightarrow ^{13}C$ [29]. La formation de cette espèce est le fruit d'une réaction parasite. De prime abord, sa présence pose alors la question de la source de carbone. Des travaux récents de McCloskey et al. [25] ont démontré qu'il provient de l'électrocatalyseur carboné et non des carbones des solvants d'électrolyte, contrairement à ce qu'ont proposé Huff et al. [30].

Ces solvants sont toutefois sujets à des attaques radicalaires. Les carbonates montrent peu de stabilité, en particulier le carbonate de propylène PC réagit aisément par ouverture de chaîne ; après quoi les réactions se succèdent pour donner des composés variés tels le formate de lithium, l'acétate de lithium, le dicarbonate d'éthyle de lithium, le propylene glycol de lithium, et de plus longues molécules comme $LiOCH_2OCO_2Li$ et $LiOCH_2CH_2OCO_2CH_2CH_2OCH_3$. Les éthers, glymes et l'acétonitrile se décomposent moins facilement comme le montre l'étude RMN de Huff et al. [30].

D'après l'analyse croisée, le mécanisme en lithium-air a été déterminé comme la réduction du dioxygène en LiO_2 puis Li_2O_2 et des réactions annexes se déroulent. En revanche, elle a été délicate puisque l'identification des oxydes, carbonate et hydroxyde de lithium est complexe.

4.2.2 Démarche expérimentale et résultats électrochimiques pour le GFO et le GO

4.2.2.1 Démarche expérimentale

Deux études ont été successivement lancées. La première a eu pour but de déterminer l'évolution de la matrice carbonée GFO et la nature des produits et sous-produits de décharge dans $LiPF_6$ 1M PC-EC-3DMC (définies comme les conditions de référence). L'évolution de l'électrode GFO après des décharges partielles à 8, 16, 24,

32, 40 et 56% de décharge et totale (environ 600 mAh/g) (annexes – S4.1). Ces valeurs sont choisies car elles constituent des points singuliers de la courbe de décharge (Figure 5).

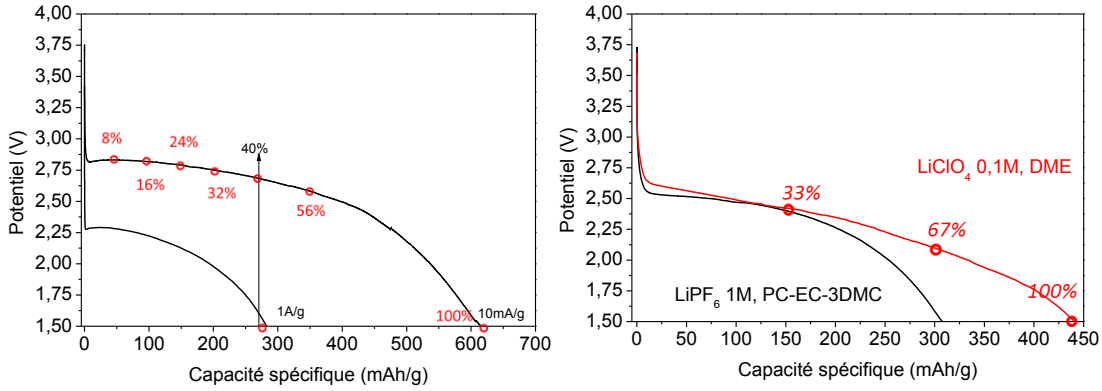
$LiPF_6$ 1M PC-EC-3DMC, classiquement utilisé pour les cathodes de fluorures de carbone, est connu pour sa bonne conductivité ionique et a donc été choisi pour évaluer les matériaux. Toutefois, selon l'étude bibliographique présentée précédemment, certaines difficultés sont à attendre telles que la décomposition des carbonates. La seconde étude, focalisée sur le système plus simple GO a été menée dans $LiClO_4$ 0,1 M DME (diméthoxyéthane), considéré relativement inerte dans les systèmes lithium-air [28,31–33], et a permis de compléter le mécanisme. L'ensemble des tests a été mené à température ambiante, à une densité de courant de 10 mA/g, pour des formulations en liant PVDF, en noir d'acétylène (NA, pour assurer la conduction électronique dans l'électrode composite) et en matière active de 10, 10 et 80% massiques, respectivement. Les décharges ont été effectuées à 33, 67 et 100% (annexes - S4.2).

Les deux électrolytes semblent a priori peu comparables. Néanmoins, deux réelles différences peuvent être attendues :

- l'écart de ND conditionnant la cristallinité des espèces (meilleure dans le DME) et le rendement faradique, c'est-à-dire le rapport entre les nombres d'électrons échangés expérimentalement et théoriquement, meilleur dans PC-EC-3DMC ;

- la différence de concentration en cations Li^+, alors que celle-ci influence l'effectivité de la seconde réduction et la conductivité ionique (meilleures à plus grande concentration) (4.2.1).

Figure 5 : Décharges galvanostatiques de GFO-0,27 dans $LiPF_6$ 1M PC-EC-3DMC à 10 mA/g et 1A/g a) et GO dans $LiPF_6$ 1M PC-EC-3DMC et $LiClO_4$ 0,1M DME à 10 mA/g b); les points de décharge pour lesquels les électrodes sont analysées sont marqués par des ronds rouges



Les électrodes ont été analysées en RMN du solide sur tous les noyaux présents dans le système, soient ^{1}H, ^{7}Li, ^{13}C, ^{19}F et ^{31}P, donnant des informations aussi bien sur la matrice carbonée que sur les produits de décharge. Plusieurs électrodes ont été rassemblées pour atteindre une quantité de matière adaptée à la sensibilité du noyau étudié (1, 0,2936, 0,0159, 0,8340 et 0,0665 pour ^{1}H, ^{7}Li, ^{13}C, ^{19}F et ^{31}P) et ses spécificités (temps de relaxation longs pour ^{13}C et ^{31}P). Elles ont aussi été analysées par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage. Plus occasionnellement, les spectroscopies Raman et RPE ont été mises en œuvre.

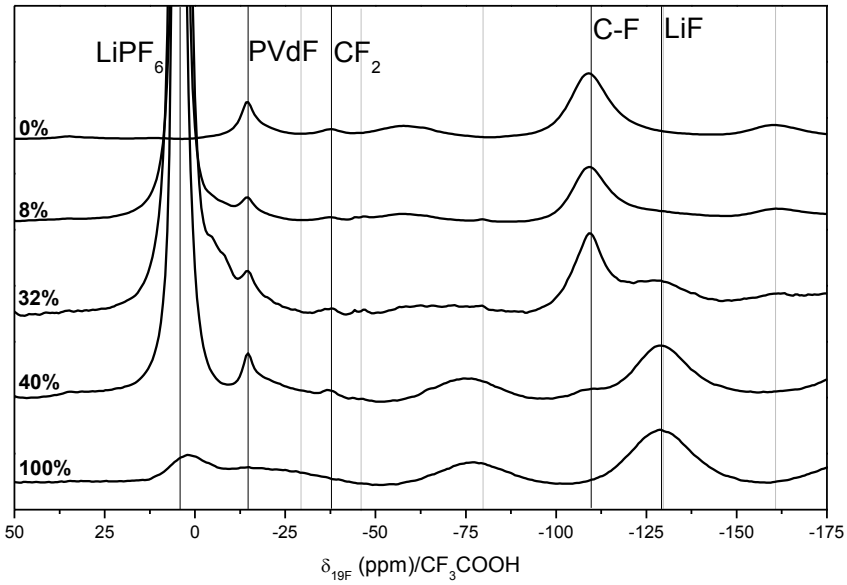
4.2.2.2 Analyses ex-situ croisées des électrodes déchargées à régime lent

4.2.2.2.1 Evolution de la matrice carbonée

Au niveau macroscopique, certaines images MEB du GFO et du GO (Figure 8 et Figure 9, respectivement) suggèrent la présence de sphères sur et sous des feuillets carbonés et donnent l'impression d'expansion volumique des feuillets. Il est donc envisageable que l'interfeuillet soit le lieu de la formation d'espèces durant les processus électrochimique. L'intercalation des solvants est déjà connue pour le graphite et favorisée par les fonctions oxygénées [34,35].

Les spectres obtenus par RMN du fluor 19 du GFO sont présentés pour les électrodes déchargées à 0, 8, 32, 40 et 100 % en prenant le PVDF comme étalon interne (10% massique dans l'électrode), inerte électrochimiquement, pour la normalisation des spectres (sauf à 100% à cause d'un profil différent) et leur comparaison (Figure 6). Les spectres RMN ^{19}F sont composés de bandes à 4 ppm pour des espèces fluorophosphorées (comme $LiPF_6$), -15 ppm pour les groupements CF_2 du liant PVDF (dans l'unité formulaire CF_2CH_2), -35 ppm pour les groupements CF_2, -109 ppm pour les C-F et -129 ppm pour LiF de même que leurs bandes de rotation indiquées par des étoiles. Dès 8% de décharge, l'aire relative à la bande des C-F diminue et un léger épaulement apparaît à la résonance de LiF. Cette dernière contribution est de mieux en mieux définie au cours de la décharge ; ces évolutions sont continues entre 40 et 100 % de décharge jusqu'à aboutir à une disparition de la bande C-F indiquant un transfert total des atomes de fluor des C-F vers LiF.

Figure 6 : Spectres RMN du fluor 19 (MAS 14kHz) des électrodes de GFO-0,27 non déchargées et déchargées à 8, 32, 40 et 100% dans $LiPF_6$ 1M PC-EC-3DMC à 10 mA/g.

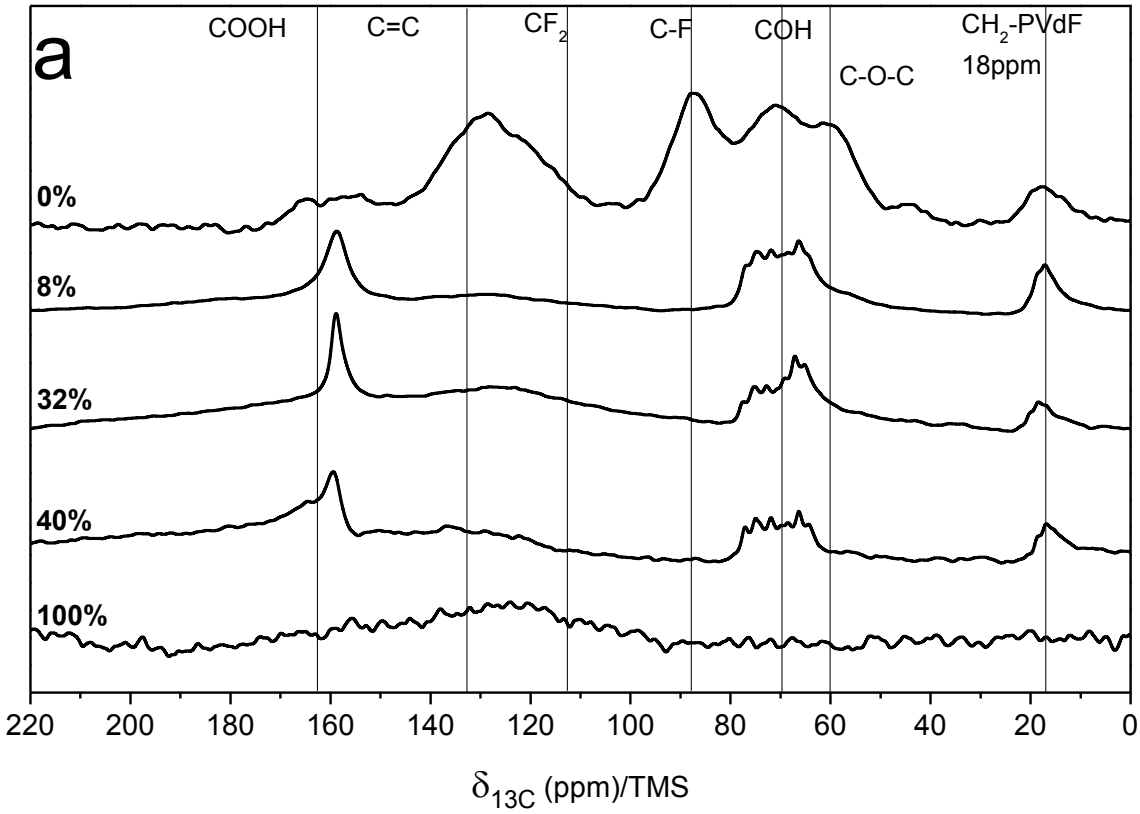


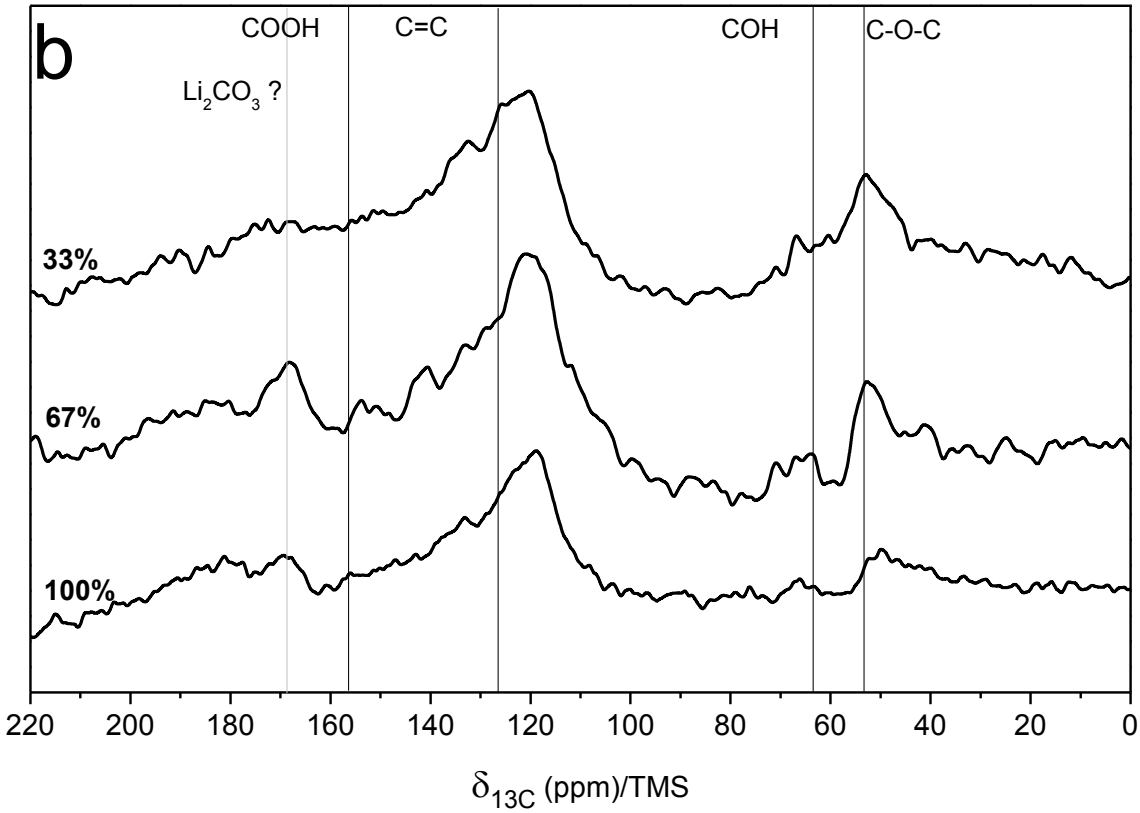
Les spectres obtenus par RMN du noyau carbone 13 (Figure 7a) ont été enregistrés pour ces mêmes électrodes. Ils sont normalisés par rapport à la bande des alkyls cependant elle ne peut pas correspondre aux CH_2 du PVDF uniquement ; une décomposition est à considérer. En effet, le spectre de l'électrode non déchargée rend compte des C-F (87 ppm), COC (59 ppm), COH (70 ppm), COOH (163 ppm) et C SP^2 (132 ppm). A partir de 8% de décharge et jusqu'à 40% de décharge, un changement drastique s'opère : les bandes restantes se positionnent uniquement à 18, 65-75 ppm et 160 ppm, semblant indiquer que les concentrations des groupements COH et CF dans la matière active passent en dessous du seuil de détection. Pourtant, il peut être remarqué que les liaisons C-F sont toujours présentes à 8 % selon la RMN du fluor. L'analyse de la littérature donne des éléments de réflexion sur cette contradiction. En lithium-air, ces signaux sont principalement attribués à la décomposition des solvants des électrolytes. Ces contributions peuvent masquer les C-F, COC et COH du matériau actif. Les changements sont trop drastiques et trop précoces (8% de décharge) pour que toutes ces fonctions soient perdues. Dans le cas de la décharge totale, le spectre n'est pas résolu ce qui suggère que les phénomènes de participation des électrons de conduction à la résonance nucléaire prévalent, y compris sur le signal des dérivés de solvants. Les carbones sont supposés réduits.

GO a également fait l'objet d'un suivi par RMN au cours de sa décharge dans $LiClO_4$ 0,1 M DME. Les spectres RMN ^{13}C (Figure 7b) obtenus apparaissent très bruités et décalés par rapport aux positions théoriques attendues des fonctions. La gêne des électrons de conduction se fait sentir dès 33% de décharge. Les fonctions COC, COH et C sp^2 sont mises en évidence par des bandes à 55, 65 et 120 ppm.

Comparativement à l'aire des C SP², l'aire des COH diminue significativement dès 33% puis celle des COC à partir de 67%. A 100%, les contributions de ces fonctions ne sont quasiment plus visibles ; seuls les COC semblent subsister. COOH n'est pas observé alors qu'il est attendu vers 155 ppm en raison de la baisse de sensibilité. Aucune hypothèse sur la gamme de taux de décharge pour les faire disparaître ne peut être émise. Une bande à 170 ppm est remarquée à 67% de décharge pouvant correspondre à Li_2CO_3. Il est à noter que le rapport signal sur bruit du spectre obtenu pour l'électrode à 100% (ou en deçà après rinçage – S4.3) confirme le caractère conducteur de la matrice carbonée et s'oppose donc à la formation de liaisons C-O-Li qui maintiendrait les carbones en hybridation sp^3.

Figure 7 : Spectres RMN du carbone 13 (MAS 10kHz) a) des électrodes de GFO-0,27 déchargées à 0, 8, 32, 40 et 100% dans $LiPF_6$ 1M PC-EC-3DMC à 10 mA/g et b) des électrodes de GO déchargées à 33, 67 et 100% dans $LiClO_4$ 0,1M DME à 10 mA/g.





Il convient d'être prudent sur l'interprétation des spectres ^{13}C en fonction du taux de décharge à cause de la possible accumulation sur l'électrode des produits de décomposition électrolytique et de la baisse de sensibilité. Les résultats les plus probants concernent le GO avec une sélectivité de la réduction : les groupements COH sont majoritairement réduits en premiers puis les COC. La réduction des CF, pour GFO, s'opère progressivement tout au long de la décharge, comme le montre la RMN ^{19}F bien moins sensible aux électrons de conduction créés.

4.2.2.2.2 <u>Produits formés par décharge électrochimique</u>

L'observation par microscopie électronique à balayage témoigne de la présence incontestable de produits de décharge (Figure 8). La comparaison avec l'électrode non déchargée (annexes – S4.4) permet de les identifier.

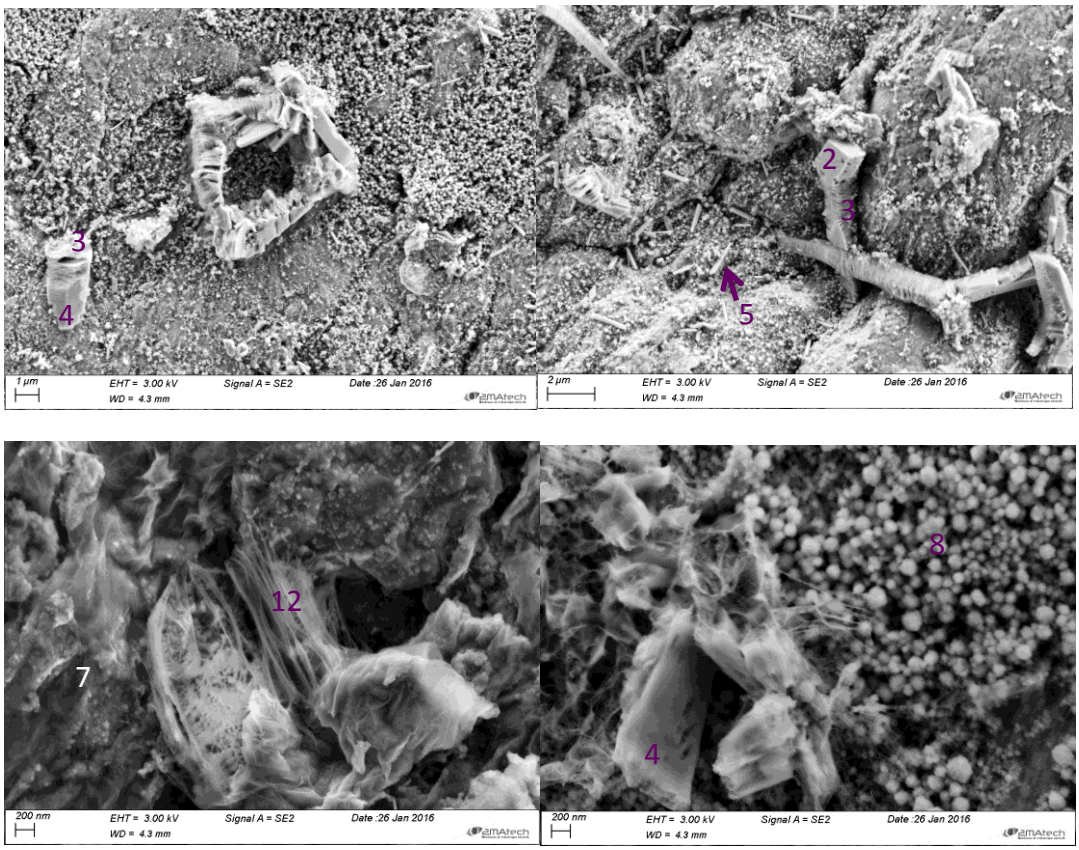
Dans le cas des électrodes de GFO déchargées à 8, 16, 24, 40 et 100% dans $LiPF_6$ 1M PC-EC-3DMC à 10 mA/g, des morphologies diverses et nombreuses sont observées : des cubes dont l'arête est inférieure à 40 nm, des cubes d'arêtes 1-2 µm prolongés par des empilements de lamelles facettées (diamètre de 1-2 µm) elles-mêmes prolongées par une structure pleine dans l'axe hors plan ; elles s'étendent sur 10 µm voire plus. D'autres textures pleines et analogues sont trouvées isolées, contenant des pores ouverts ovoïdes, des bâtonnets longs de 1-2 µm et de section de l'ordre de 100 nm de diamètre, des bâtonnets de 500 nm de longueur, très larges (100-200 nm), des nodules de tailles variables inférieures à 30 nm ou plus grands de l'ordre de

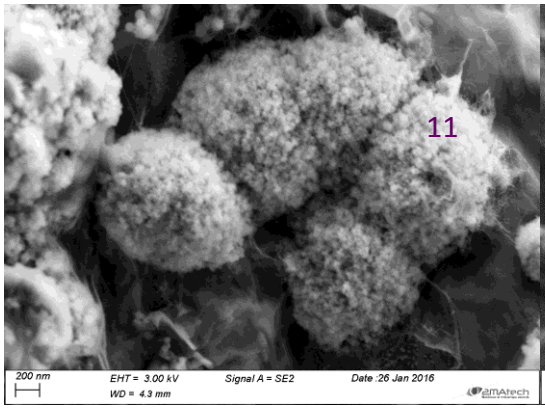
100 nm ; des agglomérats de forme sphérique (500 nm de diamètre) dont les centres sont compacts, sont aussi vus.

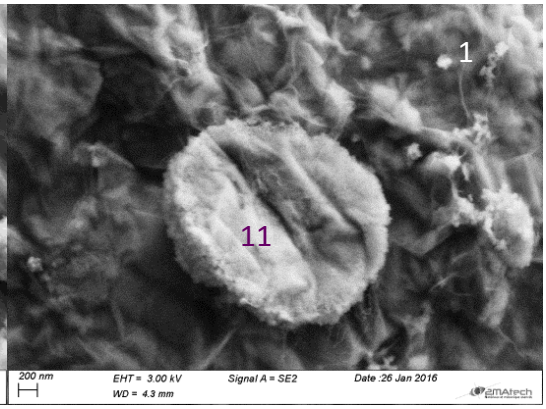
Les objets obtenus au cours de ces décharges peuvent être analysés selon leur morphologie. Les hypothèses proposées sont que les phases denses (4) et éventuellement cubiques (2) soient constituées de LiO_2, qui au contact de l'électrode entame une réduction en Li_2O_2 créant une porosité formant ainsi des lamelles (3). Les nodules peuvent correspondre aussi bien à LiF qu'à Li_2O_2. Les cubes apparus de façon inédite pour l'oxyfluorure sont attribués à LiF comme observé en batterie Li/CFx [36]. Les agglomérats de sphères et filaments ne correspondent pas à des formes observées.

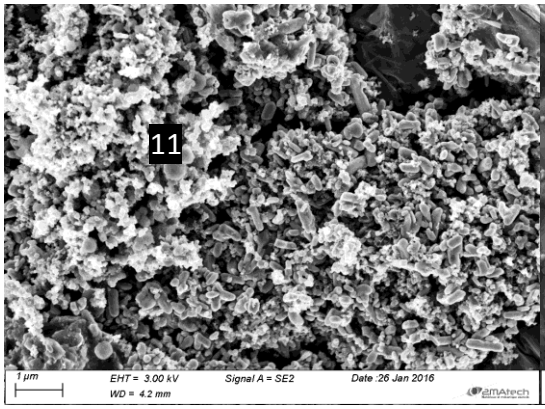
Cependant l'ordre d'apparition des espèces est difficilement compréhensible (Tableau 2). L'aspect aléatoire est probablement lié à la conservation des échantillons analysés avant et après ouverture de pile en boîte à gants. En effet, les ordres de grandeurs de ces temps ont pu varier de la semaine à l'année.

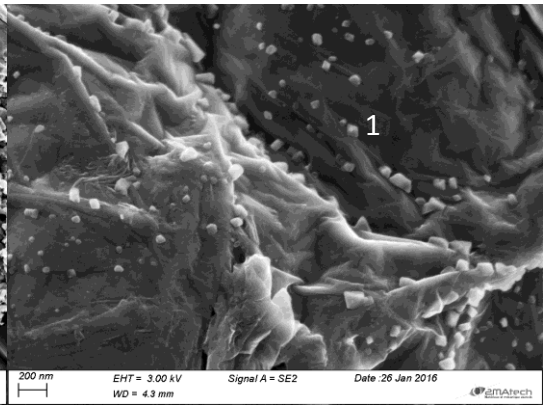
Figure 8 : Images MEB des électrodes de GFO déchargées à 8, 16, 24, 40 et 100% dans $LiPF_6$ 1M PC-EC-3DMC à 10 mA/g ; les numéros correspondent aux objets du Tableau 2.

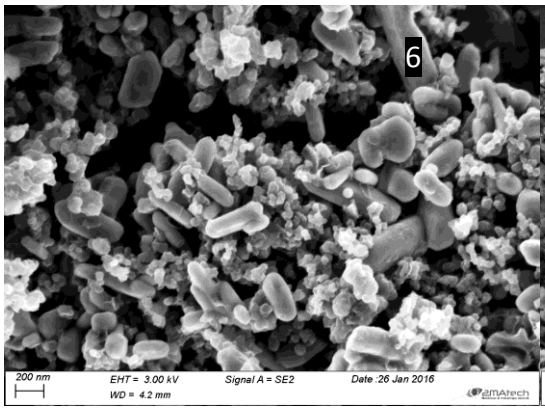


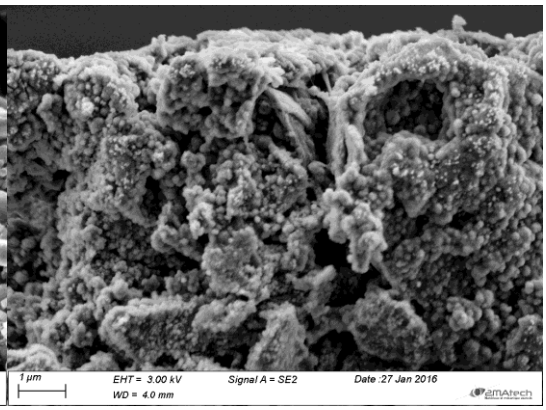

11
200 nm
EHT = 3.00 kV
WD = 4.3 mm
Signal A = SE2
Date :26 Jan 2016
amAtech

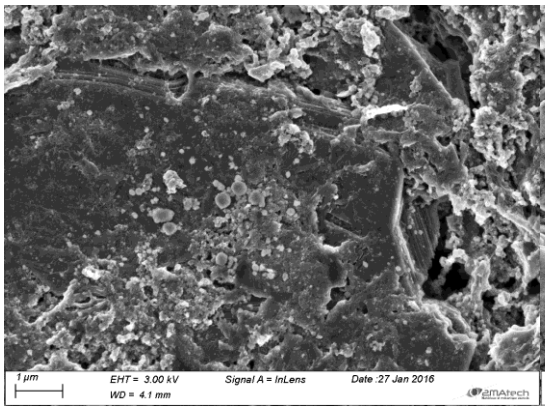

1
11
200 nm
EHT = 3.00 kV
WD = 4.3 mm
Signal A = SE2
Date :26 Jan 2016
amAtech

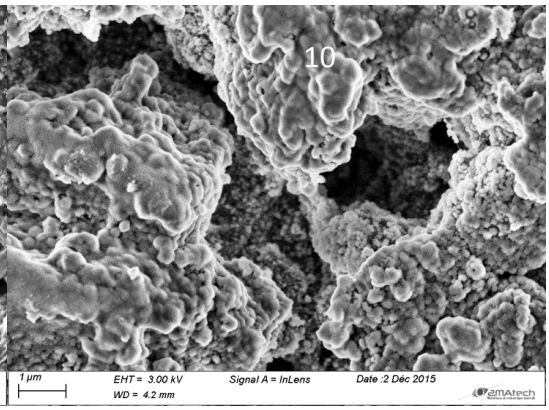

11
1 µm
EHT = 3.00 kV
WD = 4.2 mm
Signal A = SE2
Date :26 Jan 2016
amAtech


1
200 nm
EHT = 3.00 kV
WD = 4.3 mm
Signal A = SE2
Date :26 Jan 2016
amAtech


6
200 nm
EHT = 3.00 kV
WD = 4.2 mm
Signal A = SE2
Date :26 Jan 2016
amAtech


1 µm
EHT = 3.00 kV
WD = 4.0 mm
Signal A = SE2
Date :27 Jan 2016
amAtech


1 µm
EHT = 3.00 kV
WD = 4.1 mm
Signal A = InLens
Date :27 Jan 2016
amAtech


10
1 µm
EHT = 3.00 kV
WD = 4.2 mm
Signal A = InLens
Date :2 Déc 2015
amAtech

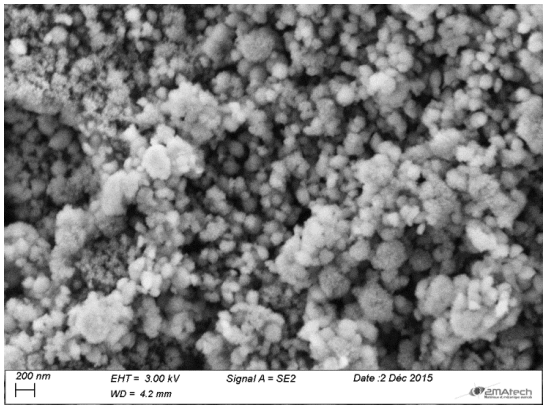


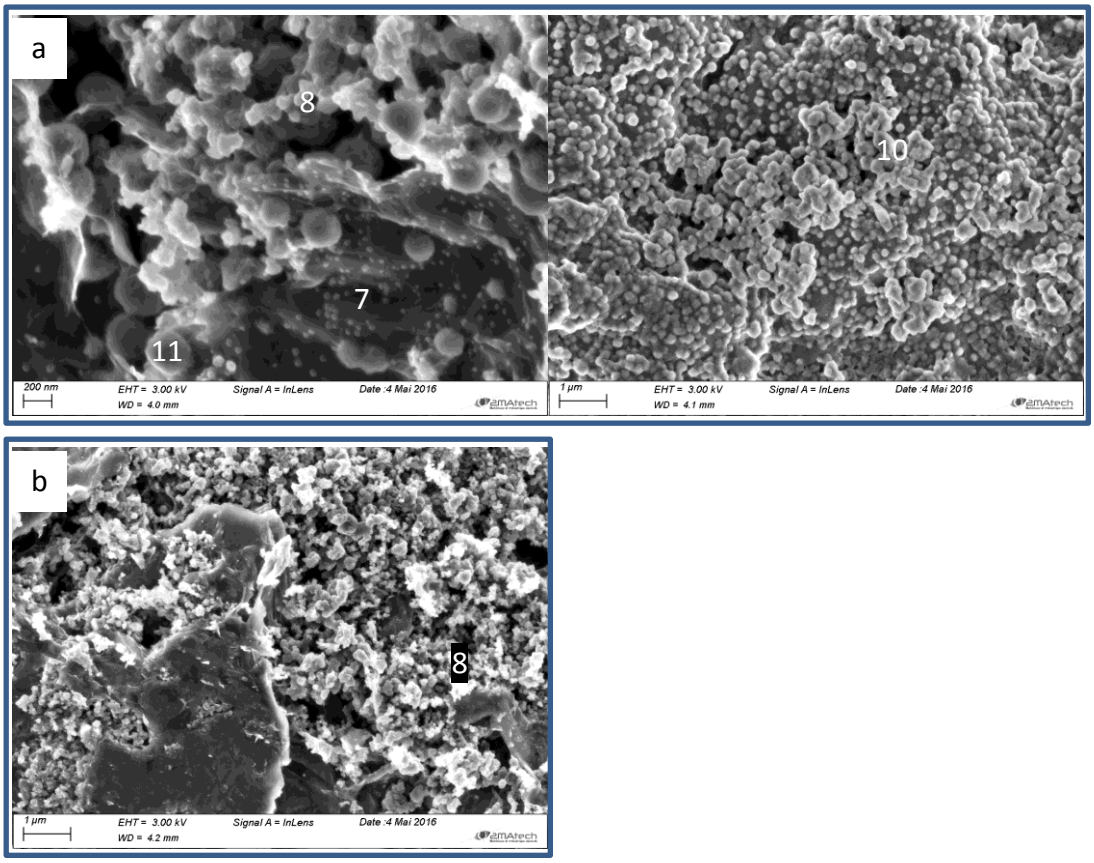
Tableau 2 : Récapitulatif des produits observés sur les électrodes de GFO-027 déchargées à 8, 16, 24, 40 et 100%, les numéros correspondent aux morphologies des figures (Figure 8).

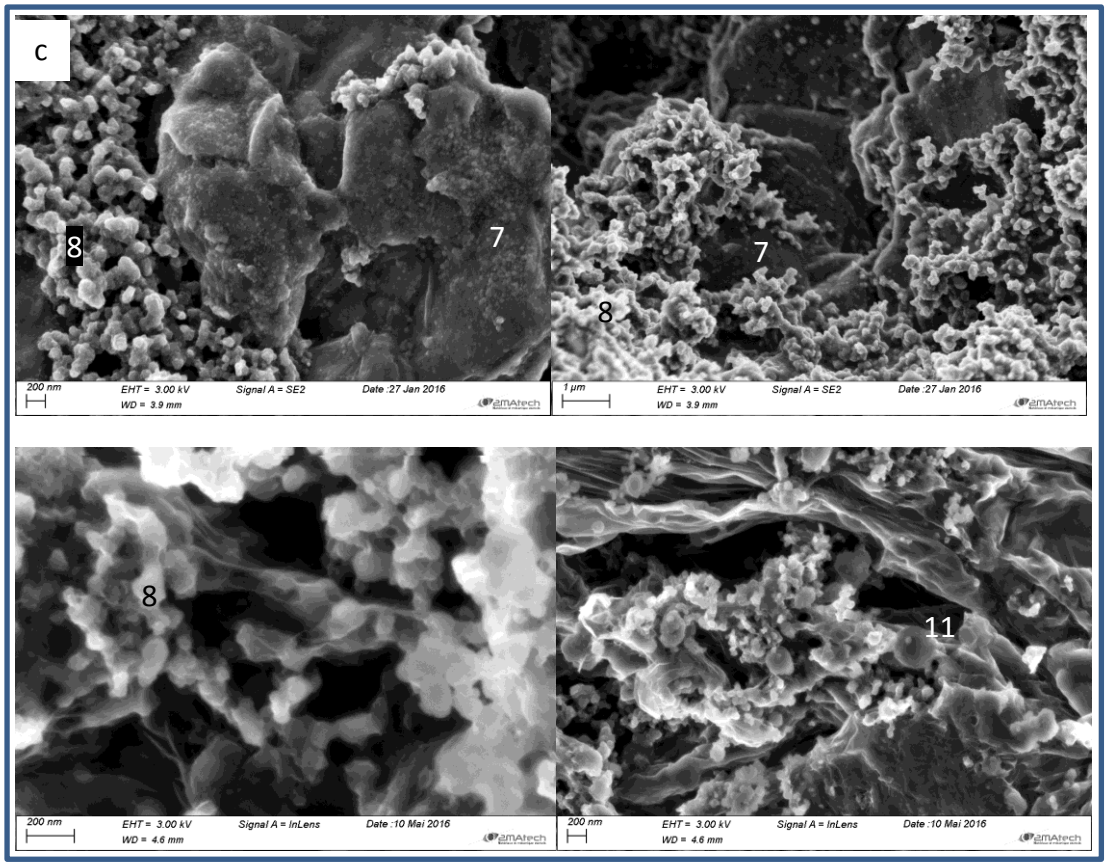
Forme	Dimensions : diamètre ∅ et longueur L	Objet	Taux de décharge				
			8%	16%	24%	40%	100%
cubes	∅<40nm	1			x		
cubes	∅ = 1-2 µm	2	x				
+ lamelles empilées	∅=1-2 µm	3	x				
+ phase dense	∅=1-2 µm	4	x	pores ovoïdes			
bâtonnets	∅=100nm, L1-2 µm	5	x				
bâtonnets difformes	∅=100-200nm, L=500nm	6			x		
taches	<10nm	7	x				
nodules	<30nm	8	x				
nodules	∅<100m	9	x	x	x		
amalgames de sphères		10				x	x
agglomérats de sphères	∅=500m	11		x	x	?	
filaments		12	x	x			

En comparaison, des images des électrodes déchargées 33, 67 et 100% dans $LiClO_4$ 1M PC-EC-3DMC sont présentées ici. L'observation de la matrice carbonée (Figure 9) permet de distinguer de petites taches (<20 nm) (7) sur la surface carbonée, des nodules de 50 nm (8) parfois amalgamés (10) et des plus grands (>200 nm) (11). Ces morphologies ont été rencontrées pour le système précédemment présenté, les nodules de 50 nm sont supposés être du Li_2O_2, le reste étant non identifié. On

remarque aussi des boursouflures et des formes sous des voiles qui suggèrent à nouveau une croissance dans l'interfeuillet.

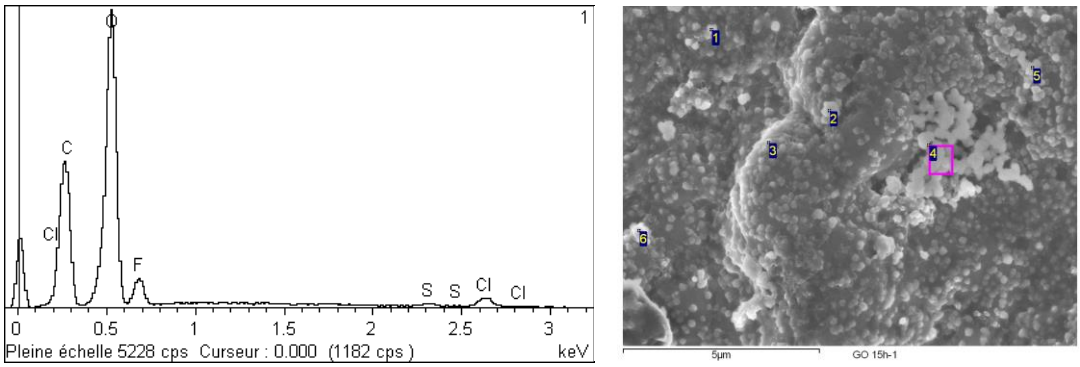
Figure 9 : Images MEB des électrodes de GO déchargées à a) 33%, b) 67% et c) 100% dans $LiClO_4$ 0,1M DME à 10 mA/g ; les numéros correspondent aux morphologies du Tableau 2.





Les tentatives d'analyse élémentaire par EDX (Figure 10) ont été vaines sauf pour GO déchargé dans $LiClO_4$ 1M PC-EC-3DMC. Sur l'échantillon déchargé à 33%, l'EDX montre une forte concentration d'oxygène sur les sphères. Les éléments également détectés sont C, F (du PVDF), S (en traces) et Cl.

Figure 10 : Mesures EDX sur les nodules d'électrode de GO déchargé à 33% dans $LiClO_4$ 0,1M DME à 10 mA/g.

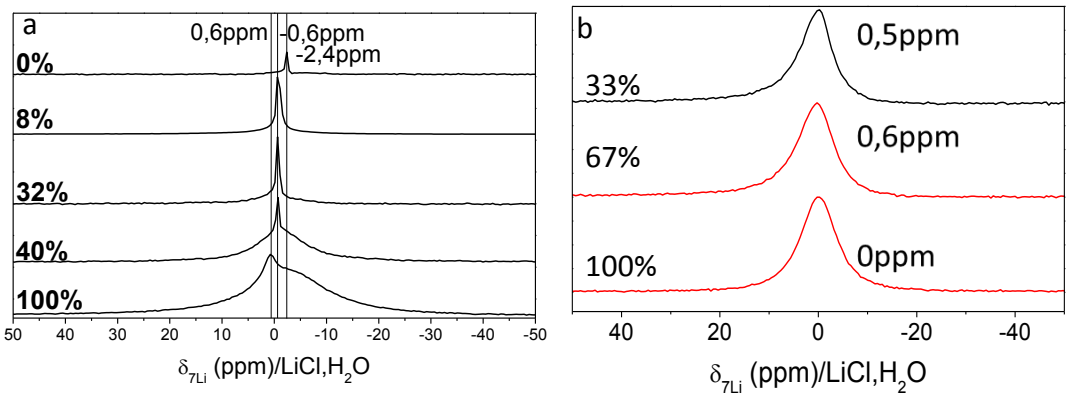


L'analyse par RMN du lithium (Figure 11) a été réalisée sur les électrodes de GFO déchargées à 8, 32, 40 et 100 %. Pour l'électrode non déchargée le spectre RMN du lithium 7 ne donne que le signal fin du sel vers -2,3 ppm/LiCl. A 8 % de décharge, une bande fine à -0,6 ppm apparait, correspondant à LiF ; pour rappel LiF est mis en

évidence par RMN ^{19}F dès 8 %. A 40% de décharge, une bande centrée vers 0 ppm et très large (largeur à mi-hauteur de 7 ppm) est présente. Elle rend compte de Li_2O_2 ou Li_2CO_3, qui ne sont pas distinguables en conditions d'enregistrement classiques ; des auteurs ont pu y parvenir par mesures de constantes de couplage, expériences non mises en œuvre dans cette étude [37]. A 100% de décharge, une autre bande large non identifiée, centrée vers -3 ppm élargit le signal et une bande fine vers 0,6 ppm est présente, attribuée à LiOH. A noter que le déplacement de LiO_2 n'est pas renseigné dans la littérature à notre connaissance.

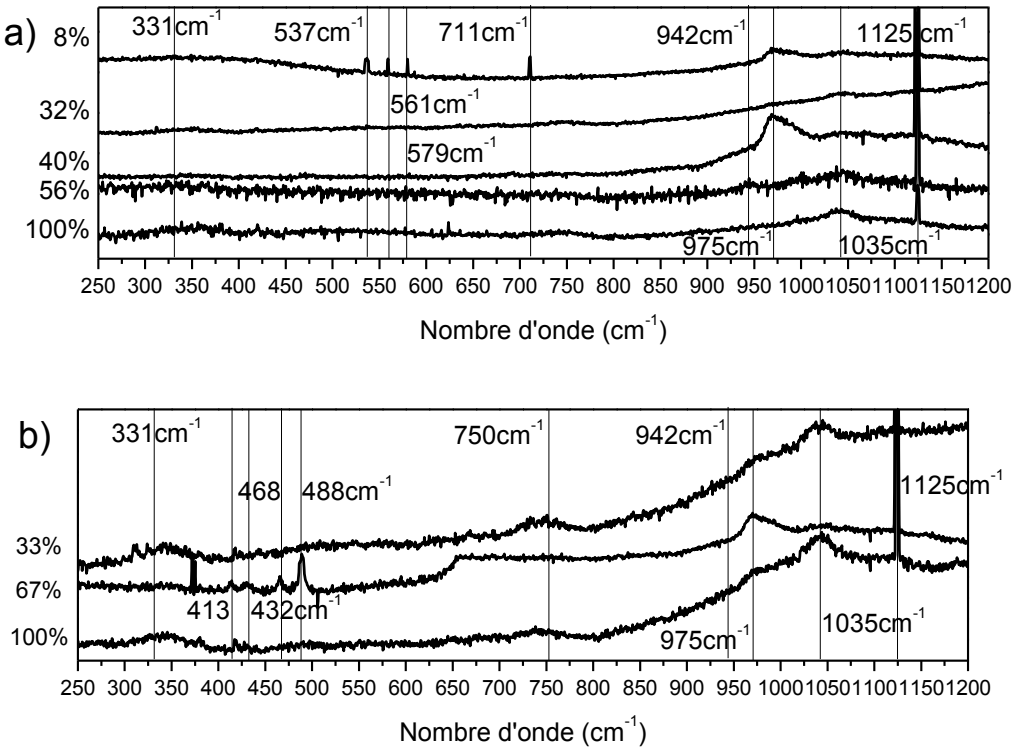
Dans le cas des électrodes de GO déchargées dans $LiClO_4$ 0,1 M DME à 10 mA/g, les spectres obtenus par RMN du lithium sont plus simples à interpréter puisque qu'une unique bande à 0,5 ppm apparait à 33 % de décharge (15h) attribuée à LiOH puis, à partir de 67%, un second signal large légèrement plus bas s'additionne pour centrer le signal à 0 ppm. Li_2O_2 et Li_2CO_3 peuvent correspondre à cette contribution.

Figure 11 : Spectres RMN du lithium 7 (MAS 14kHz) des électrodes de a) GFO-0,27 déchargées à 0, 8, 32, 40 et 100% dans $LiPF_6$ 1M PC-EC-3DMC à 10 mA/g et de b) GO déchargées à 33, 67 et 100% dans $LiClO_4$ 0,1M DME à 10 mA/g.



La spectroscopie Raman ex-situ en cellule étanche (Figure 12) a été réalisée dans le but de détecter les produits sur l'électrode de GFO déchargée à 8, 32, 40, 56, 100 % et de GO déchargée à 33 et 100 %. Les composés potentiellement attendus, LiOH, Li_2O, Li_2O_2, LiO_2, Li_2CO_3 et LiH, ainsi que $LiClO_4$ et DME présentent des modes de vibrations actifs en Raman en dessous de 1300 cm^{-1}. Des bandes vers 340, 750, 945, 975, 1045 et 1125 cm^{-1} sont identifiées, et pourraient être attribuées à LiOH (331 cm^{-1}), $LiClO_4$ (942 cm^{-1}), au DME (1035 cm^{-1}) et éventuellement à LiO_2 (signal large) (à 1125 cm^{-1}, O_2^- donnant plutôt une bande à 1110 cm^{-1}) [38–40]. Le triplet (537, 561 et 579 cm^{-1}) visible uniquement pour GFO déchargé à 8 % n'est pas attribué. Les bandes à 413, 432, 468, 488, 750 et 975 cm^{-1} ainsi que celle fine à 1125 cm^{-1} correspondent à la cellule.

Figure 12 : Spectres Raman des électrodes de a) GFO déchargé à 8, 32, 40, 56 et 100 % dans $LiPF_6$ 1M PC-EC-3DMC ; et de b) GO déchargées à 33 et 100 % dans $LiClO_4$ 0,1M DME



La diffraction des rayons X apporte des informations structurales de ces produits. Les électrodes, tant de GO que de GFO, ont cependant été analysées en conditions particulières. Une cellule étanche a permis de préserver le maintien sous atmosphère inerte et l'accumulation de 10 scans a permis de distinguer des raies du bruit.

Le suivi de réduction de GFO (Figure 13) est marqué par les pics de diffraction de LiF à 38,8, 45,1, 65,6 et 78,8° dont la cristallinité augmente avec la profondeur de décharge en adéquation avec les données RMN (^{7}Li et ^{19}F) montrant la réduction des C-F dès 8% parallèlement à la formation de LiF. Les autres pics de plus faibles intensités et, par conséquent d'attribution ambiguë, sont nombreux et correspondent en majorité à LiO_2 et Li_2O_2 (Tableau 3). Aussi aucun ordre d'apparition ne peut être établi selon ces données. Il est important de tenir compte du fait que les temps entre l'arrêt de décharge et le démontage des piles ou encore l'analyse des électrodes n'ont pas été réguliers, influençant probablement les processus de germination/croissance des espèces produites.

Forts de ces enseignements, l'étude sur GO (Figure 14) a été menée en suivant un protocole d'analyse plus rigoureux à savoir une analyse par DRX des électrodes dès la fin de la décharge. Les pics apparents se limitent alors à 4 (32,3, 35,7, 40,9 et 53,9°). Les raies vers 32 et 41° correspondant à Li_2O_2 ne sont visibles qu'après une décharge totale (100 %) tandis que les autres, attribués à LiO_2, se retrouvent aux

différents taux de décharge (Tableau 3). Les formations de LiO_2 et Li_2O_2 sont donc confirmées contrairement à celle de LiOH.

Figure 13 : Diffractogrammes X des électrodes de GFO déchargées à 8, 24, 32, 40 et 100 % dans $LiPF_6$ 1M PC-EC-3DMC à 10 mA/g et zooms d'intérêt.

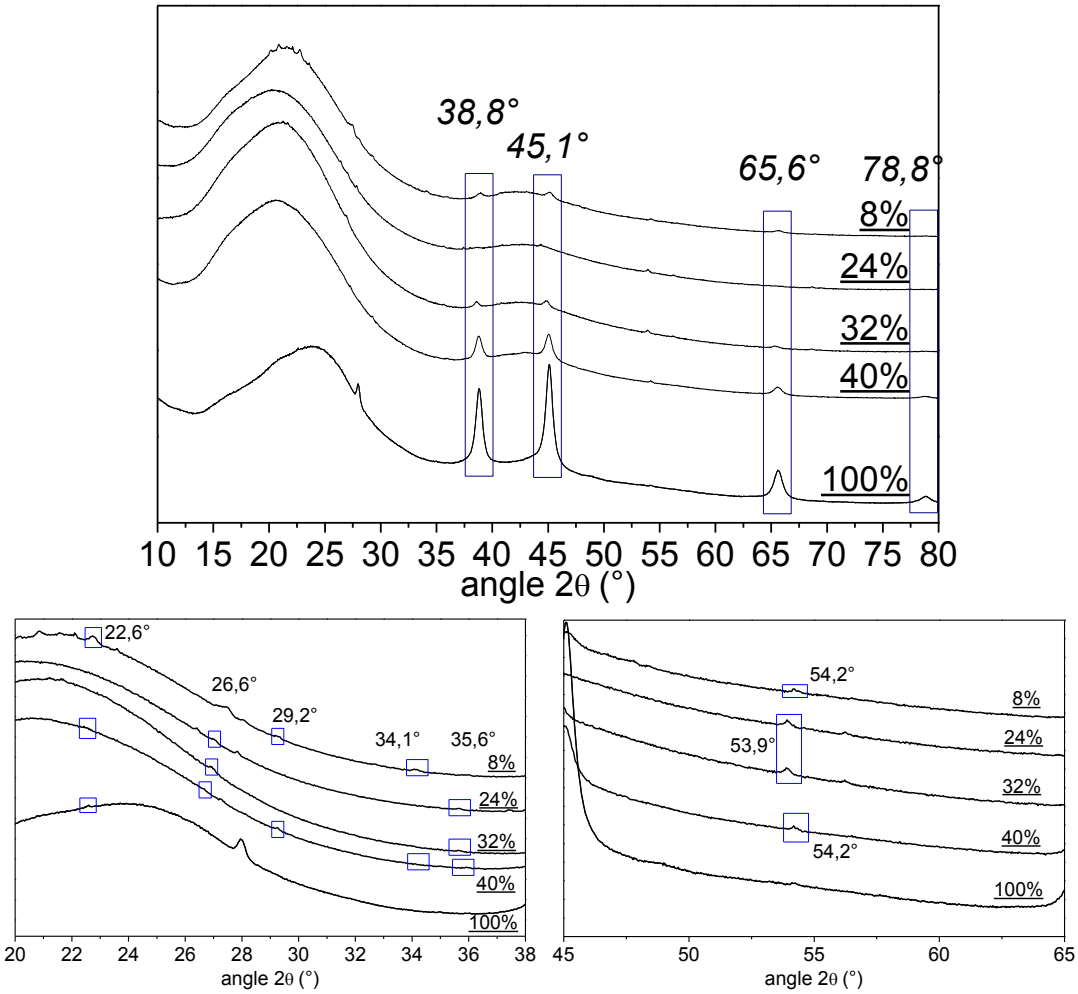


Figure 14 : Diffractogrammes X des électrodes de GO déchargées à 33, 67 et 100 % dans $LiClO_4$ 0,1M DME à 10 mA/g

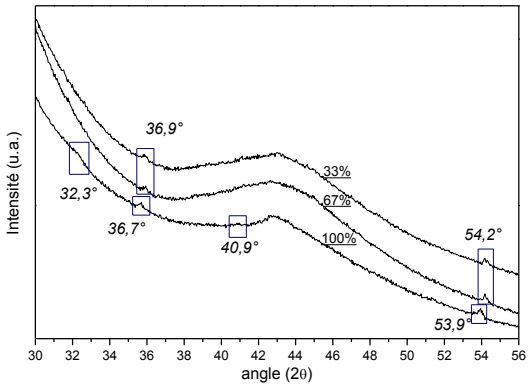


Tableau 3 : Attribution des raies de diffraction X pour les électrodes de GFO déchargées à 8, 24, 32, 40 et 100 % dans $LiPF_6$ 1M PC-EC-3DMC à 10 mA/g et de GO déchargées à 33, 67 et 100 % dans $LiClO_4$ 0,1M DME à 10 mA/g.

		GFO-0,27 $LiPF_6$ 1M PC-EC-3DMC					GO $LiClO_4$ 0,1M DME		
2 Θ (°)	**composés**	**8%**	**24%**	**32%**	**40%**	**100%**	**33%**	**67%**	**100%**
22,6	**LiOH**	x			x	x			
26,6	**Gr**		x	x					
29,3	**LiOH, H_2O**	x			x				
32,3	**Li_2O_2**								x
34,1	**Li_2O_2**	x			x				
35,7	**LiO_2**		x	x	x		x	x	x
38,8	**LiF**	x	x	x	x				
40,9	**Li_2O_2**		x		x				x
45,1	**LiF**	x	x	x	x				
53,9	**LiO_2**	x	x	x	x		x	x	x
65,6	**LiF**	x	x	x	x				
78,8	**LiF**	x	x	x	x				

Fiches PDF - JCPDS : LiF 78-1217 [41] *; LiO_2 N/A* [42] *; LiOH 32-564* [43] *; LiOH, H_2O 25-486* [44] *; Li_2O_2 09-0355* [45,46] *; Li_2O 12-254* [44,47,48].

La nature des produits a été appréhendée par analyses physico-chimiques en milieu inerte (RMN du lithium, Raman, DRX, MEB). Les données des différentes techniques se sont avérées particulièrement difficiles à interpréter compte tenu de la présence des produits de décomposition de l'électrolyte, de la possible solubilisation des espèces après décharge, de la taille ou cristallinité des objets et des limitations des conditions d'analyse, des possibles évolutions dans le temps de stockage et des évolutions en cours d'analyses.

En particulier, la spectroscopie RMN sur le noyau carbone 13 a été peu fructueuse dans le cas de la première étude. L'utilisation des solvants PC-EC-3DMC aboutit à la

décomposition d'une partie de solvant assez importante pour induire un signal masquant totalement celui de la matrice carbonée. Dans la seconde étude en revanche, la décomposition limitée du DME permet de constater la diminution des fonctions alcools puis époxydes ainsi considérées comme actives. L'absence de toute autre fonction dans la matrice confirme par ailleurs un mécanisme par formation d'oxydes de lithium excluant celui impliquant des liaisons C-O-Li.

LiF a été identifié pour les oxyfluorures (DRX, RMN du fluor et du lithium), il ne fait donc aucun doute que les liaisons impliquant du fluor sont rompues dès le début de la décharge.

En ce qui concerne les oxydes de lithium, l'étude s'est établie sur l'hypothèse d'une composition stœchiométrique de type $Li_xO_yH_z$. L'exploitation des données suggère la présence de LiO_2 (par DRX), Li_2O_2 (DRX, les images MEB montrent des plaquettes et nodules, RMN ^{7}Li), LiOH (RMN ^{7}Li) et Li_2CO_3 éventuellement (RMN ^{7}Li, ^{13}C). Le suivi du rendement faradique permet de préconiser la considération d'un mécanisme à un électron. Ce résultat est peu surprenant puisque les électrolytes sont composés à majorité de solvants à nombre donneur supérieur à 15 (Tableau 1).

4.2.2.3 Analyses ex-situ croisées des électrodes déchargées à régime élevé

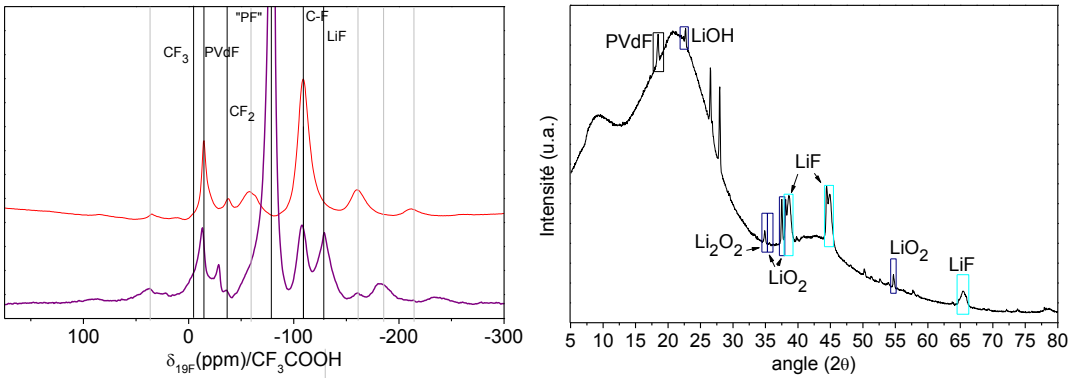
La cinétique des processus électrochimiques a été appréhendée en modulant la vitesse de décharge. Le principe repose sur une cascade décroissante de densités de courant : 5000, 2000, 1000, 100 puis 10 mA/g appliqués pour vérifier la réponse du matériau.

Une analyse supplémentaire a été réalisée afin de mettre en évidence les sites chimiques contribuant au premier régime (Figure 15). Le matériau a directement été déchargé à 1000 mA/g dans $LiPF_6$ 1M PC-EC-3DMC sur plusieurs électrodes ce qui a permis de décharger 40 % de la pile à 2100 W/kg (capacité de 279 mAh/g). L'analyse chimique et structurale de l'électrode met en évidence les produits LiF, LiO_2, LiOH et Li_2O_2. En particulier, la RMN du fluor permet d'évaluer le taux de conversion de CF en LiF. Les spectres montrent des bandes à -78 ppm pour un dérivé de $LiPF_6$, -15 ppm pour PVDF, -35 ppm pour les groupements minoritaires CF_2, -109 ppm pour les CF et -129 ppm pour LiF et leurs bandes de rotation, impliquant environ 50 % des ^{19}F soit une capacité de 129 mAh/g. Ainsi la capacité restante non attribuée aux CF, et valant environ 150 mAh/g, peut correspondre à la capacité théorique des COH (155 mAh/g) et/ou COC (151 mAh/g).

En effet, la diffraction des rayons X témoigne de la présence des produits de décharge. Comme aux Figure 13 et Figure 14, de nombreuses raies apparaissent, toutes ne pouvant être attribuées, et parmi lesquelles les signatures de Li_2O_2 (34,1°),

LiO_2 (35,6, 53,9°), LiOH (22,6, 29,3°) et LiF (38,8, 45,1, 65,6, 78,8°) (et PVDF alpha à 18,4°) se distinguent.

Figure 15 : Spectres RMN du fluor 19 (MAS 14 kHz) et diffractogramme des électrodes de GFO-0,27 déchargées à 100% dans $LiPF_6$ 1M PC-EC-3DMC à 1000 mA/g.



« PF » : espèces dérivées de $LiPF_6$.

4.2.3 Proposition de mécanisme

Compte tenu des clichés MEB, des données de RMN du lithium 7 et du fluor 19, et de la spectroscopie Raman qui témoignent de l'existence de produits distincts dans la matrice carbonée d'une part et de l'absence de liaisons C-O-Li, il paraît évident que le mécanisme de décharge passe par la formation d'espèces distinctes à la fois pour les composés GO et GFO.

La RMN du carbone sur les électrodes de GO déchargées dans $LiClO_4$ 0,1M DME permet de mettre en évidence que les hydroxyles COH et époxydes COC sont des fonctions actives. Dans le cas des oxyfluorures, la réactivité des C-F est aisément attestée par RMN du fluor et la DRX.

La réduction des liaisons C-F conduit à la formation de LiF, celle des fonctions oxygénées à LiO_2, Li_2O_2, LiOH et éventuellement Li_2CO_3 comme déduit de nos résultats et de l'analogie avec les batteries Li/O_2 selon les structures observées, la nature des produits, les profils de décharge, la réversibilité (annexes – S4.5) la dégradation des carbonates lors de la décharge.

La comparaison de la capacité spécifique mesurée et des valeurs théoriques montre que les décharges des oxydes conduisent principalement à un mécanisme à un électron pour COH puis COC. Dans le cas des oxyfluorures, C-F se réduit en formant LiF en mettant en jeu un électron aussi. Les formations de LiOH à partir du groupement COH (Figure 16) et de LiF à partir de C-F respecte le mécanisme à un électron puisqu'il permet à l'hétéroatome de garder son état d'oxydation (-II pour O

et -I pour F dans LiOH et LiF, respectivement). Ce n'est pas le cas de la réduction de COC puisque les états d'oxydation obtenus dans un mécanisme à un électron (O (-I)) et à deux électrons (O(-II)) ne correspondent ni à LiO_2 (0 ; -I) ni à Li_2O_2 (-I ; -I). Tous ces résultats prouvent que le mécanisme est complexe et qu'aucun chemin réactionnel complet ne peut être proposé en l'état. Des réactions chimiques, comme la dismutation de LiO_2, doivent être envisagées (Figure 16). Les demi-équations électrochimiques

Cathode : $COC + e^- \rightarrow C\text{-}C(O^-)$

Anode : $Li \rightarrow Li^+ + e^-$

Cathode : $COH + e^- \rightarrow C + HO^-$

Anode : $Li \rightarrow Li^+ + e^-$

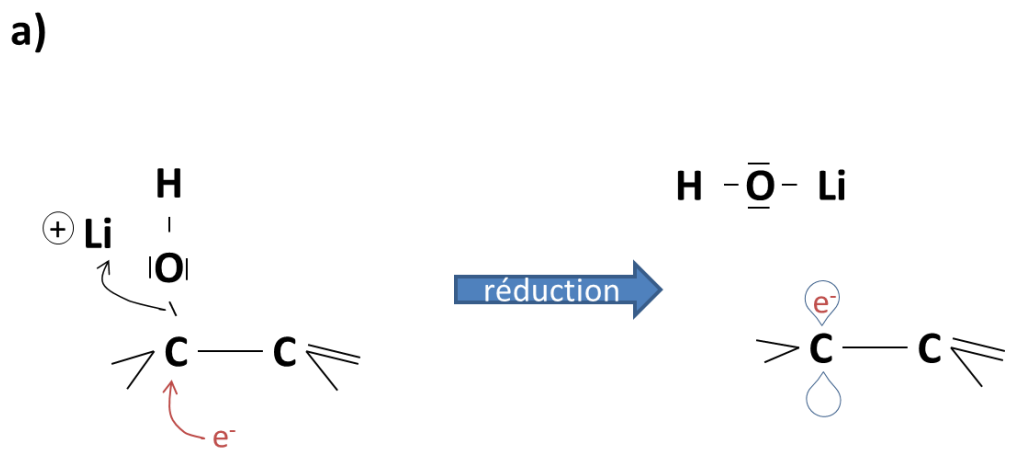
Ces résultats sont inédits et constituent une base de travail pour la résolution du mécanisme de réduction des fonctions oxygénées en particulier. Des questions subsistent encore car la réduction des carbones reste méconnue. Une proposition de mécanisme est ici faite pour ouvrir la discussion en gardant à l'esprit que des expériences devront être menées pour valider ou invalider certaines étapes.

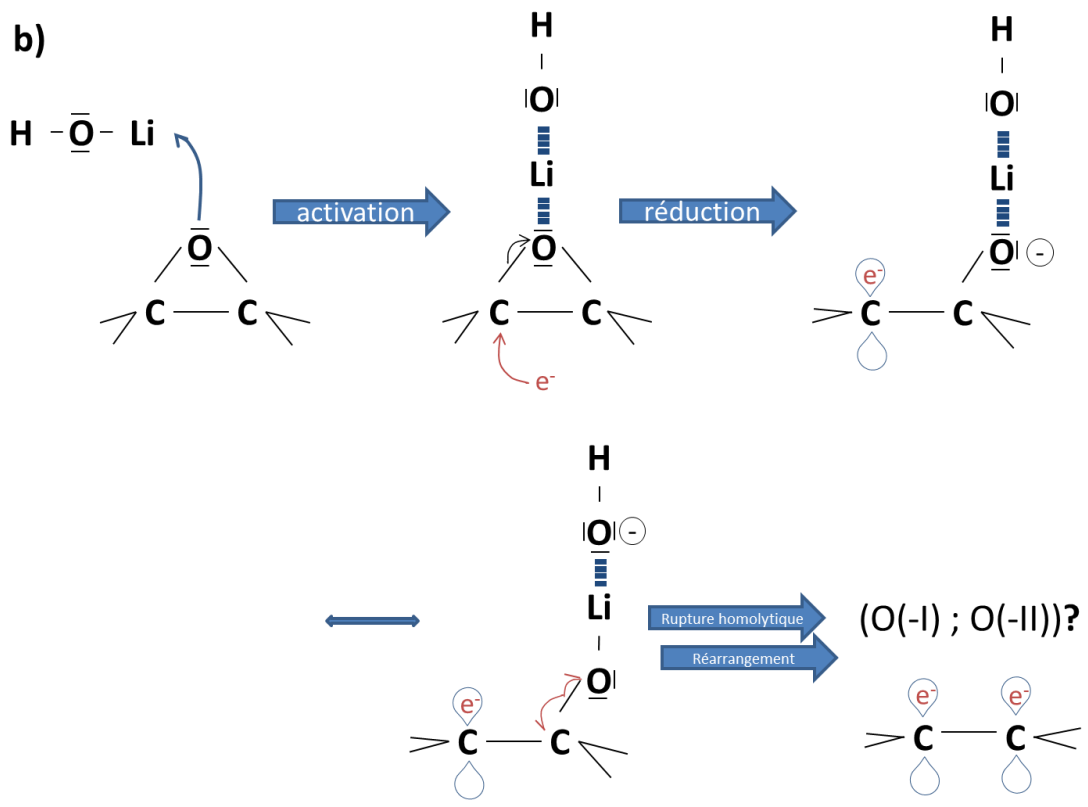
Un élément important est la provenance des protons. La supposition que les COH se convertissent directement en LiOH est aisée. En revanche, l'obtention du peroxyde ou superoxyde suggère que la réduction soit multi-étapes car les groupements époxydes et alcools ne livrent qu'un oxygène. Ainsi, il est possible d'imaginer que la réduction des COC se fasse en deux étapes dont l'une est faradique (mécanisme à un électron). La réaction chimique la plus probable est une ouverture de cycle par assistance d'une espèce nucléophile, ici oxygénée en solution ; deux espèces sont envisagées : soit issue des hydroxyles soit de l'eau. La catalyse acide est aussi connue en tant que déclencheur de l'ouverture de cycle, pouvant être assurée par un proton ou un cation Li^+ qui abaisse l'énergie d'activation selon Harder et al. [49]. Ces mêmes auteurs montrent par calculs que l'ouverture de cycle chimique selon la configuration par rétention (réactivité du même côté du plan) est moins favorable que par inversion (de part et d'autre du plan) car elle ne permet pas au carbone de former une liaison. Dans notre cas, la réduction électrochimique fournit à ce dernier une configuration électronique satisfaisante de par l'arrivée d'un électron dans une des orbitales p vacantes. Ainsi il parait envisageable de substituer la réactivité de l'hydrure de lithium par l'hydroxyde de lithium conduisant à des complexes de lithium avec l'oxygène et l'hydrogène proches du superoxyde et peroxyde de lithium [36]. L'ordre de réduction peut être compris par la nécessité d'assister la réduction des époxydes, aussi nombre d'auteurs discutent de la migration des fonctions dans le plan, ce qui implique la rupture d'une liaison C-O ; l'énergie d'activation pour les alcools (0,3-0,4 eV) est environ deux fois plus faible que pour les époxydes (0,8 eV) [50–53].

En revanche le potentiel doit être plus élevé pour COC que pour COH puisque l'ordre des énergies de dissociation des liaisons COH et COC et l'énergie d'activation de leur rupture, sont de bons indicateurs bien que le système soit complexe. La grandeur choisie est l'énergie de dissociation, bien que rendant compte de rupture homolytique, car elle présente l'avantage d'être accessible pour nombre de fonctions. Les données expérimentales et théoriques pour les hydroxyles convergent vers entre 90 et 110 kcal/mol [54,55], et les auteurs [55] notent que l'hyperconjugaison, la résonance et la charge de Mulliken portée sur le carbone (répulsion de l'oxygène) diminuent cette énergie contrairement à la contrainte géométrique. Harder et al. montrent que l'ouverture de cycle de l'époxyde est facilitée par assistance cationique de LiH [49] ; en particulier dans le cas de la configuration par rétention (attaque du même côté du feuillet que l'oxygène), l'énergie d'activation de la rupture de liaison C-O vaut 28,7 kcal/mol (contre environ 185 kcal/mol = 0,8 eV pour la configuration par inversion).

Enfin il est curieux que les expériences aient permis la détection de cristaux de LiO_2 au-delà de quelques jours, période de stabilité renseignée dans la littérature [10] ; cela suggère, de manière inédite, qu'il existe un environnement favorable à cette espèce aussi bien dans $LiPF_6$ 1M PC-EC-3DMC que dans $LiClO_4$ 0,1M DME. Un cas analogue peut être évoqué : le système lithium-air contenant de l'iridium empêche la réduction du superoxyde de lithium en peroxyde de lithium [38] sans qu'aucune explication n'ait été avancée.

Figure 16: Proposition de mécanisme de décharge : a) réduction des alcools et b) réduction des époxydes





4.3 Décharges galvanostatiques des graphites fonctionnalisés

4.3.1 Considérations

Les objectifs de cette thèse, du point de vue électrochimique, s'inscrivent dans une démarche d'amélioration de la densité d'énergie de batteries primaires. Il s'agit ainsi d'optimiser des matériaux de cathodes carbonés fonctionnalisés par augmentation du potentiel de décharge ou de la capacité spécifique. Cette partie passe en revue les carbones fonctionnalisés par des groupements oxygénés, puis éventuellement fluorés et la stratégie inverse, à savoir l'effet de la fluoration seule puis éventuellement oxydation.

Les matériaux sont évalués sous différents aspects :

- la capacité réelle sera discutée et comparée de manière absolue ; elle est intrinsèquement liée à la nature des fonctions actives des matériaux, les fonctions inactives contribuant à la masse. De ce fait il s'agit d'identifier les hétéroatomes et leur contribution à la masse molaire et aux phénomènes faradiques.
- La densité d'énergie rend compte de la capacité mais également du potentiel qui est une grandeur correspondant à l'énergie de liaison mais aussi

fortement modulée par la structure ; elle permet de comparer les matériaux en tant que candidats pour pile *in fine*. En pratique, dans les cas non-reproductibles, la capacité maximale est considérée et les autres courbes renseignées en annexes.

En seconde lecture, il serait intéressant de discuter des rendements faradiques à savoir le rapport entre les capacités spécifiques réelles et théoriques. Pour rappel, la capacité théorique est définie de manière générique selon $C = \frac{F*x}{M}$, où x est le nombre d'électrons échangés, *F* la constante de Faraday et *M* la masse molaire. Cette démarche s'appuie ainsi sur la formule fonctionnelle du matériau $(fct_1)x_1(fct_2)x_2...(fct_n)x_n$, obtenue par RMN du solide sur le noyau carbone 13, et sur les mécanismes établis sur l'oxyde GO et l'oxyfluorure GFO-027 en première partie de ce chapitre : alcools, époxydes et liaisons C-F simples sont actives et se réduisent par un unique électron *a contrario* des fonctions carboxyles, des groupements carbofluorées CF_2 et CF_3 (inactifs électrochimiquement). Il apparait donc que $x = \sum N_n * x_n$ où N_n est le nombre d'électrons échangés, et $M = \sum M(fct_n)$. Le Tableau 4 formalise le fondement du calcul de la capacité spécifique théorique. Pour avoir analysé que deux matériaux, et donc ne connaissant pas ces valeurs sur tous les autres, les rendements ne seront pas donnés.

Tableau 4 : réactivité électrochimique des fonctions des oxyfluorures de graphite

fct_n	Csp^2	COC	COH	COOH	CF	CF_2	CF_3	FCO
N_n	0	1	1	0	1	0	0	0

L'incertitude sur la capacité théorique est conditionnée par celles sur les mesures de composition (RMN du carbone 13) et a été estimée à environ 30 mAh/g. L'incertitude sur la capacité expérimentale est dépendante de celles de pesée (dépôts) expliquant son estimation à environ 10 mAh/g. Les écarts de rendement faradique permettent d'identifier les matériaux délivrant au-delà d'un électron par fonction soulignant ainsi des caractéristiques de matériaux, réels leviers pour l'augmentation de la capacité.

La densité de puissance est sommairement présentée à des fins de comparaison des différentes catégories de matériaux. Le profil de courbe permet d'envisager les ordres locaux à différentes échelles comme régulateur de la réactivité électrochimique. La répartition oxygène/fluor, la dispersion des défauts intrinsèques et des carbones sp^2, la cohérence de phase, les interactions interplanaires peuvent régir la densité de puissance de même que la texture d'électrode. Les matériaux sont présentés par grandes familles, mettant en exergue les propriétés de chacune.

4.3.2 Décharges galvanostatiques des oxydes de graphite

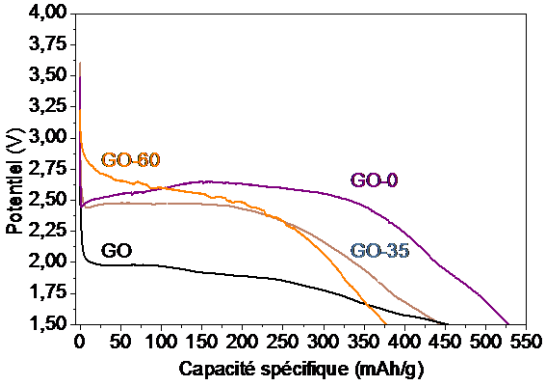
Les décharges électrochimiques de GO-0 (Figure 17) donnent des résultats intéressants. Le composé est constitué de deux phases, l'une est l'oxyde de graphite et l'autre est le graphite. La formule fonctionnelle de la phase oxyde est $C(COC)_{0,71}(COH)_{0,24}$. La capacité théorique pour les époxydes est de 402 mAh/g et celle des alcools 135 mAh/g. En considérant ces stœchiométries, on peut affirmer que les époxydes et alcools, quasiment dans leur totalité, participent au processus avec 512 mAh/g déchargés équivalente à la capacité attendue pour un électron échangé pour COC et COH, à 2,59 V. A noter que le profil est atypique avec une augmentation de potentiel de 2,58 à 2,64 V au bout de 125 mAh/g environ. Cela témoigne de l'existence de deux phénomènes électrochimiques ou d'une levée de surtension par augmentation de la conduction électronique intrinsèque. Le mécanisme indiquant une réduction plus rapide des alcools ainsi que la quasi correspondance des capacités des deux phénomènes par rapport aux capacités théoriques des fonctions suggèrent l'ordre de réduction suivant : réduction des COH avec génération d'une phase carbonée conductrice dans un premier temps puis réduction à plus haut potentiel des COC cohérent avec le mécanisme observé par RMN.

Les décharges galvanostatiques de GO-35 devraient générer en théorie des contributions de 381 et 95 mAh/g pour les époxydes et alcools ainsi la somme de capacités théoriques est plus faible que pour GO-0. La réduction n'est pas très reproductible en capacité spécifique (annexes – S4.6) ; pour trois électrodes formulées et montées en pile simultanément, deux délivrent 187 et 217 mAh/g tandis que la capacité maximale observée est de 444 mAh/g pour un électron échangé pour COC et COH. Des parties du matériau semble aléatoirement ne pas pouvoir participer à l'échange d'électrons. Le potentiel est identique pour toutes les expériences et vaut 2,39 V sur le plateau.

Les décharges galvanostatiques de GO-60 sont plus reproductibles en capacité. Cette dernière vaut 375 mAh/g alors que les époxydes et alcools peuvent délivrer 294 et 174 mAh/g respectivement en théorie avec un électron échangé. Le potentiel est de 2,48 V.

Enfin GO, très polarisé, se réduit avec plusieurs profils tous en dessous de 2,0 V. Le meilleur résultat conduit à 450 mAh/g. Après 24h de relaxation, un profil stable est obtenu avec un plateau : le potentiel est alors de 2,17 V pour une capacité de 488 mAh/g (annexe – S4.6).

Figure 17: Décharges galvanostatiques de GO-0, de GO-35, de GO-60 et de GO pour une densité de courant de 10 mA/g dans l'électrolyte $LiPF_6$ 1M, PC-EC-3DMC



Les performances électrochimiques de cette famille sont meilleures pour l'oxyde préparé à basse température GO-0 qui a une densité d'énergie de 1326 Wh/kg (Tableau 5) ; cette grandeur diminue avec la température de synthèse jusque 930 Wh/kg à 60°C après quoi elle augmente pour atteindre 1059 Wh/kg en conditions classiques.

La capacité théorique diminue lorsque la température de synthèse augmente puisque les matériaux sont alors pénalisés, malgré un taux d'hétéroatomes grandissant, par un pourcentage de fonctions non actives de plus en plus important. La capacité réelle (maximale) quant à elle diminue puis augmente avec un minimum pour GO-60. GO-0 possède la meilleure capacité avec un rapport O/C de 0,36 (phase GO uniquement) contre 0,58 pour GO par exemple. Cette donnée est complétée par la comparaison aux capacités théoriques comptant un électron échangé par fonction ; celle-ci suit la même tendance. Cette évolution suggère qu'un phénomène défavorise la réduction dès une température d'oxydation de 35°C puisqu'un second l'accroit. La baisse de capacité par rapport aux valeurs attendues pour COC et COH peut avoir différentes origines : la présence d'une espèce inhibitrice peut en être la cause par exemple, elle transformerait la fonction active. Il est possible qu'une part de matériau soit électroniquement isolée (liant couvrant). En se rapportant aux propriétés physico-chimiques, deux caractéristiques peuvent être considérées : les présences ou non de résidus graphitiques (GO-0 uniquement) et de groupements carboxyles (GO-35, GO-60 et GO). L'amélioration de la capacité vis-à-vis des valeurs escomptées en contre-partie, atteignant un maximum en conditions classiques de synthèse (GO), peut être envisagée comme une activité catalytique de fonctions/sites/produits de décharge ou une répartition locale des fonctions particulière qui augmente l'efficacité de la deuxième réduction ; une participation des carboxyles pour des échanges d'électrons additionnels peut aussi être envisagée. Pour rappel, l'évolution des carboxyles était difficilement mesurée tout du long de la décharge galvanostatique. En somme, la température d'oxydation apparait comme le moyen de contrôler une structuration et une chimie de matériau. Ceux qui se

distinguent sont GO-0 et GO (relaxation 24h) avec les capacités spécifiques les plus intéressantes et des écarts aux capacités attendues les plus favorables.

Le potentiel en circuit ouvert (OCV) est quasi identique pour tous les composés (3,2 V) hormis pour GO-35 qui se singularise à 3,5 V. Le potentiel de décharge diminue avec la température d'oxydation. La valeur la plus élevée mesurée est pour GO-0 (2,7 V) et peut s'expliquer en raison de trois facteurs potentiellement concomitants : (i) la nature des fonctions en jeu, (ii) le taux de carbones hybridés sp^2 et/ou (iii) l'organisation des feuillets dans l'électrode. Le premier (i) se rapporte à l'analyse énergétique présentée en 4.1.3. Le second (ii) concerne les carbones sp^2 qui favorisent la conduction et donc permettent éventuellement d'accéder au potentiel intrinsèque de la fonction en jeu. Deux sources sont identifiables : la portion générée par réduction des fonctions actives et le graphite résiduel. Enfin le troisième point (iii) est déduit d'observations par microscopie MEB d'électrodes juste formulées (annexes – S4.4) ; il a été noté que les particules ne sont plus visibles puisque la surface est entièrement uniforme comme pour les films d'oxydes : les feuillets sont donc compactés n'offrant que peu de perméabilité (annexes – S4.4). L'électrode constituée que de GO (notée 100% GO) est plus polarisée encore mais fournit une meilleure capacité spécifique (Figure 18). La comparaison montre que le PVDF a un effet couvrant, isolant sans doute une partie de GO. A contrario, le liant PTFE (annexes – S4.4) permet une diffusion homogène de l'électrolyte dans l'électrode tout en maintenant une conductivité électronique convenable par apport des charges conductrices. De fait, dans le cas de GO, la formulation avec PTFE fournit de meilleures performances avec près de 700 mAh/g à 2,25 V (Figure 18). La capacité obtenue dépasse significativement la capacité obtenue pour un phénomène à un électron pour COC et COH, rendant, suggérant ainsi un mécanisme additionnel ; et la densité d'énergie de 1550 Wh/kg.

GO-0 et GO-35 présentent des puits de potentiel malgré une teneur en carbones sp^2 de phase oxyde ou de résidu graphitique importante pour le premier. Ce puits est inexistant pour GO-60 et GO.

Enfin la fin de décharge n'est pas marquée et des ruptures de pentes sont observées à 1,99 V pour GO-0, 1,73 V pour GO-35.

Figure 18 : Décharges galvanostatiques de GO pour différents liants PVDF (avec et sans pression), PTFE et à 100% de matière active.

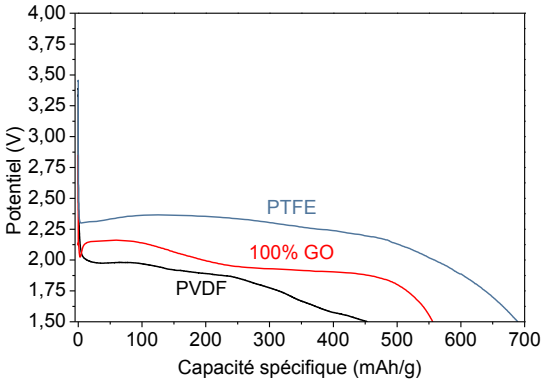


Tableau 5 : Performances électrochimiques des oxydes de graphite GO en fonction de la température d'oxydation

	Capacité théorique (mAh/g)			Capacité réelle (mAh/g)	OCV (V)	$E_{1/2}$ (V)	Densité d'énergie (Wh/kg)
	COC	COH	total				
GO-0 $C_{0,38}(COC)_{0,27}(COH)_{0,09}$* (17,85 g/mol)	402	135	537	512	3,21	2,59	1326
GO-35 $C_{0,36}$ $(COC)_{0,26}$ $(COH)_{0,07}(COOH)_{0,05}$ (18,99 g/mol)	381	95	476	282 (max 444)	3,50 (3,60)	2,40 (2,39)	677 (1061)
GO-60 $C_{0,40}$ $(COC)_{0,21}$ $(COH)_{0,12}(COOH)_{0,05}$ (19,38 g/mol)	294	174	468	375	3,21	2,48	930
GO $C_{0,36}$ $(COC)_{0,519}$ $(COH)_{0,14}(COOH)_{0,13}$ (21,71 g/mol)	239	172	411	429 (24h : 488)	3,23 (3,29)	1,97 (2,17)	845 (1059)

*Valeurs moyennes (et valeur pour courbe dont la capacité est maximale en cas échéant de non reproductibilité importante, i.e., écart <10% sur la capacité et <0,2V sur le potentiel) ; *formule ne tenant pas compte du résidu graphitique.*

La réduction des oxydes a permis de voir que les deux matériaux aux antipodes étaient les plus prometteurs. GO-0 est plutôt proche du monofonctionnel et concentre l'énergie de par sa faible masse et son potentiel élevé alors que GO très diversifié semble bénéficier de phénomènes faradiques supplémentaires.

4.3.3 Décharges galvanostatiques des oxyfluorures de graphite GOF

4.3.3.1 Etude préliminaire

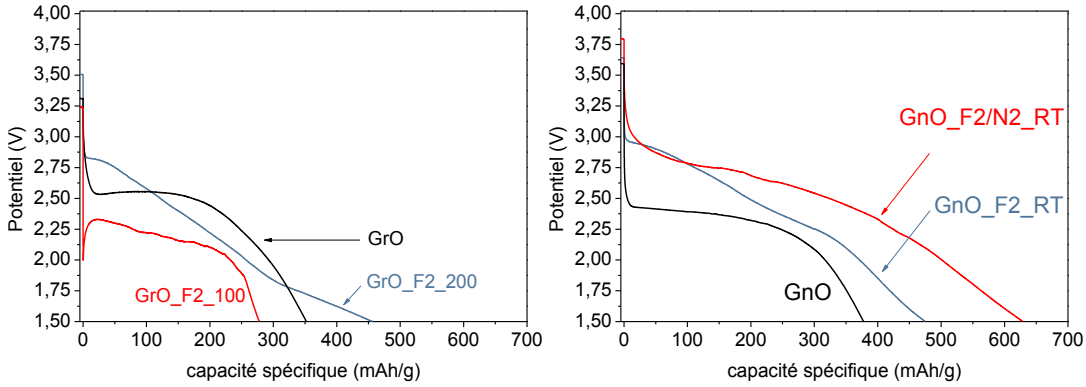
La fluoration de produits commerciaux a été entreprise afin d'évaluer la réactivité d'oxydes de graphite et d'oxydes de graphène. Pour rappel, les oxyfluorures nommés GrO_F2_100, GrO_F2_200, GnO_F2_RT et GnO_F2/N2_RT ont été respectivement obtenus par fluoration directe à 100 et 200°C en atmosphère de fluor pur d'oxydes de graphite (GrO) et par fluoration à température ambiante d'oxydes de graphène (GnO) en atmosphère de fluor pur ou dilué (dans le diazote). L'empilement étant facteur de stabilité, il était plus favorable d'effectuer une fluoration à température ambiante sur l'oxyde de graphène. La réactivité à température ambiante fût suffisante pour obtenir l'oxyfluorure. Les expériences galvanostatiques donnent lieu à des allures de décharges galvanostatiques différentes d'un produit à l'autre. En outre, aucune reproductibilité des courbes électrochimiques n'a pu être obtenue (annexes – S4.7). Les meilleures courbes en termes de potentiel et capacité sont présentées.

GrO est réduit selon un phénomène à un plateau comme précédemment observé pour les oxydes. Le potentiel en circuit ouvert est de 3,31 V puis le potentiel se stabilise autour de 2,49 V ; la capacité spécifique atteint 351 mAh/g, valeur inférieure à celle attendue pour COC et COH dans de sphénomènes à un électron échangé (Figure 19). GrO_F2_100 perd considérablement en performance à profil analogue, à savoir un plateau. Une forte polarisation de 2,50 à 2,18 V est observée avec un puits de potentiel particulièrement profond bien que le manque de conduction soit rapidement résorbé ; la capacité (275 mAh/g) est diminuée de 175 mAh/g par rapport à GrO. Pour GrO_F2_200, des profils à plusieurs phénomènes électrochimiques apparaissent. Dans le cas présenté, le potentiel se stabilise provisoirement (sur les premiers 50 mAh/g) autour de 2,18 V puis diminue quasi-linéairement avec une rupture de pente. Le potentiel est inférieur à celui de GrO dès 100 mAh/g ; sa valeur moyenne est ainsi de 2,13 V et la capacité totale est de 450 mAh/g contre 351 mAh/g pour GrO.

GnO suit également le profil typique des oxydes avec un plateau sur la courbe galvanostatique. L'OCV est de 3,59 V et le potentiel moyen 2,33 V. La capacité spécifique est de 378 mAh/g proche de la capacité théorique pour un phénomène à un électron pour COH et COC (Figure 19). Pour GnO_F2/N2_RT la décharge est plus uniforme quand bien même des variations légères de potentiels sont visibles. Le potentiel moyen est de 2,39 V pour une capacité de 628 mAh/g, à nouveau supérieure à la somme des capacités théoriques attribuées à CF, COC et COH (1 électron). Le produit synthétisé en atmosphère de F_2 pur GnO_F2_RT, présente un profil à plusieurs phénomènes. Le premier débute à 3,00 V puis chute au deuxième plateau au bout de 250 mAh/g à 2,50 V sur 225 mAh/g. Ainsi, la courbe retrouve le

potentiel de GnO (2,35 V). La capacité totale s'établit à 472 mAh/g contre 377 mAh/g pour GnO.

Figure 19 : Comparaison des performances électrochimiques des oxydes et de leurs oxyfluorures respectifs



Globalement, les fluorations "légères" à 100°C pour GrO donnent des capacités faibles voire modérées par rapport aux oxydes précurseurs (Tableau 6). Au contraire, en atmosphère diluée pour GnO, elle est améliorée. Les densités d'énergie des oxydes de graphite fluorés en température (606 Wh/kg après fluoration à 100°C et 961 Wh/kg après fluoration à 200°C) sont inférieures à celles des oxydes de graphène à température ambiante (1501 Wh/kg en atmosphère diluée N_2/F_2 contre 1189 Wh/kg en atmosphère pure) ; ceci résulte d'une différence de potentiel moyen de plus de 0,3 V et d'un écart de capacité spécifique. La fluoration contribue à la décomposition du matériau d'où la diminution de masse molaire, et augmente le taux de fonctionnalisation, pourtant le classement de performances est difficile à corréler avec la composition chimique ou la masse molaire. Le Tableau 6 permet de constater que GnO_F2/N2_RT et GnO_F2_RT ont des capacités dépassant les valeurs attendues pour CF, COC et COH dans des phénomènes à un électron par fonction . A nouveau les deux hypothèses sont une seconde réduction, ou la réduction d'autres fonctions dont les énergies sont différentes (et donc les potentiels aussi), expliquant les courbes à multiples plateaux. D'autres hypothèses peuvent être avancées au vu des particularités de ces matériaux. L'influence de l'eau intercalée peut également s'avérer importante, puisqu'elle peut conduire à formation de HF lui-même catalyseur de la fluoration.

Les profils de courbe sont divers. GrO_F2_100 présente un plateau alors que les autres courbes montrent des potentiels successifs. Le profil de courbe à plusieurs phénomènes semble lié à un taux de fluoration important. Plus particulièrement il est sans doute lié au degré de fonctionnalisation et donc à des conditions de fluoration plus drastiques. Le taux de carbones conducteurs faible induit des inhomogénéités dans l'apport d'électrons ; aucun effet domino n'est alors possible et les potentiels des différentes fonctions sont exacerbés. Toutefois, une

amélioration du potentiel (+0,3 V) est notée en début de décharge pour GrO_F2_200, GnO_F2/N2_RT et GnO_F2_RT malgré la diminution des carbones conducteurs. L'OCV augmente avec des conditions de fluoration plus fortes également. Les CF sont probablement responsables de l'amélioration des potentiels même s'il n'est pas envisageable de corréler les capacités des phénomènes à haut potentiel avec la valeur théorique délivrée par les CF.

Tableau 6 : Performances électrochimiques des oxyfluorures de graphite GOF

	Capacité théorique (mAh/g)				Capacité réelle (mAh/g)	OCV (V)	$E_{1/2}$ (V)	Densité d'énergie (Wh/kg)
	COC	COH	CF	total				
GrO $C_{0,36}(COC)_{0,22}(COH)_{0,12}(COOH)_{0,11}$ (20,20 g/mol)	292	159	0	451	351	3,31	2,49	874
GrO_F2_100 $C_{0,04}(COC)_{0,23}(COOH)_{0,12}(CF)_{0,32}(CF_2)_{0.06}$ (27,97 g/mol)	182	0	288	470	278	3,23	2,18	606
GrO_F2_200 $C_{0,40}(COC)_{0,21}(CF)_{0,14}(CF_2)_{0,04}$ (21,56 g/mol)	216	0	363	579	451	3,51	2,13	961
GnO $C_{0,34}(COC)_{0,20}(COH)_{0,09}(COOH)_{0,17}$ (22,35 g/mol)	240	108	0	348	378	3,59	2,33	881
GnO_F2/N2_RT $C_{0,43}(COC)_{0,20}(COH)_{0,10}(FCO)_{0,17}(CF)_{0,11}(CF_2)_{0,08}$ (24,19 g/mol)	222	111	122	455	628	3,64	2,39	1501
GnO_F2_RT $C_{0,32}(COC)_{0,13}(COH)_{0,04}(FCO)_{0,17}(CF)_{0,27}(CF_2)_{0,06}$ (26,52 g/mol)	131	40	273	444	472	3,79	2,52	1189

Valeurs moyennes (et valeur pour courbe dont la capacité est maximale en cas échéant de non reproductibilité importante, i.e., écart <10% sur la capacité et <0,2V sur le potentiel).

De cette étude ressort le bénéfice de fluorer les oxydes. Le potentiel de décharge est relevé et dans le cas des oxydes de graphène fluorés, la fluoration enclenche des phénomènes supplémentaires. Compte tenu des conditions de synthèse variées, il n'est pas évident de conclure sur les paramètres optimaux ainsi faut-il une étude plus fine de la réactivité. Celle-ci est plus élevée pour les oxydes de graphène que

pour les oxydes de graphite et la non-reproductibilité est élevée. La transposition sur GO_F2_100 a été montrée à la Figure 20. La réduction suit un profil à plusieurs phénomènes peu définis ; le début de décharge est bas en potentiel à 2,23 V seulement. Au bout de 44 mAh/g il chute en dessous des valeurs de GO. Un deuxième phénomène apparait à 1,92 V. La capacité spécifique est de 190 mAh/g ne comptant que pour 42% de la capacité théorique de CF, COC et COH dans un phénomène à un électron (Tableau 7).

La comparaison directe avec les oxyfluorures présentés plus haut n'est pas justifiée en raison des compositions chimiques différentes. Néanmoins les comportements sont très analogues à GrO_F2_200 notamment en ce qui concerne la très faible capacité et l'analyse faite est valide pour le précurseur GO.

Figure 20: Comparaison des performances électrochimiques de GO_F2_100 à GO

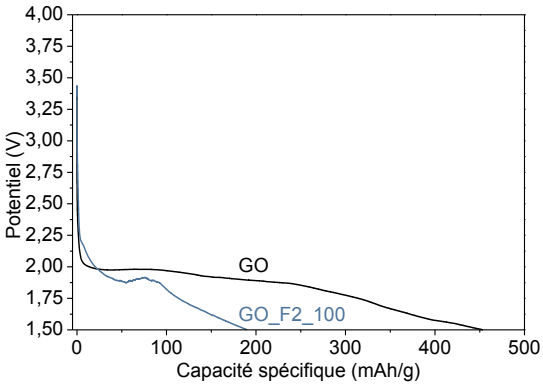


Tableau 7: Performances électrochimiques de GO_F2_100

	Capacité théorique (mAh/g)				Capacité réelle (mAh/g)	OCV (V)	$E_{1/2}$ (V)	Densité d'énergie (Wh/kg)
	COC	COH	CF	total				
GO $C_{0,36}(COC)_{0,519}(COH)_{0,14}(COOH)_{0,13}$ (21,71 g/mol)	239	172	0	411	429 (24h : 488)	3,23 (3,29)	1,97 (2,17)	845 (1059)
GO_F2_100 $C_{0,24}(COC)_{0,11}(COOH)_{0,23}(CF)_{0,26}(CF_2)_{0,17}$ (30,43 g/mol)	97	0	229	326	190	3,44	1,92	365

Pour étudier plus précisément l'effet du fluor dans la réduction d'oxyfluorures, la réactivité a été significativement diminuée : la matrice choisie est l'oxyde de graphite et la température sélectionnée est l'ambiante. Le paramètre d'étude est donc le temps. Deux oxydes de graphite sont choisis pour identifier un éventuel moyen de moduler les performances : GO et GO-0.

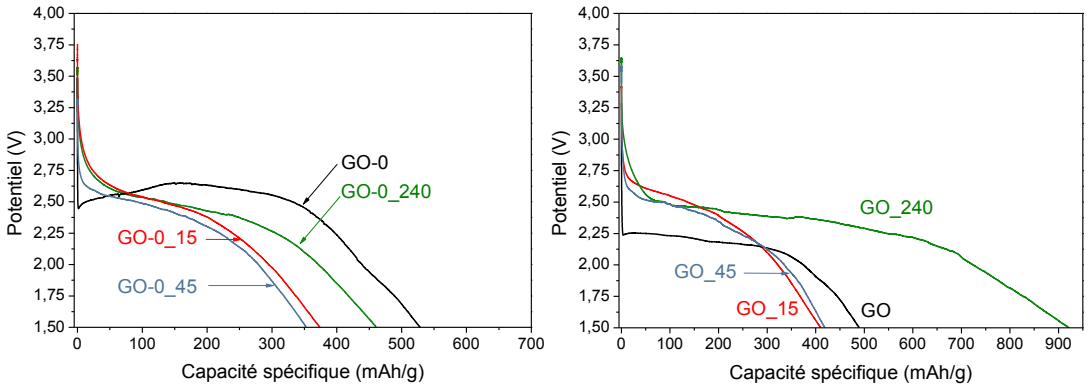
4.3.3.2 Fluoration d'oxydes de graphite à température ambiante

L'étude préliminaire de fluoration et performances électrochimiques sur l'empilement et la température a permis de cibler une réactivité affaiblie en prenant pour précurseur les oxydes de graphite GO-0 et GO.

Les courbes galvanostatiques des oxydes de graphite GO-0 fluorés à température ambiante durant 15, 45 et 240 min sont représentées (Figure 21). Le puits de potentiel observé sur GO est effacé après fluoration et les courbes ne présentent plus qu'un phénomène unique à potentiel plus bas entre 2,36 et 2,40 V alors que l'OCV augmente de 0,1 à 0,3 V. Un temps de fluoration plus long induit d'abord une baisse considérable de la capacité diminue puis une augmentation lorsque la réaction est réalisée durant 240 min : les valeurs sont 375 à 463 mAh/g, respectivement.

Les décharges galvanostatiques des GO fluorés sont similaires (Figure 21). La fluoration de GO apporte une augmentation significative du potentiel (2,34 V en moyenne contre 2,17 V). L'OCV est augmenté de 0,2 à 0,4 V. La capacité quant à elle baisse d'environ 100 mAh/g pour 15 et 45 min de fluoration puis atteint 919 mAh/g à 240 min, soit quasiment le double de la capacité théorique correspondante à CF, COC et COH avec un électron échangé. Cette valeur exceptionnellement haute sera discutée par la suite.

Figure 21 : Comparaisons des décharges galvanostatiques de GO-0 fluorés à GO-0 (gauche) et GO fluorés à GO (droite)



L'étude de la fluoration d'oxydes de graphite en considérant le temps et le précurseur a permis de distinguer des matériaux hautement énergétiques (Tableau 8). GO_240 délivre 2132 Wh/kg. Globalement GO-0 fluorés fournissent moins d'énergie que les GO fluorés et la densité d'énergie augmente fortement entre 45 min et 240 min de fluoration (+200 Wh/kg pour GO-0 et +1400 Wh/g pour GO).

On constate que la fluoration impacte significativement le potentiel de décharge, notamment lorsque les liaisons CF sont en quantités négligeables (Tableau 8). L'OCV est élevé. Un plateau bien défini est obtenu entre 2,3 et 2,4 V dans les oxyfluorures

de graphite quel que soit le potentiel du précurseur (inférieur pour GO ou supérieur pour GO-0).

L'évolution de la capacité diminue après 15 et 45 min de fluoration puis augmente après 240 min. Ce résultat est corroboré avec la réactivité des oxydes à savoir, pour GO l'exposition sous fluor moléculaire conduit à une décomposition des fonctions oxygénées ainsi que de la matrice carbonée et les fonctions fluorées mesurées sont infimes ; ainsi la diminution des hydroxyles, en premier, puis des autres fonctions diminuent la quantité de fonctions actives. Il est ainsi évident que pour des quantités infimes de fluor, les propriétés électrochimiques changent significativement.

La fluoration des oxydes de graphite conduit à un comportement similaire où un profil mono-plateau est adopté avec des capacités significativement augmentées à partir de 240 min de traitement. Il est donc évident qu'il existe une fenêtre de fluoration permettant d'élever la capacité spécifique sans engendrer une courbe non reproductible et un profil multi-étapes. Il est possible que le temps optimal de fluoration n'ait pas été atteint et qu'il soit possible d'améliorer la capacité encore. Le précurseur influence également la capacité, mais est neutre vis-à-vis du potentiel. Il est donc plus intéressant d'obtenir des oxyfluorures de type GOF par fluoration d'oxyde de graphite conventionnel à température ambiante.

La fluoration des oxydes est complexe dans la mesure où la réactivité est difficilement contrôlable. Ainsi la température ambiante a finalement été sélectionnée pour la fluoration. Des paramètres clefs de synthèse ont été explorés afin d'identifier ceux qui impactent les performances électrochimiques. De manière générale, la fluoration améliore le potentiel en circuit ouvert. Le potentiel de décharge quant à lui est amélioré dans le cas de l'oxyde GO mais pas dans le cas de l'oxyde GO-0 ; cette différence peut s'expliquer par des propriétés intrinsèques au matériau, les énergies de liaison mises en jeu, mais aussi extrinsèques liées à la formulation. Dans cette dernière hypothèse, la formulation des oxyfluorures GO n'aboutit pas à une électrode compacte comme pour GO, pour lequel la diffusion ionique n'était pas favorisée (Figure 22).

Figure 22 : Schéma de l'organisation des feuillets dans l'électrode pour GO (a) et GOF (b)

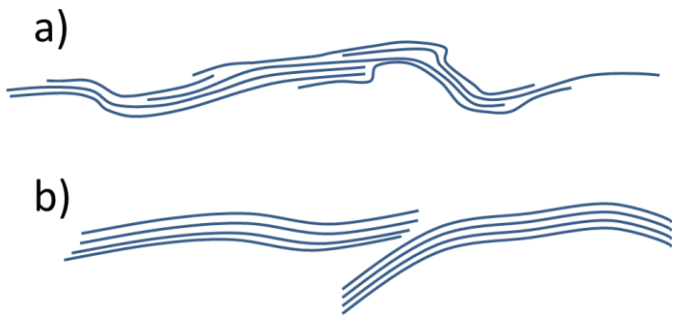


Tableau 8 : Performances électrochimiques des oxyfluorures de graphite GOF en fonction des conditions de synthèse (température, temps)

	Capacité théorique (mAh/g)				Capacité réelle (mAh/g)	OCV (V)	$E_{1/2}$ (V)	Densité d'énergie (Wh/kg)
	COC	COH	CF	total				
GO-0 $C_{0,38}(COC)_{0,27}(COH)_{0,09}$* (17,85 g/mol)	402	135	0	537	512	3,21	2,59	1326
GO-0_15 $C_{0,45}(COC)_{0,25}(COH)_{0,04}$ (16,68 g/mol)	549	78	0	627	374	3,61	2,40	898
GO-0_45 $C_{0,04}(COC)_{0,19}(COH)_{0,22}(CF_2)_{0,003}$ (16,38 g/mol)	310	362	0	672	352	3,32	2,36	835
GO-0_240 $C_{0,35}(COC)_{0,30}(COH)_{0,02}(CF)_{0,03}(CF_2)_{0,01}$ (17,90 g/mol)	447	26	42	515	461	3,51	2,40	1106
GO $C_{0,36}(COC)_{0,519}(COH)_{0,14}(COOH)_{0,13}$ (21,71 g/mol)	239	172	0	411	429 (24h : 488)	3,23 (3,29)	1,97 (2,17)	845 (1059)
GO_15 (--g/mol)	--	--	--	--	410	3,41	2,38	976
GO_45 $C_{0,37}(COC)_{0,20}(COH)_{0,15}(COOH)_{0,08}$ (20,55 g/mol)	263	191	0	454	418	3,58	2,32	970
GO_240 $C_{0,21}(COC)_{0,28}(COH)_{0,07}(COOH)_{0,10}(CF)_{0,07}$ (22,14 g/mol)	339	85	80	504	919	3,65	2,32	2132

Valeurs moyennes (et valeur pour courbe dont la capacité est maximale en cas échéant de non reproductibilité importante, i.e., écart <10% sur la capacité et <0,2V sur le potentiel).

Le temps de fluoration à 240 min donne les meilleurs résultats pour les deux oxydes, mais GO_240 excède en performance de par l'existence de phénomènes faradiques additionnels, il s'agit du composé le plus fluoré (GO étant le plus réactif et le temps de traitement est long) et pourtant un profil mono-plateau est conservé. Le profil est difficilement expliqué à ce stade mais il est probable qu'à haut F/C, les carbones conducteurs soient éliminés au profit de fonctions très diversifiées en énergie et que celles se réduisent à leur potentiel propre, alors que dans le cas du monoplateau un effet domino s'opère grâce au réseau de carbones sp², moyennant le potentiel de décharge et permettant aux fonctions de se réduire simultanément.

Avec le mécanisme de décharge posé (un électron par fonction COC, COH ou CF), cette voie permet de conclure sur le fait que deux oxydes sont prometteurs GO et GO-0 le dernier étant inédit et l'étude de leur fluoration pose en perspective la

possibilité d'obtenir des oxyfluorures stables et performants par fluoration longue à température ambiante. Cela s'oppose aux résultats obtenus à plus forte fluoration.

4.3.4 Décharges galvanostatiques des fluorures de graphite

Les propriétés électrochimiques des fluorures, précurseurs des oxyfluorures de GFO, sont succinctement présentées (Figure 23, Tableau 9) pour comparaison ultérieure.

Les composés à faible rapport F/C sont peu structurés et la covalence des liaisons C-F est très variable. Par conséquent, leurs décharges galvanostatiques ne suivent pas un profil avec un plateau marqué et le rendement faradique reste médiocre, inférieur à 80%. $CF_{0,17}$ se décharge entre 3,0 et 1,5 V (le potentiel à mi-décharge se situe à 2,22 V) sur 184 mAh/g et $CF_{0,27}$ se décharge selon un profil assez comparable à $CF_{0,17}$ avec un potentiel de mi-décharge de 2,36 V (mi-décharge) sur 333 mAh/g (rendement de 79 %). Les mêmes causes sur la structure et la versatilité de la liaison C-F peuvent être évoquées. Une différence réside dans le potentiel de début de décharge vers 3 et 2,75 V pour $CF_{0,17}$ et $CF_{0,27}$, indiquant la présente de liaisons C-F très faible dans le premier.

Le fluorure $CF_{0,48}$ se comporte comme un fluorure covalent classique avec un plateau à 2,73 V et une capacité théorique atteinte (628 mAh/g). $CF_{0,27}$ apparaît comme intermédiaire entre $CF_{0,17}$ et $CF_{0,48}$ en terme de profil et de performances, en bon accord avec la caractérisation de ces trois fluorures de graphite (3.2).

Figure 23 : Comparaison des décharges galvanostatiques de $CF_{0,17}$, $CF_{0,27}$ et $CF_{0,48}$

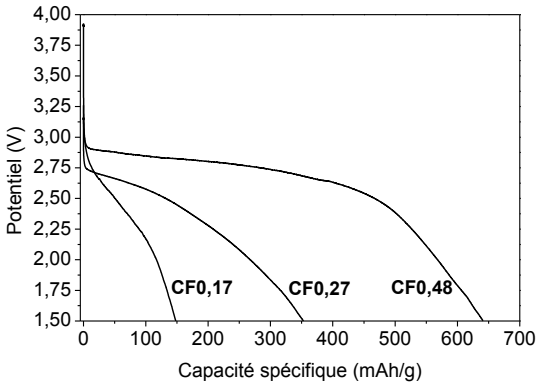


Tableau 9 : Performances électrochimiques des fluorures de graphite $CF_{0,17}$, $CF_{0,27}$ et $CF_{0,48}$

	Capacité théorique (mAh/g)	Capacité réelle (mAh/g)	Rende-ment (%)	OCV (V)	$E_{1/2}$ (V)	Densité d'énergie (Wh/kg)
$CF_{0,17}$ (15,23 g/mol)	299	184	62	3,26	2,22	408
$CF_{0,27}$ (17,13 g/mol)	423	333	79	3,13	2,36	786
$CF_{0,48}$ (21,12 g/mol)	609	628	103	3,92	2,73	1714

Ces données posées, les performances des oxyfluorures peuvent être évaluées.

4.3.5 Décharges galvanostatiques des oxyfluorures de graphite GFO

4.3.5.1 Produit de la fluoration directe

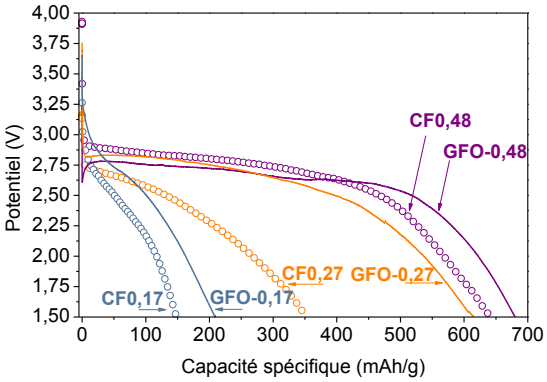
4.3.5.1.1 Effet du taux de fluoration F/C

Les courbes galvanostatiques de l'oxyfluorure issu de $CF_{0,17}$, GFO-017 sont marquées par la non-reproductibilité du comportement électrochimique du GFO-017 tant en potentiel qu'en capacité (annexes – S4.8) avec pour valeur moyenne 130 mAh/g. En comparant au fluorure précurseur (Figure 24), on constate qu'il est possible de relever le potentiel à mi-décharge à 2,48 V (toute la courbe est remontée de 0,3 V environ), l'OCV augmente à 3,45 V et la capacité à 208 mAh/g (+ 13 % par rapport au fluorure), bien en deçà de la capacité théorique de CF, COC et COH.

La courbe de GFO-027 (Figure 24) est marquée par la présence d'un plateau dont le potentiel de décharge est à 2,64 V et la capacité spécifique atteint la capacité théorique (640 mAh/g). L'OCV vaut 3,69 V contre 3,13 V obtenu pour le précurseur.

Les performances de GFO-048 (Figure 24), assimilé suite à sa caractérisation à un nouveau fluorure défectueux de composition $CF_{0,73}$, sont proches du $CF_{0,48}$. A noter qu'avec un taux de fluoration plus élevé, les effets de polarisation sont plus grands (avec une forte chute ohmique notamment), le potentiel moyen est diminué de 0,1 V pour atteindre 2,63 V ; l'OCV est également plus faible (3,24 V). La capacité est proche de celle attendue pour CF, COC et COH pour des phénomènes à un électron, avec une valeur de 680 mAh/g. On note aussi une légère différenciation du potentiel de décharge avant et après 300 mAh/g difficilement attribuable à la différence de structure $(C_2F)_n/(CF)_n$ (1/4).

Figure 24 : Courbes de décharge galvanostatiques de GFO-017, GFO-027 et GFO-048 à 10 mA/g comparés aux précurseurs



Le Tableau 10 recense les grandeurs caractéristiques des performances des GFO à différents rapports F/C.

GFO-017 a de faibles performances électrochimiques : les courbes sont dispersées et les performances maximales très faibles, la densité d'énergie vaut 521 Wh/kg. GFO-027 délivre 1650 Wh/kg tandis que la densité d'énergie pour GFO-048 est 1788 Wh/kg.

GFO-027 sort du lot car fournissant des performances reproductibles. C'est aussi le seul composé qui enregistre une amélioration importante de la capacité. Dans tous les cas, l'oxydation du fluorure conduit à un profil similaire avec un plateau et son potentiel d'environ 2,6 V. Toutefois, elle présente un intérêt sur des précurseurs dont le rapport F/C est strictement supérieur à 0,17 puisque la capacité, comparé à celle attendue pour CF, COC et COH (1 électron), et la reproductibilité sont médiocres pour cette limite basse ; ce rapport doit également être strictement inférieur à 0,48 au-delà de quoi la décomposition donne un composé grossièrement décrit comme fluorure de graphite. Les fins de courbe du fluorure et de l'oxyfluorure présentent la même pente.

L'étude a permis de cibler un rapport F/C favorable à l'oxydation et prometteur soit F/C de 0,27. L'étude sur les oxydes a mis en avant l'influence de la température d'oxydation, en particulier à 0°C. La combinaison des deux approches est présentée dans le paragraphe suivant.

Tableau 10: Performances électrochimiques des oxyfluorures de graphite GFO en fonction de F/C

	Capacité théorique (mAh/g)				**Capacité réelle (mAh/g)**	**OCV (V)**	**$E_{1/2}$ (V)**	**Densité d'énergie (Wh/kg)**
	COC	**COH**	**CF**	**total**				
$CF_{0,17}$ (15,23 g/mol)	0	0	299	299	184	3,26	2,22	408
GFO-017 $C_{0,37}(COC)_{0,17}(COH)_{0,08}(COOH)_{0,09}(CF)_{0,12}$ (21,33 g/mol)	209	102	154	465	Moy.130 (Max.210)	3,45	2,48	322 (521)
$CF_{0,27}$ (17,13 g/mol)	0	0	423	423	333	3,13	2,36	786
GFO-027 $C_{0,33}(COC)_{0,13}(COH)_{0,13}(COOH)_{0,04}(CF)_{0,25}$ (22,19 g/mol)	151	155	307	613	625	3,69	2,64	1650
$CF_{0,48}$ (21,12 g/mol)	0	0	609	609	628	3,92	2,73	1714
GFO-048 $CF_{0,73}$ (25,87 g/mol)	0	0	756	756	680	3,24	2,63	1788

Valeurs moyennes (et valeur pour courbe dont la capacité est maximale en cas échéant de non reproductibilité importante, i.e., écart <10% sur la capacité et <0,2V sur le potentiel).

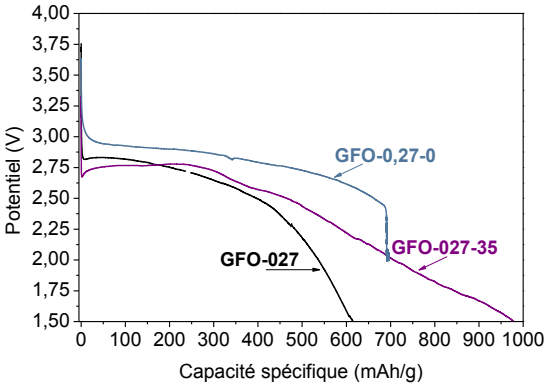
4.3.5.1.2 Effet de la température d'oxydation

Les décharges de GFO-027-0 ne sont pas reproductibles (annexes – S4.9) ; toutefois on retrouve des tendances : le profil à un plateau est similaire à celui des GFO précédemment étudiés et le potentiel est élevé à 2,69 V. L'effet de l'oxyde analogue est ainsi retrouvé. La capacité varie entre 400 et plus de 700 mAh/g, valeurs égales ou nettement supérieurs celles

attendues pour CF, COC et COH. La courbe représentée en Figure 25 n'est pas complète suite à problème technique mais témoigne de capacité supérieure. Le potentiel en circuit ouvert (3,6 V) est élevé, comparé à celui obtenu sur les oxydes ou fluorures analogues (3,1 - 3,2 V).

Les décharges de l'oxyfluorure obtenu à 35°C, GFO-027-35, (Figure 25) sont également sujettes à des fortes variations de comportement, les différences se faisant en fin de plateau, suivi par une succession de phénomènes peu définis (annexes – S4.9). Le potentiel à ce plateau commun avoisine 2,62 V et la capacité totale varie entre 610 (égale à la capacité théorique) et 975 mAh/g. L'OCV est compris entre 3,3 et 3,4 V.

Figure 25 : Décharges galvanostatiques de GFO-027-0, GFO-027-35 et GFO-027



Les matériaux GFO à basse température sont hautement énergétiques puisque, par exemple, GFO-027-35 atteint 2075 Wh/kg en moyenne. Les contributions du potentiel et de la capacité spécifique sont importantes (Tableau 11).

Hormis le cas de l'oxydation classique conduisant à GFO-027, le rapport F/C est affecté au cours de l'oxydation, ce qui complique la corrélation température-performances. Une défluoration à 0 et 35°C donne un rapport atomique F/C de 0,17 ou 0,18 et s'accompagne de décharges non reproductibles. La fonctionnalisation à l'oxygène favorise les époxydes à basse température ce qui est également garant de décharges hautement capacitives, en dépit des forts écarts relevés. Les rapports de capacités réelles et théoriques pour un électron échangé (CF, COC et COH) sont décroissants et supérieurs à 100% de 0 à 98°C suggèrent l'extension du mécanisme électrochimique à des phénomènes à 2 électrons. La reproduction des réductions de GFO-027-0 et GFO-027-35 à des temps ultérieurs (8 mois) montre que les phénomènes faradiques excédents disparaissent. De ce fait, il est probable qu'ils correspondent à l'existence de défauts intrinsèques, éventuellement radicalaires amenés à être saturés au cours du temps. Dans tous les cas, une portion de carbones sp^2 est conservée : les potentiels sont quasiment les mêmes quel que soit le degré de fonctionnalisation (Tableau 11).

Tableau 11 : Performances électrochimiques des oxyfluorures de graphite GFO en fonction de la température

	Capacité théorique (mAh/g)				Capacité réelle (mAh/g)	OCV (V)	$E_{1/2}$ (V)	Densité d'énergie (Wh/kg)
	COC	COH	CF	total				
GFO-027-0 $C_{0,47}(COC)_{0,14}(COH)_{0,04}(CF)_{0,19}$ (18,69 g/mol)	171	51	233	455	>650 (Max.--)	3,61 (3,63)	2,69 (--)	>1748 (--)
GFO-027-35 $C_{0,32}(COC)_{0,17}(COH)_{0,14}(COOH)_{0,03}(CF)_{0,18}$ (21,35 g/mol)	207	175	228	610	Moy.792 (Max.975)	3,38 (3,33)	2,62 (2,46)	2075 (2398)

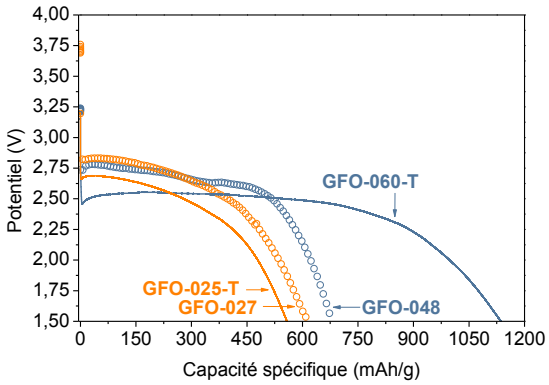
Valeurs moyennes (et valeur pour courbe dont la capacité est maximale en cas échéant de non reproductibilité importante, i.e., écart <10% sur la capacité et <0,2V sur le potentiel).

4.3.5.2 Influence de la méthode de fluoration

Les oxyfluorures obtenus par fluoration radicalaire puis oxydation ont aussi été testés en électrochimie (Figure 26) dans les mêmes conditions que la série de GFO donnant des résultats plutôt reproductibles (annexes – S4.10). GFO-025-T a le même profil que les GFO. Sa capacité est de 525 mAh/, inférieure à celle attendue pour CF, COC et COH, et son potentiel est de 2,48 V. L'OCV s'établit à 3,13 V.

GFO-060-T se décharge selon un profil caractérisé par un plateau bien défini à 2,50 V, comme pour GFO-025-T ; en revanche les capacités sont très dispersées : 680, 800 et 1130 mAh/g pour une moyenne de 870 mAh/g soit supérieure à celle attendue pour CF, COC et COH (annexes – S4.10). L'OCV est de 3,15 V.

Figure 26 : Décharges galvanostatiques des composés GFO-025-T, GFO-060-T, GFO-027 et GFO-048



Les densités d'énergie des oxyfluorures issus de la fluoration TbF_4 sont de 1302 Wh/kg et 2825 Wh/kg pour GFO-025-T et GFO-060-T, respectivement. Il existe donc un grand écart entre les deux composés (Tableau 12).

GFO-025-T et GFO-027 (produit avec F_2) sont proches de par un rapport F/C voisin de 0,3 et se comportent similairement lors de la décharge. La polarisation entraîne une translation à plus bas potentiel (-0,25 V) et donc une capacité plus faible à la tension de coupure choisie.

L'analogie entre GFO-048 et GFO-060-T est intéressante dans la mesure où ils sont issus d'une suroxydation et ont pour formule $CF_{0,73}$ et $CF_{0,79}$ respectivement. Pour autant leurs réductions ne sont pas comparables : par fluoration directe le potentiel est de 2,63 V et le la capacité vaut 90 % de celle attendue pour CF, COC et COH (1 électron/fonction), tandis que par fluoration radicalaire les courbes ne sont pas reproductibles et le potentiel est plus bas (-0,2 V) mais la capacité est significativement supérieure à celle attendue pour CF, COC et COH (1 électron/fonction).

Dans les deux cas, le potentiel est relativement faible. La répartition du fluor dans le grain peut être avancée comme cause principale de cette différence. Avec TbF_4 elle est considérée comme homogène alors qu'avec F_2, la concentration de fluor est en surface. L'impact sur la possibilité d'oxyder a été montré, les liaisons C-F sont une gêne au greffage de l'oxyde, en particulier pour les époxydes nécessitant des carbones vicinaux. Cela résulte en une dispersion O/F peu favorable qui peut être distinguée de celle de GOF notamment où le fluor remplace l'oxygène. De plus, la liaisons C-F est moins stable comme en témoigne GFO-025-T car la matrice carbonée n'est pas structurée ; la possibilité d'une défluoration simultanée à la suroxydation ne peut être écartée ; compte tenu de son comportement il est donc probable que $CF_{0,60}$-T se soit partiellement défluoré au cours de la suroxydation.

Tableau 12 : Performances électrochimiques des oxyfluorures de graphite GFO issus de la synthèse par TbF_4

	Capacité théorique (mAh/g)				Capacité réelle (mAh/g)	OCV (V)	$E_{1/2}$ (V)	Densité d'énergie (Wh/kg)
	COC	COH	CF	total				
GFO-025-T $C_{0,28}(COC)_{0,11}(COH)_{0,13}(COOH)_{0,02}(CF)_{0,34}$ (23,25 g/mol)	131	151	394	676	525	3,13	2,48	1302
GFO-060-T $CF_{0,79}$ (27,01 g/mol)	0	0	784	784	870 (Max.1130)	3,07 (3,15)	2,48 (2,50)	2158 (2825)

Valeurs moyennes (et valeur pour courbe dont la capacité est maximale en cas échéant de non reproductibilité importante, i.e., écart <10% sur la capacité et <0,2V sur le potentiel).

Les GFO issus de la fluoration contrôlée sont semblables aux analogues issus de la fluoration directe : une réduction avec un plateau. De la polarisation est notée pour les deux composés. La capacité de GFO-025-T est inférieure à celle de GFO-027 mais la capacité de GFO-060-T est importante.

L'intérêt pour GFO-048 et GFO-060-T résidait premièrement dans le fait qu'ils aient subit la suroxydation et soit assimilables à un fluorure avec des macropores. Si leurs réductions en conditions classiques sont différentes, on peut quand même s'interroger sur un éventuel avantage à haut régime nécessitant des diffusions ioniques élevées potentiellement favorisées par les ouvertures. Le paragraphe suivant permet la comparaison de ces derniers ainsi que des composés de type GO, GFO, comparés à des fluorures classiques de taux de fonctionnalisation similaires.

4.3.6 Comparaisons à hautes densités de courant

La cinétique des processus électrochimiques a été appréhendée en modulant la vitesse de décharge. Le principe repose sur une cascade décroissante de densités de courant : 5000, 2000, 1000, 100 puis 10 mA/g pour vérifier la réponse du matériau. GFO a été comparé à trois matériaux : GO, $CF_{0,61}$ et CF_1 (Figure 27).

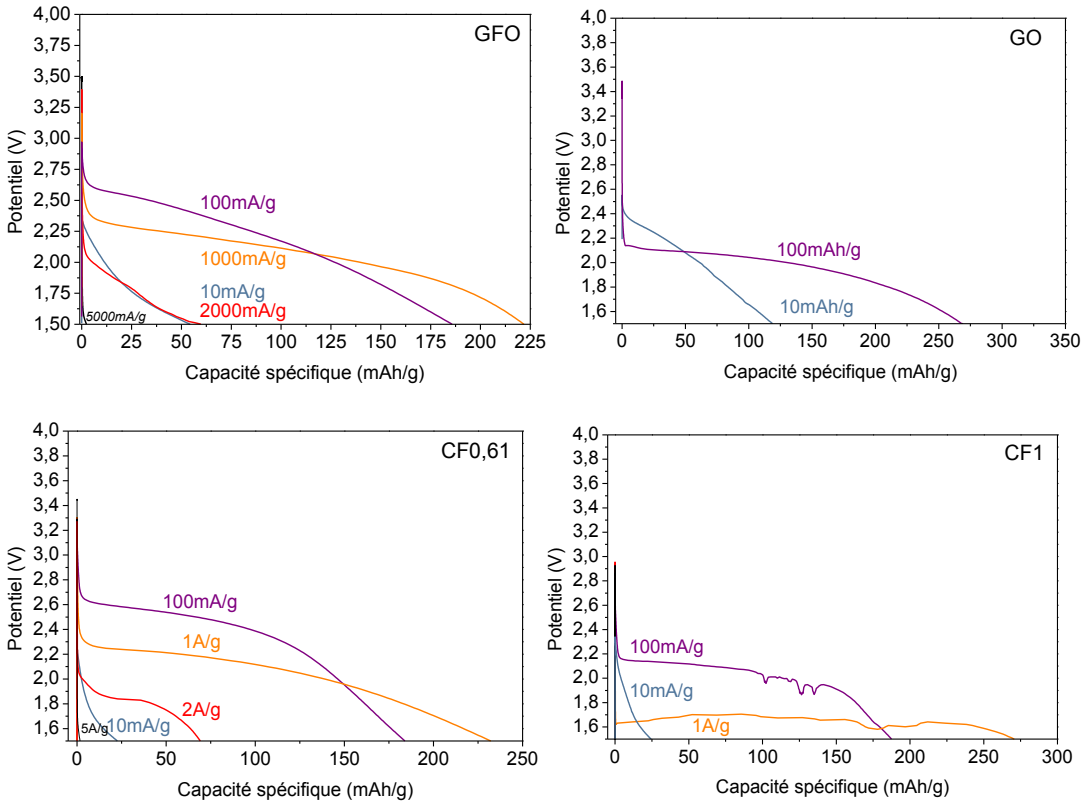
GFO se décharge à 2000 mA/g dans un processus peu défini, 55 mAh/g correspondant à une densité de puissance de 3800 W/kg à 1,8 V, puis à 1000 mA/g (223 mAh/g ; 2000 W/kg ; 2,1 V) et 100 mA/g (180 mAh/g ; 2031 W/kg) à 2,1 V, enfin à 10 mA/g (55 mAh/g ; 1700 W/kg ; 1,8 V).

La comparaison avec GO et $CF_{0,61}$ est proposée dans la mesure où les deux composés ont des taux de fonctionnalisation (complément du taux de carbones sp^2) similaires. GO se décharge

à partir de 100 mA/g avec un potentiel de 2,0 V (220 mAh/g ; 200 W/kg), puis se poursuit à 10mA/g à 1,9 V (123 mAh/g ; 19 W/kg). $CF_{0,61}$ quant à lui est faiblement réduit à 5000 mA/g (21 mAh/g) et à 2000 mA/g (1,8 V pour 68 mAh/g ; 3600 W/kg). Il se décharge ensuite à 2,1 V sur 231 mAh/g à 1000 mA/g (2100 W/kg) puis à quasiment 2,4 V sur 183 mAh/g à 100 mA/g (240 W/kg).

CF_1, matériau d'usage, est plus résistif que $CF_{0,61}$ puisqu'il se décharge qu'à partir de 1000 mA/g à 1,6 V sur 270 mAh/g (1600 W/kg), à 100 mA/g à 2,0 V sur 187 mAh/g (200 W/kg) et à 10 mA/g (24 mAh/g ; 1700 W/kg).

Figure 27 : Décharges successives en régimes croissants dans $LiPF_6$ 1M PC-EC-3DMC de GFO, GO, $CF_{0,61}$ et CF_1.



Pour tous ces matériaux deux grands régimes sont de fait distingués : de l'ordre de 1000 mA/g et de 100 mA/g pour $CF_{0,61}$, CF_1 et GFO, et 100 et 10mA/g pour GO. GFO est ainsi très similaire à $CF_{0,61}$.

Comme à régime lent (10 mA/g), la décharge de GFO à 1000 mA/g met autant à contribution les liaisons C-F que les fonctions oxygénées. Et tenant compte des densités des oxydes et fluorures analogues, il paraît évident qu'une synergie s'opère entre ces différents groupements pour élever la densité de puissance des fonctions oxygénées à celles des fluorées. Etant donné la structure polyphasique du grain, un effet domino peut s'opérer à

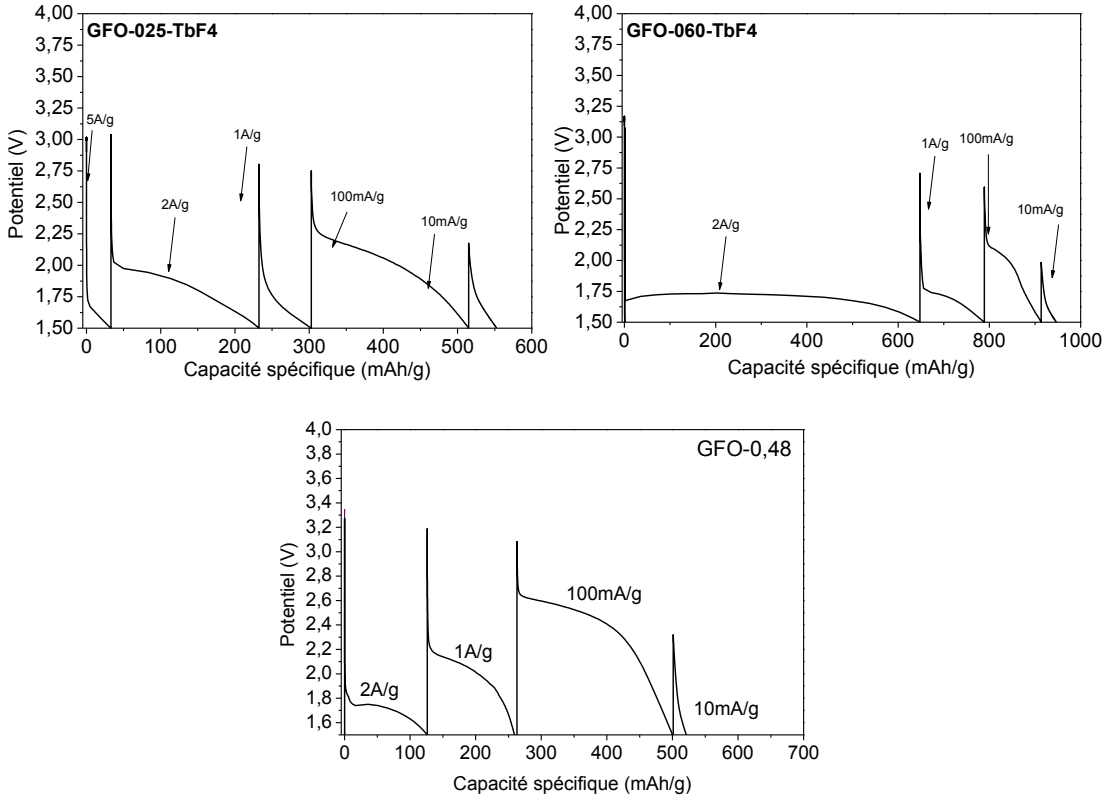
partir de la phase $(CF)_n$ à la surface vers la phase GO, facilité par le réseau d'îlots graphéniques. Ceci n'est pas le cas pour GOF fortement fluoré qui se réduit en deux plateaux par exemple (Figure 19).

Quelques GFO ont été sélectionnés : GFO-025-T pour voir l'influence de la méthode de fluoration ainsi que GFO-060-T et GFO-048 qui sont similaires à des fluorures en composition (Figure 28) mais défectueux.

Des régimes successifs ont été appliqués à GFO-025-T : 5000, 2000, 1000, 100 puis 10 mA/g. Une réponse est obtenue à partir de 5000 mA/g puis à 2000 et 1000 mA/g avec environ 350 mAh/g déchargées à environ 1,9 V. Une expérience montre que la totalité des 525 mAh/g peuvent être déchargés à 100 mA/g et ce à 2,2 V. La densité de puissance à 2000 mA/g est donc de 3800 W/kg ce qui est meilleur que pour GFO-027 à 3500 W/kg. A 1000 mA/g elle est de 1700 W/kg pour GFO-025-T contre 2000 W/kg pour GFO-027 à l'inverse.

Les tests en densités de courant décroissantes sont reproductibles. Le composé GFO-060-T se décharge à 2000 mA/g à environ 1,75 V sur plus de 600 mAh/g (3400 W/kg), puis à 1000 mA/g au même potentiel (1700 W/kg). Le reste est déchargé à 100 et 10 mA/g. L'analogue obtenu par fluoration directe GFO-048 répond certes à même densité de puissance, 3500 W/kg, mais sur une moindre capacité à 2000 mA/g (150 mAh/g contre plus de 600 mAh/g) ; à 1000 A/g, la densité de puissance est plus haute avec une valeur de 2000 W/kg.

Figure 28 : Décharges galvanostatiques du composé GFO-025-T, GFO-060-T et GFO-048 à différents régimes de décharge



L'influence de la méthode de préparation du précurseur est en faveur de la fluoration directe lorsque GFO-027 et GFO-025-T sont comparés. La réponse est en effet à 1000 mA/g pour la fluoration radicalaire contre 2000 mA/g pour la fluoration directe. Toutefois, cette différence n'est pas majeure.

Dans le cas des suroxydés, une réponse à 2000 mA/g est clairement identifiée avec un plateau marqué. Le résultat est remarquable pour GFO-060-T qui délivre une capacité de 600 mAh/g à ce régime très élevé. Il présente donc un meilleur compromis puissance/capacité que $CF_{0,61}$ ou CF_1. La suroxydation engendre des modifications à plusieurs échelles : au niveau atomique avec une décomposition des carbones avec création de défauts et, à plus grande échelle, le dégagement des espèces gazeuses bouleverse la structure lamellaire.

Les produits issus de la fluoration contrôlée délivrent des densités de puissance plus importantes que les produits issus de la fluoration directe. En particulier GFO-060-T s'illustre à nouveau avec une décharge de plus de 600 mAh/g à 2000 mA/g.

4.3.7 Bilan

Les décharges galvanostatiques présentées s'inscrivent dans la continuité des résultats obtenus par Ismaël Al Saleh dont les travaux de thèse sont les plus approfondis dans la littérature [2]. A noter que le choix des synthèses de ce travail de thèse s'est orienté vers des méthodes pouvant être transposées au niveau industriel (en excluant la fluoration radicalaire). Ainsi les profils multi-plateaux de graphites oxydés puis fluorés GOF sont retrouvés et celui mono-plateau de graphites fluorés puis oxydés GFO également en fonction des conditions (respectivement, fluoration d'oxydes en température ou sur faibles empilement et oxydation de fluorures de rapport F/C inférieur à 0,5).

De tous les types de matériaux GO, GOF, GF et GFO, ce dernier s'avère être le plus prometteur avec une large gamme de propriétés atteignables et reproductibles grâce aux différents degrés de liberté disponibles : méthode de fluoration, rapport atomique F/C, température d'oxydation (éventuellement stœchiométrie), post-traitement (par exemple fluoration), empilement et conditions de décharge.

GFO-027 est un bon exemple ; ainsi a-t-il été considéré comme point pivot. Sans optimisation, il délivre une densité d'énergie de 1700 Wh/kg pour un taux de fonctionnalisation de 65% environ alors que le carbone fluoré industriel atteint 2000 Wh/kg pour un taux de 100%. Le profil à plateau unique est favorable pour une application et le potentiel est très satisfaisant (2,6 V) bien que légèrement inférieur à celui du fluorure mais nettement plus avantageux que celui des oxydes ; ces derniers combinent des inconvénients que sont leur énergie intrinsèque et leur polarisation induite par mise en forme. Le GFO permet donc de relever le potentiel des fonctions oxygénées par l'effet du fluor et d'augmenter la densité d'énergie en particulier par la modulation de la température.

La synthèse à basse température donne accès à des phénomènes faradiques supplémentaires, a priori la seconde réduction des COC (GFO-027-0, et probablement pour GO-0) avec des densités d'énergie allant jusque 2398 Wh/kg ce qui dépasse la valeur obtenu par Al Saleh dans la gamme de GFO (2102 Wh/kg). L'enjeu est maintenant d'identifier la source de la non-reproductibilité et celle des phénomènes faradiques additionnels. Au-delà de l'enjeu des performances, le rapport de fonctions oxygénées et fluorées peut réguler le prix de synthèse et donc du rapport qualité/prix d'où l'intérêt de l'étude du rapport F/C. Cette étude demande plus d'attention puisque la stabilité des composés obtenus n'est pas systématique et induit des décharges non reproductibles. Ils n'en sont pas pour autant inintéressants puisque la génération de certains sites augmente les capacités ; leur connaissance permettrait de contrôler ce phénomène.

Un second cas permettant l'augmentation considérable de la capacité est celui de la défluoration au cours de l'oxydation. Cette réactivité est notée dans le cas des oxydations à basse température de $CF_{0,27}$ (0°C et 35°C) et de $CF_{0,17}$ (0°C) alors qu'en conditions classiques la défluoration de $CF_{0,17}$ donne un rendement inférieur à 100%. Ces fluorures ont été décrits comme peu structurés ainsi leur instabilité est peu surprenante mais à l'inverse il est remarquable d'obtenir des capacités aussi importantes en moyenne. L'origine peut être multiple : une deuxième réduction des COC ou la double réduction des CF en Li_2F^+ ; aussi reste-t-il à comprendre l'élément déclencheur, le plus probable étant la présence de sites obtenus via la génération de radicaux. En effet la reconduite des expériences aboutit à des résultats reproductibles et de capacité similaire à celle attendue pour CF, COC et COH dans des mécanismes mettant en jeu un électron par fonction ; cela peut s'expliquer par saturation des radicaux dans le temps. A noter que la contribution d'une interface avec l'électrolyte ne peut être exclue ; des mesures XPS des électrodes en atmosphère inerte sont nécessaires.

La synthèse de GFO par TbF_4 conduit à des matériaux dont le potentiel de décharge est plus faible que par fluoration directe (2,5 V contre 2,7 V) à densité de courant faible (10 mA/g). Toutefois ils sont nettement compétitifs en terme de densité de puissance même vis-à-vis de fluorures $CF_{0,61}$ et CF_1. Les écarts s'affichent à 2000 mA/g.

La suroxydation, se traduisant par une augmentation du rapport F/C, a été observée sur deux composés : GFO-048 et GFO-060-T. Dans ces cas l'évaluation du matériau est délicate, notamment la conservation des phases fluorées, ainsi il est possible qu'une défluoration ait eu lieu. Aussi les matériaux étant très divers deux à deux (F/C, F_2 vs. TbF_4, $(C_2F)_n$ vs $(CF)_n$) la corrélation avec leur comportement électrochimique n'est pas raisonnable. Néanmoins il est à noter que la suroxydation change la morphologie de la particule dans le cas de GFO-048 qui est alors modifiée par dégagement gazeux ce qui suggère une diffusion ionique augmentée.

Les densités d'énergie obtenues ne sont remarquables que pour GFO-048 et GFO-060-T ; le premier atteint 1788 Wh/kg pour un rapport F/C de 0,73 seulement alors que le fluorure CF_1

délivre autant, et le deuxième atteint en moyenne 2158 Wh/kg voire 2825 Wh/kg pour la meilleure courbe. Des tests de décharge à hautes densités de courant ont permis de mettre en exergue un avantage au niveau des phénomènes physiques dans le cas de GFO-060-T. Mais il est probable qu'il ait subi une défluoration simultanée à l'oxydation. La suroxydation peut être envisagée pour obtenir des fluorures dont la matrice carbonée soit poreuse et dépourvue de fonctions non actives (CF_2, CF_3). Cette technique doit être davantage développée notamment par l'étude de précurseurs fluorés conventionnels.

Les oxydes ont été étudiés dans l'optique de mieux contrôler l'obtention d'oxyfluorures mais les résultats sont très intéressants. D'une part une diversité d'oxydes a été créée par l'utilisation d'un paramètre de synthèse, la température, n'imposant pas d'étape supplémentaire, et au contraire, allégeant le protocole. La corrélation entre composition chimique et performances a montré qu'il existe deux domaines favorables, 0°C et les températures conventionnelles. Dans le premier cas, GO-0 a un potentiel élevé (2,59 V) et une capacité proche de celle attendue pour COC et COH (1 électron/fonction) ; GO quant à lui possède un potentiel de décharge de 1,59 voire 2,17 V, en partie dû à la mise en forme d'électrode peu poreuse et donc polarisée, mais présente l'avantage d'enclencher des phénomènes faradiques supplémentaires.

Le cas du GFO est remarquable de par la structure polyphasée, se réduisant pourtant en un seul plateau. Les GOF sont très homogènes avec une bonne répartition de fonctions très diverses. Aux premiers abords leur décharge fournit de hautes densités de courant mais les courbes sont très peu reproductibles et le profil peu uniforme ; divers phénomènes sont distingués. L'étude de la réactivité a démontré l'existence d'une fenêtre de mise en œuvre qui favorise un plateau unique: la fluoration de l'oxyde GO à température ambiante durant 240 min a conduit à une densité d'énergie de 2132 Wh/kg alors que le taux de fluoration est très faible. Cela rejoint les travaux d'Al Saleh qui obtenait 2265 Wh/kg mais au cours d'une décharge multi-plateau. Un avantage constant de la fluoration de GO est l'élévation du potentiel : OCV, début de décharge et éventuellement potentiel moyen sont concernés. Cet effet est moindre sur GO-0. Les capacités montrent que les phénomènes faradiques additionnels à ceux décrits dans le mécanisme en 4.2.3 opèrent durant la réduction. L'avantage de la fluoration à température ambiante est évident au niveau de la consommation d'énergie utilisée lors de la synthèse mais également sur l'assurance d'avoir des synthèses homogènes sur des grandes quantités. Il est évident que le précurseur influe grandement les performances. La poursuite de cette étude devrait permettre d'optimiser les conditions.

En somme, chaque famille de matériaux présente des avantages (Tableau 13). Elles comptent toutes un matériau prometteur. Les structures sont déterminantes pour le profil de décharges et les réductions à un plateau ont finalement pu être obtenues dans chaque

cas. Les pistes d'amélioration du potentiel sont identifiées comme la fluoration (GOF ou GFO) et l'oxydation à 0°C se traduisant par la présence majoritaire de COC.

Les phénomènes faradiques dépassent l'échange d'un électron par fonction dite active dans le cas des GOF mais aussi aléatoirement dans le cas de composés défluorés par l'oxydation. Dans le premier cas, il est probable que des fonctions soient actives (FCO ou COOH) ou alors que la matrice carbonée favorise une seconde réduction. Dans le deuxième cas, l'existence de défauts radicalaires favorisant la seconde réduction est plausible puisque l'évolution dans le temps des composés (et donc la saturation des défauts) annule les réductions et la non reproductibilité. Il est nécessaire d'identifier les défauts et de comprendre quelle influence ils ont sur le mécanisme et d'envisager un moyen de les stabiliser ou de générer des défauts analogues stables. A noter que les meilleures performances dans la littérature se référaient à des oxydes de Brodie ; bien que les fonctions soient similaires de celles issues de la méthode Hummers il est probable que la matrice carbonée soit, elle, différente.

Enfin les conditions de décharge peuvent être modulées pour favoriser des échanges faradiques proches du mécanisme de deux électrons par fonction. En effet la littérature sur les batteries Li-air montre bien l'influence du solvant caractérisé par son nombre donneur.

Tableau 13 : Récapitulatif des performances électrochimiques des composés prometteurs

Composés		Capacité (mAh/g)	OCV (V)	$E_{1/2}$ (V)	Densité d'énergie (Wh/kg)	Densité de puissance (W/kg)
Oxydes	**GO-0**	512	3,21	2,59	1326	
Oxyfluorures (GOF)	**GnO_F2/N2_RT**	628	3,64	2,39	1501	
	GnO_F2_RT	472	3,79	2,52	1189	
	GO-0_240	461	3,51	2,40	1106	
	GO_240	919	3,65	2,32	2132	
Oxyfluorures (GFO)	**GFO-027**	625	3,69	2,64	1650	2100 W/kg
	GFO-048	680	3,24	2,63	1788	2000 W/kg
	GFO-025-T	525	3,13	2,48	1302	2000 W/kg
	GFO-060-T	870	3,07	2,48	2158	3400 W/kg

4.4 Bibliographie

[1] P. Touzain, R. Yazami, J. Maire, Lithium-graphitic oxide cells. II - High specific surface area graphitic oxide as cathode material for lithium batteries, J. Power Sources. 14 (1985) 99–104.

[2] I. AL SALEH, Oxyde, fluorure et oxyfluorure de graphite : synthese-etude structurale-proprietes electrochimiques, 1992. http://www.theses.fr/1992CLF21434 (accessed April 14, 2016).

[3] B.Z. Jang, C. Liu, D. Neff, Z. Yu, M.C. Wang, W. Xiong, A. Zhamu, Graphene Surface-Enabled Lithium Ion-Exchanging Cells: Next-Generation High-Power Energy Storage Devices, Nano Lett. 11 (2011) 3785–3791. doi:10.1021/nl2018492.

[4] D.-W. Wang, C. Sun, G. Zhou, F. Li, L. Wen, B.C. Donose, G.Q. (Max) Lu, H.-M. Cheng, I.R. Gentle, The examination of graphene oxide for rechargeable lithium storage as a novel cathode material, J. Mater. Chem. A. 1 (2013) 3607–3612. doi:10.1039/C3TA01658G.
[5] H. Kim, H.-D. Lim, S.-W. Kim, J. Hong, D.-H. Seo, D. Kim, S. Jeon, S. Park, K. Kang, Scalable Functionalized Graphene Nano-platelets as Tunable Cathodes for High-performance Lithium Rechargeable Batteries, Sci. Rep. 3 (2013) 1506.
[6] G. Girishkumar, B. McCloskey, A.C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, Lithium−Air Battery: Promise and Challenges, J. Phys. Chem. Lett. 1 (2010) 2193–2203. doi:10.1021/jz1005384.
[7] K.M. Abraham, Z. Jiang, A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 1–5. doi:10.1149/1.1836378.
[8] J. Read, Ether-Based Electrolytes for the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) A96–A100. doi:10.1149/1.2131827.
[9] T. Ogasawara, A. Débart, M. Holzapfel, P. Novák, P.G. Bruce, Rechargeable Li2O2 Electrode for Lithium Batteries, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 1390–1393. doi:10.1021/ja056811q.
[10] J. Lu, Y. Jung Lee, X. Luo, K. Chun Lau, M. Asadi, H.-H. Wang, S. Brombosz, J. Wen, D. Zhai, Z. Chen, D.J. Miller, Y. Sub Jeong, J.-B. Park, Z. Zak Fang, B. Kumar, A. Salehi-Khojin, Y.-K. Sun, L.A. Curtiss, K. Amine, A lithium–oxygen battery based on lithium superoxide, Nature. 529 (2016) 377–382. doi:10.1038/nature16484.
[11] R. Cao, E.D. Walter, W. Xu, E.N. Nasybulin, P. Bhattacharya, M.E. Bowden, M.H. Engelhard, J.-G. Zhang, The Mechanisms of Oxygen Reduction and Evolution Reactions in Nonaqueous Lithium–Oxygen Batteries, ChemSusChem. 7 (2014) 2436–2440. doi:10.1002/cssc.201402315.
[12] K.U. Schwenke, S. Meini, X. Wu, H.A. Gasteiger, M. Piana, Stability of superoxide radicals in glyme solvents for non-aqueous Li–O 2 battery electrolytes, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 11830–11839.
[13] L. Johnson, C. Li, Z. Liu, Y. Chen, S.A. Freunberger, P.C. Ashok, B.B. Praveen, K. Dholakia, J.-M. Tarascon, P.G. Bruce, The role of LiO2 solubility in O2 reduction in aprotic solvents and its consequences for Li–O2 batteries, Nat. Chem. 6 (2014) 1091–1099. doi:10.1038/nchem.2101.
[14] R. Black, S.H. Oh, J.-H. Lee, T. Yim, B. Adams, L.F. Nazar, Screening for Superoxide Reactivity in Li-O2 Batteries: Effect on Li2O2/LiOH Crystallization, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 2902–2905. doi:10.1021/ja2111543.
[15] S.S. Zhang, D. Foster, J. Read, Discharge characteristic of a non-aqueous electrolyte Li/O2 battery, J. Power Sources. 195 (2010) 1235–1240. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.08.088.
[16] S.S. Zhang, D. Foster, J. Read, Discharge characteristic of a non-aqueous electrolyte Li/O2 battery, J. Power Sources. 195 (2010) 1235–1240. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.08.088.
[17] C.O. Laoire, S. Mukerjee, K.M. Abraham, E.J. Plichta, M.A. Hendrickson, Influence of Nonaqueous Solvents on the Electrochemistry of Oxygen in the Rechargeable Lithium−Air Battery, J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 9178–9186. doi:10.1021/jp102019y.
[18] S.S. Sekhon, N. Arora, H.P. Singh, Effect of donor number of solvent on the conductivity behaviour of nonaqueous proton-conducting polymer gel electrolytes, Solid State Ion. 160 (2003) 301–307. doi:10.1016/S0167-2738(03)00167-X.
[19] D.G. (David G. Kwabi, Electrochemical studies of lithium-oxygen reactions for lithium-air battery applications, Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2013. http://dspace.mit.edu/handle/1721.1/81607 (accessed May 31, 2016).
[20] W.-J. Kwak, D. Hirshberg, D. Sharon, H.-J. Shin, M. Afri, J.-B. Park, A. Garsuch, F.F. Chesneau, A.A. Frimer, D. Aurbach, Y.-K. Sun, Understanding the behavior of Li–oxygen cells containing LiI, J. Mater. Chem. A. 3 (2015) 8855–8864. doi:10.1039/C5TA01399B.
[21] T.K. Zakharchenko, A.Y. Kozmenkova, D.M. Itkis, E.A. Goodilin, Lithium peroxide crystal clusters as a natural growth feature of discharge products in Li–O_2 cells, Beilstein J. Nanotechnol. 4 (2013) 758–762. doi:10.3762/bjnano.4.86.
[22] M. Marinaro, S.K. Eswara Moorthy, J. Bernhard, L. Jörissen, M. Wohlfahrt-Mehrens, U. Kaiser, Electrochemical and electron microscopic characterization of Super-P based cathodes for Li–O_2 batteries, Beilstein J. Nanotechnol. 4 (2013) 665–670. doi:10.3762/bjnano.4.74.
[23] V. Aravindan, J. Gnanaraj, S. Madhavi, H.-K. Liu, Lithium-Ion Conducting Electrolyte Salts for Lithium Batteries, Chem. – Eur. J. 17 (2011) 14326–14346. doi:10.1002/chem.201101486.
[24] R. Younesi, G.M. Veith, P. Johansson, K. Edström, T. Vegge, Lithium salts for advanced lithium batteries: Li–metal, Li–O_2, and Li–S, Energy Env. Sci. 8 (2015) 1905–1922. doi:10.1039/C5EE01215E.

[25] B.D. McCloskey, A. Speidel, R. Scheffler, D.C. Miller, V. Viswanathan, J.S. Hummelshøj, J.K. Nørskov, A.C. Luntz, Twin Problems of Interfacial Carbonate Formation in Nonaqueous Li–O2 Batteries, J. Phys. Chem. Lett. 3 (2012) 997–1001. doi:10.1021/jz300243r.
[26] T. Liu, M. Leskes, W. Yu, A.J. Moore, L. Zhou, P.M. Bayley, G. Kim, C.P. Grey, Cycling Li-O2 batteries via LiOH formation and decomposition, Science. 350 (2015) 530–533. doi:10.1126/science.aac7730.
[27] R. Black, S.H. Oh, J.-H. Lee, T. Yim, B. Adams, L.F. Nazar, Screening for Superoxide Reactivity in Li-O2 Batteries: Effect on Li2O2/LiOH Crystallization, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 2902–2905. doi:10.1021/ja2111543.
[28] R. Younesi, M. Hahlin, F. Björefors, P. Johansson, K. Edström, Li–O2 Battery Degradation by Lithium Peroxide (Li2O2): A Model Study, Chem. Mater. 25 (2013) 77–84. doi:10.1021/cm303226g.
[29] M. Leskes, A.J. Moore, G.R. Goward, C.P. Grey, Monitoring the Electrochemical Processes in the Lithium–Air Battery by Solid State NMR Spectroscopy, J. Phys. Chem. C. 117 (2013) 26929–26939. doi:10.1021/jp410429k.
[30] L.A. Huff, J.L. Rapp, L. Zhu, A.A. Gewirth, Identifying lithium–air battery discharge products through 6Li solid-state MAS and 1H–13C solution NMR spectroscopy, J. Power Sources. 235 (2013) 87–94. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.01.158.
[31] B.D. McCloskey, D.S. Bethune, R.M. Shelby, G. Girishkumar, A.C. Luntz, Solvents' Critical Role in Nonaqueous Lithium–Oxygen Battery Electrochemistry, J. Phys. Chem. Lett. 2 (2011) 1161–1166. doi:10.1021/jz200352v.
[32] Y.-C. Lu, H.A. Gasteiger, Y. Shao-Horn, Catalytic Activity Trends of Oxygen Reduction Reaction for Nonaqueous Li-Air Batteries, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 19048–19051. doi:10.1021/ja208608s.
[33] K.U. Schwenke, S. Meini, X. Wu, H.A. Gasteiger, M. Piana, Stability of superoxide radicals in glyme solvents for non-aqueous Li–O2 battery electrolytes, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 11830–11839. doi:10.1039/C3CP51531A.
[34] F. Barroso-Bujans, S. Cerveny, A. Alegría, J. Colmenero, Sorption and desorption behavior of water and organic solvents from graphite oxide, Carbon. 48 (2010) 3277–3286. doi:10.1016/j.carbon.2010.05.023.
[35] Y. Zhu, M.D. Stoller, W. Cai, A. Velamakanni, R.D. Piner, D. Chen, R.S. Ruoff, Exfoliation of Graphite Oxide in Propylene Carbonate and Thermal Reduction of the Resulting Graphene Oxide Platelets, ACS Nano. 4 (2010) 1227–1233. doi:10.1021/nn901689k.
[36] Y. Ahmad, K. Guérin, M. Dubois, W. Zhang, A. Hamwi, Enhanced performances in primary lithium batteries of fluorinated carbon nanofibers through static fluorination, Electrochimica Acta. 114 (2013) 142–151. doi:10.1016/j.electacta.2013.09.140.
[37] M. Leskes, N.E. Drewett, L.J. Hardwick, P.G. Bruce, G.R. Goward, C.P. Grey, Direct Detection of Discharge Products in Lithium–Oxygen Batteries by Solid-State NMR Spectroscopy, Angew. Chem. 124 (2012) 8688–8691. doi:10.1002/ange.201202183.
[38] J. Lu, Y. Jung Lee, X. Luo, K. Chun Lau, M. Asadi, H.-H. Wang, S. Brombosz, J. Wen, D. Zhai, Z. Chen, D.J. Miller, Y. Sub Jeong, J.-B. Park, Z. Zak Fang, B. Kumar, A. Salehi-Khojin, Y.-K. Sun, L.A. Curtiss, K. Amine, A lithium–oxygen battery based on lithium superoxide, Nature. 529 (2016) 377–382. doi:10.1038/nature16484.
[39] F.S. Gittleson, K.P.C. Yao, D.G. Kwabi, S.Y. Sayed, W.-H. Ryu, Y. Shao-Horn, A.D. Taylor, Raman Spectroscopy in Lithium–Oxygen Battery Systems, ChemElectroChem. 2 (2015) 1446–1457. doi:10.1002/celc.201500218.
[40] P.K. Muhuri, B. Das, D.K. Hazra, Ionic Association of Some Lithium Salts in 1,2-Dimethoxyethane. A Raman Spectroscopic and Conductivity Study, J. Phys. Chem. B. 101 (1997) 3329–3332. doi:10.1021/jp963747d.
[41] T.T. Basiev, V.V. Voronov, V.A. Konyushkin, S.V. Kuznetsov, S.V. Lavrishchev, V.V. Osiko, P.P. Fedorov, A.B. Ankudinov, M.I. Alymov, Optical lithium fluoride ceramics, Dokl. Phys. 52 (n.d.) 677–680. doi:10.1134/S1028335807120099.
[42] Y.N. Zhuravlev, O.S. Obolonskaya, Structure, mechanical stability, and chemical bond in alkali metal oxides, J. Struct. Chem. 51 (2011) 1005–1013. doi:10.1007/s10947-010-0157-1.
[43] S.L. Mair, The electron distribution of the hydroxide ion in lithium hydroxide, Acta Crystallogr. Sect. A. 34 (1978) 542–547. doi:10.1107/S0567739478001151.
[44] J.M. Kiat, G. Boemare, B. Rieu, D. Aymes, Structural evolution of LiOH: evidence of a solid–solid transformation toward Li2O close to the melting temperature, Solid State Commun. 108 (1998) 241–245. doi:10.1016/S0038-1098(98)00346-9.
[45] D. Su, D. Han Seo, Y. Ju, Z. Han, K. Ostrikov, S. Dou, H.-J. Ahn, Z. Peng, G. Wang, Ruthenium nanocrystal decorated vertical graphene nanosheets@Ni foam as highly efficient cathode catalysts for lithium-oxygen batteries, NPG Asia Mater. 8 (2016) e286.

[46] F. Fehér, I. Von Wilucki, G. Dost, Beiträge zur Kenntnis des Wasserstoffperoxyds und seiner Derivate, VII. Mitteil.: Über die Kristallstruktur des Lithiumperoxyds, Li2O2, Chem. Ber. 86 (1953) 1429–1437. doi:10.1002/cber.19530861111.
[47] J. Liu, The O2 electrode performance in the Li-O2 battery, Uppsala University, Structural Chemistry, 2015.
[48] J.M. Bijvoet, A. Claasen, A. Karssen, The scattering power of lithium and oxygen determined from the diffraction-intensities of powdered lithiumoxide, in: Proc. K. Akad. Van Wet. Te Amst., 1926: pp. 1286–1292.
[49] S. Harder, J.H. van Lenthe, N.J.R. van Eikema Hommes, P. v. R. Schleyer, Nucleophilic Ring Opening of Epoxides by Organolithium Compounds: Ab Initio Mechanisms, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 2508–2514. doi:10.1021/ja00085a035.
[50] A. Hunt, D.A. Dikin, E.Z. Kurmaev, T.D. Boyko, P. Bazylewski, G.S. Chang, A. Moewes, Epoxide Speciation and Functional Group Distribution in Graphene Oxide Paper-Like Materials, Adv. Funct. Mater. 22 (2012) 3950–3957. doi:10.1002/adfm.201200529.
[51] S. Kim, S. Zhou, Y. Hu, M. Acik, Y.J. Chabal, C. Berger, W. de Heer, A. Bongiorno, E. Riedo, Room-temperature metastability of multilayer graphene oxide films, Nat. Mater. 11 (2012) 544–549. doi:10.1038/nmat3316.
[52] P.V. Kumar, N.M. Bardhan, S. Tongay, J. Wu, A.M. Belcher, J.C. Grossman, Scalable enhancement of graphene oxide properties by thermally driven phase transformation, Nat. Chem. 6 (2014) 151–158. doi:10.1038/nchem.1820.
[53] P. Sun, Y. Wang, H. Liu, K. Wang, D. Wu, Z. Xu, H. Zhu, Structure Evolution of Graphene Oxide during Thermally Driven Phase Transformation: Is the Oxygen Content Really Preserved?, PLOS ONE. 9 (2014) e111908. doi:10.1371/journal.pone.0111908.
[54] S.J. Blanksby, G.B. Ellison, Bond Dissociation Energies of Organic Molecules, Acc. Chem. Res. 36 (2003) 255–263. doi:10.1021/ar020230d.
[55] V.B. Oyeyemi, J.A. Keith, E.A. Carter, Trends in Bond Dissociation Energies of Alcohols and Aldehydes Computed with Multireference Averaged Coupled-Pair Functional Theory, J. Phys. Chem. A. 118 (2014) 3039–3050. doi:10.1021/jp501636r.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était l'étude d'oxydes et oxyfluorures pour cathode de pile au lithium. Après analyse de la littérature, la stratégie se voulait être exploratoire. Deux voies de synthèse, en deux étapes, devaient permettre l'obtention des oxyfluorures avec un souci de simplification et de possible transposition industrielle. Les réactions successives choisies étaient ainsi la fluoration solide-gaz et l'oxydation d'Hummers, jamais couplées auparavant. A la fois, les mécanismes mis en jeu au cours des synthèses et des réductions électrochimiques devaient d'être mieux compris, mais aussi l'identification de facteurs devait constituer un levier pour faire émerger des matériaux. Ce challenge multiple a été relevé.

La détermination du mécanisme électrochimique a été fastidieuse et délicate. L'inspiration dans la littérature du système lithium-air a permis de rationaliser les difficultés rencontrées dans l'identification des produits de décharge éventuels en particulier. En effet, l'observation microscopique était la preuve de leur présence mais les données chimiques et structurales étaient caduques. Il en a découlé une adaptation des méthodes de caractérisation couplée à un suivi à différents taux de décharge sur deux matériaux types : graphite fluoré puis oxydé (GFO) en conditions classiques et oxyde de graphite (GO) en conditions simplifiées et stables. Une conclusion a pu être avancée quant à l'évolution générale de la matrice carbonée : la réduction n'aboutit pas à des groupements C-O-Li plutôt envisageables en phénomènes pseudocapacitifs mais bien par transformation des carbones fonctionnalisés en carbones sp^2. Bien sûr la génération de défauts est envisageable. Les fonctions actives sont identifiées comme époxydes (COC) et hydroxyles (COH), l'analyse des autres fonctions étant sujettes à discussion. Enfin les capacités spécifiques, suggère une réduction avec un rapport d'un électron par fonction. En parallèle, les produits et sous-produits formés ont été identifiés, uniquement qualitativement à ce stade, comme les oxydes de lithium (LiO_2 et Li_2O_2) et hydroxyde de lithium (LiOH). La formation de Li_2CO_3 ne peut être exclue. Les degrés d'oxydation de l'oxygène des oxydes restent difficilement compréhensibles mais suggèrent l'implication de réactions chimiques (non faradiques). Enfin, l'analyse d'autres matériaux montre que l'augmentation de l'activité faradique est permise par des fonctions supplémentaires (probablement les COOH), l'activation d'une seconde réduction suite à défluoration (néanmoins non reproductible à ce jour) ou éventuellement la contribution d'une interface avec l'électrolyte (à déterminer par XPS ex situ).

Une gamme d'oxyfluorures riche et diversifiée a été obtenue et testée en pile au lithium avec des performances clairement prometteuses et mieux comprises. Les oxydes ne sont pas en reste. Aussi bien l'oxyde synthétisé à 0°C (GO-0) que celui obtenu en conditions conventionnelles (GO) sont intéressants pour leur densité d'énergie. Le premier presque monofonctionnel et bénéficiant de graphite résiduel offre un potentiel élevé pour un oxyde, soit 2,59 V ; sa capacité spécifique est élevée (512 mAh/g) compte tenu de la fraction non fonctionnalisée (le mécanisme est probablement plus riche en électrons échangés que celui supposé pour COC et COH). Ainsi une optimisation des conditions de synthèses (intercalation prolongée) et pourrait significativement accroître la capacité et donc la densité d'énergie.

L’électrode de GO, contenant plusieurs fonctions, est pour sa part fortement polarisée, notamment en raison de son organisation, mais rend compte de phénomènes faradiques additionnels. Une fluoration légère car maîtrisée à 240 min à température ambiante, permet de relever le potentiel de décharge et la capacité tout en conservant un profil à un plateau, ainsi sa densité d’énergie atteint 2132 Wh/kg. Encore une fois l'optimisation des conditions de fluoration, consistant en un compromis délicat entre le maintien de la stabilité du potentiel oxydoréducteur permis par la présence d’îlots graphéniques lorsque plusieurs fonctions sont présentes et l’augmentation de la densité de fonctions actives, pourront améliorer ces performances. L’avancement de la fluoration au détriment des carbones conducteurs ne permet pas de moyenner les énergies de liaisons en jeu et conduit donc à la ségrégation des fonctions actives au cours de la décharge, se traduisant par une succession de plateaux plus ou moins distincts malgré la distribution spatiale homogène des groupements. Le GFO se réduit surprenemment en un plateau aussi, malgré la structure polyphasée, et ce pour les mêmes raisons. Le réseau de carbones sp^2 (initialement présents ou formés au cours de la réduction) assure la simultanéité des réductions des différentes fonctions. GFO-027 point pivot de l'étude, offre un bon compromis entre densités d'énergie (1650 Wh/kg) et de puissance (2100 W/kg). L'amélioration de sa densité d'énergie a été envisagée via le contrôle de la température d’oxydation. Ainsi, 2398 Wh/kg sont obtenus au maximum pour GFO-0,27-0. La reproductibilité doit être étudiée pour profiter des hautes capacités des produits préparés à 0°C et assurer la fiabilité. Une autre catégorie issue de cette voie a suscité de l'intérêt : les fluorures subissant la décomposition massive des carbones sp^2 assimilés à des fluorures rendus défectueux.

L'identification de produits aussi prometteurs a été permise par la mise en place de méthodes de synthèse et la caractérisation croisée. L'oxydation a d'emblée été considérée comme difficilement reproductible et maîtrisable. L'analyse de produits commerciaux ACS Material a témoigné de cette réalité insatisfaisante (des améliorations ont aujourd'hui étaient apportées par le fournisseur). Aussi la notion d'empilement via l'étude comparée d'oxydes de graphite et oxydes de graphène n'a pas pu être pleinement explicitée ; certes les matériaux étaient différents mais l'obtention de graphènes oxydés au stade industriel n'était pas avérée. La méthode de Hummers a ainsi été expérimentée pour la première fois au laboratoire pour obtenir des oxydes de graphite, les oxydes de graphènes demandant plus de traitement. Les observations empiriques suivies de la caractérisation ont permis d'entrevoir un axe de développement via la modification de la température. Les synthèses isothermales à 0, 35 et 60°C ont été révélatrices des mécanismes mis en jeu puisque la structure était affectée tout comme la composition fonctionnelle. Une stratégie de mesures d'énergies d'activation des fonctions principales époxydes, hydroxyles et carboxyles a été posée et pourra être poursuivie (annexes). GO-0, est biphasé et implique un oxyde avec majoritairement des fonctions COC et une phase de graphite résiduelle. L'augmentation de la température conduit à une homogénéisation de la particule et une diversification des

fonctions. Des perspectives existent pour constituer un GO-0 homogène en jouant sur le temps d'exposition. Deux grandes réactions se déroulent : l'intercalation des espèces oxydantes fortement dépendante de la température et l'oxydation des carbones avec la particularité de maintenir le taux de carbones fonctionnalisés entre 60 et 70% environ, y compris pour l'oxydation de fluorures.

Des oxyfluorures ont été obtenus avec des rapports atomiques O/C allant de 0,17 à 0,48 et F/C de 0,22 à 0,43 avec des conditions de fluorations sévères. Dans le même temps, le réseau de carbones sp^2 en a été affecté, donnant des performances électrochimiques médiocres. Comme mentionné auparavant pour GO_240, l'adoucissement des conditions de fluoration a été salvateur. La fluoration de 15 à 240 min à température ambiante a permis une élimination avérée de fonctions oxygénées et de carbones sp^2 ainsi qu'un greffage marginal de fluor. De fait ces GOF sont assimilables à des oxydes modifiés et très performants. Le mécanisme a été étudié sur deux précurseurs GO-0 et GO, révélant ainsi la dépendance vis-à-vis de celui-ci ; celui-ci constitue un axe de développement inédit dans la fluoration d'oxydes. Pour GO la décomposition n'est pas sélective (du point de vue des fonctions du moins) alors que pour GO-0, elle l'est sur les hydroxyles jusque 90 min.

La voie de synthèse antagoniste a été explorée via l'obtention de fluorures en quantités importantes grâce au micropilote. L'optimisation du four classique a permis de rentabiliser le procédé en augmentant le rapport volume de produit/volume de réacteur par 2. Des économies sont ainsi envisageables sur l'énergie thermique mise en jeu et l'homogénéisation s'en trouve fortement améliorée. Davantage de développements autour de la gestion des flux thermiques par conduction pourraient permettre d'accroître ce rendement. Le fluorure choisi pour l'étude de l'oxydation de fluorure est $CF_{0,27}$ laissant assez de carbones sp^2 pour l'oxydation. La caractérisation de ce fluorure et des autres plus riches en fluor suggère une organisation de type "cœur-coquille" pour chaque cristallite avec l'extérieur fluoré, de phase $(CF)_n$ ou $(C_2F)_n$, et l'intérieur comme graphite résiduel moins cohérent. La méthode de Hummers a pu être appliquée et la reproductibilité a été prouvée. L'oxydation a bien lieu se focalisant sur le graphite résiduel et résultant en une composition typique de la phase oxyde sauf en cas de taux de fluoration très élevé ; le domaine graphitique instable se décompose alors. Il y a par ailleurs conservation de la zone fluorée ; des cas d'instabilité sont toutefois recensés lorsque le taux de fluoration est très faible, la covalence de liaisons n'étant pas toujours assez forte du fait de l'hyperconjugaison Csp^2/C-F, ou lors d'oxydations isothermales (dans ce cas, la raison reste inconnue). Des structures imbriquées ont été obtenu pour GFO-017-0 et GFO-027-0 et des fluorures avec cristallites supprimées aussi, GFO-048 présente ainsi des écartements en bords de plan comme résultat de dégagement gazeux semble-t-il.

La synthèse radicalaire par TbF_4 a été entreprise pour homogénéiser la distribution du fluor dans la particule, comme pour les GOF, et constater l'adaptation nécessaire de l'oxydation.

L'augmentation des quantités de réactifs n'a pas permis une homogénéité sur l'ensemble de l'échantillon. L'expérience a tout de même était poursuivie avec l'oxydation des fluorures $CF_{0,25}$-T et $CF_{0,60}$-T. Le fluorure $CF_{0,25}$-T oxydé, GFO-025-T, est similaire au fluorure obtenu par fluoration directe, GFO-027, en termes de chimie, ce qui se traduit par une séparation spatiale des fonctions oxygénées et fluorées, de fait l'oxydation se réalise modestement sur les particules dont le fluor est bien réparti. Le fluorure $CF_{0,60}$-T oxydé, GFO-060-T, est similaire à GFO-048, fluorure de taux F/C valant 0,48 ensuite oxydé, puisque tous deux ont été suroxydés aboutissant à des formules générales $CF_{0,73}$ et $CF_{0,79}$. Cela suggère que la dimension des zones de carbones sp^2 est déterminante dans la réactivité face aux espèces oxydantes. La stratégie envisageable est d'ajuster le pouvoir oxydant en jouant sur la stœchiométrie de l'oxydation pour s'adapter aux taux de carbones sp^2 disponibles ainsi qu'à la présence d'îlots graphéniques.

En perspectives, il est à distinguer des études cinétiques et thermodynamiques pour une compréhension encore meilleure des mécanismes et sans doute la corrélation entre les énergies de formation des fonctions (surtout oxygénées), la stabilité thermique, la stabilité chimique et la réduction électrochimique. Compte tenu de l'influence de l'environnement sur le carbone oxydé, il serait judicieux d'extrapoler l'étude sur un précurseur un graphite de cristallinité différente et un nano-graphite. Les données pourraient ainsi servir de repère à tout étude future d'oxydation et même pour d'autres applications qu'électrochimiques. En effet, la variété de conditions opératoires d'oxydation recensées dans la littérature ne permet pas la comparaison directe et brouille la compréhension de ces matériaux complexes. Les résultats prometteurs des oxydes et oxyfluorures peuvent être améliorés selon deux axes : la poursuite de l'exploration en tirant profit du savoir d'ores et déjà généré et l'optimisation des conditions de décharge en adaptant la formulation et les composants des systèmes de batteries. L'exploration sera plus avancée après résolution du mécanisme de défluoration entraînant par ailleurs la génération de plus de capacité (+50%) non reproductible en électrochimie ; l'optimisation des conditions d'oxydation pour les fluorures à fort F/C et pour les oxydes en température est aussi porteuse de promesses : le temps et la stœchiométrie sont des paramètres premiers de la synthèse à exploiter. L'étude mécanistique a mis en avant l'implication du carbonate de propylène (PC) dans le processus alors que le diméthoxyéthane (DME) est inerte ; selon le matériau (par interactions interfeuillet par exemple), l'organisation de l'électrode peut être modulée par le liant comme illustré sur GO plus performant avec du Polytétrafluoroéthylène (PTFE) et GFO plus performant avec du Polyfluorure de vinylidène (PVDF).

La résolution complète du mécanisme de décharge des oxydes pourra être permise par suivi quantitatif des espèces. Une autre approche, consiste à considérer des composés monofonctionnels (ou contenant une fonction active), ce qui semble de plus en plus réalisable avec la modification de GO-0.

Par-delà les améliorations évoquées un enjeu à plus long terme est la convergence des batteries primaires et secondaires. L'oxyde permet la réversibilité sur le premier cycle uniquement, probablement en raison de l'oxydation en dioxygène. Ainsi le système se rapprocherait de la batterie lithium-air mais avec une concentration d'oxygène non optimisée. Il est ainsi possible que la mise en commun des études sur les systèmes Li/GO et Li/air permette des avancées vers les batteries secondaires à forte densité d'énergie.

Annexes

1.1 Chapitre 2

Figure S1.1 : images MEB du laboratoire de GrO2

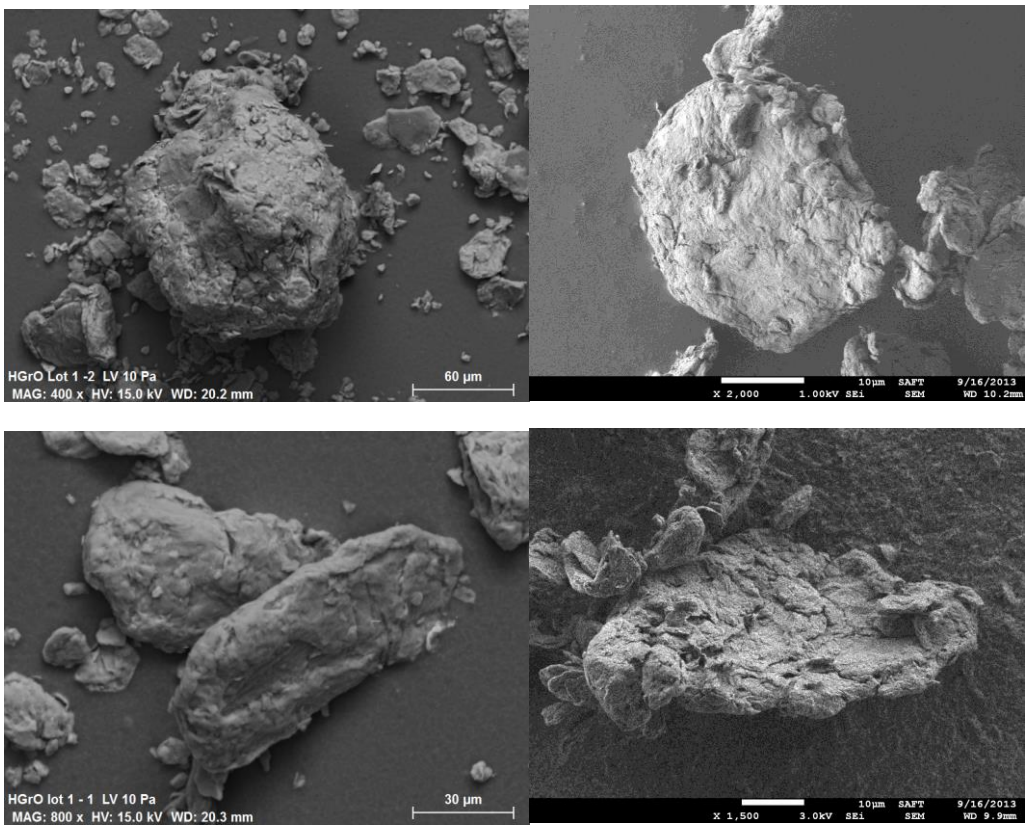


Figure S1.2: MEB du graphite (a, b) et de l'oxyde de graphite (c, d) (fournisseur)

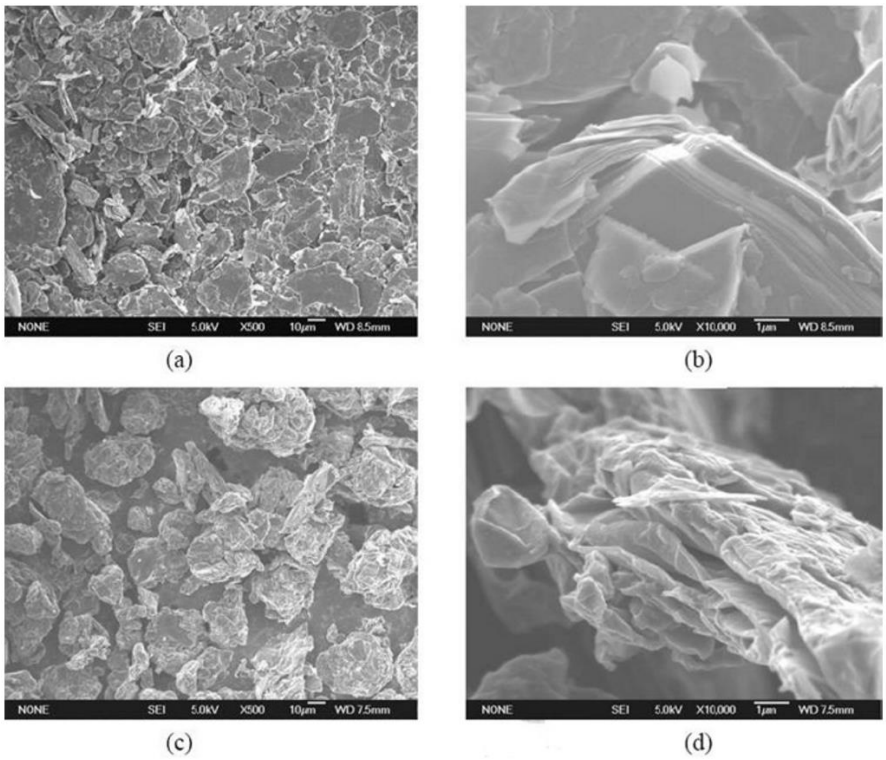
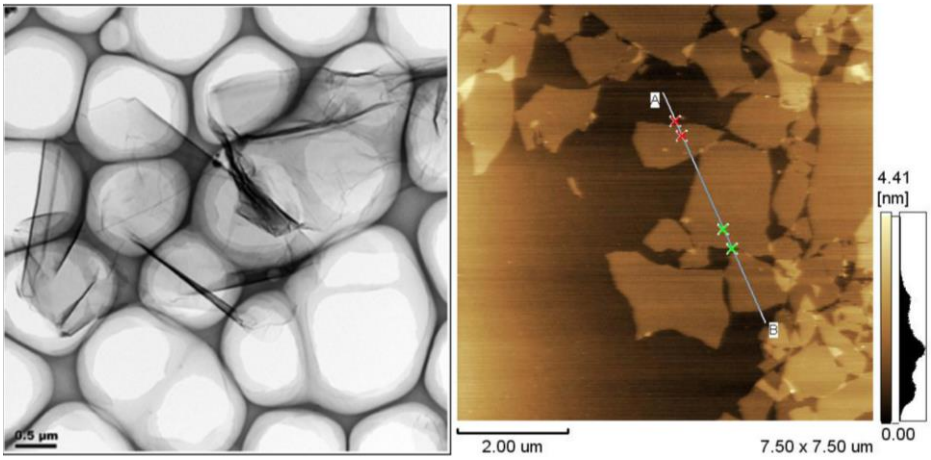
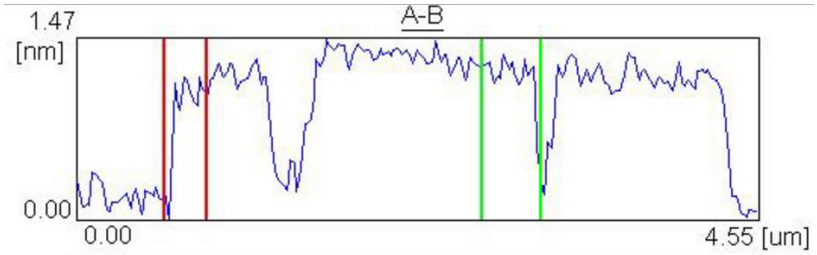


Figure S1.3 : images MET de l'oxyde de graphène après dispersion aux ultrasons dans l'eau ou éthanol (gauche) et images AFM de GnO et analyse d'épaisseur (droite)





	Width[um]	Height[nm]	Angle[deg]
	0.28	0.86	0.17
	0.39	0.93	0.13

AE	O/C	H/C	N (%)	C(%)	H(%)	S
GrO3	--	0,05	0,011	47,144	2,457	1,18
GrO4	--	0,05	0	46,884	2,318	1,467

**données fournisseur ; pour le reste mesures CHNS.*

FigureS1.4 : Diffractogrammes X des produits commerciaux ACS Materials (GrO2 à droite)

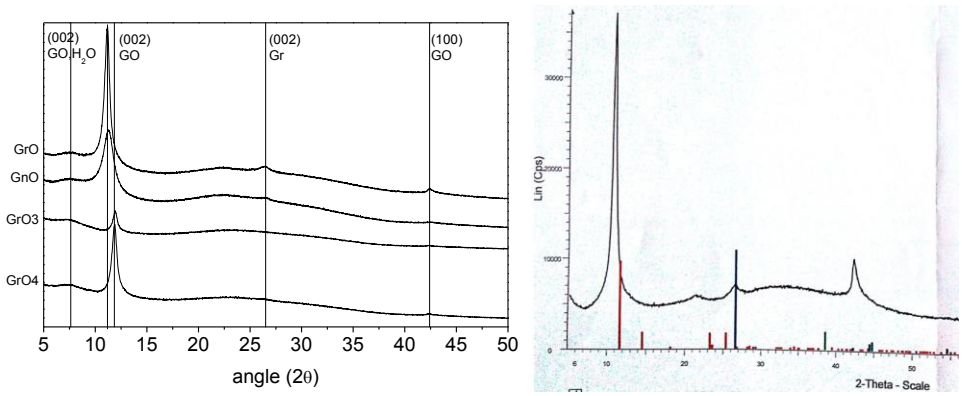


Figure S1.5 : Analyses ThermoGravimétriques des oxydes commerciaux GrO, GrO3 et GrO4

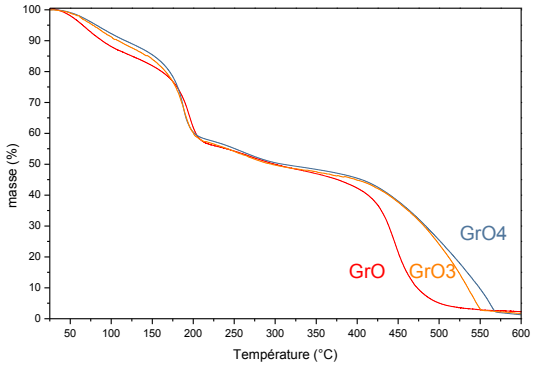


Figure S1.6 : Spectres RMN des oxydes de graphite commerciaux : carbone 13 (gauche) et 1H (droite)

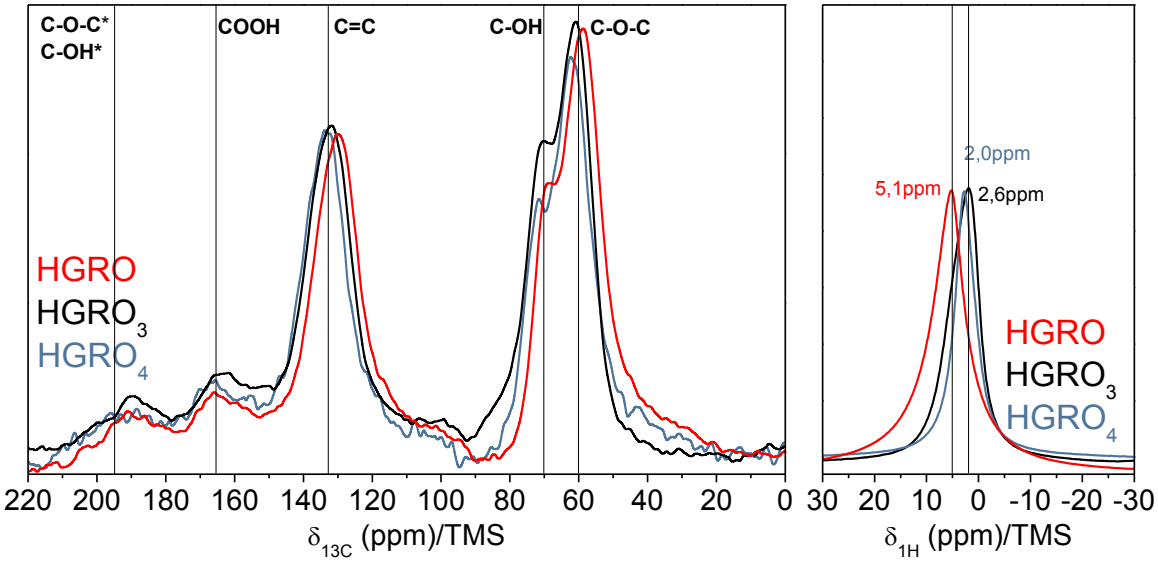


Figure S1.7 : SAXS de GO (lot 11 et 12) et GO-35

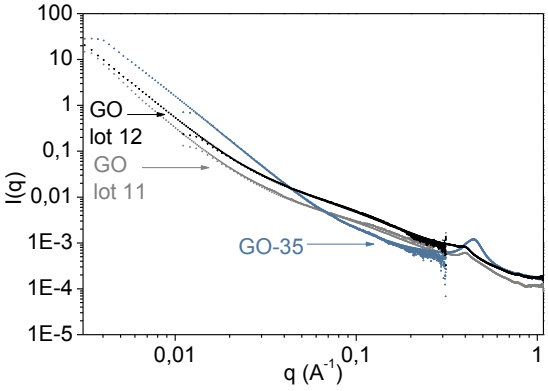


Figure S1.8 : Courbe ATG du précurseur graphite KS15 sous diazote

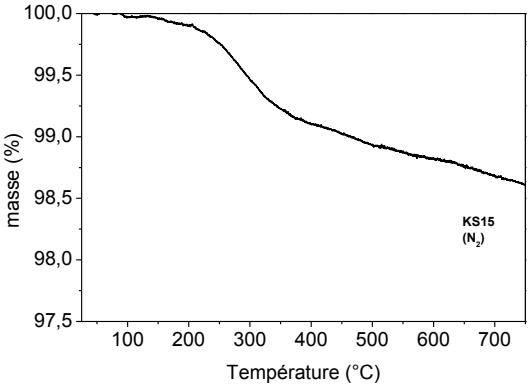


Figure S1.9 : TDP de GO (gauche) et GO-0 (droite) suivi des désorptions de gaz

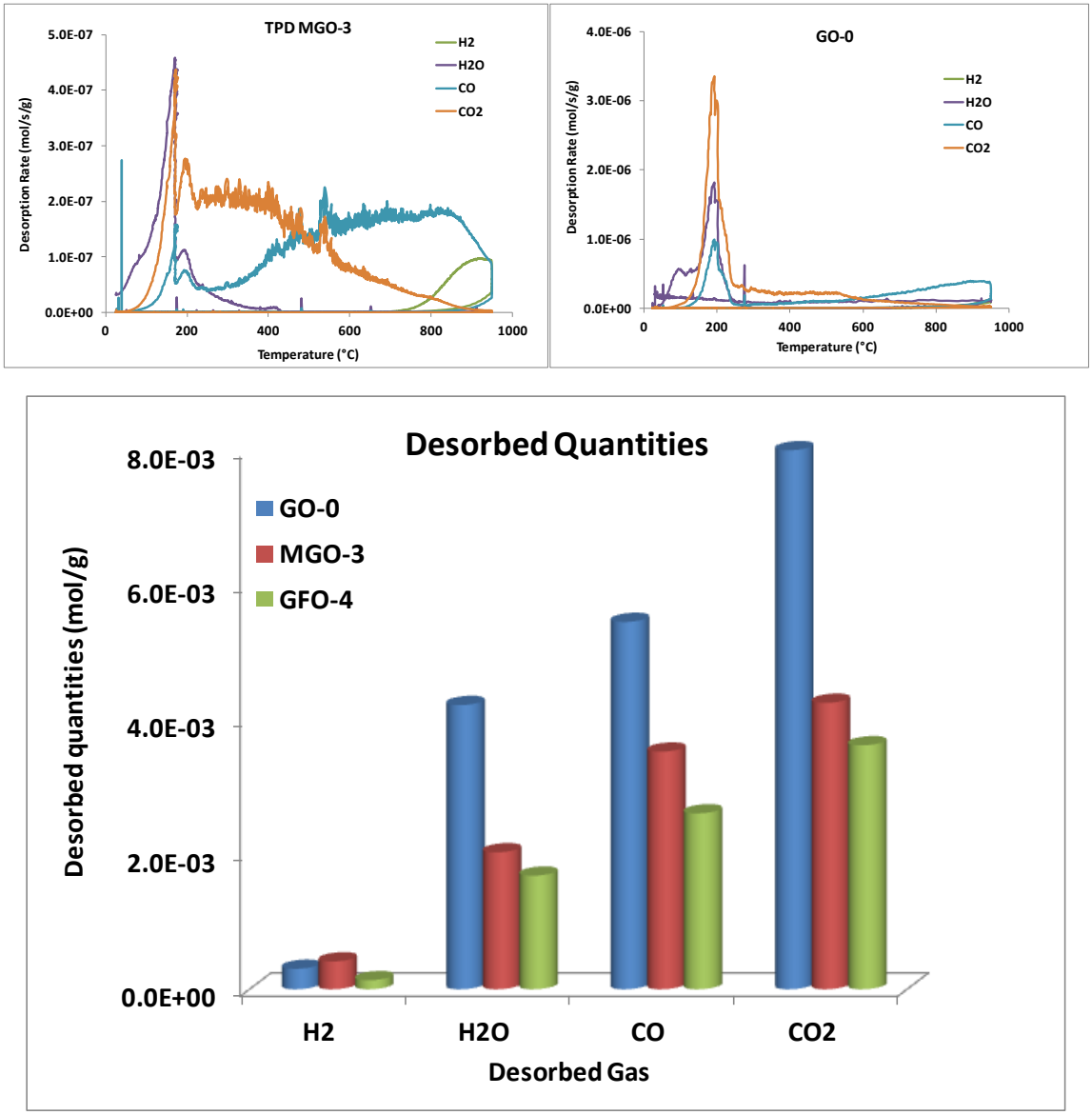
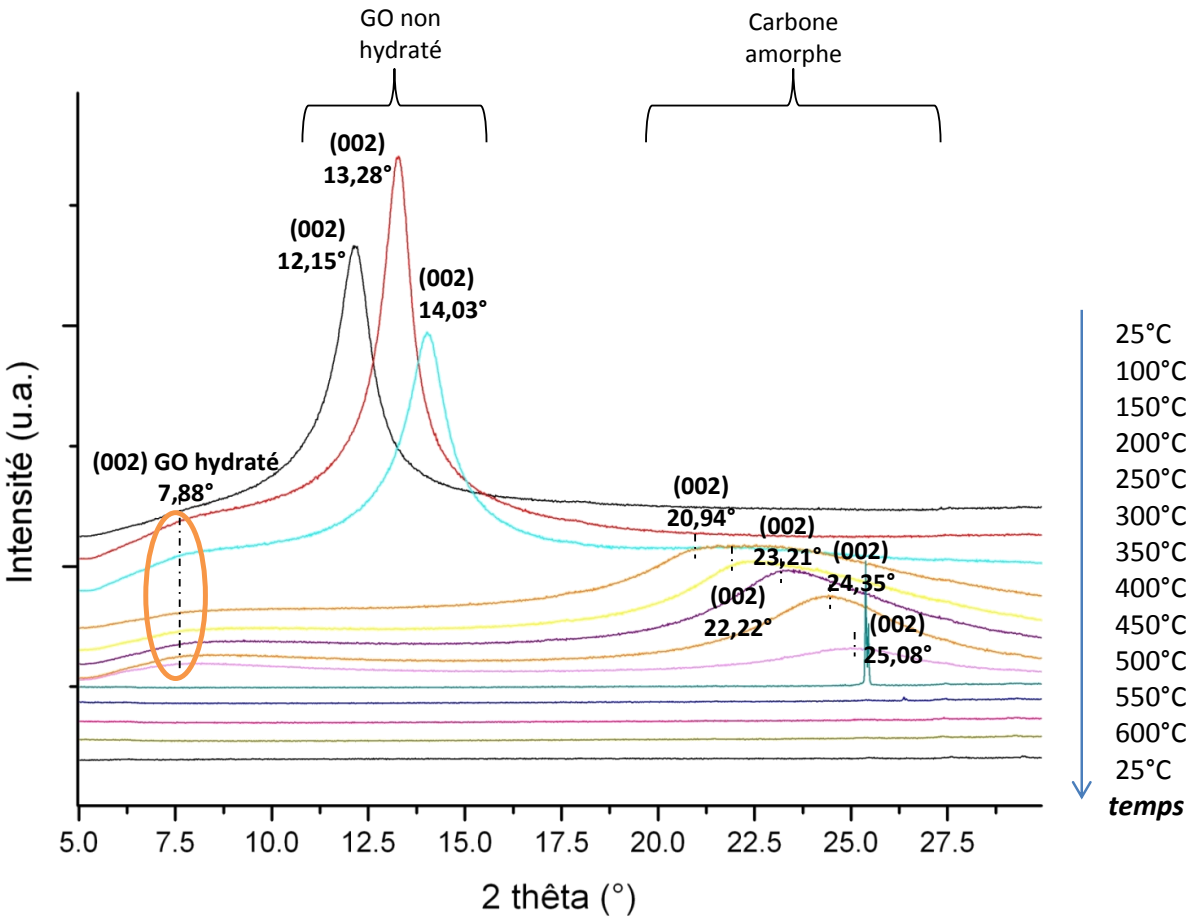


Figure S1.10 : DRX avec montée en température in situ



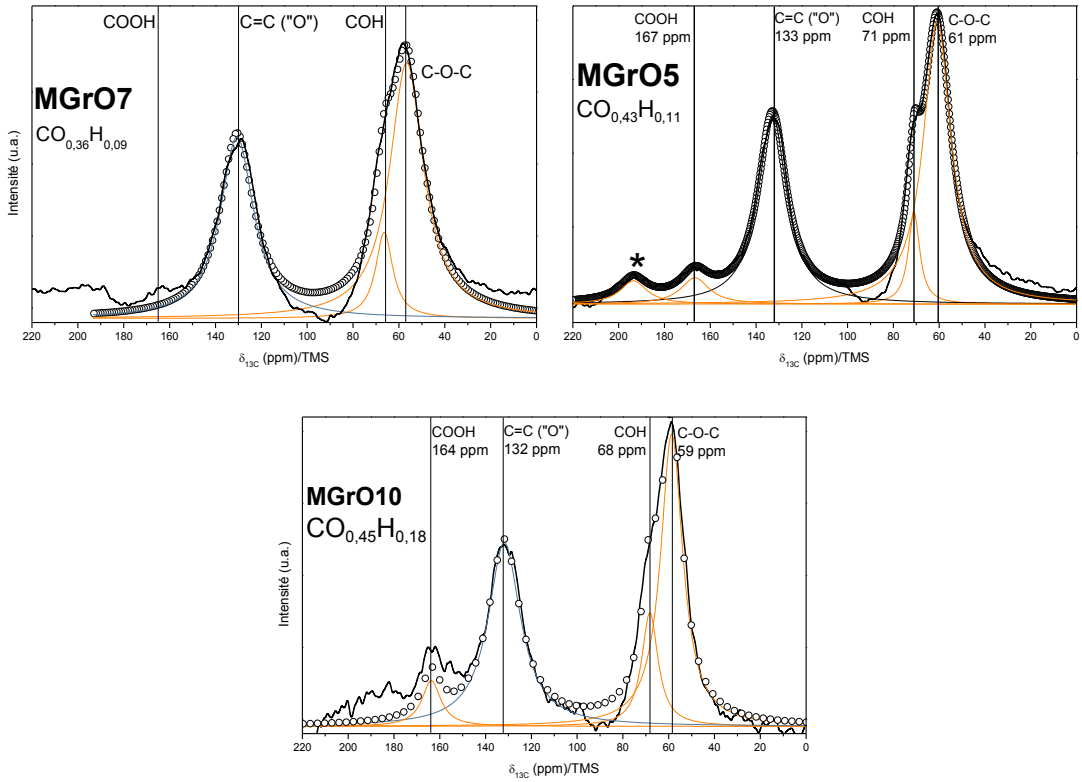
Afin d'associer les changements structuraux aux processus de dégradation, une analyse DRX avec montée de température in situ a été réalisée sur GO lot2 dont le précurseur est le SFG44.

Les diffractogrammes brutes ont été superposés dans la Figure afin de comparer les phases cristallines. On observe deux séries de raies distinctes : entre 20 et 26° en 2θ que l'on attribue à une phase amorphe et entre 8 et 15° en 2θ qui correspond à la raie (002) de l'oxyde de graphite. Cette dernière raie apparaît sur un domaine propre à chaque oxyde, dont le maximum correspond à la structure non intercalée (par l'eau) et le minimum correspond à la structure dans un état d'intercalation (hydratation) supérieure. Toutes les raies du domaine reflètent les états intermédiaires avec une fraction d'eau croissante. Une structure mixte est possible, donnant deux phases et donc deux raies dans le domaine. La décomposition de l'oxyde graphitique induit, comme la déshydratation, un shift vers les plus hauts angles. Aussi il n'est pas exclus que les deux phénomènes se produisent simultanément.

Initialement, à 25°C, la raie (002) de l'oxyde se situe à 12,15° en 2θ ; à 100°C puis à 150°C elle se décale à 13,28 et 14,03° en 2θ respectivement. L'élimination de fonctions oxygénées favorise en effet le rapprochement des feuillets.

A partir de 200°C, une dégradation importante s'opère et conduit à une amorphisation du matériau : les raies correspondent à la première série de raies décrite. L'analyse TG du même oxyde de graphite MGrO2. Entre 150 et 200°C, la perte de masse (rapportée à la masse d'oxyde, eau exclue) vaut 28% or les produits de dégradation sont gazeux (excepté la matrice graphitique) ; cela explique tant la différence entre les distances interfeuillet que la perte de cristallinité.

Figure S1.11 : Spectre RMN du carbone 13 (MAS 10kHz) et simulations du composé MGrO7 (gauche), MGrO5 (droite) et MGrO10 (bas)



Modélisation de la Cinétique d'oxydation

La modulation de la température d'oxydation permet d'accéder aux énergies d'activation par le biais de la loi d'Arrhénius :

$$k = A * e^{\frac{-Ea}{RT}}$$

Où k est le coefficient de vitesse, T la température en K, R la constante des gaz parfaits, Ea l'énergie d'activation d'Arrhenius en J/mol et A le facteur pré-exponentiel.

La connaissance des données de l'intercalation repose sur la détermination de la vitesse d'intercalation et donc de la fraction Cx préservée au cours de l'oxydation à 0°C, étant nulle à toute autre température de synthèse.

Pour les phases d'oxydation et hydrolyse, quelques hypothèses sont posées et pourront faire l'objet d'études approfondies. Il s'agit ici d'avoir des estimations des grandeurs régissant la loi d'Arrhénius pour les réactions (1) et (2) :

(i) tous les constituants sont considérés en excès vis-à-vis du précurseur, ainsi la vitesse de réaction est d'ordre 1 et dépendante de la quantité de carbone graphite ;

(ii) la vitesse de formation des espèces (en mol/s) est constante tout au long de l'oxydation ; elle est déterminée à partir de la différence molaire des fonctions entre la fin et le début de réaction rapportée au temps de réaction ;

(iii) à 0 et 35°C, la réaction (1) est considérée comme prédominante tandis que (2) et (3) le sont à 60°C et au-delà. COH et COOH sont comptés comme époxydes dans (1) et COOH comme COH dans (2).

Pour une réaction de type $Cfct_a \rightarrow Cfct_b$, observée du temps *ti* à *tf* à deux températures T_1 et T_2, l'énergie d'activation est alors :

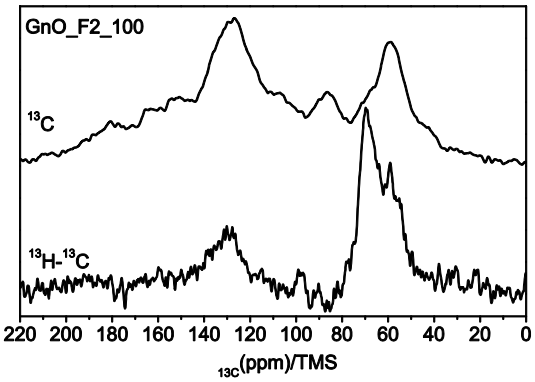
$$Ea = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{n(fct_b)_{tf,T_1} - n(fct_b)_{ti,T_1}}{n(fct_b)_{tf,T_2} - n(fct_b)_{ti,T_2}}$$

L'énergie d'activation des COC est de l'ordre du kJ/mol et celle des COH de l'ordre de la dizaine de kJ/mol. Ces valeurs restent très faibles comparées à l'énergie d'activation de l'oxydation thermique du graphite (63-377 kJ/mol)[37].

Tableau : Energies d'activation pour les groupements COC et COH

	T_1 (°C)	T_2 (°C)	Ea (J/mol)
COC	4	35	1073
COH	35	60	15880

Figure S1.12 : CP 1H→ 13C de GrO_F2_100 comparé au spectre 13C (MAS 10 kHz)



Calcul d'erreur sur les compositions fonctionnelles

Les fonctions minoritaires sont pénalisées par la ligne de base et le phasage, augmentant l'erreur sur l'aire, d'où sur leur pourcentage. L'erreur affichée résulte de l'erreur estimée sur chaque aire dans un premier temps (plus celle de la masse qui est constante). Ces valeurs constituent nos inconnues.

La formule établie (Équation) pour déterminer l'incertitude de la quantité molaire d'une fonction est :

Équation : équation sur l'incertitude de la quantité molaire d'une fonction x en fonctions des incertitudes sur les aires des fonctions Ai et sur la masse m. Mi et M sont les masses moléculaires des fonctions i et du composé respectivement.

$$\Delta n(x) = \frac{Ax}{M^2}\left[M\left(m\frac{\sum_i \Delta Ai}{(\sum_i Ai)^2} + \frac{\Delta m}{\sum_i Ai}\right) + m\frac{(\sum_i \Delta Ai)(\sum_i AiMi)}{(\sum_i Ai)^{\,3}} + m\frac{\Delta Ax\, Mx}{(\sum_i A)^2}\right] + \frac{m\Delta Ax}{M\sum_i Ai}$$

On obtient les incertitudes sur les nombres de moles en faisant varier l'incertitude sur chaque aire. Celle-ci notée ΔAx (x étant la fonction) correspond à une incertitude proportionnelle à la longueur à la base de la bande (en ppm). On distingue deux populations : COC et Csp2 dont l'aire est très importante et qui ont une base de l'ordre de 150 ppm et COH, COOH et CF qui sont plus petites avec une base estimée à 30 ppm. Une estimation à $1{,}6^6$/ppm semble suffisante, les aires étant de l'ordre de 10^8 ou 10^{10}. Il apparait que la masse optimale pour faire chuter en dessous de 1% l'incertitude est de 300 mg ; la fluoration classique est utilisée sur 50 mg.

Tableau 1 : Erreur sur les GO-0 et GO fluorés avec une erreur sur l'aire estimée à $1{,}6^6$ u.a. par ppm

En mol

GO-0	Δn(CF)	Δn(COC)	Δn(COH)	Δn(Csp2)
15	2,99842E-05 0,4%	5,62E-04 8,0%	5,24E-05 0,7%	4,4186E-04 6,3%
45	4,16246E-06 0,4%	7,57E-05 7,1%	6,59E-06 0,6%	6,7028E-05 6,3%
90	5,66897E-06 0,5%	1,01E-04 9,4%	7,19E-06 0,7%	8,3262E-05 7,8%
240	9,91859E-06 0,9%	1,31E-04 12,2%	8,24E-06 0,8%	7,9328E-05 7,4%

Le même ordre de grandeur est retrouvé pour GO après fluoration.

Tableau : Erreur sur les GO-0 et GO fluorés avec une erreur sur l'aire estimée à 1,6^{6} u.a. par ppm

En mol					
GO	**Δn(CF)**	**Δn(COC)**	**Δn(COH)**	**Δn(COOH)**	**Δn(Csp2)**
45	5,52284E-06	7,29E-05	2,22E-05	1,5475E-05	7,1496E-05
90	1,30525E-05	9,54E-05	1,00E-05	1,5814E-05	6,5948E-05
240	1,62833E-05	1,15E-04	1,69E-05	2,0973E-05	6,5383E-05

La spectroscopie Infrarouge en configuration ATR (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) montre peu de changements au niveau des fonctions.

1.2 Chapitre 3

Figure S3.1 : Simulation du spectre RMN du carbone de $CF_{0,48}$

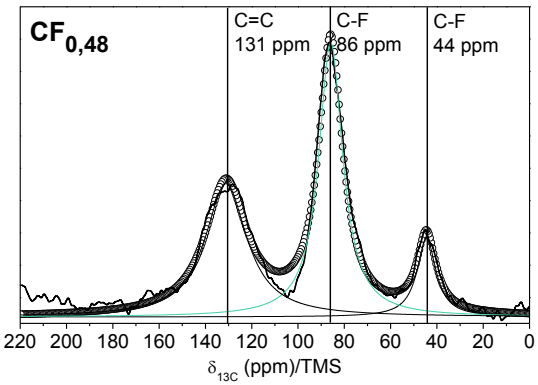
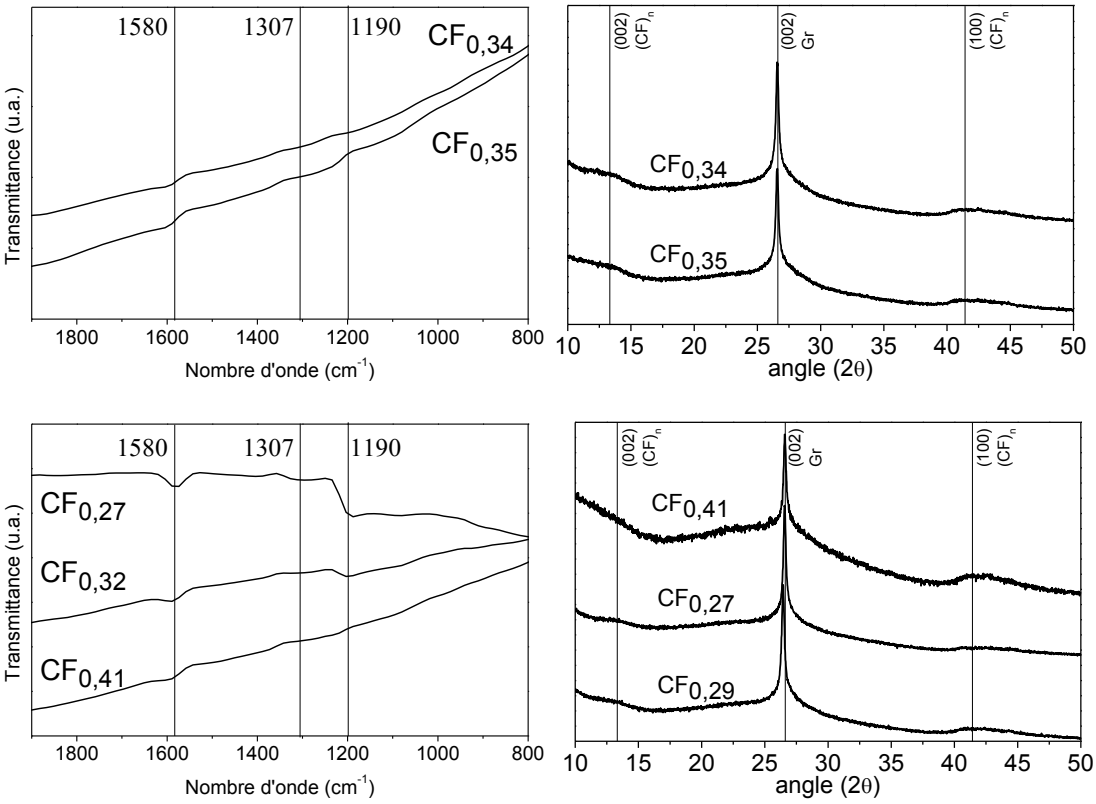


Figure S3.21 : Infrarouge (gauche) et DRX (droite) des CFx du four piloté



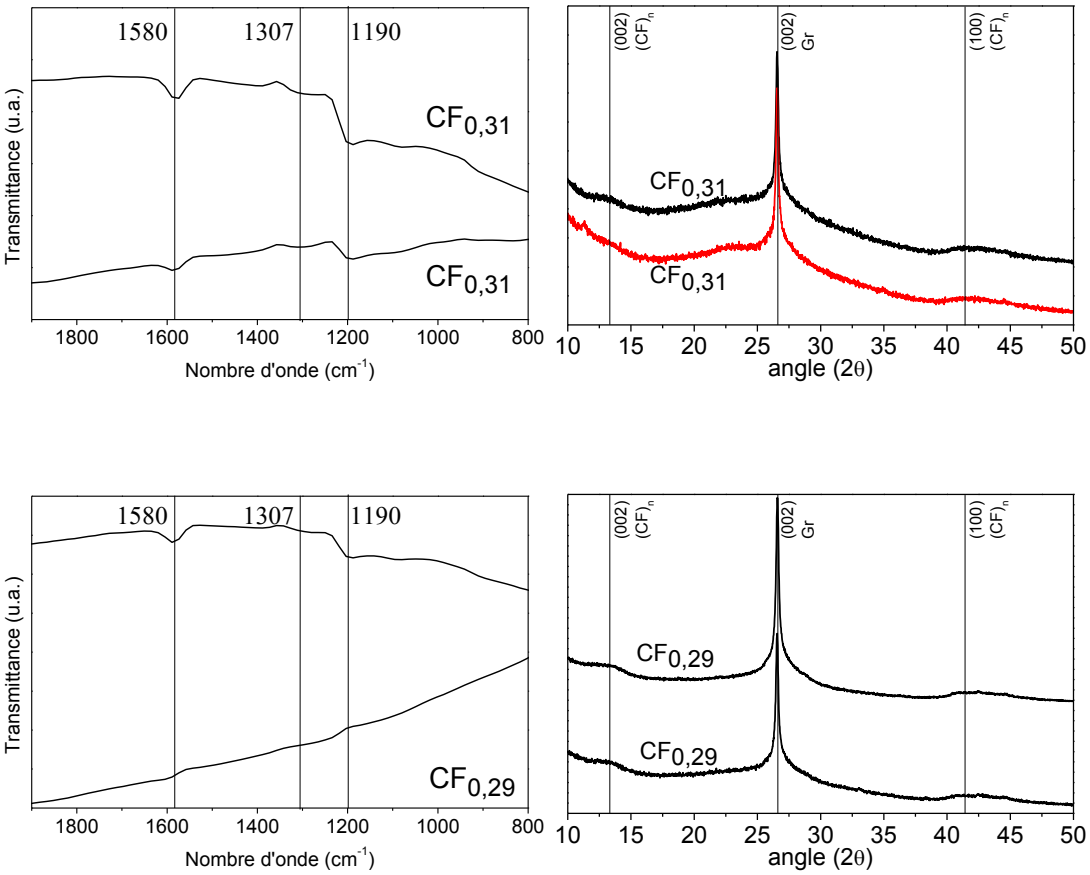
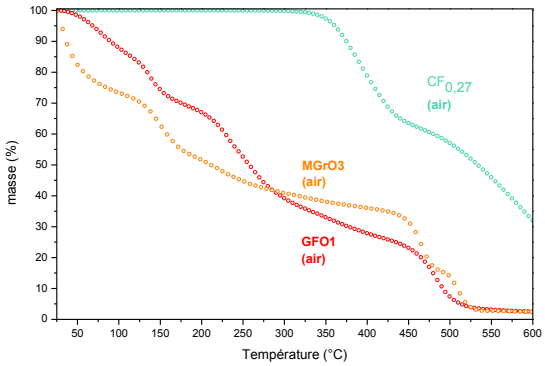


Figure S3.3 : Analyses ThermoGravimétriques de GFO-027, GO, $CF_{0,27}$



FigureS3.4 : Déconvolution du spectre RMN du carbone de GFO-027 lots 1 et 2 (10kHz)

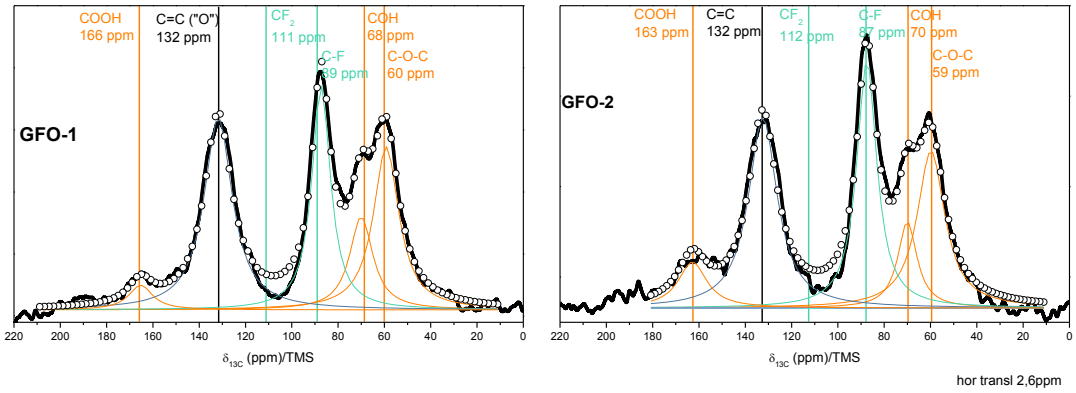


Figure S3.5 : Déconvolution du spectre RMN ^{13}C de GFO-017 (gauche) et CP ^{19}F-^{13}C(droite)

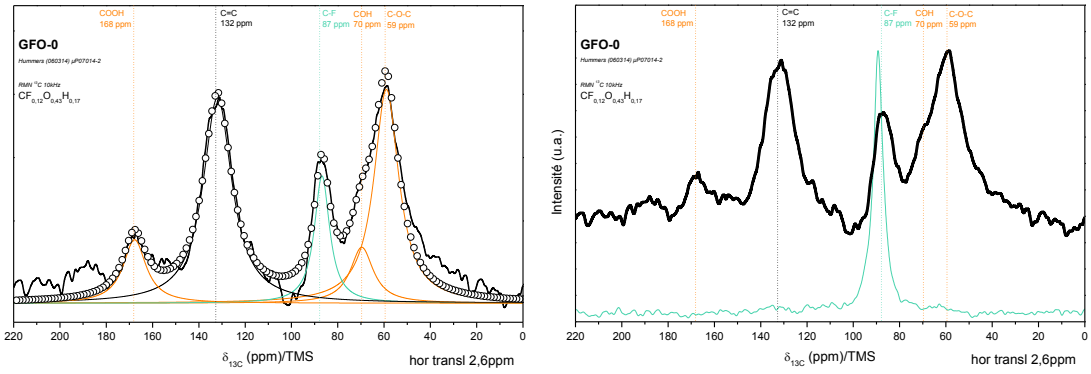


Figure S3.6 : Déconvolution du spectre RMN 13C de GFO-048 et CP 19F-13C(droite)

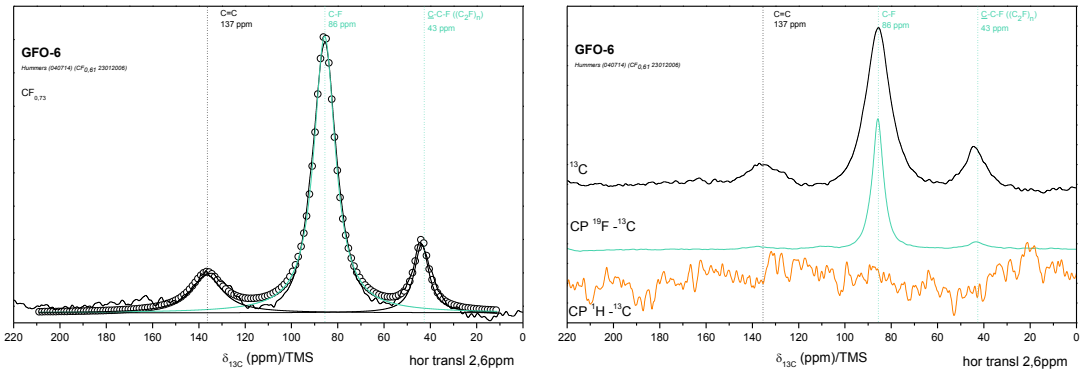


Figure S3.7 : Simulation de spectre 13C (gauche) et DRX (droite) de GFO-0,17-0

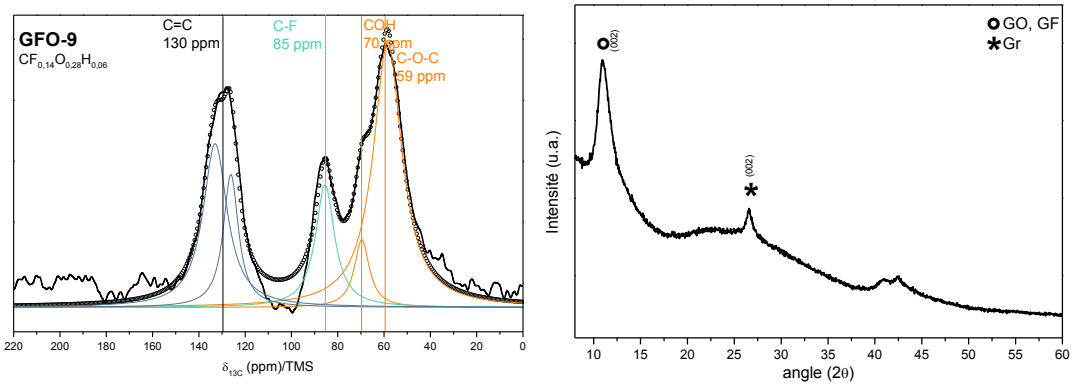
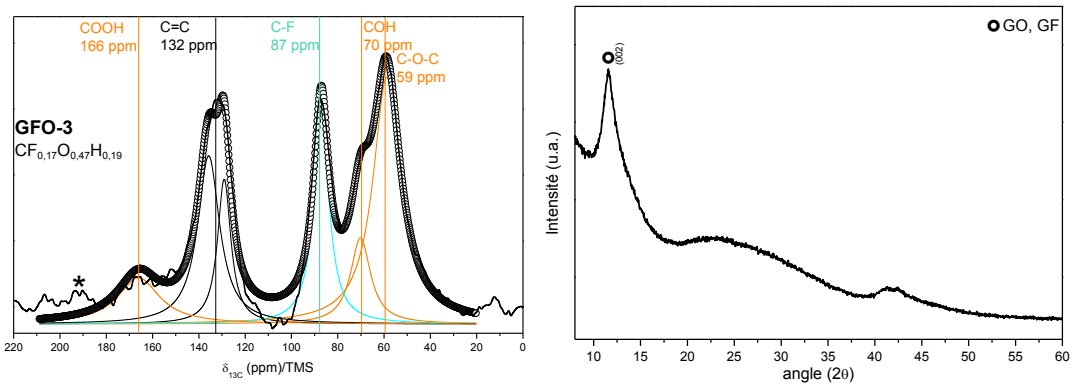


Figure S3.8 : Simulation de spectre 13C (gauche) et DRX (droite) de GFO-0,17-35



1.3 Chapitre 4

1.3.1 Mécanismes

FigureS4.1 : Décharges galvanostatiques partielles de GFO à 10mA/g dans $LiPF_6$ 1M PC-EC-3DMC

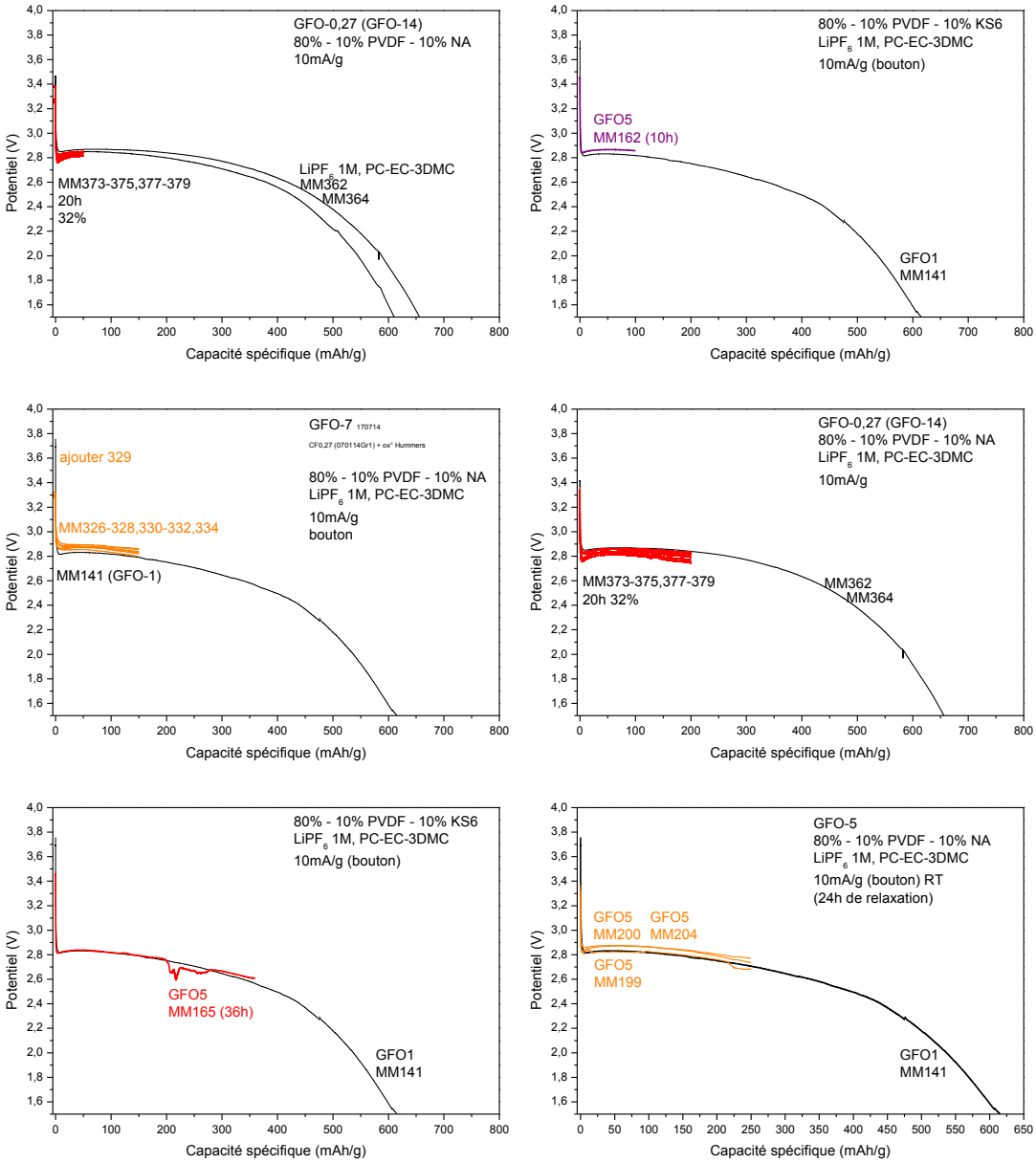


Figure S4.2 : Décharges galvanostatiques partielles de GO

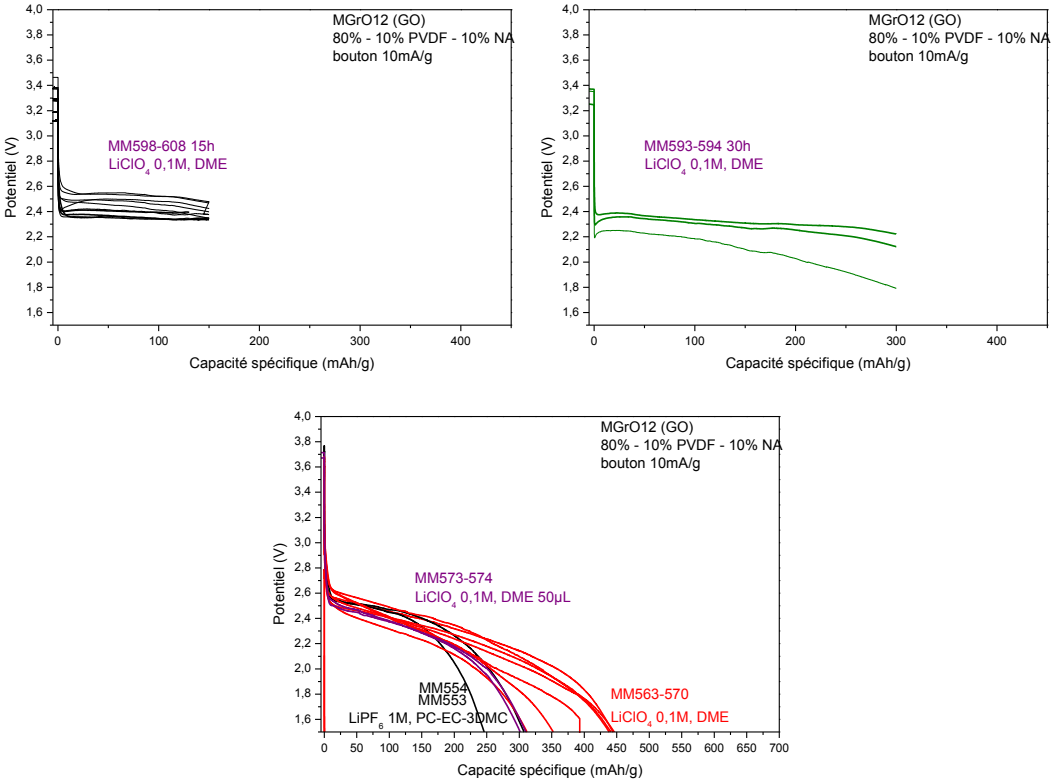
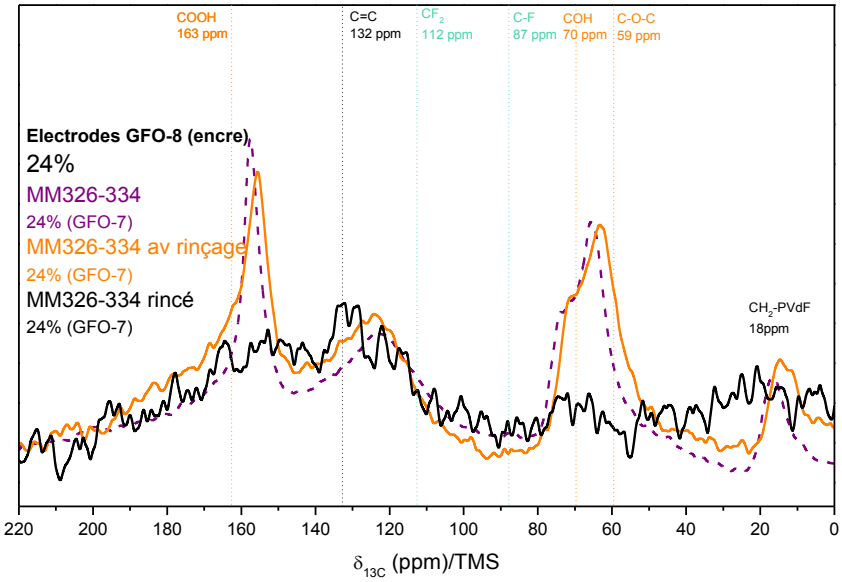
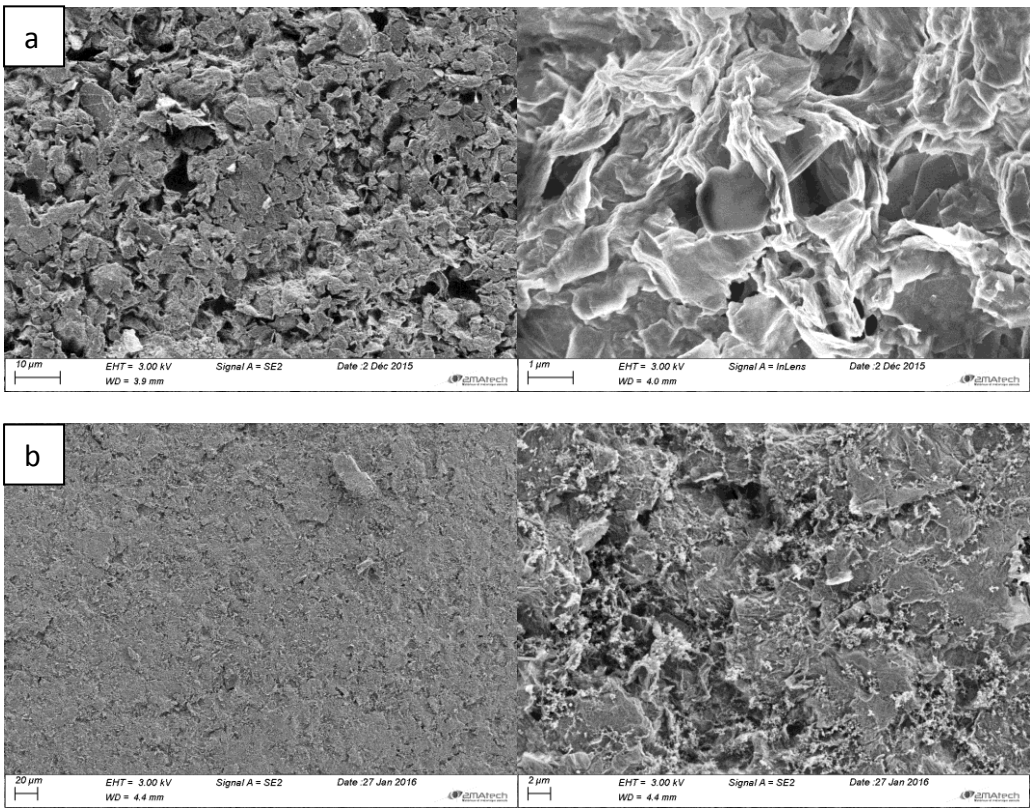


Figure S4.3 : électrode déchargée à 24 % avant et après rinçage



FigureS4.4 : MEB des matériaux formulés : a) GFO par PVDF, b) GO par PVDF et c) GO par PTFE.



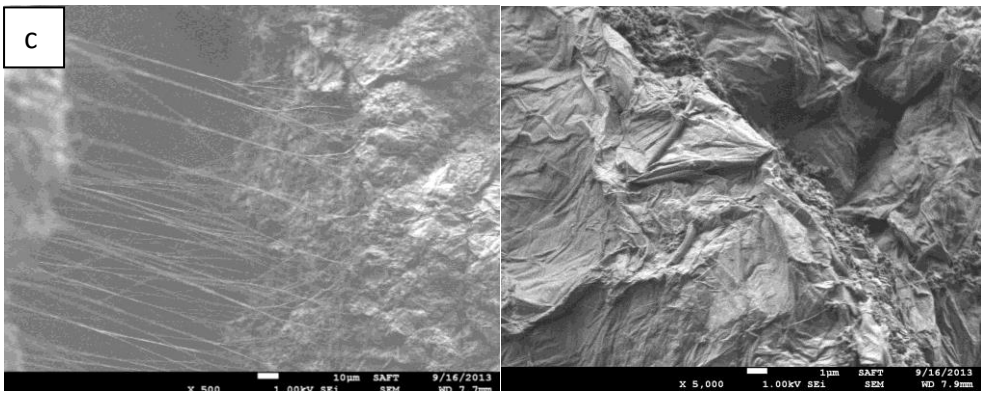
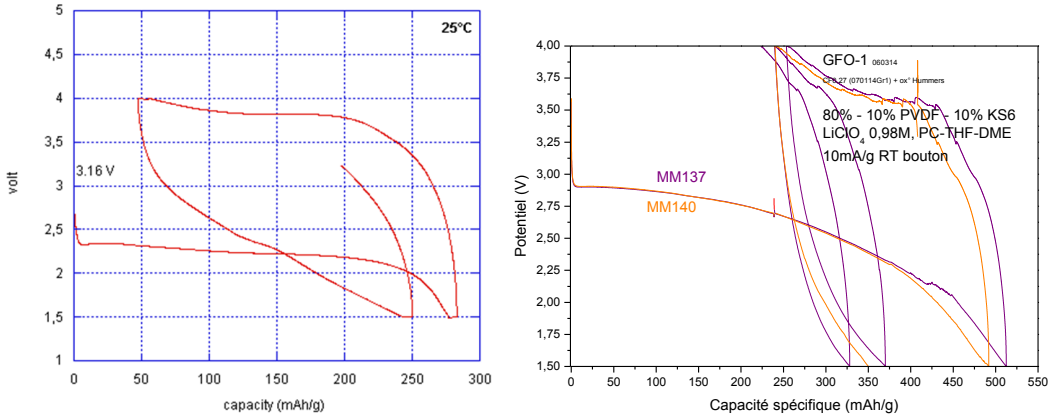


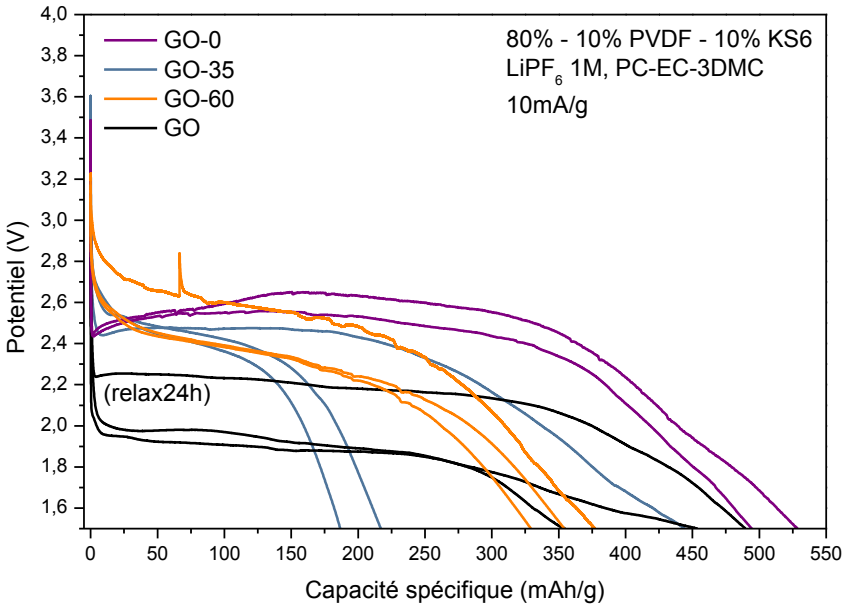
Figure S4.5 : Cyclage de GO (gauche) et GFO-027 (droite) dans LiPF6 1M PC-EC-3DMC à 10 mA/g



1.3.2 Décharges des matériaux

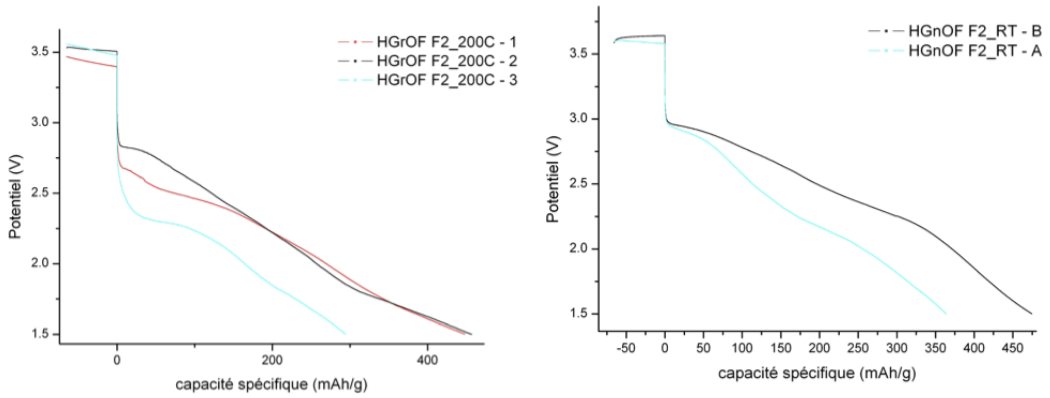
1.3.2.1 GO

FigureS4.6 : Oxydes de graphite



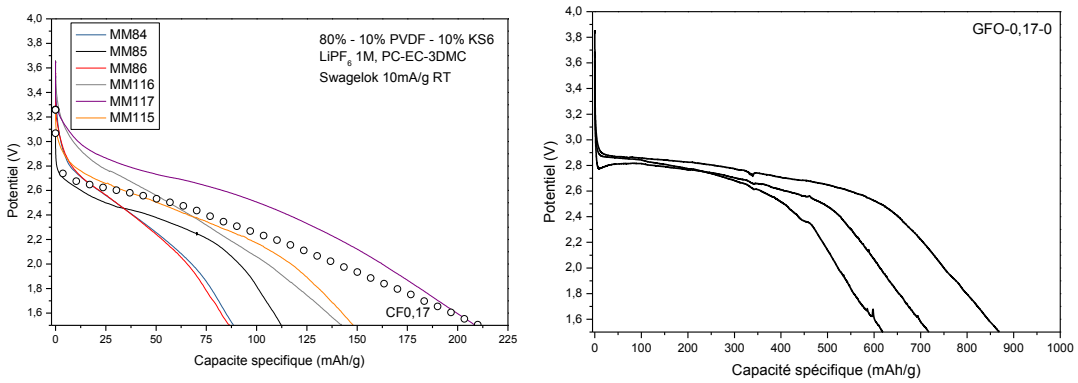
1.3.2.2 GOF

FigureS4.7 : REPRODUCTIBILITE DES DECHARGES GAL VANOSTATIQUES DES OXYFLUORURES



1.3.2.3 GFO

Figure S4.8 : Courbes de décharge galvanostatiques à 10 mA/g de GFO0,17 comparées à $CF_{0,17}$ (o)(gauche) et GFO-017-0 (droite)



FigureS4.9 : Décharges galvanostatiques de GFO-027-0 (gauche) et GFO-027-35 (droite)

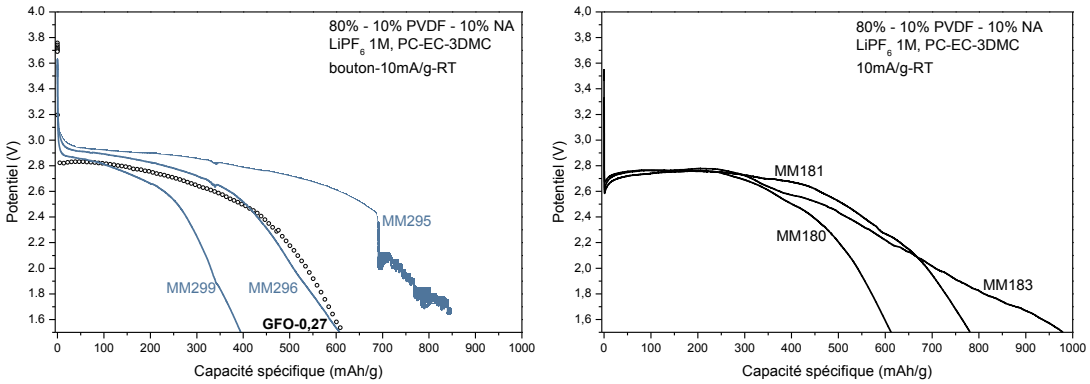
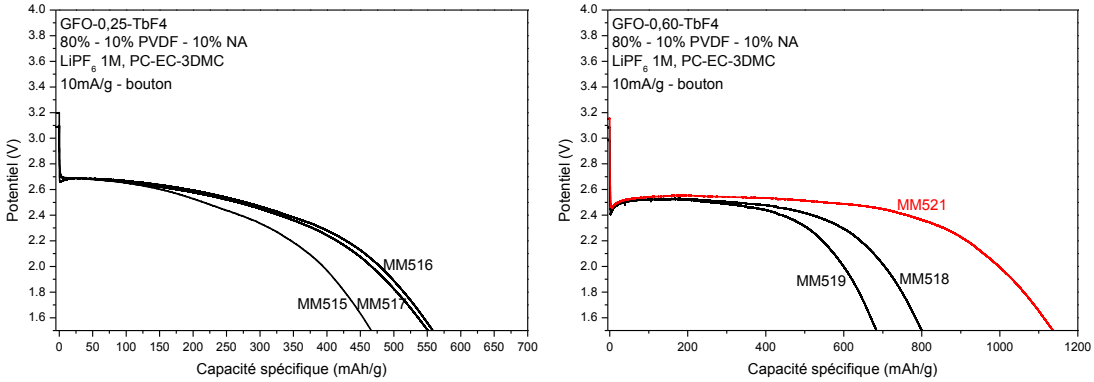


Figure S4.10 : Décharges galvanostatiques de GFO-025-T (gauche) et GFO-060-T (droite)



1.4 Techniques expérimentales

1.4.1 Caractérisations des matériaux

1.4.1.1 RMN du solide à angle magique

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 : ^{1}H, ^{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 : $\upsilon_0 = \gamma B_0/2\pi$ (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, moyenner 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° (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

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_o (ou à la fréquence ν_0) (Figure 2). 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= +/- 1/2 (cas le plus simple, avec I = ½ pour ^{1}H, ^{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 $\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$; 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. N_+ ont pour moment magnétique $m_+ = +\frac{1}{2}$ et 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. $\frac{N_+}{N_-} = e^{\frac{-(\frac{1}{2}+\frac{1}{2})\hbar\omega 0}{kT}} = e^{\frac{-\hbar\omega 0}{kT}}$. L'énergie d'un niveau est $E = -\gamma\hbar m B_0$.

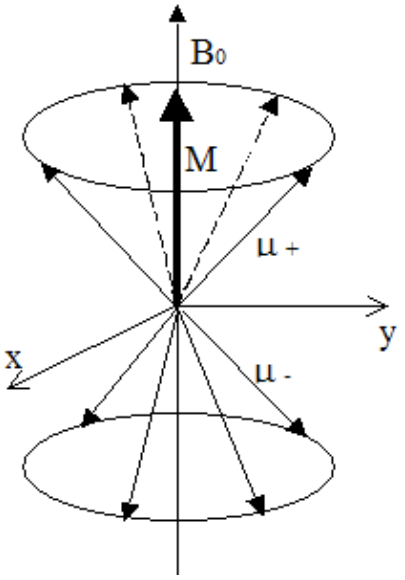


Figure 2 : Mouvement du moment magnétique élémentaire m dans un champ B_0.

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°. On utilise le plus souvent des impulsions de 90° ou de 180° (Figure 3).

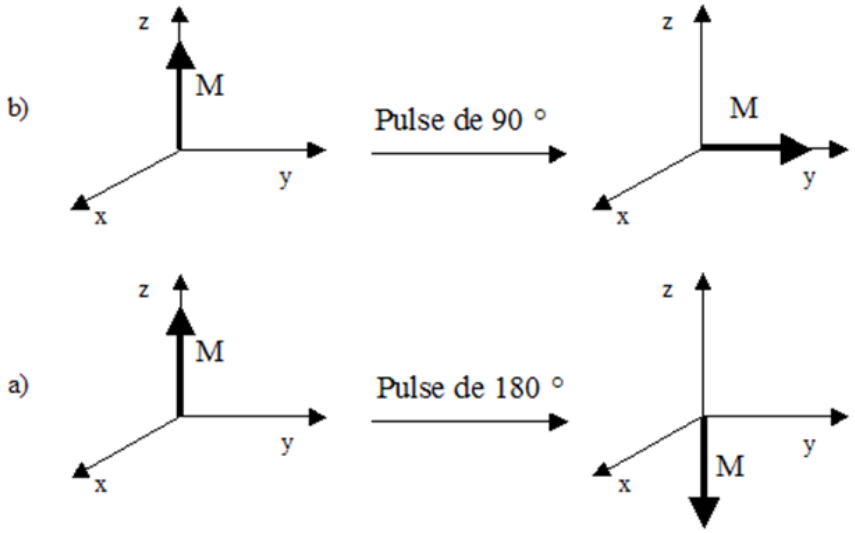


Figure 3 : Exemples d'impulsions RMN: a) impulsion de 90 °, b) impulsion de 180 °.

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 4).

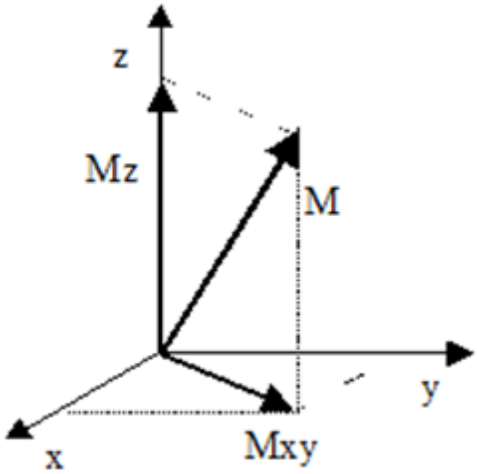


Figure 4 : Décomposition du vecteur M en ses composantes longitudinale M_z et transversale M_{xy}.

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.

1.4.1.1.1 <u>Le mouvement de précession libre (Free Induction Decay ou FID).</u>

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 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.

1.4.1.1.2 <u>La relaxation de l'aimantation nucléaire.</u>

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. On définit donc deux durées caractéristiques : l'une pour la récupération de l'aimantation longitudinale, l'autre pour la disparition de l'aimantation transversale.

1.4.1.1.3 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, que l'on note dM_z/dt , de l'aimantation longitudinale est, à chaque instant t, proportionnelle à la différence entre l'aimantation longitudinale Mz(t) et sa valeur d'équilibre M_0. Le coefficient de proportionnalité a la dimension inverse d'un temps, et on l'exprime par la constante $1/T_1$:

$$\frac{dMz}{dt} = \frac{M0 - Mz(t)}{T_1}$$

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.

1.4.1.1.4 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 Mxy(t).

$$\frac{dMxy}{dt} = -\frac{Mxy(t)}{T_2}$$

La 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. On effectue donc une transformée de Fourier du signal temporelle et on obtient un signal fréquentiel où toutes les contributions au FID se traduisent par autant de pics à des fréquences différentes.

Les spectres RMN solide reflètent en général les contributions des différentes interactions qui sont assez importantes dans les solides : Zeeman (interaction entre le spin nucléaire et le champs 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.

1.4.1.1.5 Séquences RMN.

1.4.1.1.5.1 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 5). 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.

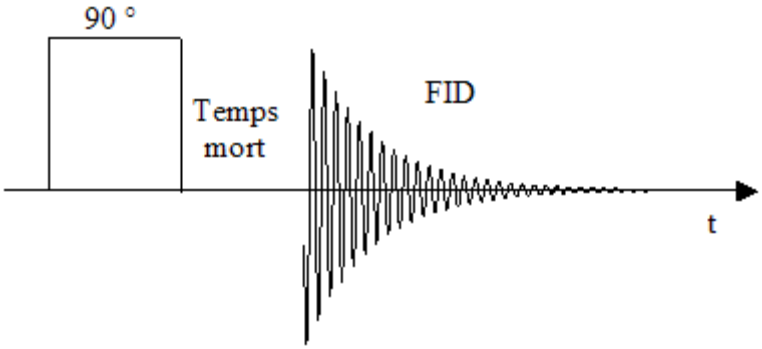


Figure 5 : Représentation schématique de la séquence "simple".

1.4.1.1.5.2 Séquence CP-MAS

Certains noyaux comme le proton ^{1}H 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 6) 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}F et S=^{13}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 moyenner 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 entres 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 on utilise une vitesse suffisamment élevée les bandes de rotation sont déplacées à l'extérieur de la raie et elles disparaissent. Le problème des spectres ^{19}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.

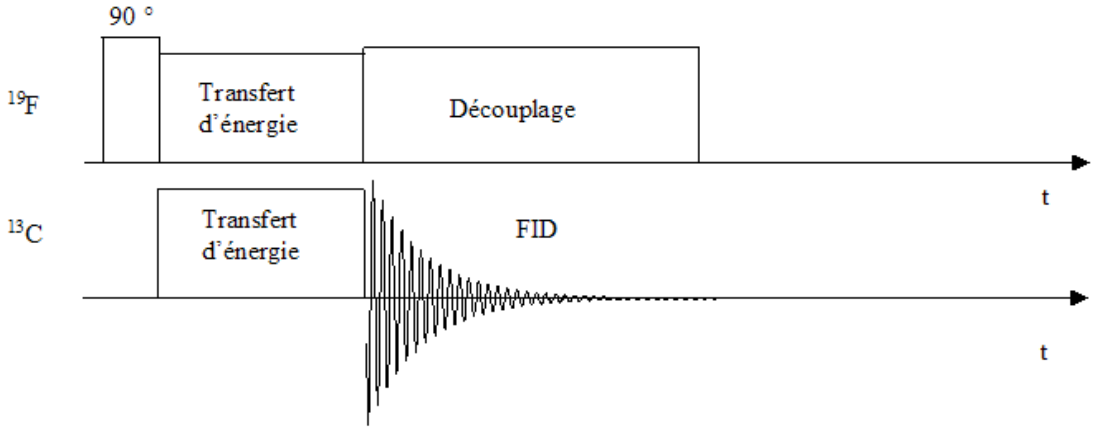


Figure 6 : Représentation schématique de la séquence de Cross Polarisation (CP).

1.4.1.1.6 Conditions expérimentales et démarche

La spectroscopie à Résonance Magnétique Nucléaire est opérée sur Bruker Avance III de l'UBP Start de l'Université Blaise Pascal (UBP Clermont) via l'interface TopSpin.

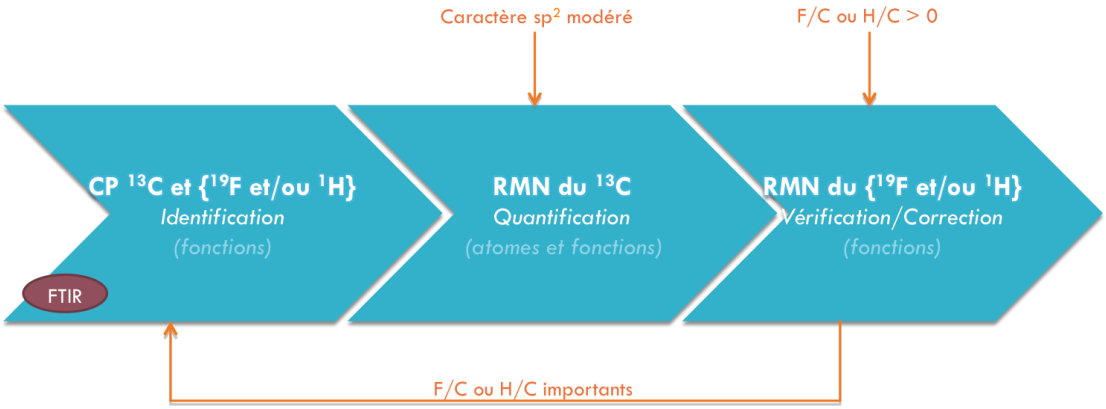
Cet appareil permet de travailler sur des échantillons solides grâce à leur mise en rotation selon un axe d'angle dit magique (54,74°) simulant le mouvement moléculaire à l'état liquide. Cette méthode nommée MAS (Magical Angle Spinning) permet donc de s'affranchir de toutes les anisotropies rencontrées à l'état solide. Les vitesses de rotation dépendent de la sonde ; pour des rotors de 2,5 mm il est possible de tourner à 32 kHz.

TABLEAU 2 : PARAMETRES ET ECHANTILLONS REFERENCES POUR CHAQUE NOYAU

Noyau	Spin nucléaire I	Abondance isotopique (%)	Fréquence de résonance (MHz)	Sensibilité relative	Référence externe	acquisition - D_1
^{13}C	1/2	1,108	73,4	$1,59.10^{-2}$	Tétraméthyl-silane (TMS)	D_1 = 25 s
^{19}F	1/2	100,00	282,2	0,83	CF_3COOH	D_1 = 2 s
^{1}H	1/2	99,985	300,0	1,00	nanodiamant (ND4)	D_1 = 5 s
^{31}P	1/2	100	121,5	$6,61.10^{-2}$	H_3PO_4	D1 = 20 s
^{7}Li	3/2	92,41	116,6	0,27	LiCl	D1 = 20 s

La démarche consiste à s'appuyer des spectres CP comparés aux spectres obtenus en séquence simple pour recenser (avec l'IRTF) et attribuer les déplacements des différentes fonctions exprimées, puis de quantifier les fonctions grâce aux déconvolutions de spectre en séquence simple.

Schéma 1 : Exploitation des données RMN :



Les déconvolutions sont réalisées sous Origin 8.0. Les fonctions choisies sont lorentziennes. Les rapports des aires donnent les rapports des groupements considérés.

Les erreurs sur les aires varient selon la complexité des spectres. On peut aller jusque 10%. Toutefois cela reste un maximum.

1.4.1.2 Infrarouge (IRTF)

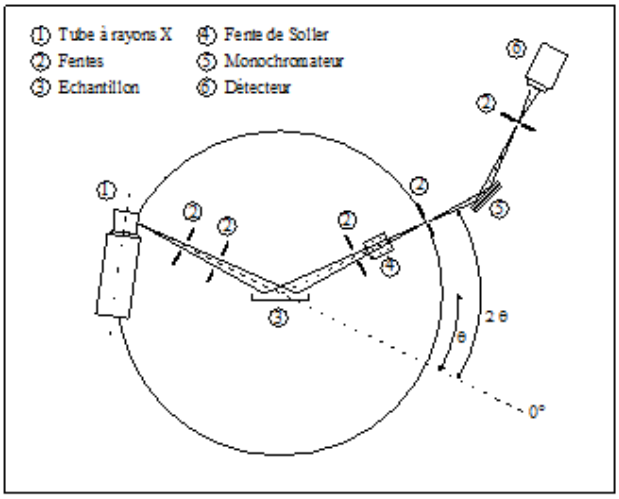
La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier donne des informations sur les fonctions qui s'expriment via les vibrations des liaisons. Chaque fonction absorbe dans des longueurs d'onde correspondant à différents modes. On peut les constater entre 400 et 4000 cm^{-1}. Cependant on peut avoir superposition et les longueurs d'onde référencées ci-après sont approximatives dans la mesure où elles dépendent de l'environnement.

Dans le cas des oxyfluorures il sera difficile de conclure, on pourra dire que l'oxyde et/ou le fluorure sont présents toutefois.

Les mesures (Résolution : 8 - 32 balayages) sont réalisées en transmission via l'interface OMNIC, KBr étant le milieu dispersant sur l'appareil Thermo.

1.4.1.3 DRX

La DRX est riche en informations structurales. Elle constitue un moyen fiable pour déterminer les phases organisées des matériaux. Les diffractogrammes sont réalisés sur l'appareil Philips X'pert suivant une géométrie de Bragg-Brentano.



SCHEMA 2 : DISPOSITIF de mesure de la DRX

Le goniomètre positionne l'échantillon qui subit une rotation angulaire constante de 5 à 80°. La radiation Kα1 du cuivre (λ=1,5404 Å) est 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 sous l'interface Data Collector. . Des enregistrements lents ont été faits en mode pas à pas (pas de 0,012° / 0,028°) avec des temps d'acquisition de 27 à 53 s par pas.

Le traitement des informations consiste à identifier les phases, déterminer la distance interfeuillet et éventuellement la taille des cycles benzéniques. Cette dernière information est rarement disponible sur les oxydes et oxyfluorures.

formule distance interfeuillet (d_{OO2}) : $d=\frac{\lambda}{2*sin(\theta)}$, avec ϑ est en radians.

formule de la longueur de cohérence : $Lc=c*\frac{\lambda}{w*cos(\theta)}$,

avec c=0,9, ϑ est en radians et w la largeur à mi-hauteur de la raie en radians.

L'erreur sur la largeur de pic à mi-hauteur est inférieure à 2%.

A noter que pour les graphènes fonctionnalisés la DRX n'est pas la technique adaptée pour les sonder, on ne peut donc attester de leur présence ou absence. Il faut d'autres méthodes. En revanche on a la quantité de résidus contenus dans le matériau.

1.4.1.4 ATG

Les analyses thermogravimétriques sont réalisées sur TGA-50 de Shimadzu qui permet de contrôler le milieu : respectivement l'air et le diazote. Environ 10mg de produit sont disposés dans un creuset en alumine. Via le logiciel TA-60, la gamme de température ainsi que la rampe sont contrôlées. On va de la température ambiante à 600°C avec une rampe de 2°C/min.

Les températures de décompositions sont décrites par des accidents. Pour plus de précision, la dérivée de la courbe perte de masse vs température est exploitée.

1.4.1.5 Microspectroscopie Raman

1.4.1.5.1 4.1 Traitement classique de l'effet Raman

1.4.1.5.1.1 Le modèle harmonique de la liaison

L'interaction matière-rayonnement peut être envisagée dans une vision simple comme l'interaction entre le champ électrique d'un rayonnement électromagnétique et des charges constituant des dipôles dans la matière. Ces dipôles peuvent être permanents ou induits.

La matière peut être décrite très simplement comme des masses m_j, liées mécaniquement par des ressorts de différentes rigidités (k_i) et pouvant vibrer autour d'une distance d'équilibre r_0 (Figure 7).

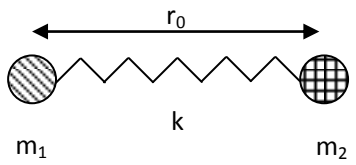


Figure 7 : Description de la liaison comme un oscillateur simple harmonique.

Si μ est la masse réduite de l'oscillateur, alors celui-ci possède une fréquence propre de vibration associée à son mode de vibration : $\omega_0 = \sqrt{(k/\mu)}$. On lui associe également un nombre d'onde $\overline{\upsilon}_0 = \frac{1}{2\pi c} \times \sqrt{k/\mu}$.

Le potentiel associé à cet oscillateur est parabolique autour de la position d'équilibre et peut être approximer comme suit : $V(r) = 1/2 \times \left.\frac{d^2V(r)}{dr^2}\right|_{r=r_0} (r-r_0)^2$

1.4.1.5.1.2 Description classique de l'effet

Dans le cas de la diffusion Raman, le rayonnement ne cède pas directement de l'énergie aux oscillateurs mécaniques, l'interaction se fait via le dipôle induit $\vec{p}$ d'après la relation suivante :

$$\vec{p} = [\alpha]\vec{E}$$

où $[\alpha]$ est le tenseur de polarisabilité du système oscillant et $\vec{E}$ le champ électrique oscillant ; $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)$.

Les n dipôles peuvent osciller autour de leurs positions d'équilibre Q_n^0 (dans le système des coordonnées normales) : $Q_n = Q_n^0 \cos(\omega_n t)$ où ω_n est la fréquence propre de l'oscillateur n.

La polarisabilité traduit la capacité des charges d'un système à se déformer sous l'action d'un champ électrique. Le tenseur de polarisabilité est symétrique ; $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ et dans le cas d'un système à symétrie sphérique, il peut être réduit à un scalaire α_0. Dans le reste de notre développement nous nous placerons dans cette approximation. La polarisabilité du système peut être développée en série de Taylor dans le repère des coordonnées normales tel que :

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_n \frac{\partial \alpha}{\partial Q_n^0} Q_n + \ldots$$

D'où il vient finalement que le moment dipolaire induit s'écrit au premier ordre:

$$\vec{p} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \sum_n \left.\frac{\partial \alpha}{\partial Q_n}\right|_0 Q_n^0 \cos(\omega_n t)\, \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \;;$$

$$\vec{p} = \underbrace{\alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)}_{\text{DIFFUSION RAYLEIGH}} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_n \left.\frac{\partial \alpha}{\partial Q_n}\right|_0 Q_n^0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 - \omega_n)t}_{\text{DIFFUSION STOKES}} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_n \left.\frac{\partial \alpha}{\partial Q_n}\right|_0 Q_n^0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 + \omega_n)t}_{\text{DIFFUSION ANTI -STOKES}}$$

Le moment dipolaire peut donc être décomposé en trois termes distincts, décris ci-dessus :

La diffusion Rayleigh existe dans tous les cas, elle se fait sans changement de fréquence du rayonnement.

Les diffusions Stokes et anti-Stokes sont des processus avec changement de fréquence, symétriques par rapport à la fréquence du rayonnement incident ω_0.

Les processus de diffusion Raman existent s'il existe au moins un oscillateur n ;

$$\left.\frac{\partial\alpha}{\partial Q_n}\right|_0 \neq 0.$$

1.4.1.5.2 4.2 Le traitement quantique de l'effet RAMAN

1.4.1.5.2.1 Représentation énergétique

La description quantique d'un oscillateur amène à la quantification de l'énergie en niveaux $E = \hbar\,\omega(n+1/2)$ avec la règle de sélection de transition entre deux niveaux vibrationnels : $\Delta n = \pm 1 \Rightarrow \Delta E = \hbar\,\omega$. (Figure 8)

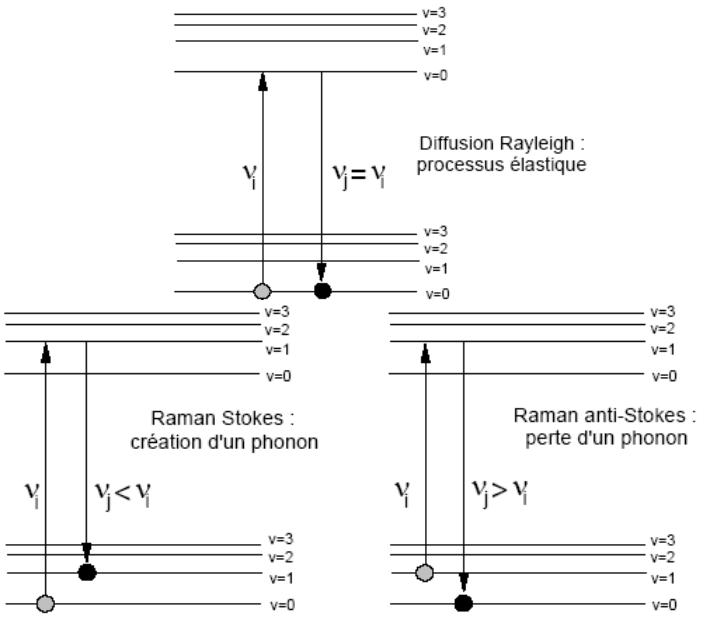


Figure 8 : Les trois types de diffusion : Rayleigh (élastique), Stokes et anti-Stokes (inélastique).

Dans les processus Stokes et anti-Stokes, le photon incident à une énergie $\hbar\,\omega_0$; fait transiter le système d'un niveau n (ou n+1) vers un niveau énergétique virtuel, puis il se désexcite sur le niveau n+1 (*Stokes*) (ou n *Anti-Stokes*). (Figure 9)

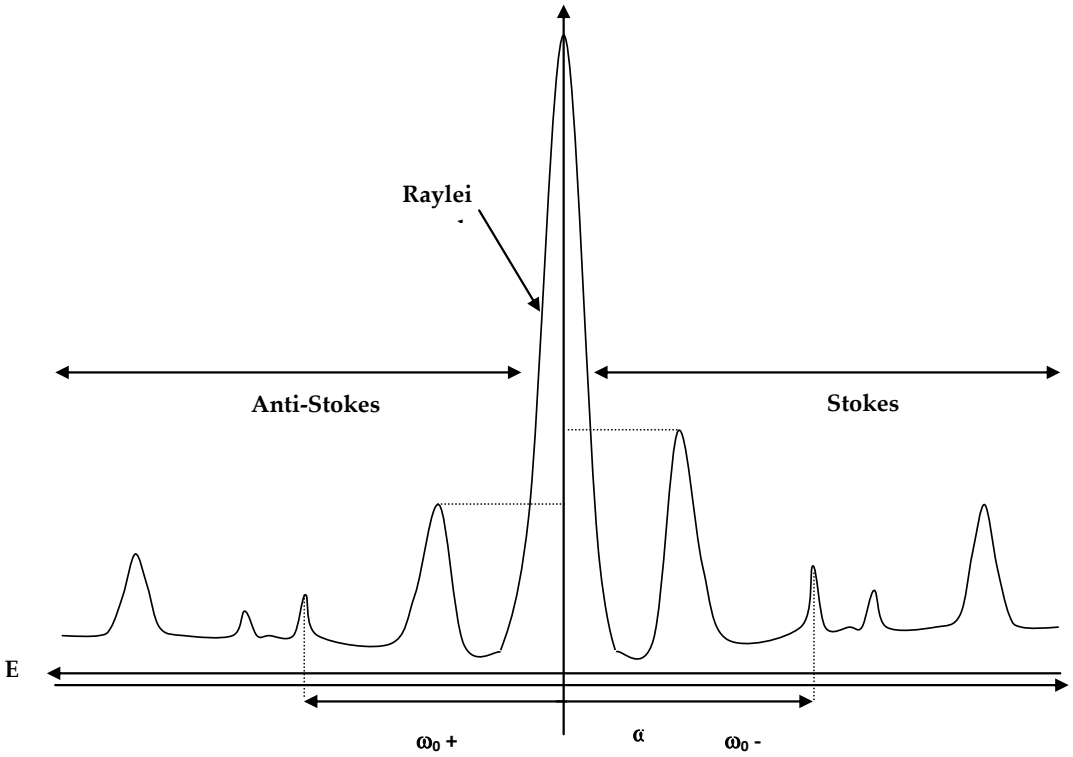


Figure 9 : Représentation schématique d'un spectre Raman avec les contributions élastique (Rayleigh) et inélastiques (Stokes et anti-Stokes).

La population des niveaux est donnée par une statistique de Boltzmann, donc les niveaux les plus énergétiques sont les moins peuplés. De fait, le processus Stokes partant d'un niveau n vers le niveau n+1 est plus probable que le processus anti-Stokes partant du niveau n+1 vers le niveau n. Ainsi, dans les spectres Raman les raies Stokes et anti-Stokes sont symétriques par rapport à l'énergie incidente (pic « Rayleigh ») mais d'intensités très différentes, les pics Stokes sont bien plus intenses que les pics anti-Stokes, généralement on ne regarde donc que les pics Stokes.

Le rapport des intensités Stokes et anti-Stokes est une mesure locale de température du système.

1.4.1.5.2.2 Résonance

Lors des processus inélastiques Stokes et anti-Stokes, le système transit vers un niveau virtuel d'énergie bien plus élevée que celles des niveaux vibrationnels mis en jeux. Si l'énergie incidente est exactement égale à l'énergie entre un niveau vibrationnel et un niveau réel des niveaux électroniques supérieurs, le système entre en résonance et l'intensité du signal Raman diverge. C'est les cas avec les nanotubes de carbone.

$\mathbf{I} \propto \frac{\mathbf{A}}{\omega_{\mathbf{nm}}^{2} - \omega_{\mathbf{0}}^{2}}$; donc si $\hbar\,\omega_0$ tend vers l'énergie $\hbar\,\omega_{nm}$ de transition entre le niveau n et le niveau m, l'intensité du signal devient très grande, le système est en résonance.

1.4.1.5.3 <u>Applications aux matériaux carbonés</u>

Elle 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 de 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 (la notation C sp^x est utilisée pour définir ici l'état d'hybridation des atomes de carbone), l'excitation résonnant avec les orbitales π de ces sites les rendant dominants par rapport aux C 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 chaines. Dans le graphite cristallin, ce mode correspond à la symétrie E_{2g} en donnant un pic à 1580cm^{-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 1300-1360cm^{-1}. Cette bande est absente dans le graphite cristallin à cause de restrictions de symétrie, ainsi que dans des carbones purement *sp*^{3} sans cycle. Elle apparait 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 *sp*^{2}/ C *sp*^{3} et du degré de désordre représentés sur la Figure 10.

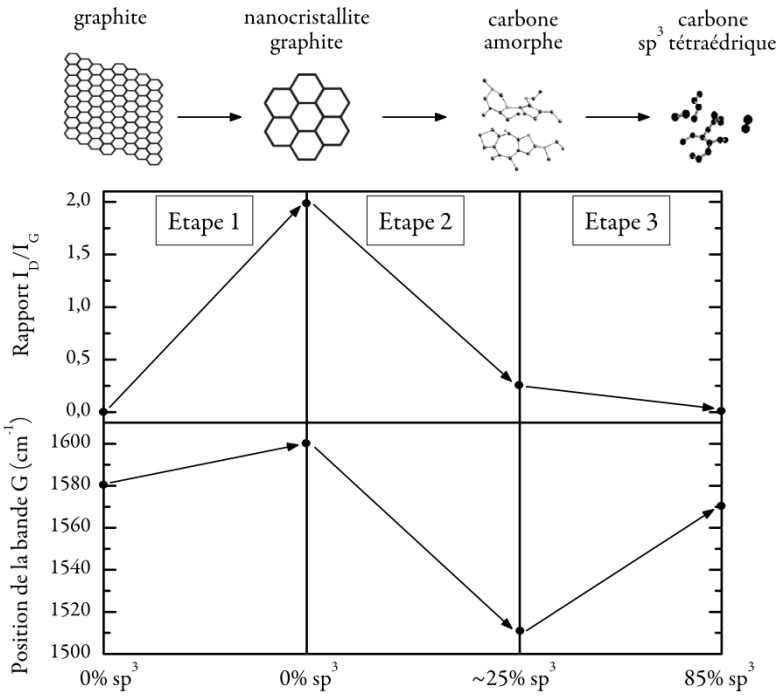


Figure 10 : Variation de la position de la bande G et du rapport I_D/I_G avec l'augmentation du désordre corrélée à une augmentation de la quantité de C *sp*^{3}.

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**.

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.

Si généralement ces deux bandes sont simulées par deux gaussiennes (ou quatre si on se trouve en présence d'interactions du second ordre) 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**. Dans le cas des oxydes et oxyfluorures, les gaussiennes seront suffisantes.

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 figures :

- 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):

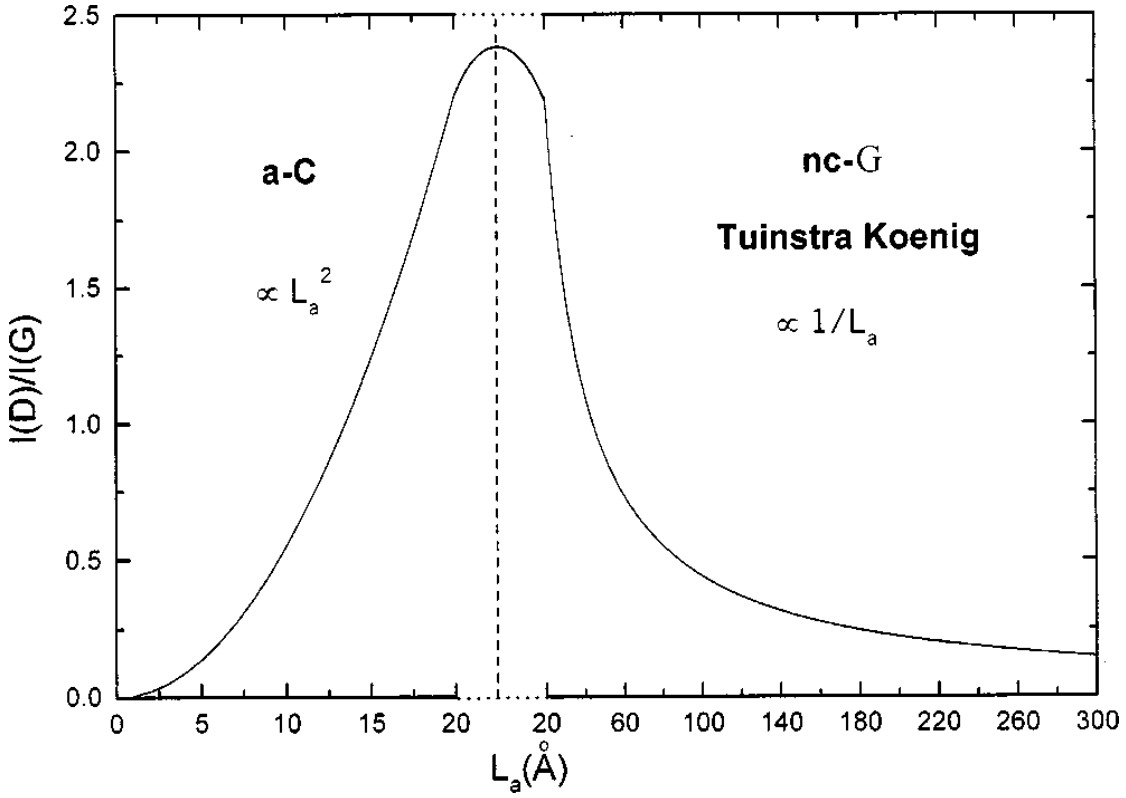
$$I_D/I_G=C(\lambda)/L_a$$

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 $400\leq\lambda\leq700$nm, C_0=-12,6nm et C_1=0.033nm.

- Dans le cas où le carbone contient des C sp^3, donc appartenant aux étapes 2 et 3, la relation proposée par Ferrari et Robertson s'applique :

$$I_D/I_G= C'(\lambda).L_a^2 \quad \text{où } C'(\lambda)= C(\lambda)/8.$$

Figure 11 : Représentation des domaines d'application des modèes de Tuinstra-Koenig et Ferrari-Robertson



Les spectres sont obtenus sur le spectromètre Jobin-Yvon T64000 équipé d'un laser de rayonnement incident 514,5 nm (vert). Le logiciel d'acquisition est LabSpec. La calibration est faite par rapport au silicium. Par ailleurs, ce spectromètre est microscopique ce qui permet de sonder les zones étudiées (grandissement x10, x50, x100) via une caméra CCD.

Le calcul des longueurs de cohérence est aussi effectué après traitement informatique des bandes (Origin 8.0). L'erreur sur les aires est de 2% au maximum après simulation.

1.4.1.6 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 12) :

- 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 ; ii) les paires électrons-trous ; iv) la cathodoluminescence.

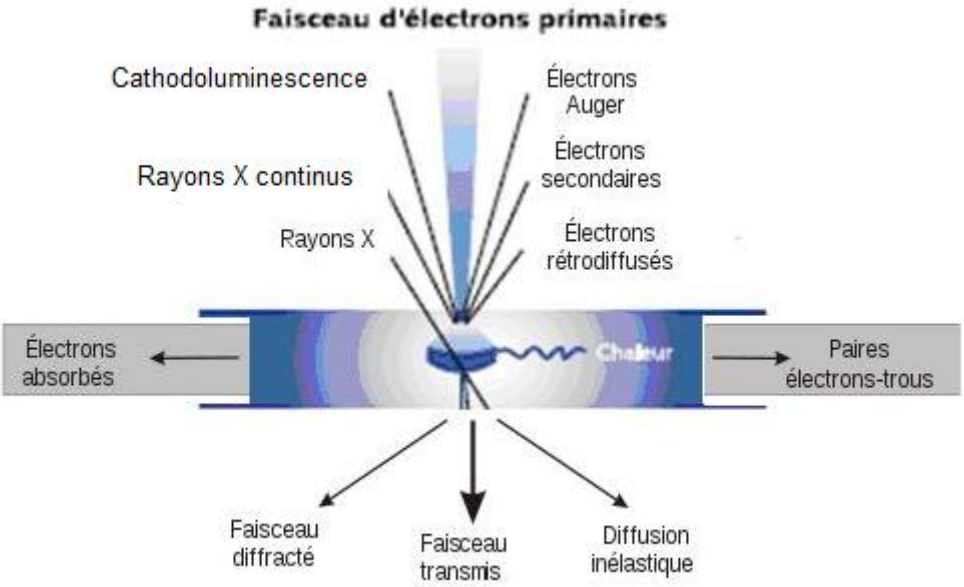


Figure 12 : Schéma des interactions entre le faisceau électronique incident et l'échantillon.

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 Cambridge Scan 360 SEM, 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.

1.4.2 Techniques d'électrochimie

1.4.2.1 Formulations

Les cathodes sont élaborées sous forme de dépôt sur des supports en acier entre 50 et 120°C après quoi elles sont dégazées 1h à 40°C puis une autre à 120°C sous vide. La masse active avoisine 5mg.

Elles sont formulées la plupart du temps avec un liant (1/10 massique), un matériau conducteur (1/10 massique) et la matière première (8/10 massique). Ils sont respectivement le PVDF, le graphite et le matériau étudié.

1.4.2.2 Constitution et montage des piles

Les piles sont réalisées dans des piles bouton, montées en boîte à gants compte tenu de la réactivité du lithium (anode) à l'air. Des membranes séparatrices en PVDF sont utilisées et l'électrolyte est PC - EC - 3DMC, LiPF6 1M sauf indication contraire.

1.4.2.3 Paramètres de décharges galvanostatiques

Les décharges galvanostatiques sont réalisées sur potentiostat/galvanostat multicanal VMP2/Z, et gérées par l'interface EC-Lab. Un temps de relaxation de 5h est imposé puis une densité de courant de 10mA/g, sauf indications.

On obtient entre autres le potentiel en circuit ouvert (OCV open circuit voltage), le(s) potentiel(s) de décharge ($E_{1/2}$) et la capacité spécifique que l'on compare à la capacité théorique.

Glossaire

Gr : Graphite
KS15 : graphite commercialisé
GIC : Composés d'intercalation du graphite
GO : oxyde de graphite ou graphène
GOF : GO fluoré
GF : fluorure de graphite
GFO : GF oxydé
Csp^2 : atomes carbones hybridés sp^2
Csp^3 : atomes carbones hybridés sp^3
COC : ponts oxygénés sur deux carbones adjacents
COH : hydroxyles
COOH : acides carboxyliques
CF : groupement fluorocarboné
MWCNT : Nanotubes de carbons multiparois
AFS : Agent Fluorant Solide
PVDF : PolyFluorure de Vinylidène
PTFE : PolyTétraFluoroEthylene
PEO : Oxyde de PolyEthylene
PC : Carbonate de Propylène
EC : Carbonate d'Ethylène
DMC : Carbonate de DiMéthyle
DME : Diméthoxyéthane
TEGDME : TétraEthylène Glycol DiMéthylEther
THF : Tetraméthylfurane
DMF : Diméthylformamide
NMP : N-méthyl-2-pyrrolidone
DMSO : DiMéthylsulfOxide
LiTFSI :Bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt
ND : nombre donneur
NA : nombre accepteur
IR(TF) : InfraRouge (à Transformée de Fourier)
DRIFT : Diffuse Reflectance InfraRouge Fourier Transform
XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy
DRX : Diffraction aux Rayons X
RMN (NMR) : Résonance Magnétique Nucléaire
TMS : TétraMéthylSilane
MAS : Magical Angle Spinning
TMS : Tétraméthylsilane
CP : Cross Polarization
RPE : Résonance Paramagnétique Electronique
MS : Spectroscopie de Masse
MEB : Microscopie Electronique à Balayage
MET (TEM) : Microscopie Electronique à Transmission
STEM : Microscopie Electronique à Balayage par Transmission
EDX : Energy Dispersive X-Ray
A.E. : Analyse Elémentaire
ATG : Analyses ThermoGravimétriques
TPD : Désorption Thermique Programmée
DSC : calorimétrie différentielle à balayage
SS : surface spécifique
TK : Tuinstra-Koenig
FR : Ferrari-Robertson
BDE : Bond Dissociation Energy

OXYDES ET OXYFLUORURES DE DERIVES GRAPHENIQUES POUR PILE AU LITHIUM

Résumé

Les piles au lithium tiennent une place importante dans de nombreuses applications, notamment dans le secteur industriel à forte valeur ajoutée. Les oxyfluorures de graphites et graphènes, ainsi que leurs précurseurs oxydes, ont été identifiés comme des matériaux de cathode pouvant permettre d'augmenter la densité d'énergie de ces piles. Durant cette thèse, afin d'obtenir des nouveaux oxyfluorures de graphite, deux voies de synthèse ont été prospectées. Lors de la synthèse enchainant oxydation de Hummers puis fluoration gaz-solide, le paramètre température d'oxydation a été modulé et a donné lieu à des composés contenant des proportions différentes de fonctions oxygénées de type OH, COOH, COC. Lors de la synthèse débutant par la fluoration, différentes méthodes de fluoration ont été mise en œuvre faisant agir soit le fluor moléculaire soit le fluor radicalaire à deux échelles de synthèse (laboratoire et micropilote). Une caractérisation minutieuse des matériaux issus de chaque voie, croisant les analyses structurales (DRX, ATG, diffusion Raman...) et analyses chimiques (IR, RMN, XPS...) a permis de cerner les modularités sur les effets de structure et de distribution de fonctions à l'échelle locale. Ce panel de composés a été testé en décharge galvanostatique en pile au lithium afin de corréler activité électrochimique des fonctions et gain en performances.

Mots-clés : oxyfluorure de graphite, fluoration, oxydation, pile au lithium, RMN du solide, DRX, tests galvanostatiques

GRAPHENE DERIVATIVES OXIDES AND OXIFLUORIDES FOR LITHIUM BATTERIES

Abstract

Primary Lithium Batteries are substantial in many applications, particularly in industrial niche sectors. Graphite oxifluorides and their precursors, graphite oxides, are promising materials for the cathodes. We explored two-step synthesis combining Hummers' oxidation and solid-gas fluorination. Temperature of oxidation was key parameter to control OH, COC and COOH ratio. Direct fluorination and controlled fluorination were processed at laboratory and scaled-up. Because of complexity of the materials and specificity at each scale, we cross-checked the data from several techniques for structure (XRD, TGA, Raman spectroscopy...) and chemistry (IR, MAS NMR, XPS...) for an accurate picture. We tested the broad set of materials. Galvanostatic discharges enabled us to understand the electrochemical activity of functions at stake and key factors of design for better performances.

Keywords: graphite oxifluorides, fluorination, oxidation, primary lithium batteries, MAS NMR, XRD, galvanostatic discharge