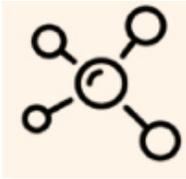


Carbone et fluor : deux alliés pour le stockage de l'énergie

Présenté par Dr. K. GUERIN ARAUJO DA SILVA



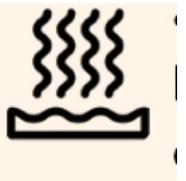
L'énergie



Chimique : contenue dans les liaisons



Mécanique : combine énergie cinétique (mouvement) et énergie potentielle (position relative)



Thermique : manifestation de la chaleur (mouvement d'atomes et de molécules dans un solide, un liquide ou un gaz = énergie cinétique)



Radiative: contenue dans les ondes électromagnétiques provenant du rayonnement solaire (partie visible = lumière solaire)

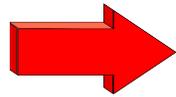


Électrique : mouvement d'électrons ou de charges électriques dans un conducteur



Nucléaire : associée à la force de cohésion des nucléons dans le noyau atomique

L'énergie



Indispensable au développement économique et pour améliorer le niveau de vie

✓ **Exemple : en 200 ans**

La France a multiplié sa consommation énergétique par 28 (croissance moyenne 1,75%/an). Par 14 par français

✓ *On prévoit pour le monde une croissance de 2-2,5%/an*

✓ *2% de croissance = multiplier la consommation par 7,2 en 100 ans*

*Même si l'on a fait de gros progrès en matière d'efficacité énergétique, on ne sait pas encore accroître significativement notre **niveau de vie** sans accroître significativement notre **consommation d'énergie**.*

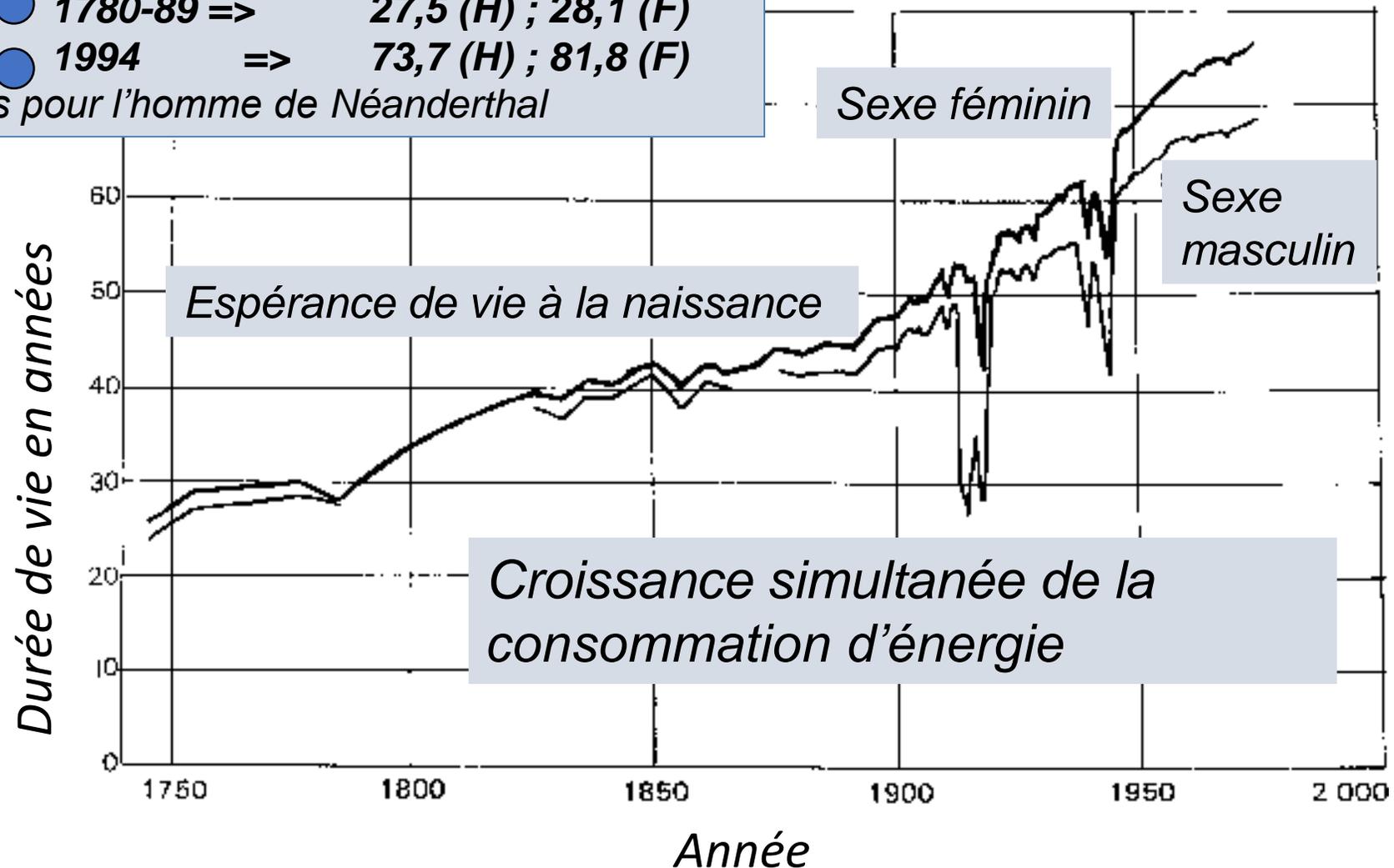
Évolution de l'espérance de vie

Espérance de vie

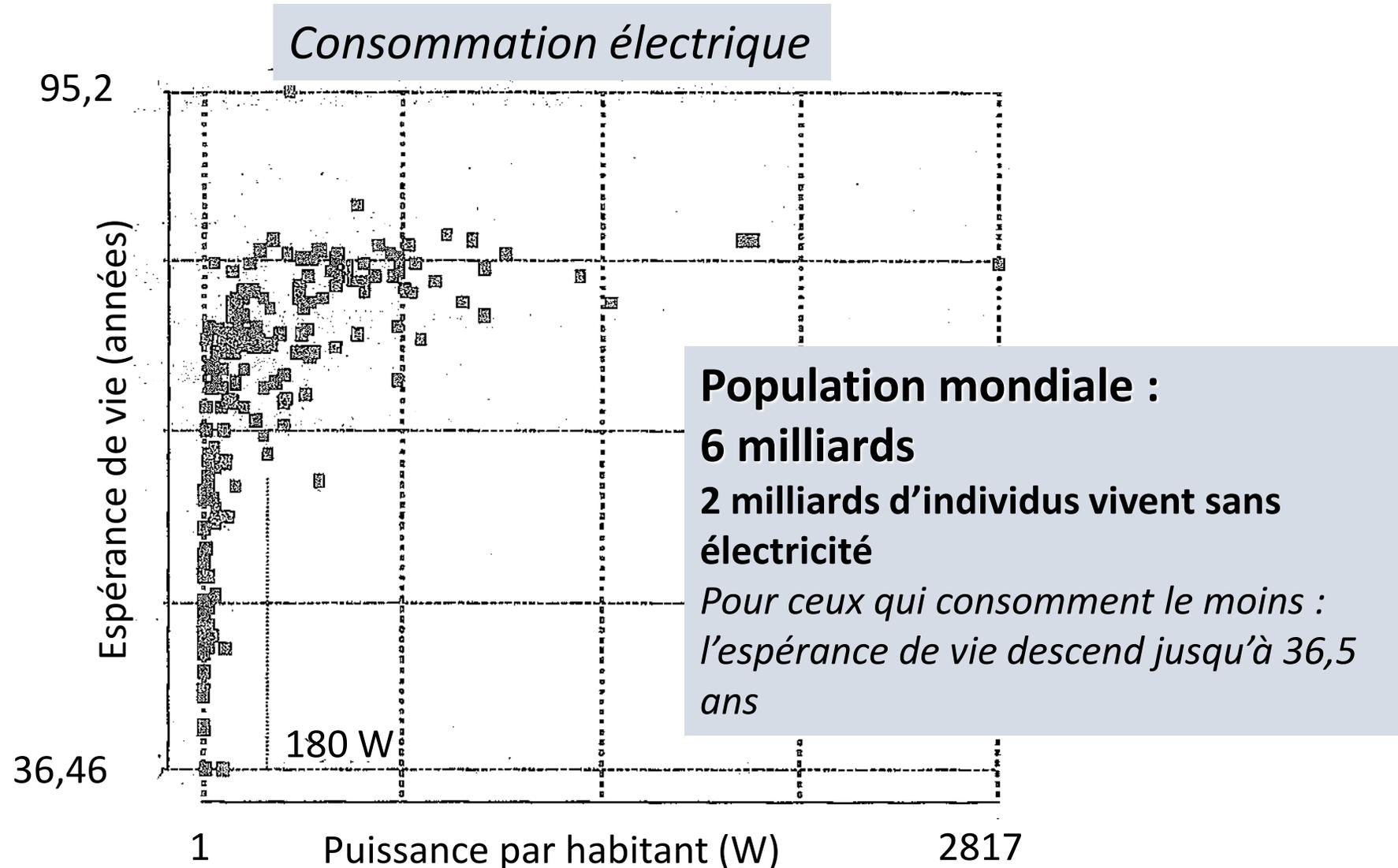
● 1780-89 => 27,5 (H) ; 28,1 (F)

● 1994 => 73,7 (H) ; 81,8 (F)

18 ans pour l'homme de Néanderthal

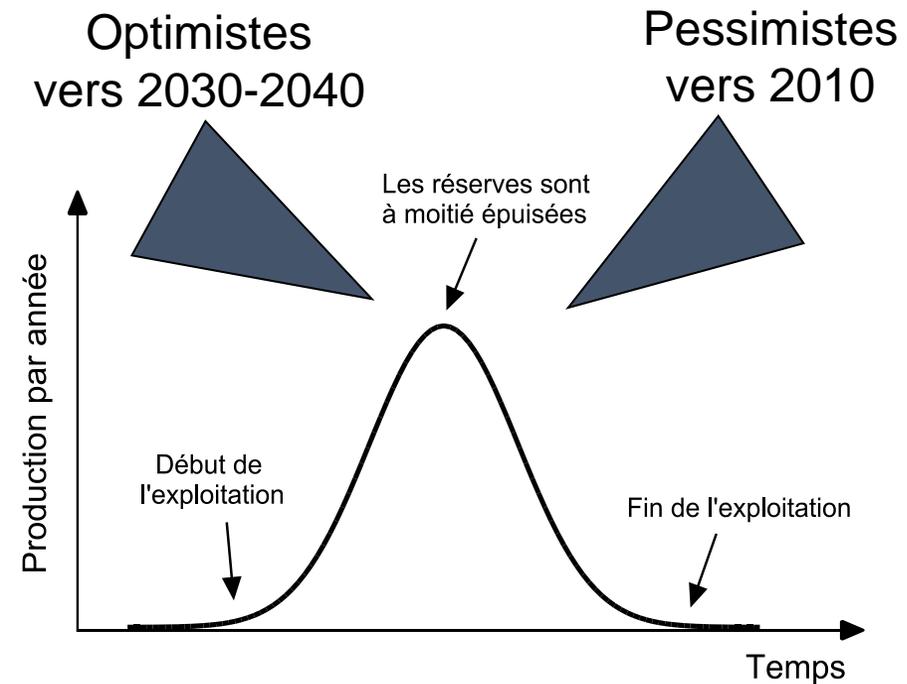


Énergie et espérance de vie (présent)



Consommation de pétrole

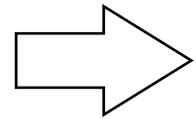
Pays	Augmentation en 20 ans
Corée du Sud	306%
Inde	240%
Chine	192%
Brésil	88%
USA	16%
Japon	12%
France	-12%



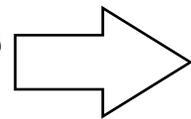
Actuellement

- **Abondance énergétique**
- **Ressources suffisantes** pour potentiellement fournir de l'énergie à tout le monde. Toutefois cette énergie est chère pour une grande partie de la planète d'où l'importance du développement économique et d'une énergie peu chère.

Mais deux problèmes préoccupants



Accroissement de l'effet de serre



Énergies fossiles

Répartition inégale sur la planète

Variabilité des prix

À long terme, raréfaction des ressources bon marché.



Le **mix énergétique** (travail de prospectives par le gestionnaire du réseau électrique RTE)

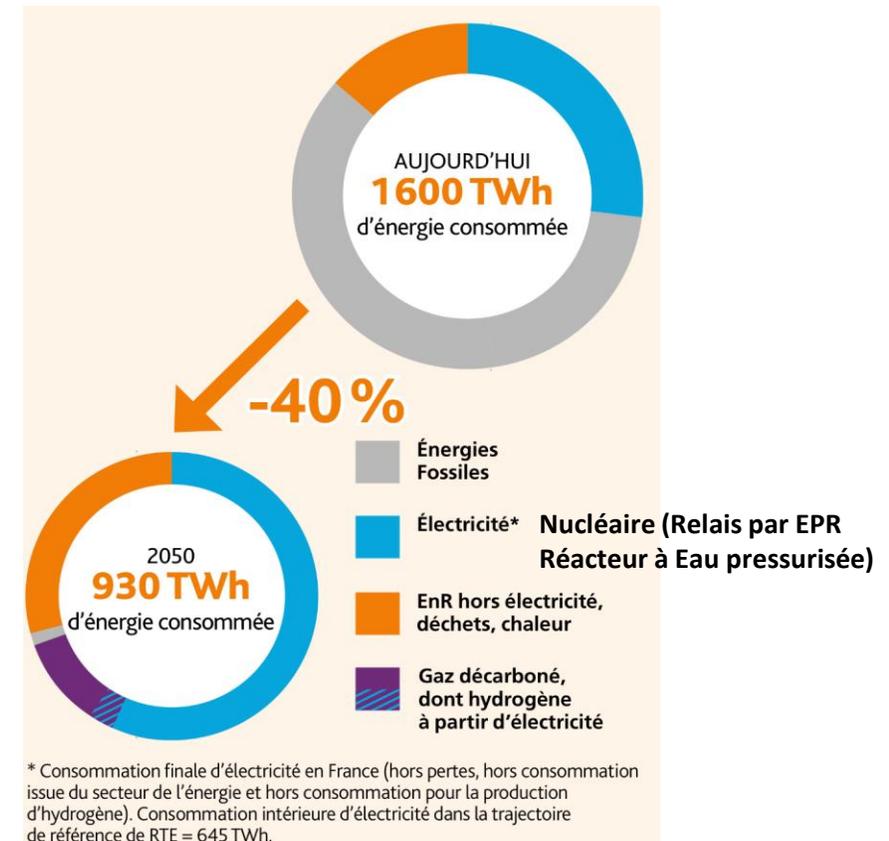
→ **Neutralité carbone en 2050**
(Acté par la loi, accords de Paris)

Abandon total des combustibles fossiles (gaz et pétrole)

→ **6 scénarios** (en prenant en compte le réchauffement climatique + vieillissement du parc nucléaire français 68% de l'électricité + équilibre du réseau à n'importe quelle heure et en tout point)

- ✓ Efficacité énergétique (électroménager, éclairage, informatique)
- ✓ Politiques publiques (rénovations thermiques des bâtiments, pompes à chaleur, ...)
- ✓ Déploiement massif des véhicules électriques

Préalable indispensable :
réduction d'au moins 40%
(Stratégie nationale bas-carbone)



+ **Montée en puissance de la chaleur renouvelable** (géothermie, à base de bois ou de déchets) et de la production de carburants de synthèse ou gaz renouvelable (biogaz issus de la méthanisation, hydrogène, ...)

MAIS intermittence de production de l'énergie renouvelable

→ **Stockage de l'énergie** (batteries stationnaires, barrages de retenue hydraulique, pilotage des batteries de véhicules électriques lors de la recharge)

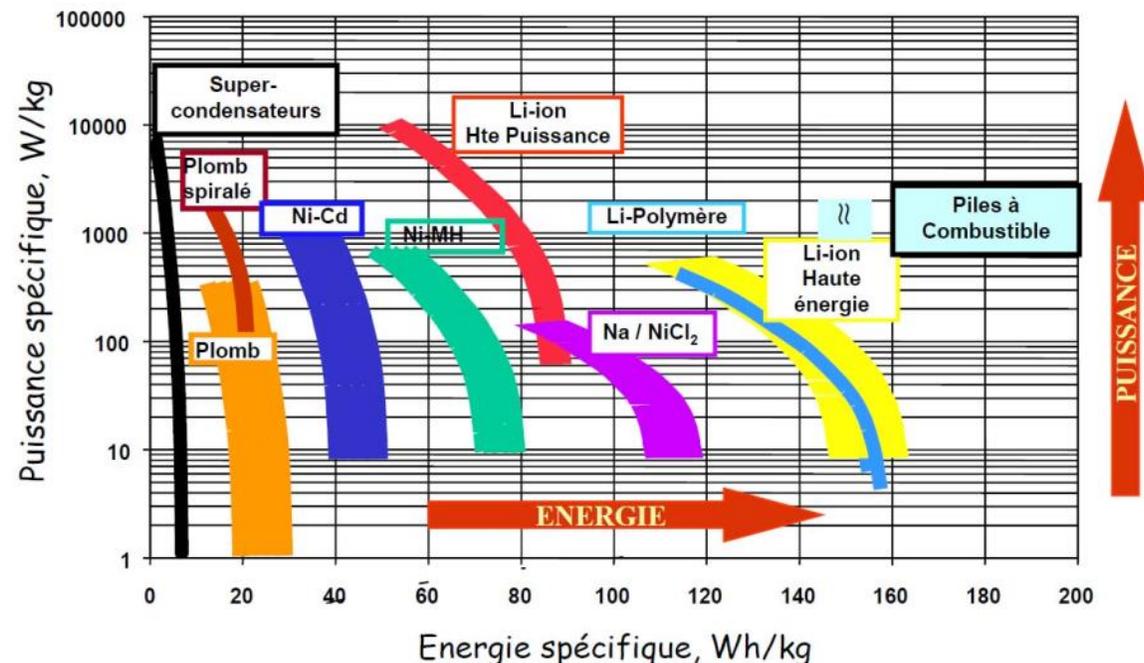
Coûts

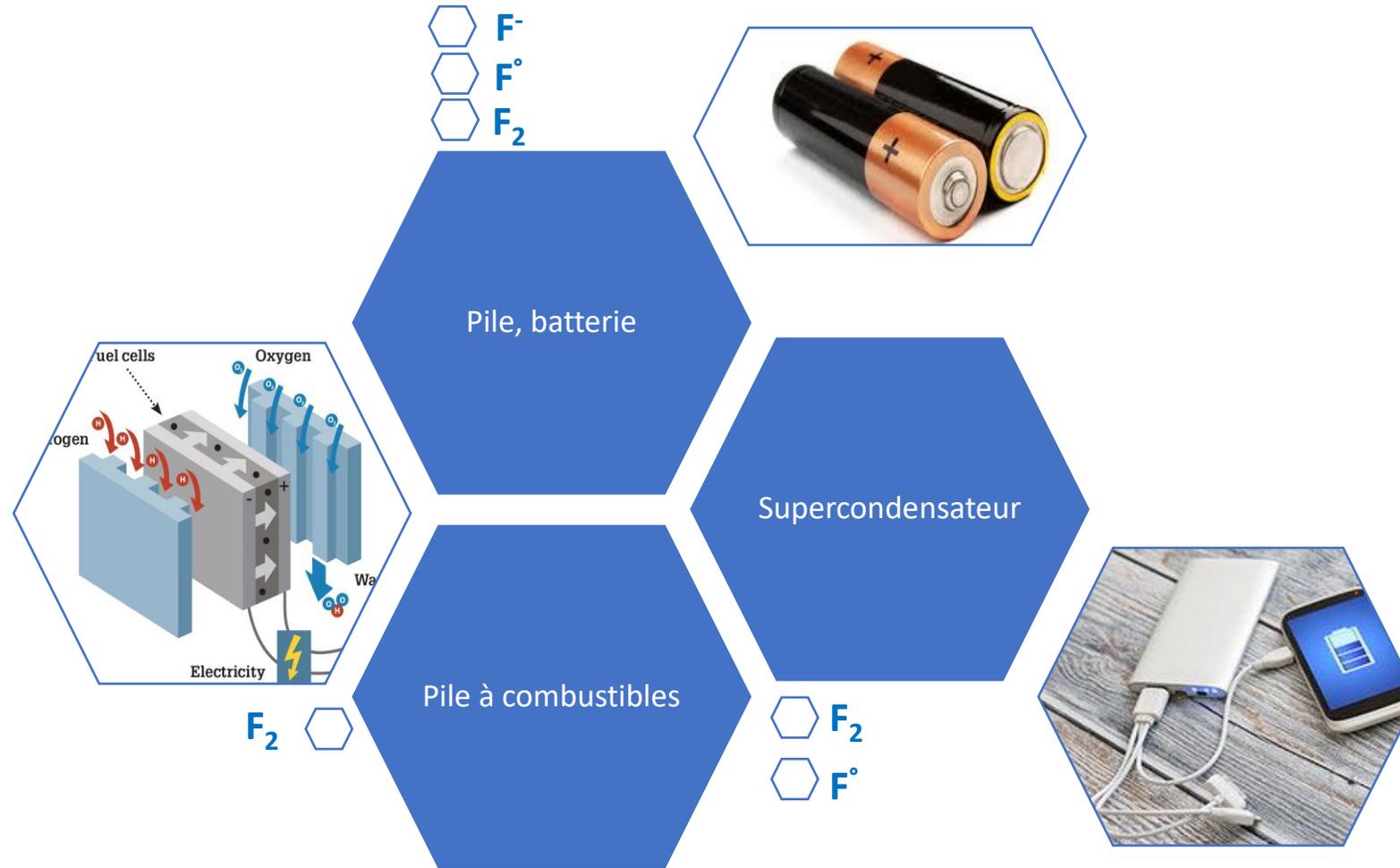
100% EnR en 2060 ou 14 EPR

Disponibilités techniques (EPR)

Le stockage de l'énergie : le point faible de la filière électrique

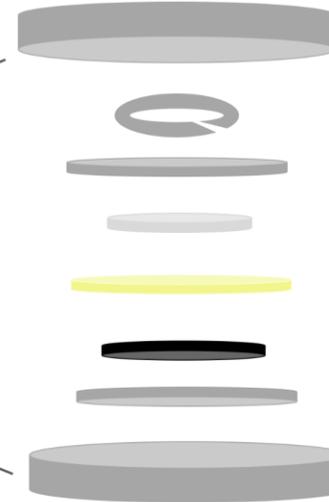
Matériau	Densité d'énergie (kWh/kg)
Essence	12
Bois sec	2
Batteries au plomb	0,04
Hydraulique	$2,8 \times 10^{-4}$ (100m)
Nucléaire (U)	5×10^6



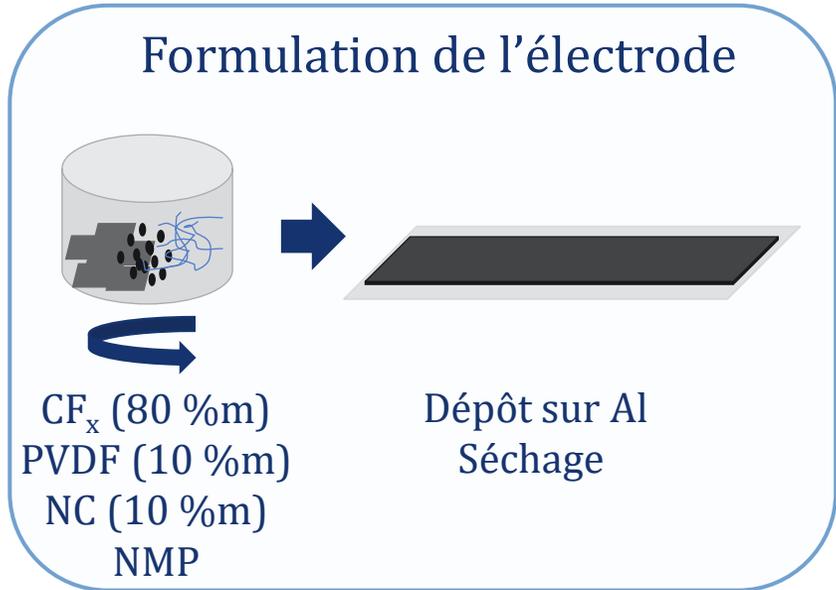




Pile, batterie



- Capuchon supérieur
- Ressort
- Collecteur de courant
- Lithium
- Electrolyte (liquide ou polymère)
- Electrode CF_x
- Collecteur de courant
- Capuchon inférieur



La chimie du fluor est partout, dans tous les compartiments du système électrochimique.



L'ÉLÉMENTARIUM

9	^
F	
Fluor	v

Fluor

Données physico-chimiques

Données atomiques

Numéro atomique Masse atomique Configuration électronique Rayon covalent

9	19,00 g.mol ⁻¹	[He] 2s ² 2p ⁵	71 pm
---	---------------------------	--------------------------------------	-------

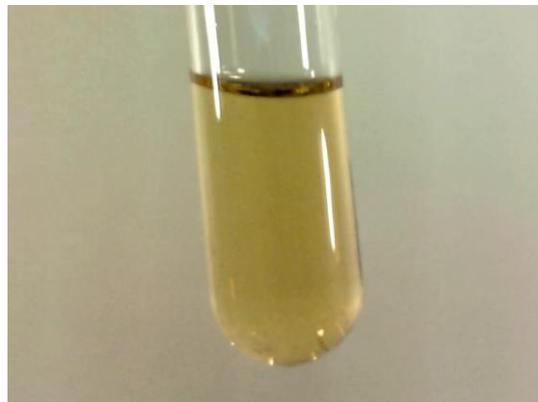
Données chimiques

Électronégativité de Pauling État d'oxydation

3,98	-1
------	----

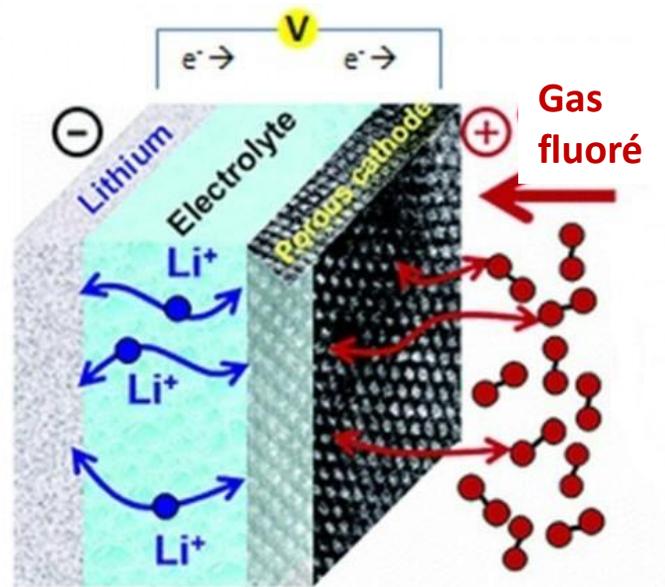
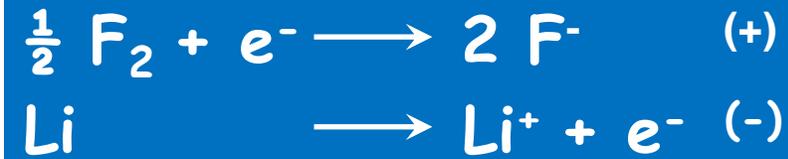


Gage de stabilité chimique d'un composé



Généralités sur les systèmes électrochimiques

Comment augmenter la tension d'un système?



		E° (volt)		
↑ Augmentation de la force de l'oxydant	Ox			Red
		2,87		
		1,51		
		1,36		
		1,23		
		0,80		
		0,77		
		0,34		
		0,00		
		-0,44		
	-0,76			
	-2,71			
	-2,92			
	-3,02			
				↓ Augmentation de la force du réducteur

- Réactivité chimique du carbone avec le fluor
- Approvisionnement continu en fluor
- Une sorte de pile à combustible !

Généralités sur les systèmes électrochimiques

- Comment augmenter la durée d'utilisation d'une batterie?

$$C = \frac{I \times t}{m} = d \times t = \frac{n \times F}{m}$$

avec

- C : capacité (mAh/g),
- t : durée d'utilisation (h),
- I : courant (mA),
- d : densité de courant (mA/g),
- M : masse molaire,
- n : nombre d'électrons échangés



C_+ : 1411 mAh/g : 6 × perf actuelle

C_- : 3885 mAh/g : 10 × perf actuelle

$C_+ \lll C_-$: la plupart des recherches actuelles sont centrées sur les matériaux cathodiques

- Qu'en est-il de la densité d'énergie spécifique E ?

$$E = C \times U \text{ avec } E \text{ en Wh/kg}$$

$$\text{F}_2/\text{Li} : 1411 \times 5,89 = 8,3 \text{ kWh/kg}$$

Matériau	Densité d'énergie (kWh/kg)
Essence	12
Batteries au plomb	0,04
Nucléaire (U)	5 000 000

Comment faire sans fluor gazeux?



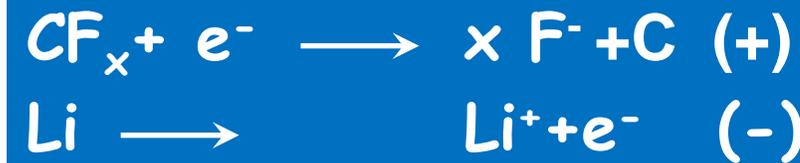
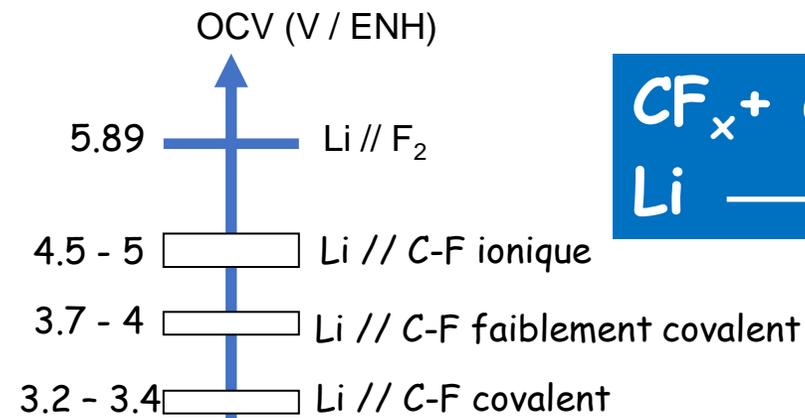
$$C = \frac{I \times t}{m} = d \times t = \frac{n \times F}{m}$$



Combinaison avec un élément léger sans propriétés redox :

Carbone

Carbones fluorés



LiF

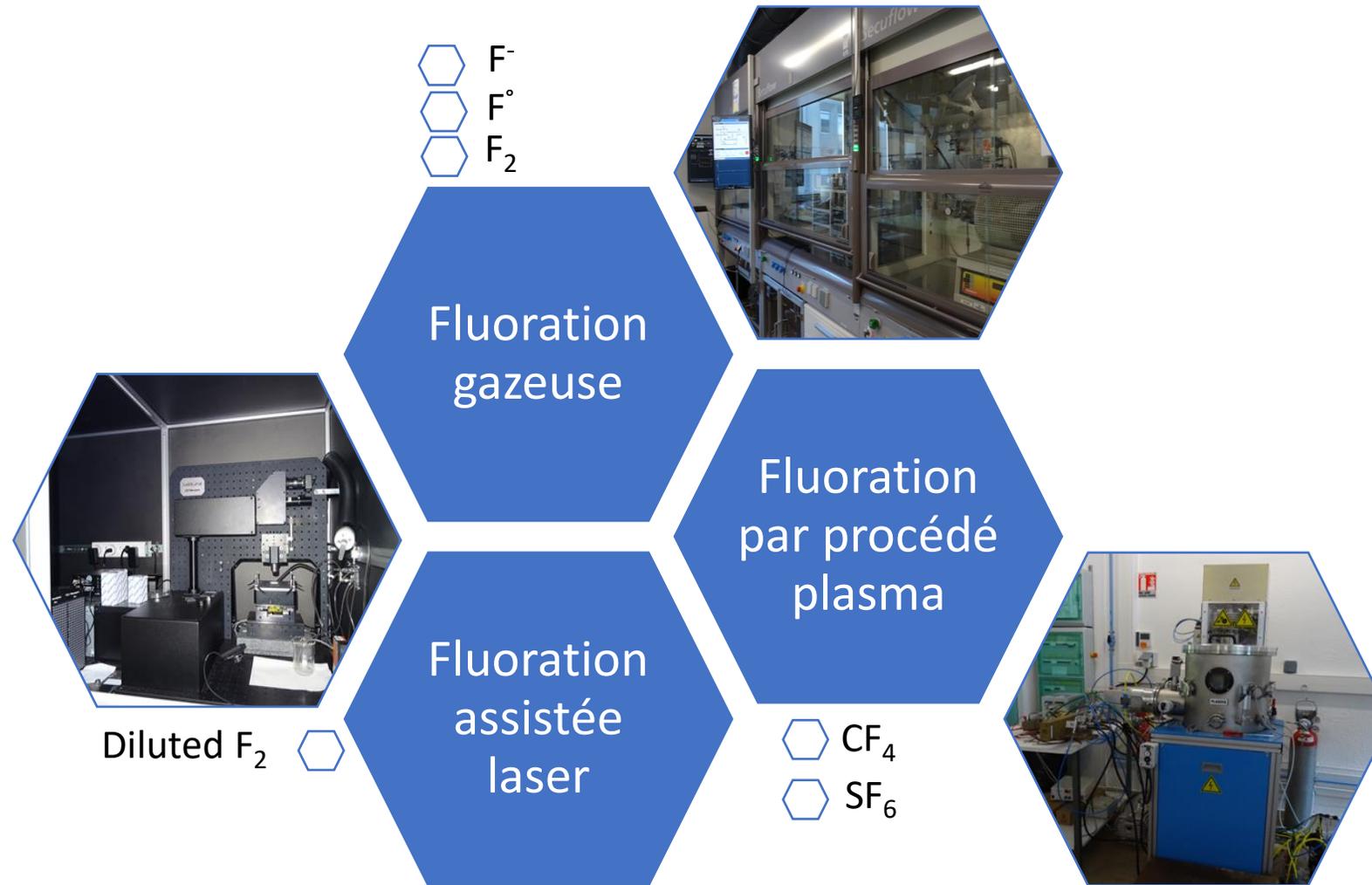
C⁺ : 864 mAh/g pour x = 1
C⁻ : 3885 mAh/g



Comment moduler la force de la liaison C-F?



Par la méthode de synthèse et le choix du précurseur carboné



6
C
Carbone

^
v

Carbone

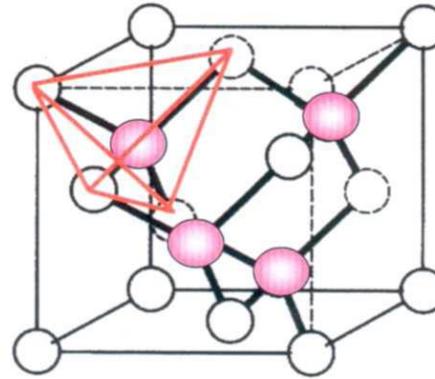
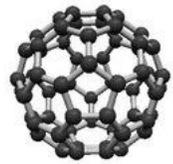
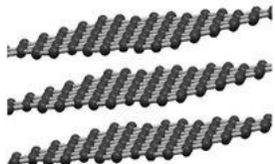
Données physico-chimiques

Données atomiques

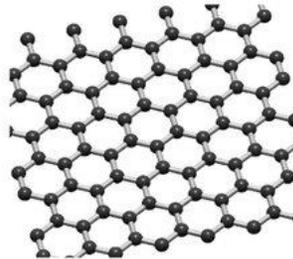
Numéro atomique	Masse atomique	Configuration électronique	Structure cristalline	Rayon métallique pour la coordinence 12
6	12,011 g.mol ⁻¹	[He] 2s ² 2p ²	voir graphite et diamant	91,6 pm

Données physiques

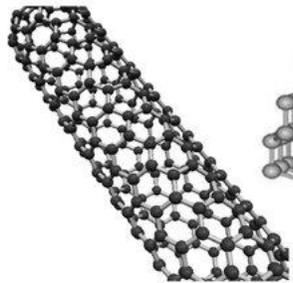
Masse volumique	Dureté	Température de sublimation	Température d'ébullition	Conductibilité électrique	Conductibilité thermique	Solubilité dans l'eau
voir graphite et diamant	voir graphite et diamant	3 652°C	4 827°C	voir graphite et diamant	voir graphite et diamant	insoluble

Graphite – sp^2 Diamant – sp^3 Fullerene C₆₀

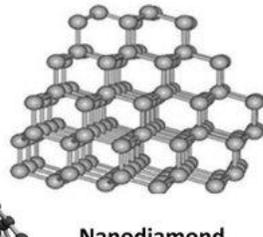
Graphite



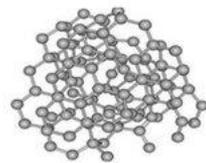
Graphene



Carbon nanotube

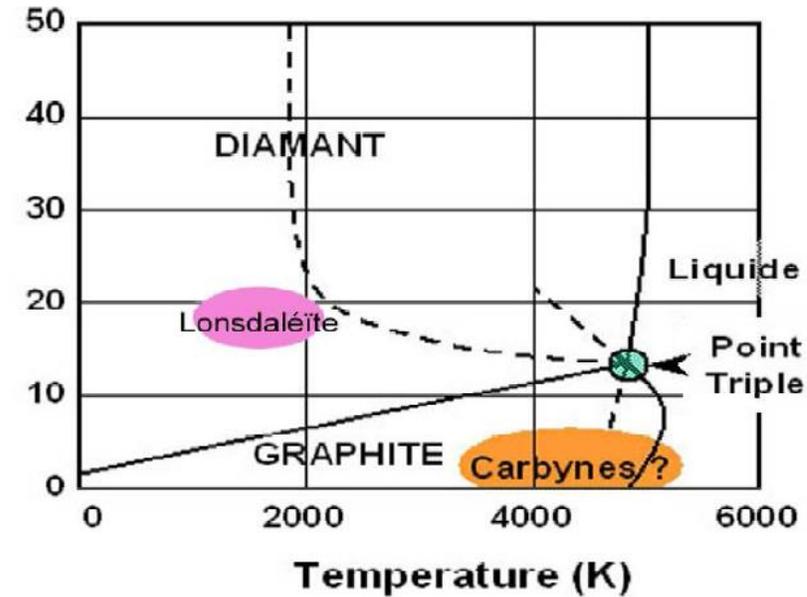


Nanodiamond



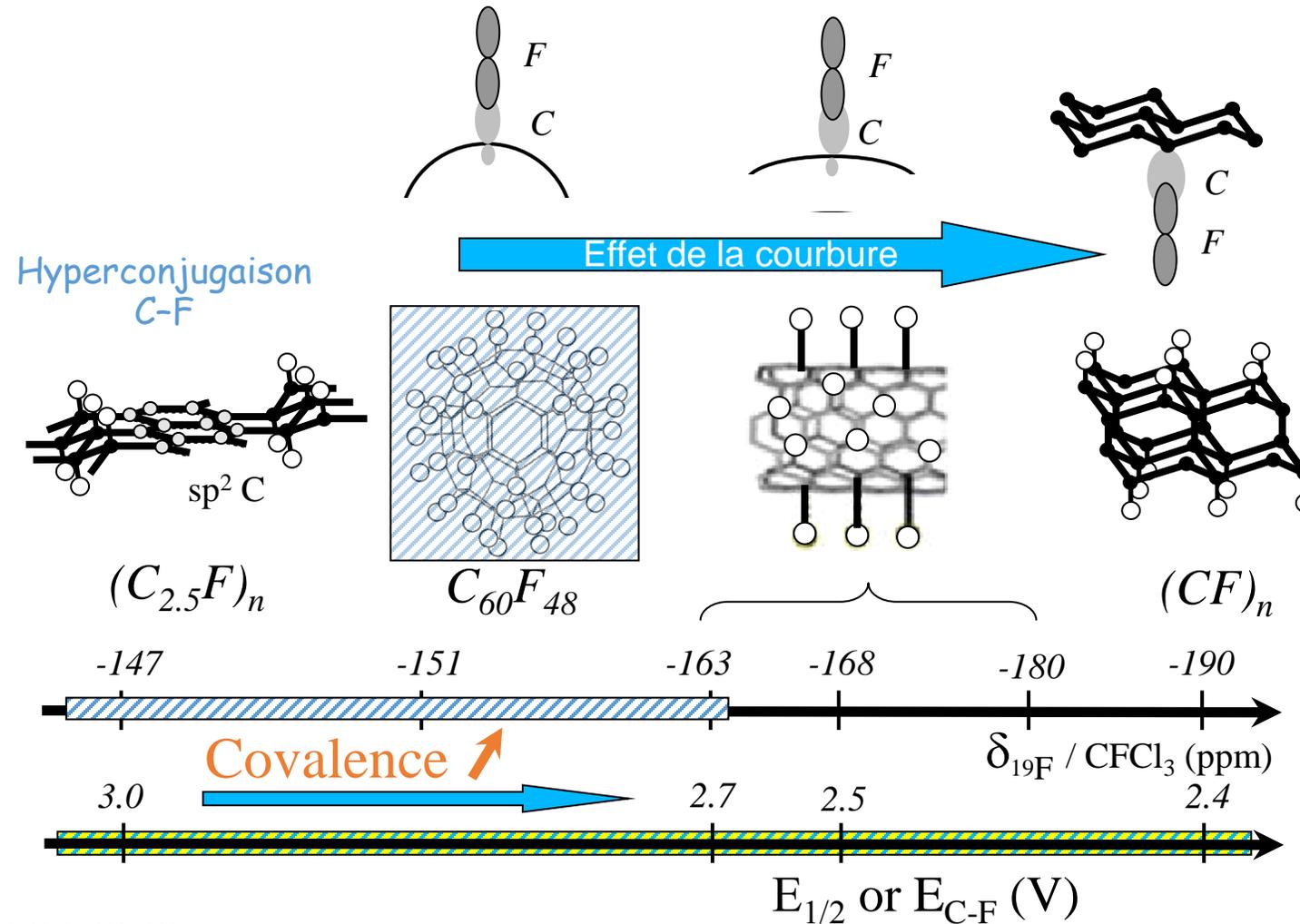
Amorphous carbon

Pression (Gpa)





Modulation de la liaison C-F par le choix des précurseurs



Zhang et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 1388-1398

M. DUBOIS, K. GUÉRIN, Y. AHMAD, *Electrochimica acta*, 59 (2012) 485-491

W. Zhang, P. Bonnet, M. Dubois, C. P. Ewels, K. Guérin, et al. *Chem. Mater.*, 2012, 24 (10), pp 1744-1751.

Les applications

Piles boutons pour calculatrices, appareils photos, montres, ...



Militaire → longues missions



Médical pompes d'infusion de drogue
neurostimulateurs
pacemakers

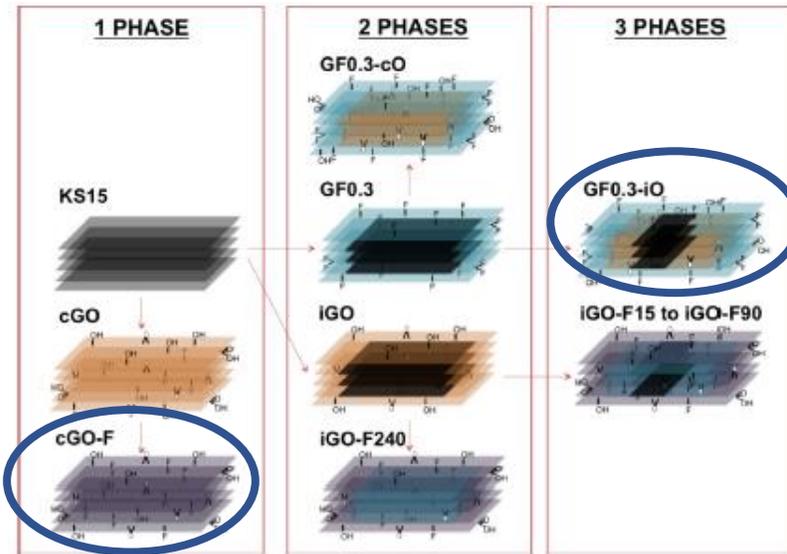
EP 2.3ah
Medical Li-
CFx Cell



Greatbatch
Medical Li-
CFx 2570 Cell

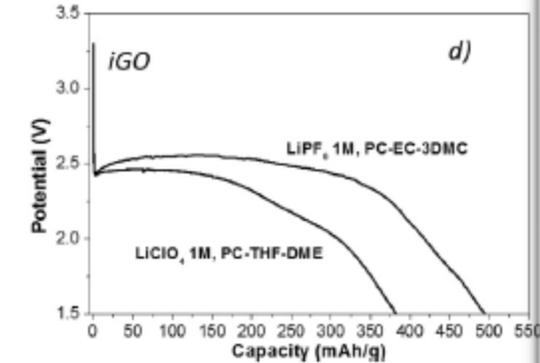
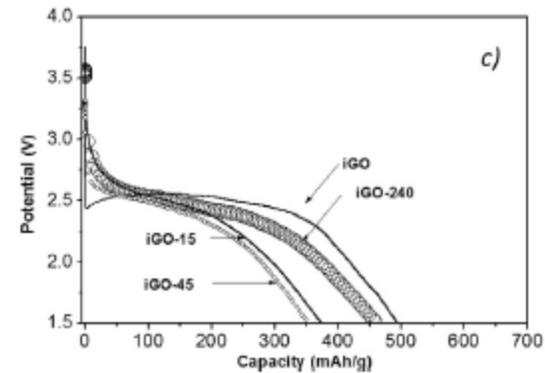
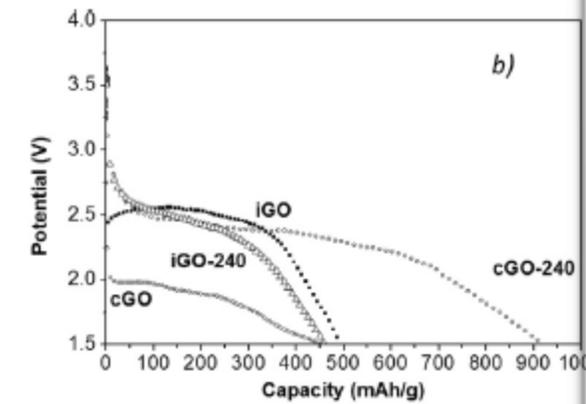
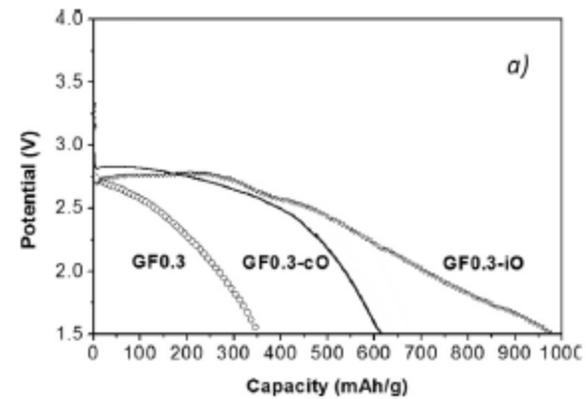


Comment augmenter la densité d'énergie ?



Atomic and functional compositions of graphite oxides iGO and cGO.

	O/C	F/C	%C _{tot}	%COC	%COH	%COOH	%CF	%CF ₂
iGO	0.36	0	62	53	9	0.0	0	0
cGO	0.59	0	64	37	14	13	0	0
cGO-F	0.53	0.51	79	20	0	21	23	15
GF0.3	0	0.27	27	0	0	0	27	0
GF0.3-iO	0.19	0.19	53	29	5	0	19	0
GF0.3-cO	0.33	0.25	62	14	15	4	29	0



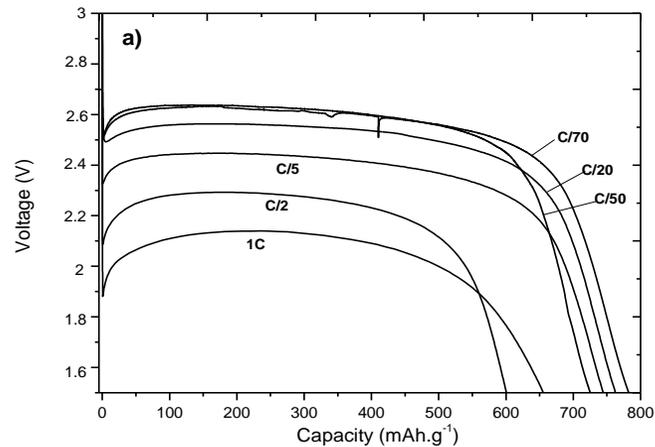
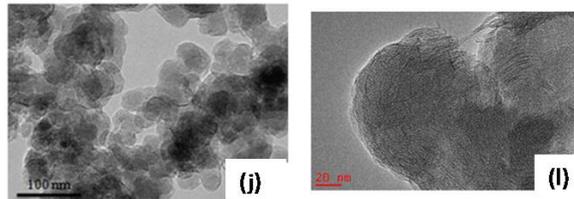
Jusqu'à 2400 Wh/kg

Coworking électrochimique des COC et CF

Comment augmenter la puissance?

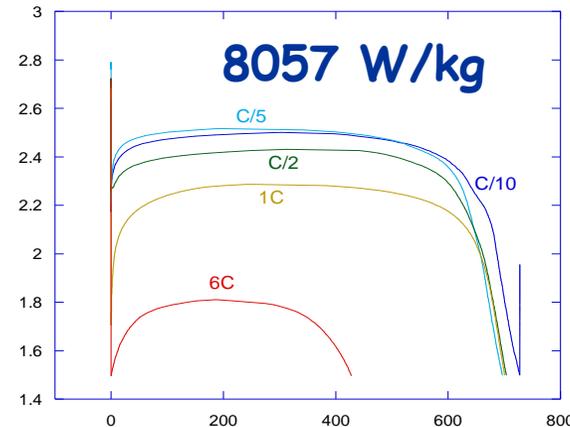
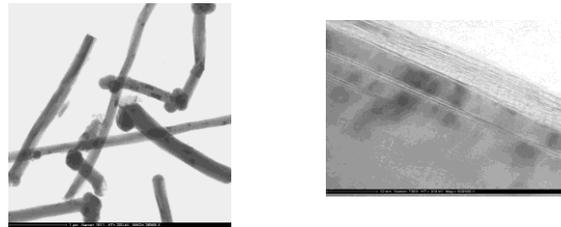
Utiliser des nanocarbones comme précurseurs

0D



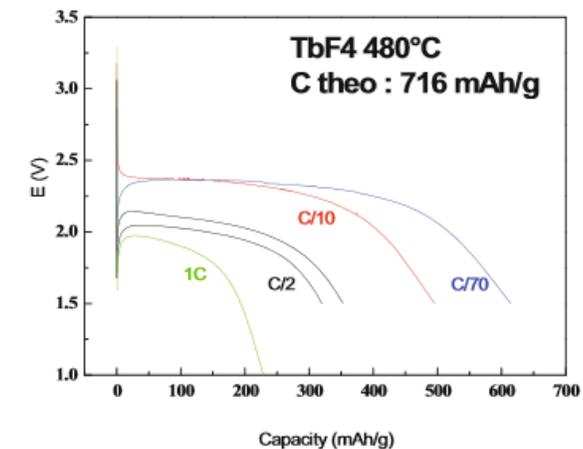
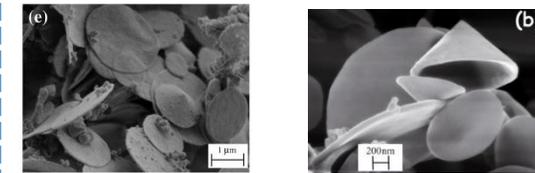
Ahmad Y, Disa E, Guérin K., Dubois M., Petit E. Hamwi A., Thomas P., Mansot J.-L., J. Fluorine Chem. 168 (2014) 163-172

1D



R. Yazami, A. Hamwi, K. Guérin, Y. Ozawa, M. Dubois, J. Giraudet & F. Masin, Electrochemistry Communications, 9 (2007) 1850-1855

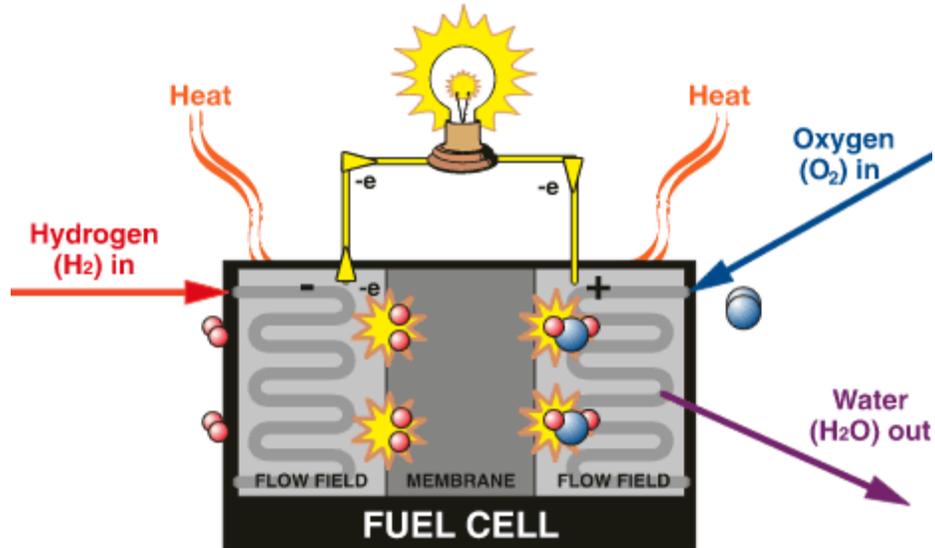
2D



W. ZHANG, M. DUBOIS, K. GUÉRIN, P. BONNET, E. PETIT, N. DELPUECH, D. ALBERTINI, F. MASIN, A. HAMWI, Carbon, 47 (12) (2009) 2763-2775

1D >> 0D >> 2D

Piles à combustibles : principe de fonctionnement



Electrochemical Reactions (case of PEMFC):

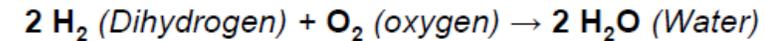
Hydrogen Oxidation:



Oxygen Reduction:

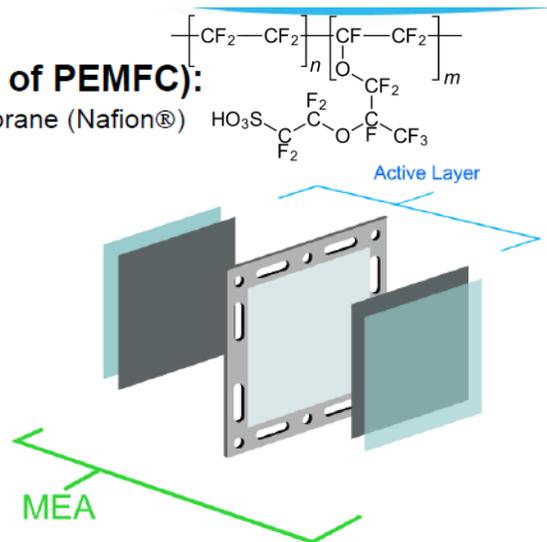


Whole Reaction:

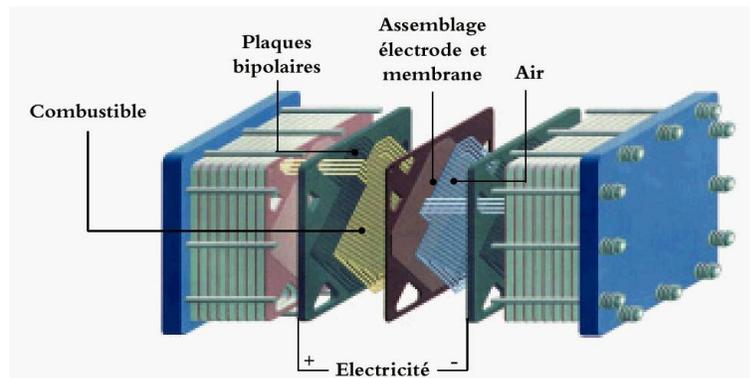


Unit cell is made of (case of PEMFC):

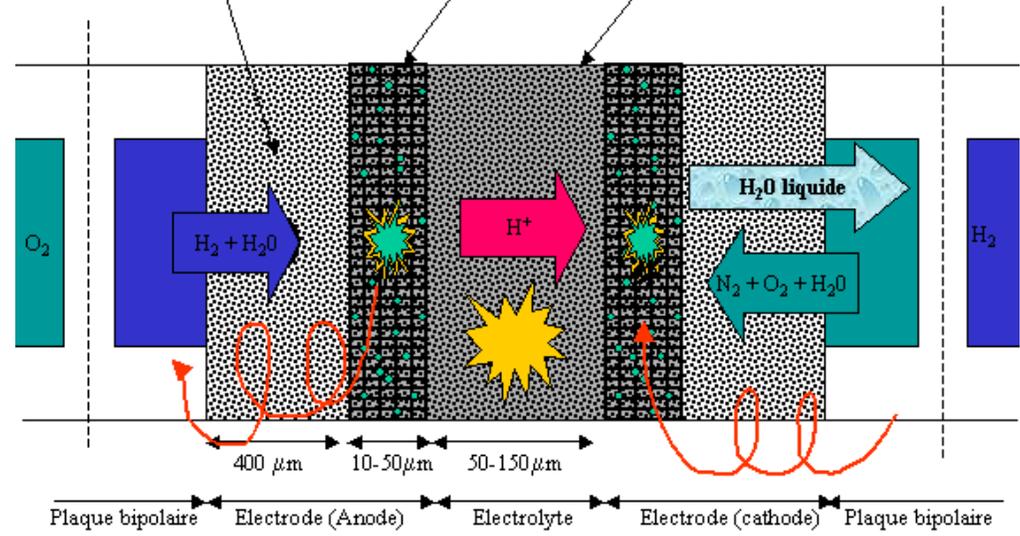
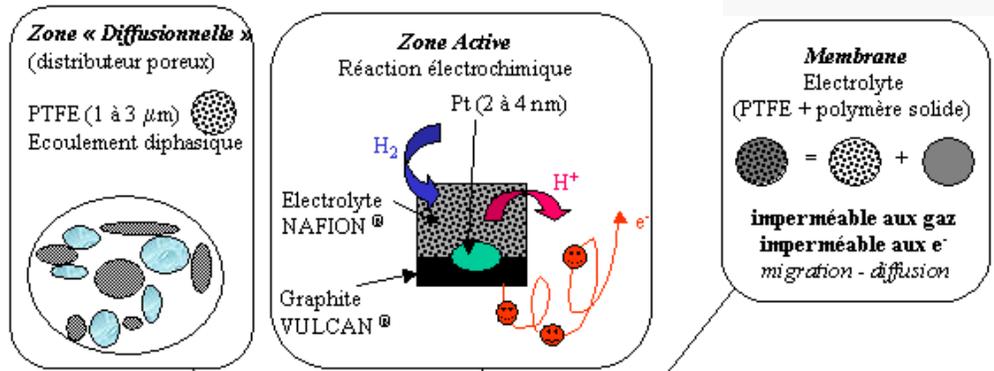
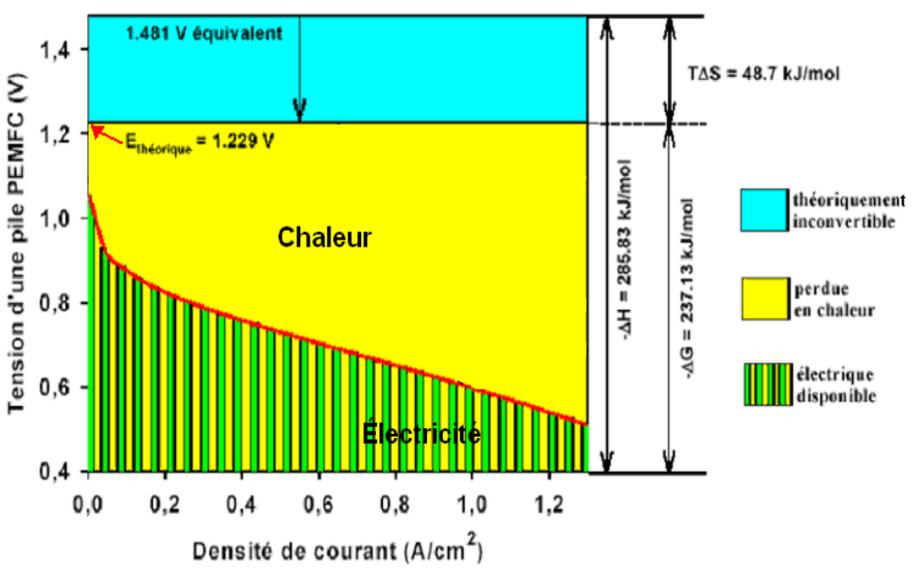
- Electrolyte: polymer membrane (Nafion®)
- Gas Diffusion Electrode
 - Gas Diffusion Layer
 - Carbon cloth/paper
 - Active Layer
 - Carbon + Platinum
- Unit cell components



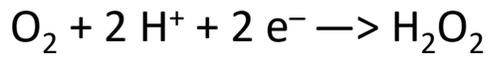
Piles à combustibles : 2 verrous technologiques



Énergies disponibles



Mais aussi



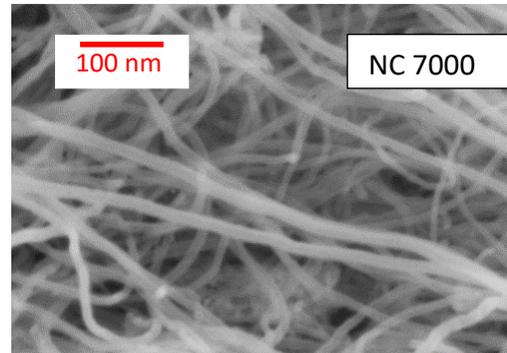
Oxydation de l'électrocatalyseur en carbone

Quel carbone pour une meilleure dispersion et efficacité du platine?

Nanotube de Carbone NT

$$\Phi = 10 \pm 5 \text{ nm}$$

$$S_{\text{BET}} = 276 \text{ m}^2/\text{g}$$

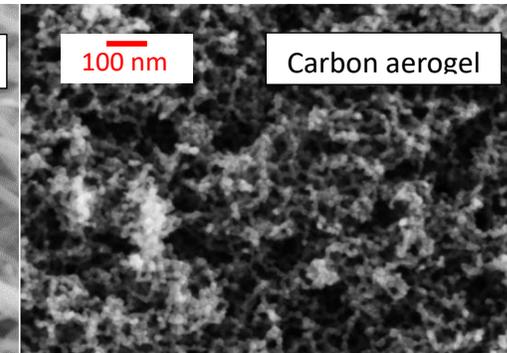


NC 7000

Carbon aerogel CA

$$\Phi = 15 \pm 5 \text{ nm}$$

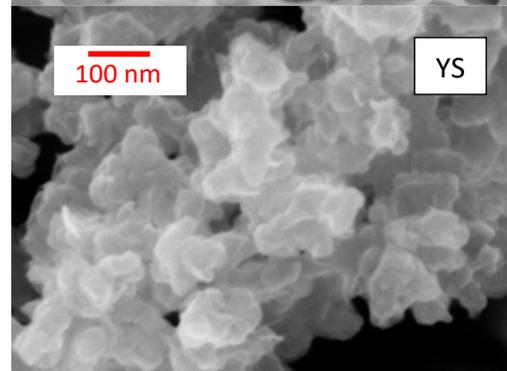
$$S_{\text{BET}} = 654 \text{ m}^2/\text{g}$$



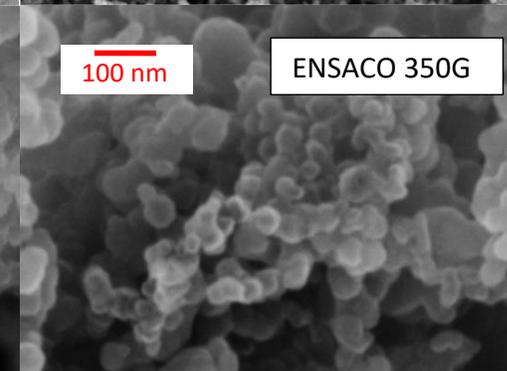
Carbon aerogel

$$\Phi = 30 \pm 10 \text{ nm}$$

$$S_{\text{BET}} = 126 \text{ m}^2/\text{g}$$



YS



ENSACO 350G

$$\Phi = 50 \pm 10 \text{ nm}$$

$$S_{\text{BET}} = 791 \text{ m}^2/\text{g}$$

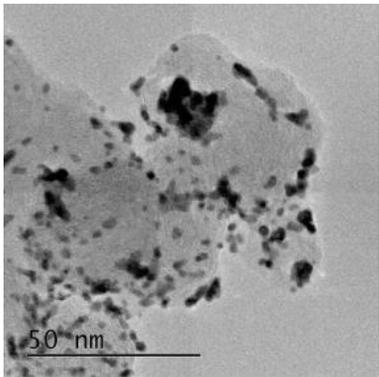
Noir de carbone traité thermiquement CBs

Noir de carbone non traité CBe

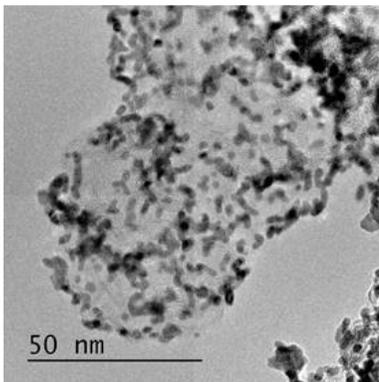
Carbone	% Pt	Surf. Spec. / m^2g^{-1}	ECSA / cm^{-2}	Durabilité / cycles (P2)
CA1	33.3	656	1.9 ± 0.3	~ 100
CA2	36.8	683	2.0 ± 0.4	~ 100
NC7000	30.2	275	1.8 ± 0.1	-
CBe	32.7	775	2.18 ± 0.03	100
CBs	30.9	110	1.17 ± 0.05	~ 1700

Chimie de surface plus importante que la surface d'échange pour de la durabilité!

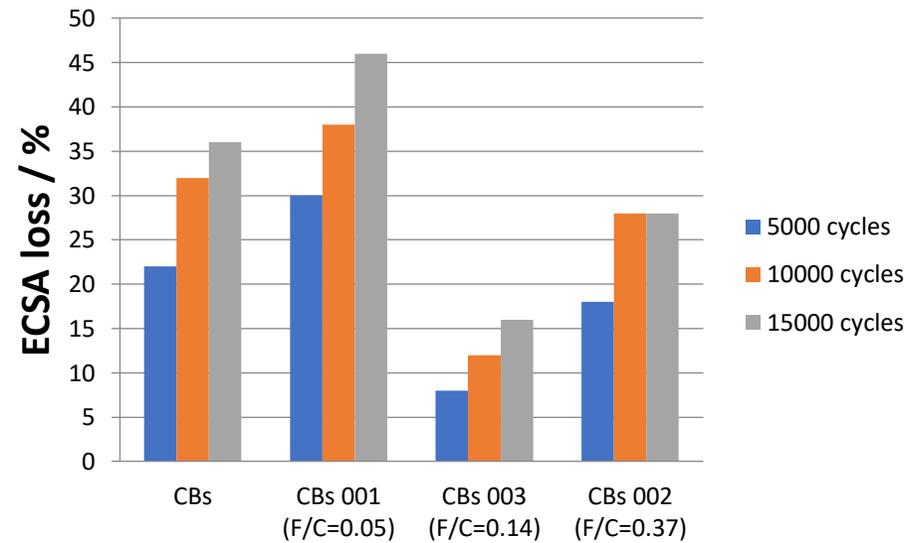
Quel apport de la fluoration?



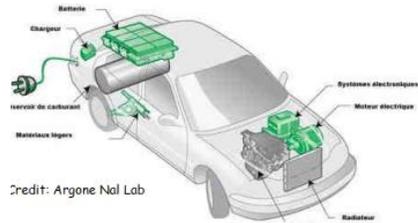
sans prétraitement du carbone par fluoration



avec prétraitement du carbone par fluoration



Amélioration de la dispersion homogène de platine
Amélioration de la durabilité en cyclage

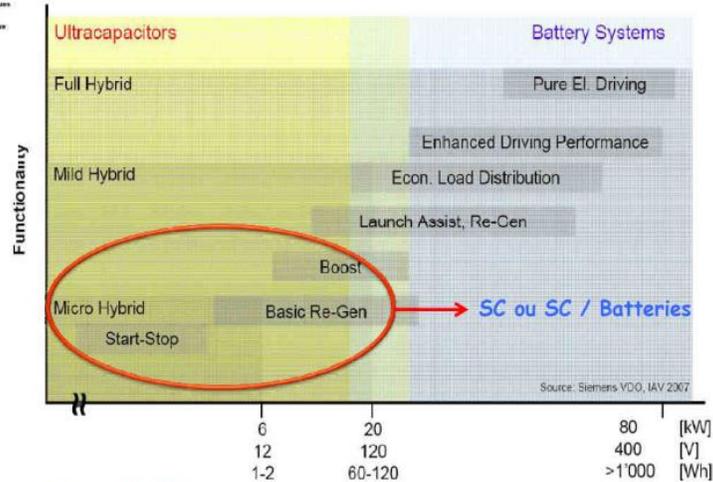


Credit: Argone Nal Lab



Alternateur/démarrateur micro-hybride e-Hdi pour Citroen C5 and C4 diesel (2012)

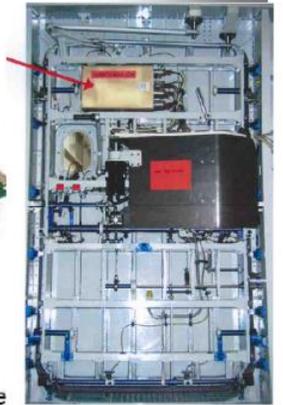
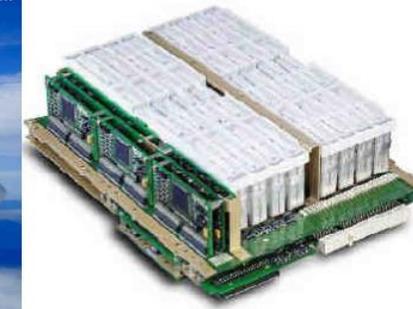
- -15 % gasoil
- $CO_2 < 130g$ par km



• Ouverture des portes de l'A380



- 16 doors per A380, 56 PC100 per door (Maxwell)

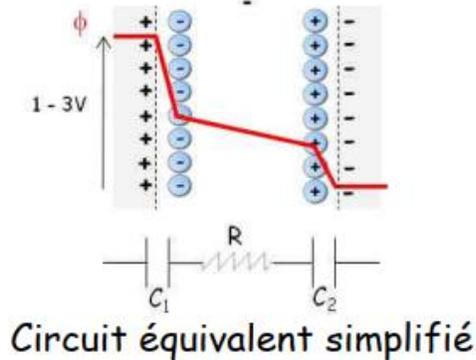
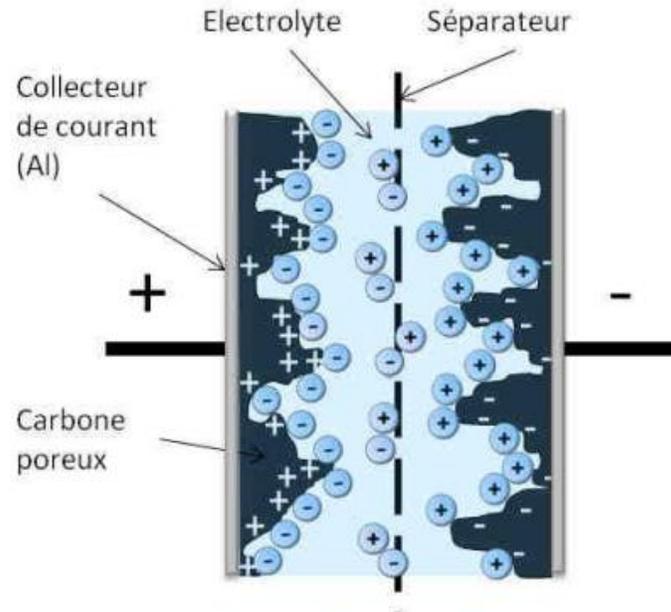


Advantages by using Ultracaps

- Low weight
- Excellent life time due to high cycle
- High reliability
- No maintenance

16 portes alimentées par des modules 35 V / 28.5 F
(14 séries de 4 SC 100F en parallèle)

Stockage électrostatique : pas de réaction d'oxydo-réduction



- ΔV appliqué :
 - adsorption des ions sur C
 - charge de la Double Couche ($10-20 \mu F/cm^2$)
- Carbone poreux (grande surface) ($1000-2000 m^2/g$)
 - 100 F/g de CA
- Electrolyte aqueux : $\Delta E_{max} = 1 V$
 Electrolyte organique : $\Delta E_{max} = 2,7 V$

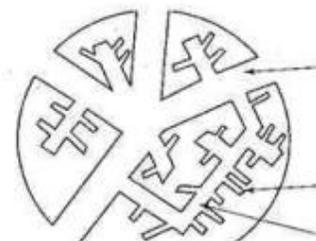
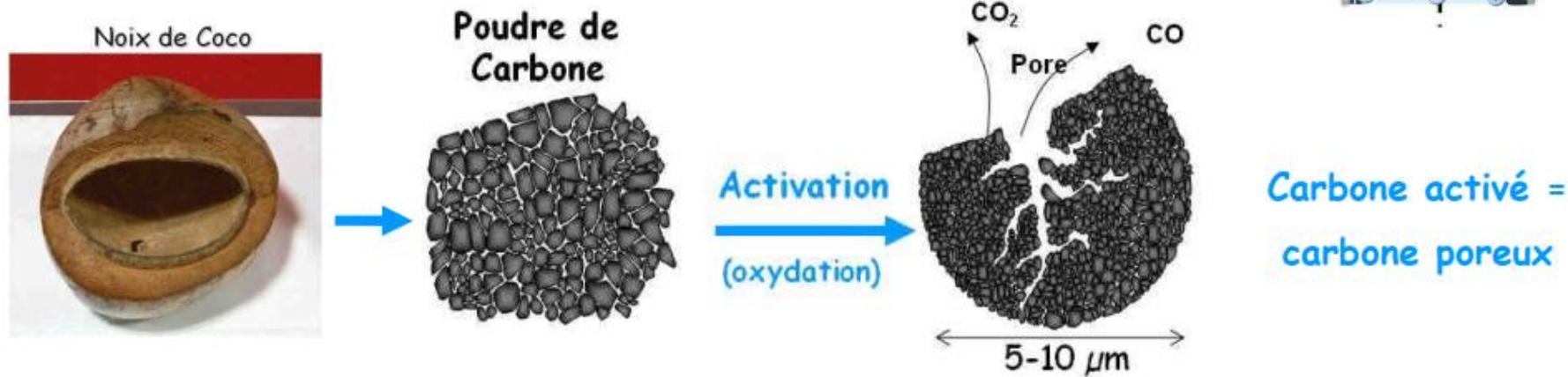
Points-clés :

- Pas de Rédox → forte Puissance
- Cyclabilité : $> 10^6$ cycles
- charge/décharge rapide (qqs)
- basses températures ($- 40^\circ C$)

Matériau actif : pourquoi le carbone ?

- stable électrochimiquement, conducteur électronique
- possibilité de développer de grandes surfaces ($> 500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

1. Le Carbone activé



Macropores : $> 50 \text{ nm}$

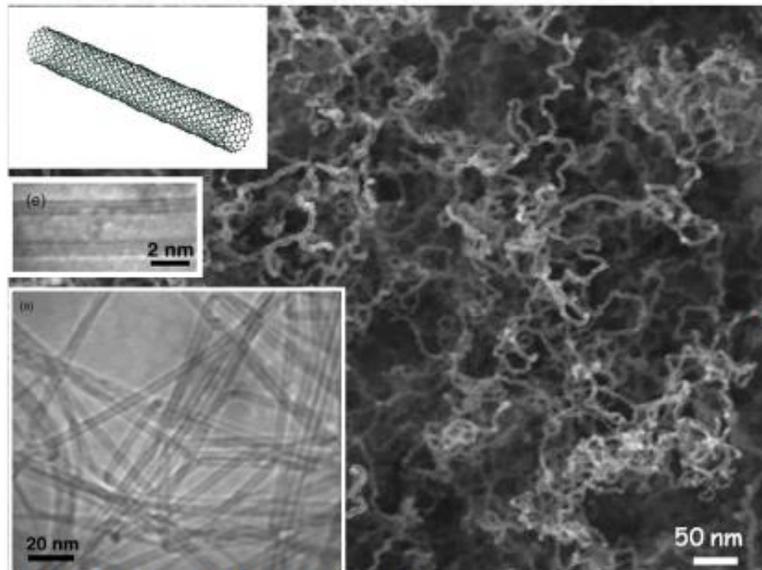
Micropores : $< 2 \text{ nm}$

Mesopores : $2 \text{ nm} - 50 \text{ nm}$

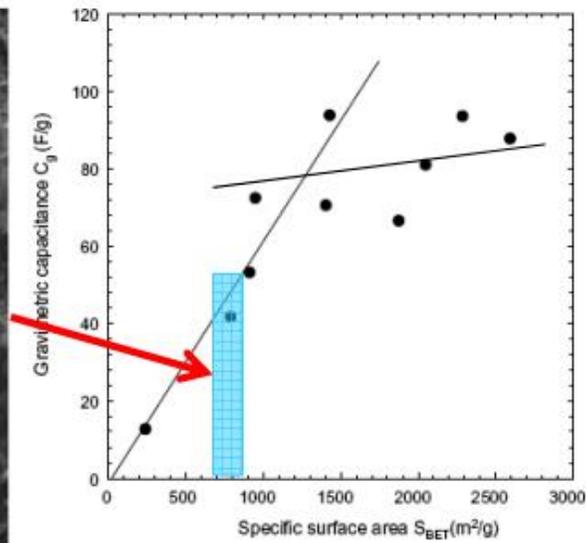
→ S élevée $\sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$

Comment augmenter la capacité (charge stockée) ?

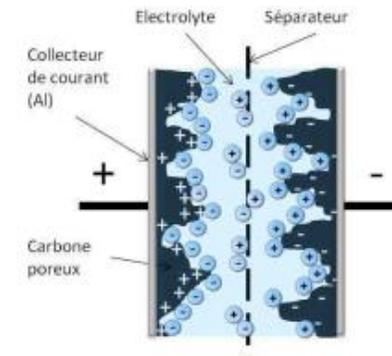
⇒ Synthétiser des carbones activés de grande surface



Nanotubes de Carbone



O. Barbieri et al. / Carbon 43 (2005) 1303–1310



$$C_{dl} = (\epsilon_0 \epsilon S) / \delta$$

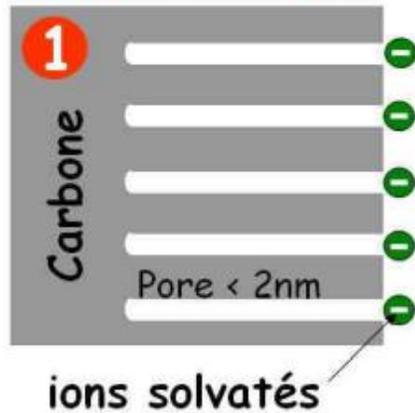
Saturation de capacité pour $S > 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ vers $\sim 100 \text{ F/g}$

~~1. Augmenter la surface spécifique des carbones (m²/g)~~

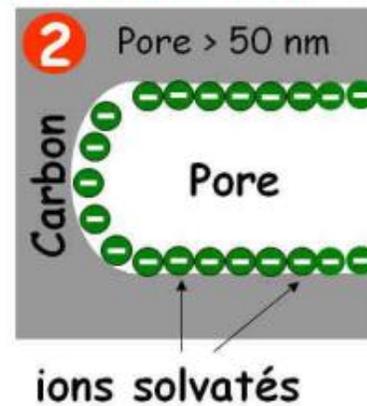
2. Rôle de la taille des pores

Quelle est la taille de pore optimale pour les Carbones?

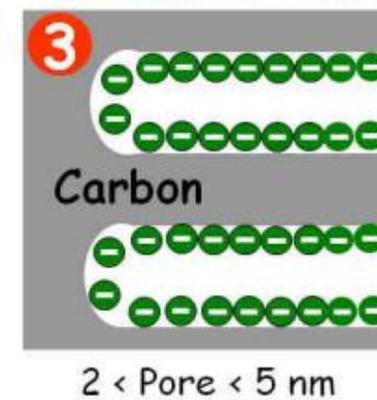
Micropores: trop petits



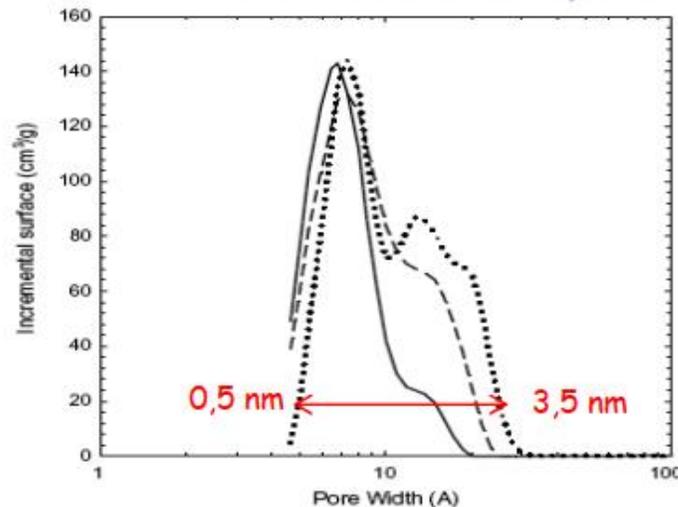
Macropores: trop larges



Mesopores : idéaux



→ Modèle classique utilisé depuis 20 ans : micropores inactifs

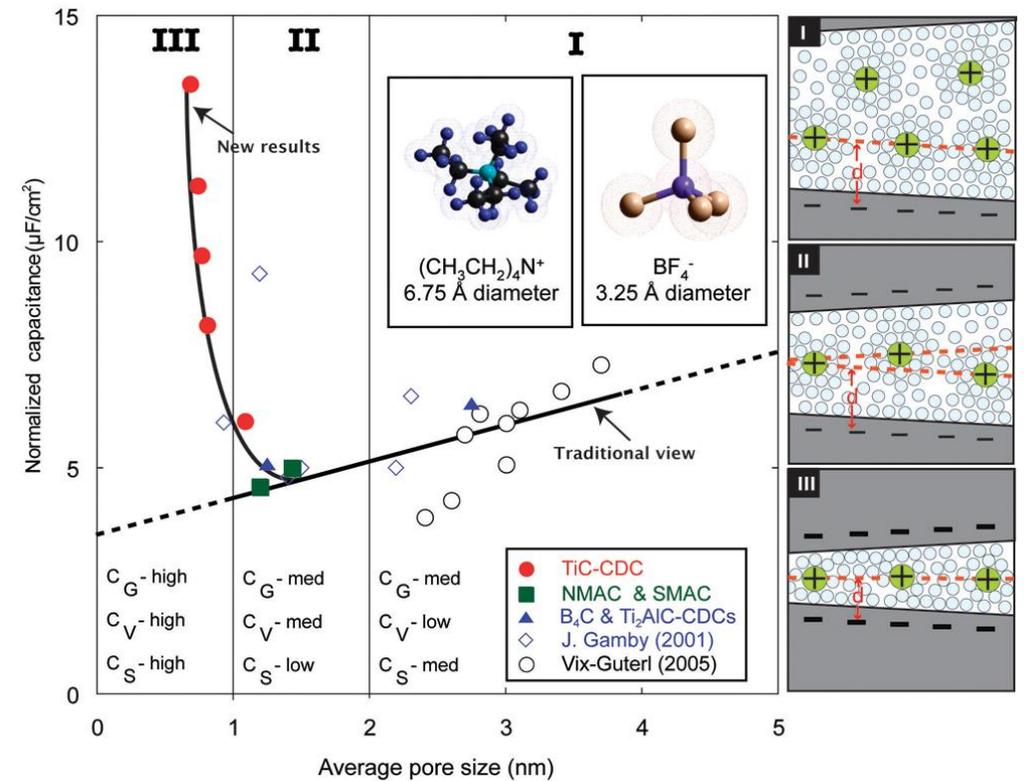
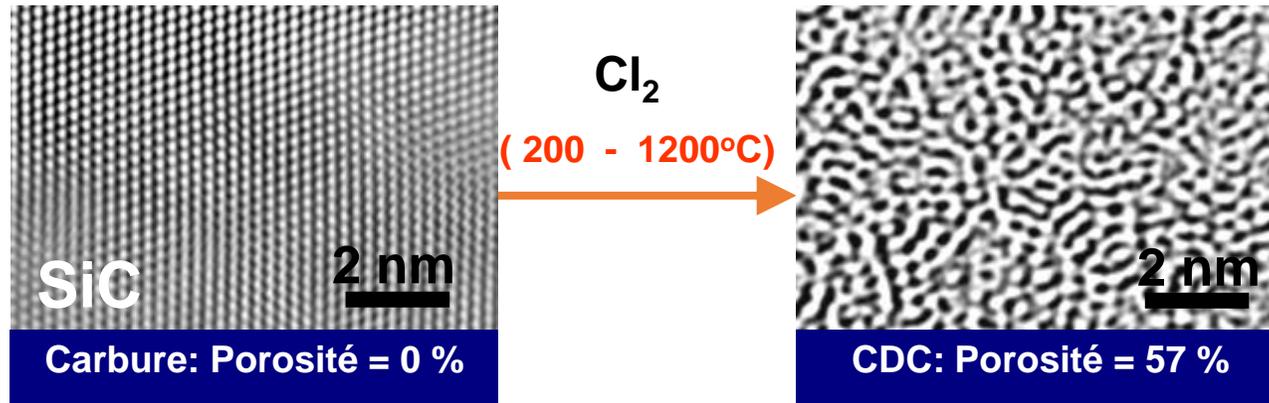


Carbones Activés (CA)

→ distribution de taille de pore (PSD)

⇒ vérification difficile avec CA

→ Besoin de nouveaux carbones

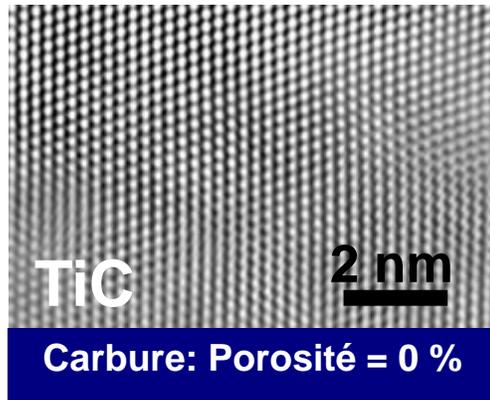


Deux méthodes pour le contrôle de la taille de pore :

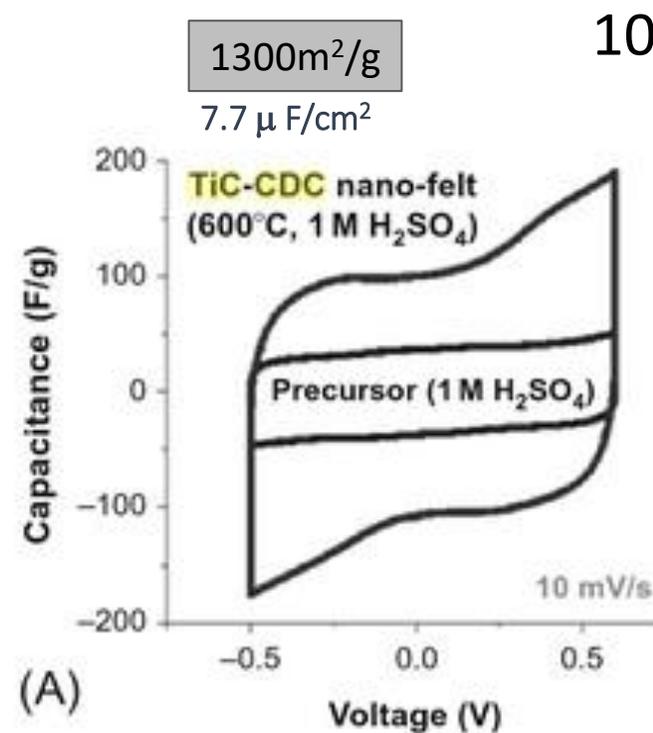
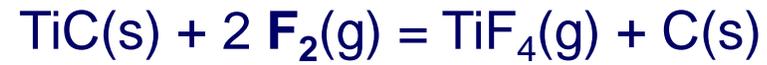
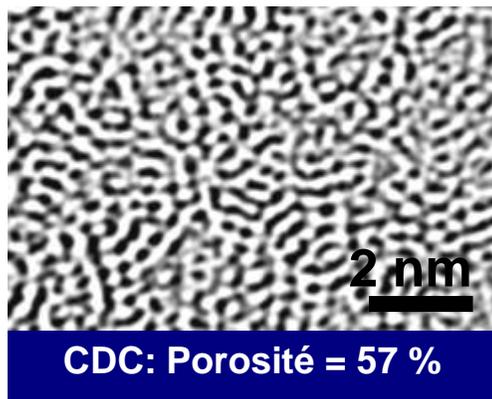
- 1) Choix du précurseur
- 2) Conditions de synthèse

G. Yushin, A. Nikitin, Y. Gogotsi, in *Nanomaterials Handbook* Y. Gogotsi, Ed. (CRC Press, 2006)

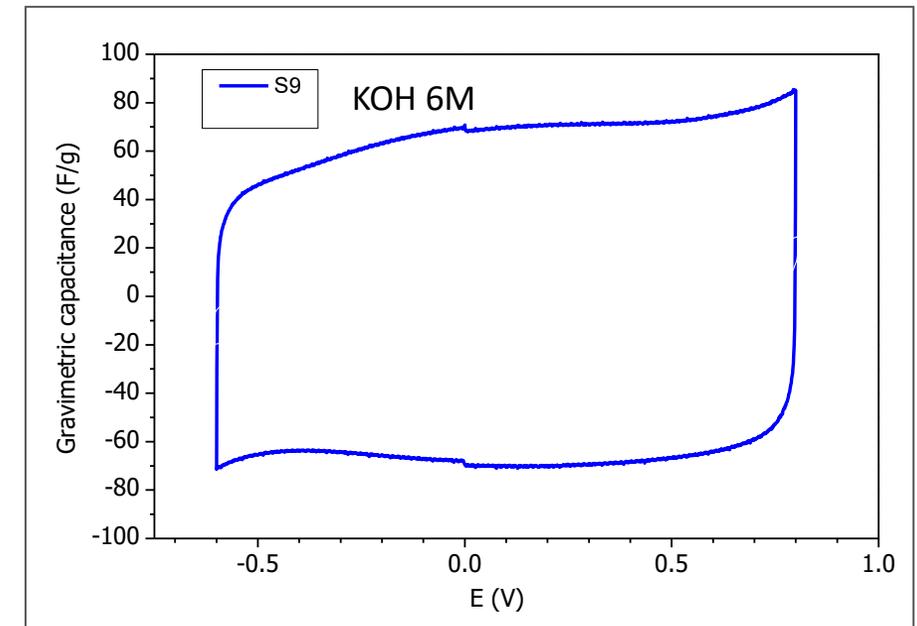
Quel apport de la fluoration ?



F_2
(200 - 400°C)



Meilleur résultat par chloration :
13 μF/cm²



Meilleur résultat par fluoration :
23,3 μF/cm²

Voies de recherches actuelles pour l'amélioration des batteries via la fluoration

- Extrême stabilité des matériaux fluorés sous conditions électrochimiques sévères
- Forte densité d'énergie possible car forte tension théorique amenée par l'ajout de fluor
- Facilitation de la solvatation/désolvatation des ions Li^+
- Augmentation de la conductivité électronique surfacique des oxydes
- Réduction de la décomposition électrolytique

Chemins pour une action efficace de la fluoration pour les matériaux d'électrode :

1. Fluoration surfacique
2. Nanostructuration de matériaux par intercalation de HF puis exfoliation
3. Substitution des atomes d'oxygène par des atomes de fluor
4. Fabrication de nouveaux fluorures



Katia Guérin
Araujo Da
Silva
(MC UCA)



Nicolas
Batisse
(MC UCA)



Pierre
Bonnet
(MC UCA)



Daniel
Claves
(MC UCA)



Marc
Dubois
(Pr UCA)



Malika El-
Ghozzi
(MC UCA)



Laurent
Jouffret
(CR CNRS)



Kevin
Lemoine
(CR CNRS)

Postdoctorants



Tomy
Falcon



Doctorants
3^{ème} année



Régis
Porhriel



Marie
Colin



Sébastien
De Windt



Oumaima
Hatim



Louise
Dauqa



Julia
Wagner



Nicolas
Suchet



Mélanie
Badarel



Tara
Budzon

