



HAL
open science

Nouveaux matériaux fluorés d'électrodes positives à cations 3d mixtes pour batteries à ions lithium : élaboration, caractérisation structurale et propriétés électrochimiques

Kévin Lemoine

► To cite this version:

Kévin Lemoine. Nouveaux matériaux fluorés d'électrodes positives à cations 3d mixtes pour batteries à ions lithium : élaboration, caractérisation structurale et propriétés électrochimiques. Chimie inorganique. Le Mans Université, 2019. Français. NNT : 2019LEMA1030 . tel-03442476

HAL Id: tel-03442476

<https://theses.hal.science/tel-03442476>

Submitted on 23 Nov 2021

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.

THESE DE DOCTORAT DE CHIMIE

LE MANS UNIVERSITE
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596 *Matière Molécules et Matériaux*
Spécialité : Chimie Inorganique

Par **Kévin LEMOINE**

Nouveaux matériaux fluorés d'électrodes positives à cations 3d mixtes pour batteries à ions lithium

Elaboration, caractérisation structurale et propriétés électrochimiques

Soutenue le 13 décembre 2019, à Le Mans université

Unité de recherche : Institut des Molécules et Matériaux du Mans
Thèse n°2019LEMA1030

Rapporteurs avant soutenance

Valérie PRALONG, Directeur de Recherche CNRS,
Université Caen Normandie

Laurence CROGUENNEC, Directeur de Recherche CNRS,
Université de Bordeaux

Composition du Jury

Marc DUBOIS, Professeur,
Université Clermont Auvergne

Valérie PRALONG, Directeur de Recherche CNRS,
Université Caen Normandie

Laurence CROGUENNEC, Directeur de Recherche CNRS,
Université de Bordeaux

Jean-Marc GRENECHE, Directeur de Recherche CNRS,
Le Mans Université

Directeur de thèse : Vincent MAISONNEUVE, Professeur,
Le Mans Université

Co-directeur de thèse : Jérôme LHOSTE, Maître de
conférences, Le Mans Université

Sommaire

Remerciements

Notations

Glossaire

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I

Etat de l'art sur les batteries Li- et Na-ion à électrodes positives à base de matériaux fluorés 7

1 - Généralités sur les accumulateurs Li- et Na-ion.....	8
1.1 - Principe et historique des batteries secondaires	8
1.2 - Matériaux actifs d'électrodes de batteries Li- et Na-ion	12
1.3 - Intérêt du fluor dans les matériaux d'électrode positive	16
2 - Fluorures inorganiques comme matériaux d'électrode positive	18
2.1 - Matériaux fluorés 0D de type cryolite A_3MF_6	18
2.2 - Matériaux fluorés 1D.....	21
2.2.1 - $FeF_3(H_2O)_2 \cdot H_2O$	21
2.2.2 - Na_2MnF_5	21
2.2.3 - $Ag_4V_2O_6F_2$ (SVOF)	22
2.3 - Matériaux fluorés 2D.....	23
2.3.1 - $NaMF_4$ (M = V, Mn, Fe)	23
2.3.2 - (Oxy-)Fluorures de type chiolite $A_5M_3F_{14}$	24
2.4 - Matériaux fluorés 3D.....	25
2.4.1 - Matériaux fluorés de type rutilé MX_2	25
2.4.1.1 - Fluorures de métaux de transitions MF_2 de type rutilé	25
2.4.1.2 - Oxyfluorure $FeOF$ de type rutilé	27
2.4.1.3 - Fluorure $LiMnF_4$ de type dirutilé.....	30
2.4.2 - Fluorures de formulation $Li^I M^II M^III F_6$	30
2.4.2.1 - $Li^I M^II M^III F_6$ de type trirutilé.....	30
2.4.2.2 - $Li^I M^II M^III F_6$ de type colquiriite	31
2.4.2.3 - $LiMnFeF_6$ de type Na_2SiF_6	32
2.4.3 - Fluorure Li_2NiF_4 de type spinelle inverse.....	33

2.4.4 - (Oxy-)fluorures de bismuth.....	34
2.4.4.1 - Trifluorure de bismuth BiF ₃	34
2.4.4.2 - Oxyfluorure de bismuth BiOF.....	34
2.4.5 - Fluorures de type weberite Na ₂ M ^{II} M ^{III} F ₇	35
2.4.6 - Fluorures de type MX ₃ (X = O,F).....	36
2.4.6.1 - Fluorures de type perovskite.....	36
2.4.6.1.1 - Fluorures de type perovskite AMF ₃ (A = alcalin).....	37
2.4.6.1.2 - Fluorures de type perovskite MF ₃	38
2.4.6.2 - Fluorures de type Hexagonal Tungsten Bronze (HTB) MF ₃ ·0.33H ₂ O.....	40
2.4.6.3 - Fluorures de type pyrochlore MF ₃ ·0.5H ₂ O.....	42
2.4.7 - Fluorures de type Tetragonal Tungsten Bronze (TTB) K _{0.6} FeF ₃	43
3 - Contexte de l'étude.....	44
4 - Références.....	46

CHAPITRE II

Hydroxyfluorures de fer(III) de structures HTB et pyrochlore : de la synthèse aux propriétés électrochimiques.....

59

1 - Synthèse et caractérisation de précurseurs fluorés à valence mixte : Fe ₂ F ₅ (H ₂ O) ₂ et Fe ₃ F ₈ (H ₂ O) ₂	60
1.1 - Généralités.....	60
1.2 - Synthèse des précurseurs fluorés hydratés.....	60
1.3 - Caractérisation physicochimique des fluorures de fer hydratés.....	61
1.3.1 - Analyse structurale par DRX.....	61
1.3.2 - Spectrométrie Mössbauer.....	63
1.3.3 - Etude des comportements thermiques.....	65
1.3.3.1 - Comportement thermique de Fe ₂ F ₅ (H ₂ O) ₂	65
1.3.3.2 - Comportement thermique de Fe ₃ F ₈ (H ₂ O) ₂	66
2 - Stabilisation et mise en évidence d'hydroxyfluorures de fer.....	68
2.1 - FeF _{2.5} (OH) _{0.5} de type pyrochlore issu de la décomposition de Fe ₂ F ₅ (H ₂ O) ₂	68
2.1.1 - Analyse PDF et spectrométrie Mössbauer.....	68
2.1.2 - Comportement de l'oxyfluorure de fer sous air.....	69
2.1.3 - Caractérisation structurale de pyr-FeF _{2.5} (OH) _{0.5}	71
2.2 - FeF _{2.66} (OH) _{0.34} de type HTB issu de la décomposition de Fe ₃ F ₈ (H ₂ O) ₂	72
2.2.1 - Spectrométrie Mössbauer.....	72
2.2.2 - Spectroscopie IRTF.....	74
2.2.3 - Caractérisation structurale de HTB-FeF _{2.66} (OH) _{0.34}	75
2.2.4 - Analyse PDF.....	77
3 - Propriétés électrochimiques.....	78
3.1 - Tests de cyclage en configuration LIB.....	78

3.2 - DRX <i>in situ</i>	79
3.2.1 - Pyr-FeF _{2.5} (OH) _{0.5}	79
3.2.2 - HTB-FeF _{2.66} (OH) _{0.34}	80
4 - Conclusion.....	81
5 - Références.....	83

CHAPITRE III

Nouveaux oxyfluorures mixtes amorphes à base de fer(III) : de la synthèse aux propriétés électrochimiques	85
1 - Synthèse et caractérisation de fluorures hydratés M ²⁺ M ³⁺ ₂ F ₈ (H ₂ O) ₂	86
1.1 - Généralités	86
1.2 - Synthèse des fluorures hydratés M ²⁺ M ³⁺ ₂ F ₈ (H ₂ O) ₂	86
1.3 - Caractérisation physicochimique des fluorures hydratés M ²⁺ M ³⁺ ₂ F ₈ (H ₂ O) ₂	87
1.3.1 - Analyse par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer	87
1.3.2 - Thermodiffraction des fluorures hydratés	93
1.3.2.1 - Fe _{1.6} V _{1.4} F ₈ (H ₂ O) ₂	93
1.3.2.2 - MF _{e2} F ₈ (H ₂ O) ₂ (M = Co, Ni, Mn, Cu).....	96
1.3.3 - Détermination des formulations chimiques par ATG.....	97
1.3.4 - Microscopies électroniques	100
1.4 - Propriétés électrochimiques.....	103
2 - Synthèse et caractérisation de fluorures hydratés M ²⁺ Fe ³⁺ F ₅ (H ₂ O) ₂	106
2.1 - Généralités	106
2.2 - Synthèse.....	106
2.3 - Caractérisation physicochimique des hydrates fluorés M ²⁺ M ³⁺ F ₅ (H ₂ O) ₂	106
2.3.1 - Analyse par diffraction des rayons X, MEB et spectrométrie Mössbauer	106
2.3.2 - Thermodiffraction des fluorures hydratés	110
2.4 - Composition chimique et morphologie des intermédiaires amorphes.....	111
2.4.1 - Détermination des formulations chimiques par ATG.....	111
2.4.2 - Microscopies électroniques	112
2.5 - Propriétés électrochimiques.....	113
3 - Conclusion.....	114
4 - Références	116

CHAPITRE IV

Pyrochlores à cations trivalents obtenus par oxydation topotactique sous F₂ de fluorures d'ammonium.....	117
1 - Généralités	118
1.1 - Revue bibliographique	118

1.2 - Oxydation topotactique de $(\text{NH}_4)\text{Fe}_2\text{F}_6$	120
1.2.1 - Sous Br_2	120
1.2.2 - Sous F_2	120
1.3 - Equipements spécifiques sous F_2 ou pour matériaux sensibles à l'air.....	121
1.3.1 - Analyse thermogravimétrique sous F_2	121
1.3.2 - Lignes automatisées de fluoration.....	122
1.3.3 - Porte-échantillon DRX avec dôme en PEEK.....	123
2 - Synthèse et caractérisation de $(\text{NH}_4)\text{Fe}_2\text{F}_6$	123
2.1 - Synthèse solvothermale.....	123
2.2 - Analyse par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer.....	123
2.3 - Fluoration sous F_2 de $(\text{NH}_4)\text{Fe}_2\text{F}_6$	125
3 - Extension à d'autres précurseurs $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$ (M = Mn, Co, Ni, Cu).....	126
3.1 - Synthèse.....	126
3.2 - Caractérisation structurale des phases $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$	127
3.3 - Analyse MEB.....	131
3.4 - Spectroscopie Mössbauer des fluorures $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$ (M = Mn, Co, Ni).....	132
3.4.1 - Fluorures de type pyrochlore cubique.....	132
3.4.2 - Variétés allotropiques $(\text{NH}_4)\text{MnFeF}_6$ obtenues par voies solvothermales....	133
3.5 - Etude du comportement thermique de $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$ (M = Mn, Co, Ni).....	135
3.6 - Caractérisation de $(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6$ et $(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	136
3.6.1 - Mise en évidence de l'instabilité sous air de $(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6$	136
3.6.2 - Caractérisation structurale de $(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6$ et $(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	137
3.6.3 - Spectrométrie Mössbauer de $(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6$ et $(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	140
3.6.4 - Thermodiffraction d'un mélange $(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6$ et $(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	141
4 - Fluoration sous F_2 des fluorures $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$ (M = Mn, Co, Ni, Cu).....	142
4.1 - Mise en évidence de l'oxydation topotactique.....	142
4.1.1 - Spectroscopie IR et analyse DRX.....	142
4.1.2 - ATG sous F_2 des phases $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$ de type pyrochlore.....	144
4.1.3 - Analyse des paramètres de mailles par DRX.....	145
4.1.4 - Spectrométrie Mössbauer des pyrochlores $\text{M}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{F}_3$ (M = Mn, Co).....	146
4.2 - Cas particulier de la fluoration de $(\text{NH}_4)\text{MnFeF}_6$ (Pbcn).....	148
4.2.1 - Mise en évidence de l'oxydation des ions Mn^{2+} en Mn^{3+}	148
4.2.2 - Analyse DRX et spectrométrie Mössbauer.....	148
5 - Conclusion.....	150
6 - Références.....	151
CONCLUSION GENERALE - PERSPECTIVES.....	153
Références.....	158

ANNEXES	159
ANNEXE I	161
Méthodes de synthèse et de caractérisation	161
1 - Méthodes de synthèse.....	162
1.1 - Synthèse hydro(solvo)thermale.....	162
1.1.1 - Chauffage micro-ondes.....	162
1.1.2 - Chauffage en Autoclave.....	163
1.2 - Broyage planétaire ou mécanosynthèse	164
1.2.1 - Principe.....	164
1.2.2 - Appareillage	165
1.2.3 - Mode opératoire	165
2 - Techniques de caractérisation	165
2.1 - Diffraction de rayons X.....	165
2.1.1 - Diffraction de rayons X sur monocristal	165
2.1.2 - Enregistrement des intensités diffractées	166
2.1.3 - Détermination et affinement de structure.....	166
2.1.4 - Diffraction de rayons X sur poudre	168
2.2 - Thermodiffraction des rayons X	170
2.2.1 - Principe.....	170
2.2.2 - Appareillage	170
2.2.3 - Mode opératoire	171
2.3 - Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG).....	171
2.3.1 - Principe.....	171
2.3.2 - Appareillage	171
2.3.3 - Mode opératoire	172
2.4 - Spectrométrie ⁵⁷ Fe Mössbauer	172
2.4.1 - Principe.....	172
2.4.2 - Appareillage	174
2.4.3 - Mode opératoire	174
2.5 - Fonction de distribution par paire (Pair Distribution Function ou PDF)	174
2.5.1 - Principe.....	174
2.5.2 - Appareillage	174
2.5.3 - Mode opératoire	174
2.6 - Microscopies électroniques.....	175
2.6.1 - Principe.....	175
2.6.2 - Microscopie électronique à balayage (MEB)	175
2.6.3 - Microscopie électronique à transmission (MET)	176
2.7 - Mesures de surface spécifique par BET.....	177

Sommaire

2.7.1 - Principe.....	177
2.7.2 - Appareillage.....	177
2.7.3 - Caractérisations électrochimiques.....	177
2.7.4 - Principe.....	177
2.7.5 - Appareillage.....	178
2.7.6 - Mode opératoire.....	179
ANNEXE II.....	181
Propriétés électrochimiques des matériaux fluorés utilisés comme électrodes positives dans les batteries Li- et Na-ion	181
3 - Références	187

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans, je tiens donc tout d'abord à remercier Laurent FONTAINE pour m'avoir permis de le réaliser. J'adresse mes remerciements à Valérie PRALONG de l'Université de Caen ainsi que Laurence GROGUENNEC de l'Université de Bordeaux pour avoir accepté toutes les deux d'être les rapporteurs de ce travail et aussi de participer à mon jury de thèse, et enfin à Marc DUBOIS de l'Université de Clermont-Ferrand pour l'avoir présidé.

Je tiens à remercier Vincent MAISONNEUVE, directeur de cette thèse, et Annie RIBAUD pour avoir encadré ce travail pendant ces années, leur rigueur et leur patience ont fait de moi le chercheur que je suis aujourd'hui, je serai à jamais reconnaissant pour tout le savoir-faire qu'ils ont pu partager et aussi pour la relecture très attentive de ce manuscrit. Je remercie particulièrement Jérôme LHOSTE, co-directeur de cette thèse, pour tout le temps passé avec moi et le support apporté, autant au laboratoire qu'à l'extérieur, dans les bons et les mauvais moments, et pour tout ce partage de connaissances en matière de synthèse (de l'ordre de la magie parfois) ou de cristallographie : cette amour de la chimie que tu as su transmettre ainsi que d'autres qualités personnelles font de toi un modèle en tant que chercheur et aussi en tant que personne. Je remercie également Marc LEBLANC pour son aide précieuse, ce travail intergénérationnel a été très intéressant et pouvoir interagir avec un des pionniers de ce type de matériaux était vraiment une chance pour moi. Merci aussi pour toutes ces relectures minutieuses de manuscrits autant pour la thèse que pour les articles. Pour continuer dans l'équipe fluorures, je tiens à remercier Amandine GUIET. Dans la vie extérieure, tu as su être une très bonne amie pendant ces trois ans. Travailler avec toi et ta rigueur germanique nous ont permis d'obtenir de très belles choses en peu de temps. Enfin ce travail de thèse n'aurait pas été possible sans l'aide de Jean-Marc GRENECHE et ses connaissances en Spectroscopie Mössbauer. Le temps passé à vos côtés m'a permis de presque apprécier le Mössbauer, merci pour ces nombreuses mesures et aussi d'avoir partagé votre amour pour cette technique et son interprétation qui ont été extrêmement contagieux. Merci également pour votre participation à ce jury de thèse en tant qu'examinateur.

Ces trois ans n'auraient pas été les mêmes sans mes compagnons de bureau. En premier temps, Sandy AUGUSTE, qui comme une grande sœur a su s'occuper de moi lors des moments de doutes et aussi m'aider pour tout problème autant personnel que scientifique. Je garderai à jamais en mémoire ces moments. Ensuite, tes conseils en diffraction des rayons X grâce à ton nouveau poste ont aussi été d'une aide précieuse. Vient

ensuite Romain MOURY, qui a pu me supporter dans cette dernière année. Merci pour ta présence bruyante et aussi de m'avoir changé les idées avec ton humour. Je pense que je n'aurais jamais pu imaginer meilleur remplaçant pour Sandy. Aussi bien sûr il faut souligner le soutien des doctorants de l'IMMM pendant ces trois ans de thèse avec qui nous avons mis en place le bureau des pleurs : Fanon JULIENNE, Thomas CHOISNET, Sigrid GAVELLE et Clémence NICOLAS.

De manière générale, je tiens à remercier tous les permanents du laboratoire Oxydes et Fluorures (OF). Particulièrement Françoise LE BERRE et Marie-Pierre CROSNIER pour leur présence presque maternelle pendant ces trois ans. François GOUTENOIRE, pour son expertise en matière de rayons X. Aussi Cyrille GALVEN, l'ingénieur qui sait tout faire, pour son aide permanente au laboratoire, ses conseils et aides lui donnent le rôle de grand frère pendant toute cette thèse. Il est aussi évident de remercier les autres doctorants de l'équipe avec Antoine PAUTONNIER et bien sûr mon partenaire de crime depuis le début de la thèse, Batiste CLAVIER ou El Calvo, qui a su m'accompagner et me soutenir jusqu'au bout scientifiquement, amicalement et virtuellement. Nous pouvons être fiers de ce que nous avons réalisé et j'espère que tu te rendras compte un jour du talent de chercheur que tu possèdes.

Les mesures électrochimiques ont pu être faites grâce à la collaboration avec le laboratoire de chimie du solide et de l'énergie du Collège de France à Paris. Je remercie donc Jean-Marie TARASCON pour ses accueils au sein du laboratoire, sa formation personnelle en électrochimie et aussi ses nombreux conseils francs et avisés pour les présentations orales ou les rédactions de manuscrits qui ont été d'une aide inestimable. Je remercie aussi les autres membres du laboratoire et particulièrement Leiting ZHANG pour son aide lors de mon premier séjour et aussi sur les publications qui ont suivi les résultats obtenus.

Je tiens aussi à remercier les personnes qui m'ont permis de faire tout un travail associatif et de vulgarisation scientifique. Ingrid SELPA et Maud BARRE pour tous ces événements à organiser, Maureen DANIEL qui m'a accompagné aux réunions de l'école doctorale et aussi à l'organisation du congrès. Bien sûr les doctorants de l'ADOUM, association que nous avons su créer et faire vivre afin d'avoir des moments conviviaux interdisciplinaires.

Un grand merci ensuite à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail de thèse : Anthony ROUSSEAU pour la microscopie électronique à balayage et à transmission. Damien DAMBOURNET du laboratoire PHENIX de Paris pour ses analyses PDF. Pour les manipulations sous F_2 , au Mans je tiens à remercier aussi Jean-Yves

BOTQUELEN et Veyis GUNES (également Cyrille une seconde fois), et Etienne DURAND de Bordeaux pour les analyses thermogravimétriques sous F_2 . Les étudiants stagiaires qui m'ont aidé dans ce travail, en particulier Alexandre TERRY que j'ai eu la chance et le plaisir d'encadrer pendant deux mois, et aussi Hiromu MORI lors de son séjour court mais intense en France et aussi au Japon.

Ce véritable sacerdoce n'aurait pu être surmonté sans l'aide de ma famille et de mes proches. Merci à tous pour votre confiance, et surtout d'être fier de moi en particulier mes parents qui m'ont toujours soutenu. Enfin une personne inattendue a su me reconforter à la fin de cette thèse. T'avoir auprès de moi fut très positif et surtout inspirant. Merci Agnieszka WIZNER.

Notations

- Le point est utilisé comme séparateur décimal.
- Convention pour l'écriture des formulations des composés : $(M_iX_i) \cdot xSolv$
- Dans le cas d'un composé à cations métalliques multiples, l'ordre des cations est donné selon l'ordre des degrés d'oxydation.
- Les projections de structures ont été réalisées avec le logiciel Diamond (v3.2k) en attribuant à chaque type d'atome les couleurs définies au tableau suivant :

alcalin	fluor	oxygène	azote	hydrogène
gris clair	vert	rouge	bleu	noir

- Les environnements tétraédriques et octaédriques sont représentés avec les couleurs suivantes :

M⁺/M²⁺	M³⁺/ M⁴⁺	Cu²⁺
vert	jaune clair	bleu clair

Glossaire

- ATG-SM** : Analyse ThermoGravimétrique couplée Spectrométrie de Masse
- BJH** : méthode Barrett, Joyner et Halenda
- Bmim** : 1-Butyl-3-méthylimidazolium
- BET** : méthode Brunauer, Emmett et Teller
- CMFNC** : Composite Metal Fluorides NanoCarbons (composite de nanocarbone fluorures métalliques)
- CNT** : Carbon NanoTubes (nanotubes de carbone)
- DRX** : Diffraction des Rayons X
- EDX** : Energy Dispersive X-ray spectroscopy (spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie)
- Fem** : Force électromotrice
- FIB** : Fluorine Ions Battery (batterie à ions fluorures)
- GCL** : Graphitic Carbon Layer (graphite expansé)
- HT** : Haute Température
- HTB** : Hexagonal Tungstène Bronze
- HT-DRX** : Diffraction des Rayons X à Haute Température
- IRTF** : Infra-Rouge à Transformée de Fourier
- ISCD** : Inorganic Crystal Structure Database (base de données des composés inorganiques)
- LIB** : Li-Ion Battery (batterie à ions lithiums)
- LiTFSI** : Lithium bis(TriFluoromethaneSulfonyl)Imide
- MEB** : Microscope Electronique à Balayage
- MeOH** : Méthanol souvent abrégé en MeOH
- MET** : Microscope Electronique à Transmission
- MWCNT** : Multi Walled Carbon NanoTubes (nanotubes de carbone à multi-feuillets)
- NIB** : Na-Ion Battery (batterie à ions sodiums)
- NPC** : N-doped Porous Carbon (carbone poreux dopé N)
- PAA** : PolyAcrylic Acid (acide polyacrylique)
- PEEK** : PolyEtherEtherKetone (polyétheréthercétone)
- ADP** : Atomics Parameters Displacements (paramètres des déplacements atomiques)
- PDF** : Pair Distribution Function (fonction de distribution de paires)
- PEDOT** : Poly(3,4-EthylèneDiOxyThiophène)
- PEO** : PolyEthylèneglycOl
- PC** : PolyCarbonate
- PVDF** : PolyVinylidene Fluoride (polyfluorure de vinylidène)
- rGO** : reduced Graphene Oxide (oxyde de graphène réduit)
- SAED** : Selective Area Electron Diffraction (diffraction des électrons en zone sélectionnée)
- SPE** : Solid Polymer Electrolyte (électrolyte polymère solide)
- SPP** : Solution Plasma Processing (traitement de solution par plasma)
- SWNT** : Single Walled NanoTubes (nanotubes de carbone à un feuillet)

TFA : TriFluoroAcetic acid (acide trifluoroacétique)

TTB : Tetragonal Tungstène Bronze

INTRODUCTION

GENERALE

Le fluor est un élément bien singulier. Il est présent à l'état naturel majoritairement dans la fluorine CaF_2 (ou fluorospar) mais aussi dans l'apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$ et la cryolithe Na_3AlF_6 . Cette dernière initialement extraite du gisement d'Ivigtut au Groenland a été utilisée comme fondant pendant de nombreuses années pour abaisser le point de fusion de l'alumine dans le procédé bien connu Hall-Héroult de fabrication de l'aluminium par électrolyse dont le principe est toujours en application aujourd'hui. Cette propriété est à l'origine de son nom latin *fluere* (fondant). L'extrême réactivité du fluor liée en particulier à son électronégativité, la plus forte des éléments du tableau périodique, lui confère des propriétés chimiques exceptionnelles. Le chimiste allemand A. S. Marggraf fut le premier en 1764 à préparer l'acide fluorhydrique par réaction de l'acide sulfurique avec de la fluorine dans un récipient en verre qu'il constata fortement attaqué. A. M. Ampere proposa au 19^{ème} siècle de remplacer le nom fluor par *phlore* signifiant destructeur pour tenir compte de la nature si agressive de HF. Cependant la communauté scientifique ne le suivit pas et maintint définitivement le nom actuel. La forme gazeuse du fluor F_2 , appelée aussi fluor moléculaire, fut isolé par H. Moissan en 1886. Cette découverte majeure, qui lui valut de recevoir le 1^{er} prix Nobel de Chimie Français en 1906, était réellement difficile à mettre en œuvre, surtout dans le contexte de l'époque. En effet, l'énergie de dissociation faible de F_2 ($157 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) conduit à un agent oxydant tel qu'il réagit avec la plupart des éléments du tableau périodique y compris les gaz rares et permet d'accéder aux degrés d'oxydation les plus élevés. Le fluor de structure électronique $1s^2 2s^2 2p^5$ est le premier des halogènes dans la classification périodique des éléments. Peu polarisable et de faible diamètre atomique ($r_{\text{Van Der Waals}} = 1.4 \text{ \AA}$), le fluor a la capacité de former aussi bien des liaisons covalentes fortes que de conduire à de multiples solides inorganiques ioniques. Toutes ces caractéristiques font du fluor un élément de choix qui a permis, depuis plusieurs générations, à de nombreux chercheurs d'exprimer une créativité rare. Les applications dans un grand nombre de domaines en témoignent [1] (Figure 1).

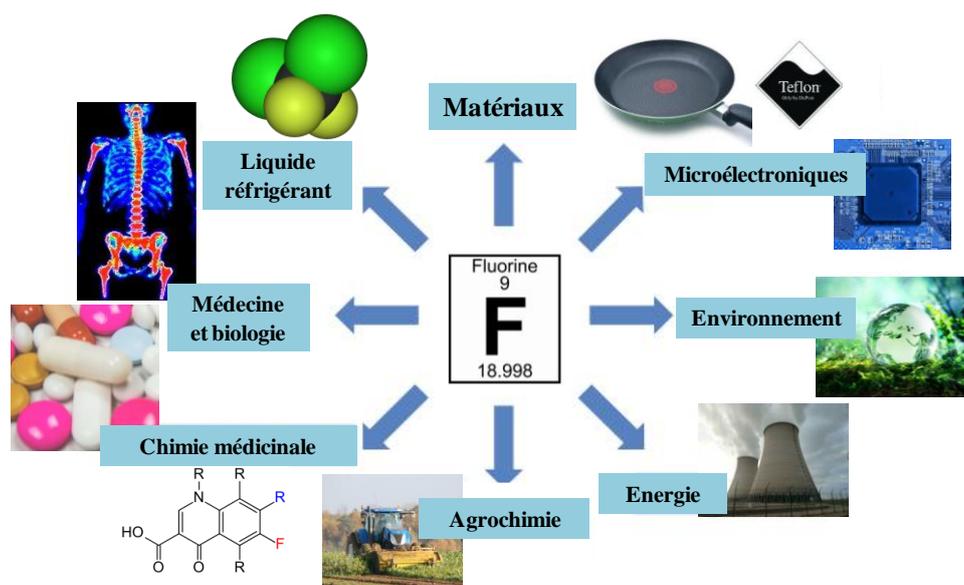


Figure 1 : Les nombreux domaines d'applications du fluor.

Dans le contexte actuel, l'énergie, en particulier, est un domaine d'une importance capitale. La recherche se doit de proposer des améliorations scientifiques voire des ruptures technologiques pour faire face à la demande énergétique croissante de ces dernières années et des années à venir engendrée par l'augmentation de la population mondiale ainsi que l'urbanisation (Figure 2). Selon des estimations de l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), cette demande énergétique se verra triplée en 2030 par rapport au niveau de 1970 avec plus de 8 milliards d'habitants [2,3].

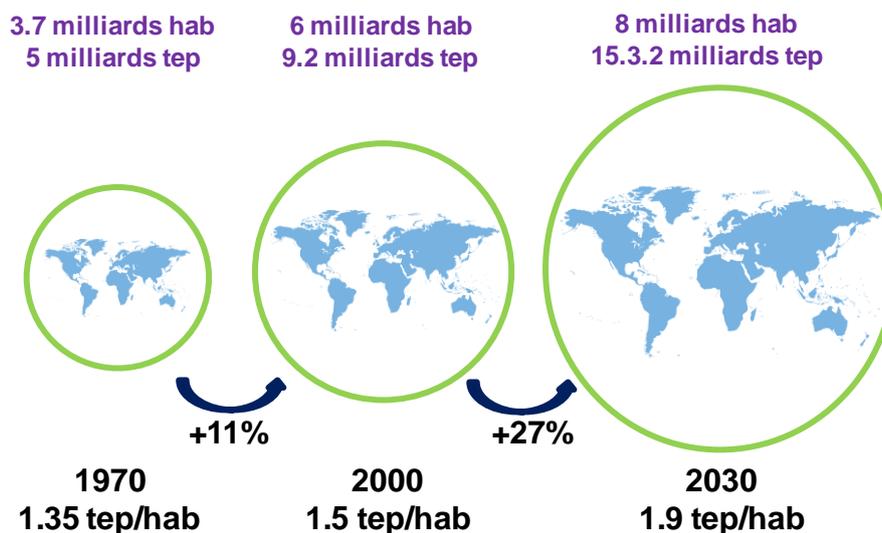


Figure 2 : Illustration de la dépense énergétique liée à la croissance de la population mondiale et de la demande individuelle.

Cette hausse de consommation se traduit par une utilisation abusive des énergies fossiles, comme le pétrole ou le gaz naturel, provenant de ressources limitées. Ces vecteurs énergétiques restent malheureusement difficilement remplaçables, en particulier dans les transports. L'essor des énergies dites propres utilisant le soleil, l'eau ou le vent, est toutefois bien réel. Cependant, leur intermittence reste problématique et nécessite de développer un mode de stockage efficace. Ce point d'achoppement constitue un défi majeur actuellement et est indispensable pour assurer la transition vers les sources d'énergie renouvelables au cours des prochaines années. Les batteries, piles à combustibles et autres accumulateurs sont une des solutions pour stocker efficacement l'énergie électrique sous forme électrochimique. Les premières batteries Li-ion (LIB) commercialisées en 1991 par SONY ont rapidement trouvé leur rythme de croisière tant elles offrent des avantages par rapport aux anciennes technologies. Les améliorations qui ont suivi sont telles qu'aujourd'hui, elles dominent le marché mondial. Cette technologie mature a été récemment et à juste titre récompensée par le prix Nobel de Chimie 2019 décerné à l'Américain J. B. Goodenough, le Britannique S. Whittingham et le Japonais A. Yoshino.

Les innombrables travaux de recherche ont permis d'améliorer significativement les performances des LIB depuis ces vingt dernières années. Cependant, il est nécessaire de poursuivre les efforts pour parvenir à des batteries encore plus performantes qui pourront répondre à la demande future de stockage d'énergie. Deux solutions sont possibles. La première est

d'arriver à mettre au point une nouvelle technologie telle que la batterie Li-air. Cependant, les nombreux verrous à lever font que de nombreuses années seront nécessaires pour parfaire leur développement. L'autre piste est l'amélioration des performances des batteries LIB. Pour y parvenir, une des options serait d'accroître la tension de l'accumulateur ($U = V_c - V_a$) correspondant à la différence de potentiel entre les électrodes positive (V_c) et négative (V_a) en utilisant par exemple un matériau d'électrode positive à plus haut potentiel. Si les matériaux d'électrodes positifs actuels sont à base d'oxydes métalliques en particulier de cobalt, l'utilisation de fluorures comme matériau actif de cathode conduit à de meilleurs potentiels comparativement aux homologues oxydes comme le démontrent différentes études (voir Chapitre 1) de par la différence d'électronégativité entre l'oxygène (3.44) et le fluor (3.98). Par ailleurs, il faut garder à l'esprit que la majeure partie du cobalt utilisé actuellement provient en particulier de la République Démocratique du Congo où le plus souvent, il est extrait à la main par des milliers d'hommes, de femmes et d'enfants avec pour dénomination les " creuseurs " qui travaillent dans des conditions déplorables. Au-delà de ce scandaleux *business*, les conditions géopolitiques de ce pays font peser un risque important sur l'approvisionnement mondial en cobalt [4]. Malgré une réduction indéniable de la quantité de cobalt dans les matériaux de cathode, tels que NMC et NCA, par le biais de substitutions métalliques, qui plus est, offrent des performances électrochimiques accrues, le cobalt avec le lithium restent les " piliers " de la batterie LIB. Une des alternatives à ce métal serait d'utiliser un élément abondant comme le fer qui outre sa non-toxicité, a l'avantage d'être peu coûteux. Par exemple, les très bonnes performances électrochimiques théoriques du trifluorure de fer FeF_3 démontrent que cet élément a toute sa place dans les matériaux du futur et de plus, s'inscrit parfaitement dans le contexte du développement durable [5].

Dans cette optique, mon travail de thèse propose d'explorer les performances électrochimiques de nouveaux composés fluorés à base de fer comme matériaux de cathode. Préparés sur une stratégie en deux étapes qui comprend la synthèse des précurseurs puis un traitement thermique, les propriétés structurales et électrochimiques de ces nouveaux (oxy/hydroxy)fluorures à valence et à cations métalliques mixtes sont présentées. Afin de démontrer tout l'intérêt des composés fluorés en qualité de matériaux d'électrode positive, cette thèse est divisée en quatre chapitres de recherche.

Le premier propose une revue bibliographique exhaustive des matériaux fluorés étudiés comme électrode positive dans les batteries à ions lithium et sodium. Dans une première partie sont décrites différentes technologies commercialisées comme batteries secondaires, des matériaux choisis comme étant prometteurs, et enfin les effets de l'apport du fluor sur les performances électrochimiques. Ensuite, une revue des matériaux fluorés référencés dans la littérature est présentée. Cette revue complète inclut les différentes structures cristallographiques, les techniques de synthèse utilisées ainsi que la mise en forme du matériau en tentant de corrélérer ces facteurs aux performances électrochimiques mesurées.

Le deuxième chapitre présente la synthèse et la caractérisation de deux fluorures de fer hydratés $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ qui, traités thermiquement, subissent un changement structural lors de la déshydratation pour former des oxyfluorures de fer lacunaires $\text{FeF}_{3-2x}\text{O}_x\Box_x$. Instables, ceux-ci évoluent vers des hydroxyfluorures $\text{FeF}_{3-2x}(\text{OH})_{2x}$ avec des structures ouvertes intéressantes pour l'insertion d'ions alcalins.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de nouveaux composés mixtes, se basant sur les phases étudiées au Chapitre 2, en alliant le fer au degré +III à d'autres cations métalliques 3d divalents. Après une description structurale de ces nouveaux hydrates, les intermédiaires oxyfluorés amorphes obtenus par traitement thermique sont décrits et testés comme matériaux d'électrode positive pour LIB.

Enfin, le quatrième chapitre expose la synthèse et la caractérisation de nouveaux fluorures d'ammonium $(\text{NH}_4)\text{MFeF}_6$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ et Cu) de structure pyrochlore. Les caractérisations thermiques mettent en évidence une oxydation topotactique grâce à un traitement en température sous fluor moléculaire F_2 conduisant à des formulations inédites de pyrochlores mixtes $\text{M}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{F}_3$.

Pour clore ce travail, le bilan des matériaux obtenus ainsi que leurs propriétés sont résumés et des perspectives émergent sur l'intérêt d'associer à la fois des anions et des cations au sein d'un même matériau dans l'objectif de le rendre plus performant en termes de propriétés électrochimiques.

Le lecteur pourra se référer à l'Annexe I pour avoir un bref aperçu de l'ensemble des techniques expérimentales utilisées. Pour éviter d'alourdir inutilement la lecture de ce manuscrit, des tableaux et figures de différents résultats y sont reportés également.

Références

- [1] A. Tressaud, 1 - History and milestones of fluorine and fluorinated products through the centuries. In *Fluorine*, Tressaud, A., Ed. Elsevier: 2019; Vol. 5, pp 1-75.
- [2] World balance 2018 : Overview. International Energy Agency (2018).
- [3] Population mondiale 2017. Wolrdometers (2017).
- [4] <https://www.amnesty.fr/responsabilite-des-entreprises/actualites/cobalt>.
- [5] D. E. Conte; N. Pinna, "A review on the application of iron(III) fluorides as positive electrodes for secondary cells", *Materials for Renewable and Sustainable Energy* **3** (2014) 37. doi:10.1007/s40243-014-0037-2.

CHAPITRE I

Etat de l'art sur les batteries Li- et Na-ion à électrodes positives à base de matériaux fluorés

Compte tenu de la situation socio-économique actuelle et future en termes de demande énergétique, les études sur les matériaux d'électrode positive pour batteries Li-ion (LIB) et plus récemment Na-ion (NIB), ont conduit à une littérature considérable ces deux dernières décennies. Ce premier chapitre propose de replacer ce travail de thèse dans le contexte général des multiples études sur les électrodes positives de batteries en se focalisant sur celles constituées de matériaux fluorés.

1 - Généralités sur les accumulateurs Li- et Na-ion

Avant d'aborder la revue bibliographique des matériaux fluorés d'électrode positive de batteries LIB et NIB, cette première partie expose le fonctionnement général d'une batterie secondaire et ses évolutions au fil du temps depuis les premières technologies industrialisées apparues au 19^{ème} siècle jusqu'à celles commercialisées de nos jours.

1.1 - Principe et historique des batteries secondaires

Une batterie peut désigner n'importe quelle cellule convertissant de l'énergie chimique en énergie électrique. De manière générale, le courant est créé par un mouvement concerté d'électrons produits et consommés grâce au principe d'oxydo-réduction d'espèces chimiques. Lors de la décharge, processus favorisé thermodynamiquement, les électrons se déplacent de l'anode (électrode négative) vers la cathode (électrode positive) par un circuit extérieur. Le matériau de cathode capte les électrons au cours d'une réaction appelée réduction alors qu'à l'anode, l'espèce chimique active libère des électrons par un processus d'oxydation. Les ions issus du transfert d'électrons traversent l'électrolyte, de la cathode vers l'anode lors de la production d'anions (exemple F⁻ pour une batterie à ions fluorure (FIB)) et de l'anode vers la cathode si ce sont des cations (exemple Li⁺ pour une batterie LIB) (Figure 1).

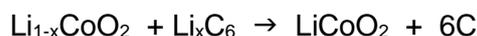
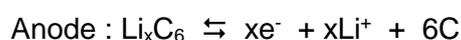
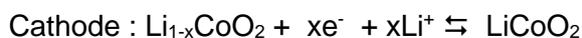
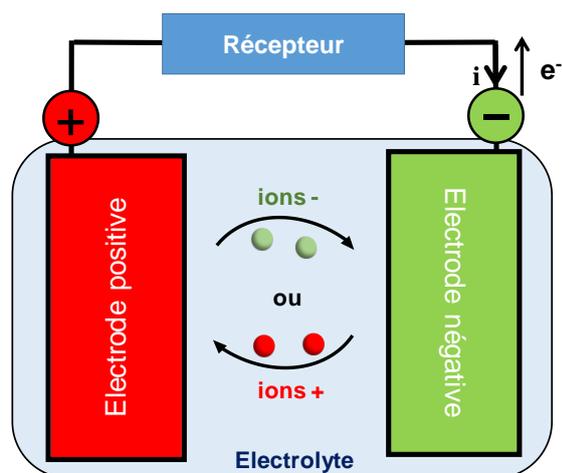


Figure 1 : Schéma général du fonctionnement d'une batterie lors de la décharge (gauche) et réactions lors de la décharge d'une batterie LIB LiCoO₂/C (droite).

Contrairement à un accumulateur primaire, une batterie secondaire a la particularité d'avoir un processus redox réversible sous l'action d'un courant appliqué (charge). Pour la suite du manuscrit, les terminologies plus rigoureuses "électrode positive" et "électrode négative" seront préférées aux termes "cathode" et "anode" qui se rapportent plutôt à des réactions d'oxydo-réduction.

Les performances d'une batterie sont définies par plusieurs grandeurs caractéristiques :

- Tension (U) : appelée aussi force électromotrice (fem) ou potentiel. La tension de l'accumulateur, exprimée en volt, correspond à la différence entre le potentiel de la cathode (**U_c**) et le potentiel de l'anode (**U_a**). Ces derniers sont gouvernés par la relation de Nernst selon les couples

oxydo-réducteurs mis en jeu à chaque électrode. D'une manière générale, la tension délivrée ne correspond pas à la valeur théorique mais plutôt à une valeur moyenne des réactions.

- Capacité : elle peut être massique (Ah.kg^{-1}) ou volumique (Ah.L^{-1}). Elle définit la quantité maximale de courant électrique que peut fournir le système pendant un temps donné. Cette capacité correspond au nombre d'électrons échangés durant les réactions d'oxydo-réduction. La capacité théorique massique d'une électrode se calcule selon la relation suivante :

$$C = I.t = \frac{F.n.m}{3600.M} \quad (\text{Ah.g}^{-1})$$

F : constante de Faraday
 n : nb d'électrons échangé
 m : masse de matériau actif subissant la réaction redox
 M : Masse molaire du matériau actif

A noter que la capacité expérimentale, correspondant à la capacité mesurée lors du fonctionnement de l'accumulateur, est fréquemment inférieure à la théorique.

- Densité d'énergie : massique (Wh.kg^{-1}) ou volumique (Wh.L^{-1}), elle se calcule par le produit de la tension par la capacité correspondante.

- Cyclage ou cyclabilité : il ou elle exprime le nombre de cycles charge-décharge que la batterie peut subir sans perdre plus de la moitié de sa capacité initiale.

D'une manière générale, il est possible de définir les caractéristiques idéales d'un matériau d'électrode :

- valeur significative de la capacité et de la tension,
- bon conducteur électronique,
- stable structuralement au cours des cycles de charge-décharge,
- compatibilité chimique avec l'électrolyte,
- peu d'autodécharge,
- pas ou peu toxique,
- coût le plus faible possible.

La Figure 2 compare les performances des batteries dites secondaires utilisées [1]. La première batterie secondaire appelée batterie au plomb, mettant en jeu les couples redox PbO_2/Pb et Pb^{2+}/Pb en milieu acide sulfurique, a été conçue dès 1859 par G. Planté [2]. Malgré une densité d'énergie massique modeste ($\approx 25 \text{ Wh.kg}^{-1}$), cette accumulateur est, toujours 150 ans plus tard, largement utilisé en particulier dans nos voitures grâce à des coûts de production faibles et une filière de recyclage efficiente. Au début du XX^{ième} siècle, le suédois W. Jungner brevète une nouvelle technologie de batterie basée sur l'association de métaux nickel-cadmium [3]. Rapide à charger, avec une bonne cyclabilité mais une autodécharge importante, l'accumulateur Ni-Cd sera produit pendant plus de 50 ans [4]. Une directive européenne en 2006 mettra un terme à sa production compte tenu de la toxicité du cadmium. Développé dans les années 60, l'accumulateur Ni-MH supplantera l'accumulateur Ni-Cd lors de sa commercialisation au début des années 90 et sera utilisé dans la première voiture hybride de Toyota en 1997 (Prius). Cette technologie présente de bonnes performances et une faible toxicité.

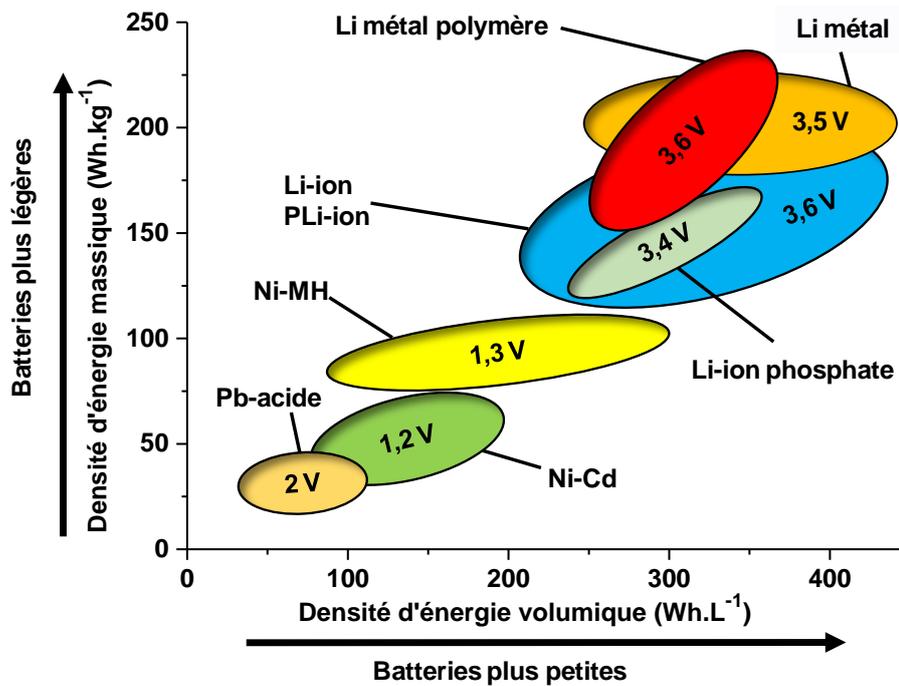


Figure 2 : Batteries secondaires selon leurs densités d'énergies massique et volumique et leur tension nominale [1].

J. Hajek proposera dès 1949 l'utilisation du lithium métallique comme matériau d'électrode négative (anode). Cet élément possède des caractéristiques physiques très intéressantes : petit rayon ionique permettant une mobilité ionique aisée, faible masse atomique conduisant à des densités massiques d'énergie élevées (6.94 g.mol^{-1}) et caractère très électropositif favorisant des potentiels importants (3 à 4 V). Surclassant largement les autres technologies en termes de densités d'énergie, la première commercialisation d'une batterie **Li-métal** par *Moli Energy* n'interviendra pourtant que 30 ans plus tard avec comme matériau d'électrode positive les chalcogénures lamellaires TiS_2 ou MoS_2 (Figure 3a). Cependant, la présence de lithium métal avec formation de dendrites lors de la recharge conduira à son abandon une dizaine d'années après, en raison de risques importants d'explosion par court-circuit. Au début des années 80, un nouveau concept apparaît afin de remplacer le lithium métallique par du carbone graphite comme matériau d'électrode négative qui intercale le lithium de manière réversible (LiC_6) comme le matériau d'électrode positive. Commercialisée par Sony en 1991, cette batterie appelée **Li-ion** associe le carbone à un composé lamellaire à l'électrode positive (LiCoO_2) et un électrolyte non aqueux contenant un sel lithié LiPF_6 avec une fem de plus de 3.6 V (3 fois plus que les systèmes alcalins), d'excellentes densités d'énergie massique (100 Wh.kg^{-1}) et volumique (250 Wh.L^{-1}) (Figure 3b) [5]. En 1994, une batterie LIB qualifiée de plastique et appelée **PLi-ion** (Plastique Li-ion) remplace l'électrolyte par un feuillet d'électrolyte plastifié [6] (Figure 3d).

Ce même protocole appliqué aux électrodes a permis d'obtenir des batteries commerciales en 1999 sous forme de feuillets plastiques autorisant des formes et des capacités variables adaptées notamment aux appareils nomades (Figure 4). Parallèlement, au milieu des années 90 se développe une autre technologie appelée **Lithium métal polymère (LMP)** basée sur du lithium métallique et

un électrolyte polymère limitant la formation de dendrites côté électrode négative [7] (Figure 3c). Cet électrolyte apporte un avantage déterminant en termes de sécurité car il est quasi ininflammable contrairement à LiPF_6 mais nécessite de maintenir la température de fonctionnement à $\approx 80^\circ\text{C}$ en contrepartie de sa faible conduction ionique à température ambiante.

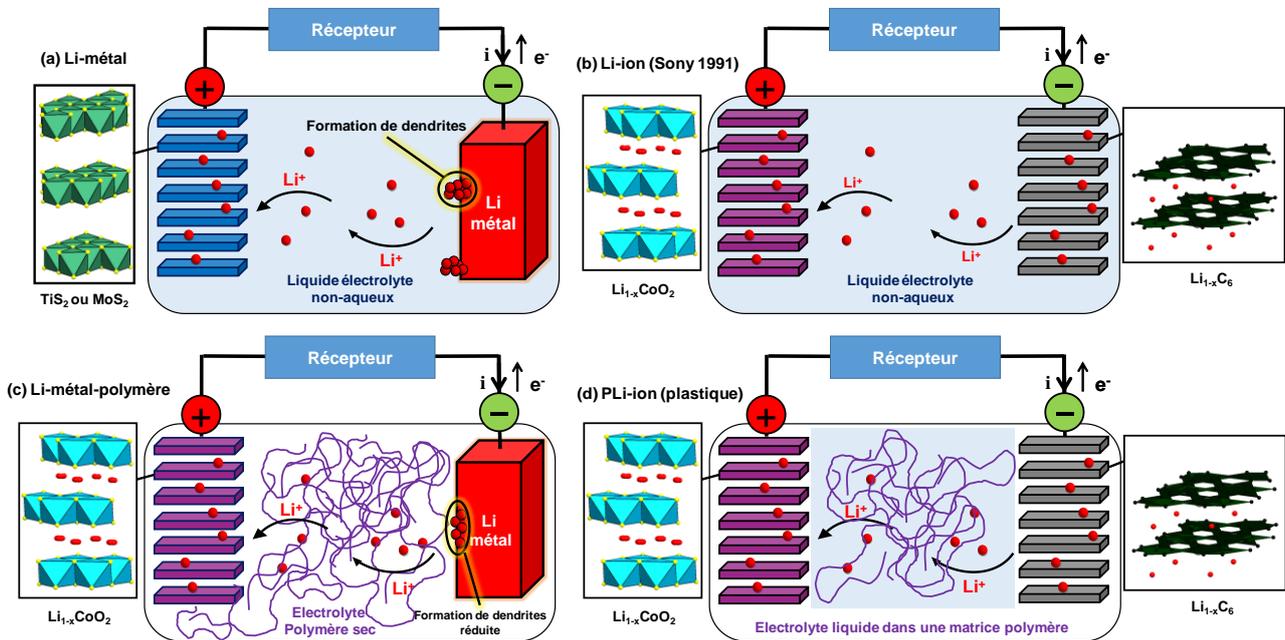


Figure 3 : Schéma des différents types de batteries secondaires lithium: batterie Li-métal (a), batterie Li-ion commercialisée par Sony (b), batterie Li-métal polymère (c), batterie Li-ion plastique (d).

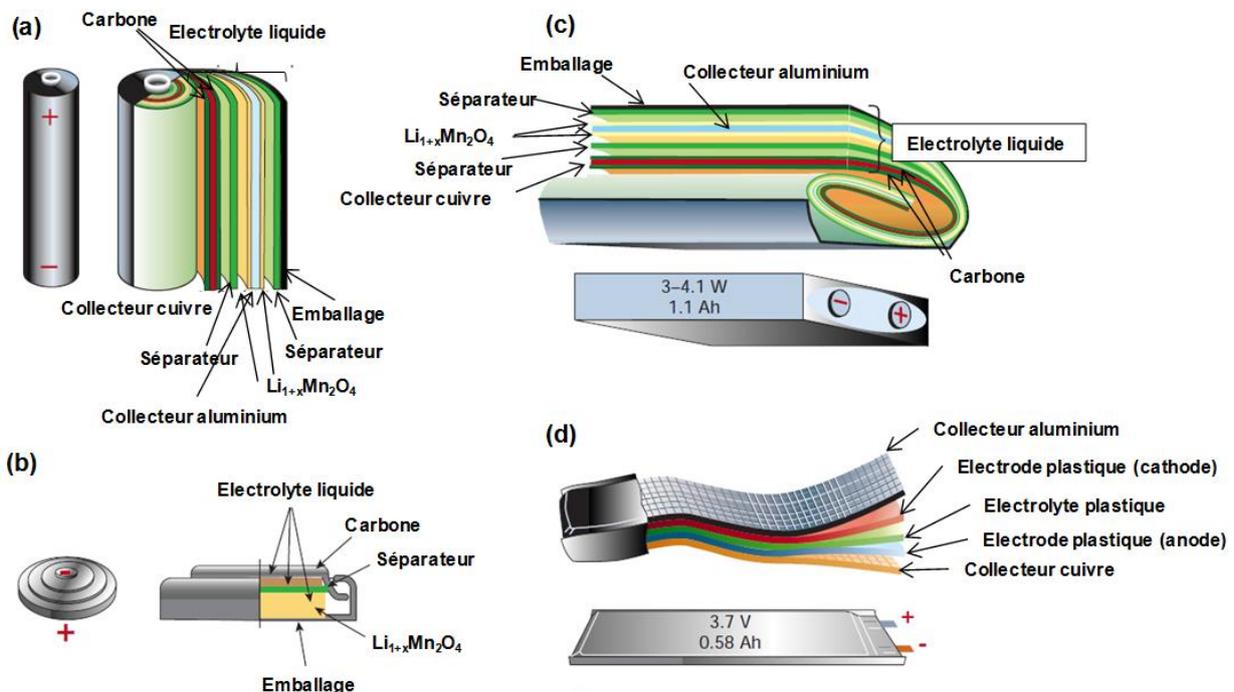


Figure 4 : Schéma des composants de batteries Li-ion pour différents formats ((a) cylindrique ; (b) bouton; (c) prismatique; (d) plat flexible) [1].

Plus récemment dans les batteries Li-ion, des substitutions partielles du cobalt dans LiCoO_2 (LCO) ont conduit à de nouveaux matériaux d'électrode positive plus performants tels que les

composés appelés **NMC** (NiMnCo) ou **NCA** (NiCoAl). Le paragraphe suivant détaillera les différents matériaux d'électrode positive en cours de développement et déjà commercialisés. Il faut rappeler que le matériau de l'électrode positive est en fait un assemblage de 2 composants : le matériau actif subissant la réaction redox et l'électrolyte permettant la mobilité ionique des ions Li^+ . A noter que dans les batteries commerciales de types **LCO**, **NMC** et **NCA**, jusqu'à 2-3% en masse de carbone sont ajoutés au matériau d'électrode afin d'améliorer la conduction électronique. L'assemblage de la batterie se fait avec un matériau actif de taille microcristalline en configuration déchargée (LiCoO_2). Avant d'être vendue, la batterie subit généralement une charge partielle.

1.2 - Matériaux actifs d'électrodes de batteries Li- et Na-ion

Depuis l'application du lithium dans les batteries secondaires, un travail colossal a été réalisé sur la recherche de nouvelles électrodes plus performantes. La Figure 5 présente les matériaux d'électrodes en termes de potentiel et de capacité pour des batteries LIB et permet de visualiser la fem entre l'électrode positive et l'électrode négative [1,8].

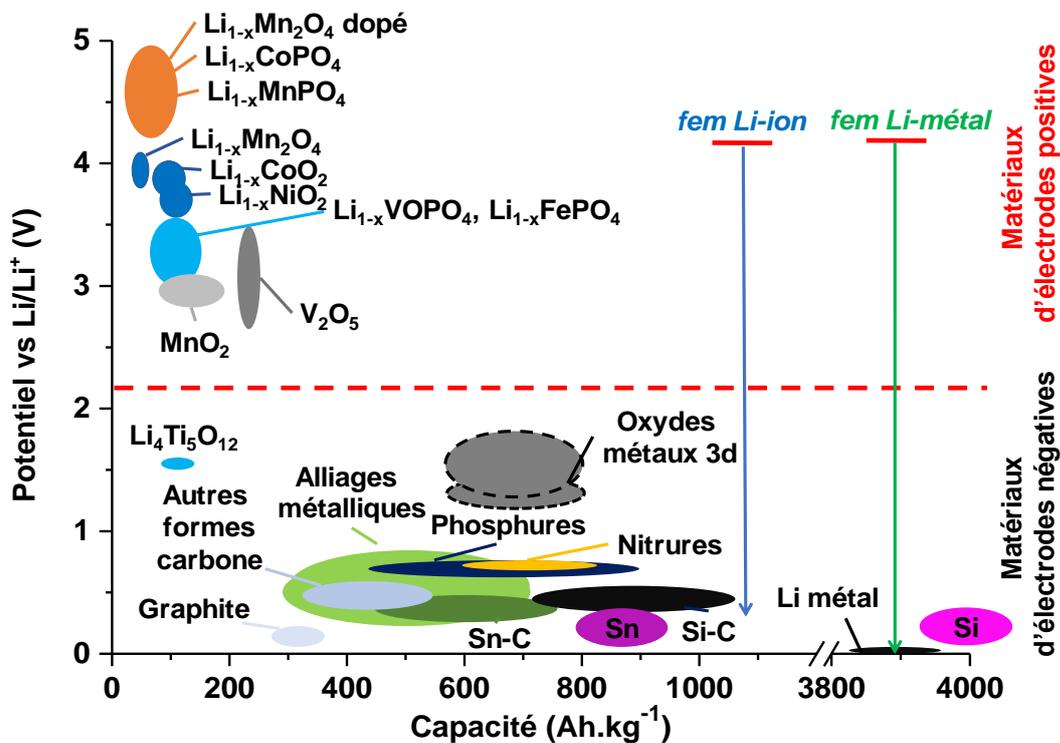


Figure 5 : Potentiel vs capacité des matériaux d'électrode de batteries LIB [8].

Le couple redox Li^+/Li présente le potentiel standard le plus faible des éléments métalliques (-3.045 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène). Pour des raisons de commodités, celui-ci a été choisi comme référence et ramené à 0 V. De ce fait, les potentiels des autres couples sont décalés de la même valeur. Comme indiqué au paragraphe précédent, le lithium métallique côté anode a été abandonné au profit du carbone graphite qui contourne le problème de formation de dendrites tout en présentant une perte modérée de fem voisine de 0.05 V selon le schéma réactionnel donné à la Figure 1 droite. Des recherches sur de nouvelles électrodes négatives ont conduit à tester d'autres formes de carbone, ainsi que l'étain, le silicium ou l'oxyde de titane lithié

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) avec à la clé des gains théoriques importants en termes de capacité (Tableau 1). Cependant, de nombreux verrous tels qu'une durée de vie limitée et/ou un changement volumique important subsistent (280% pour Si). Le graphite reste à l'heure actuelle le matériau de choix étant donné sa très bonne cyclabilité liée à une faible expansion volumique, son abondance et son coût.

Tableau 1 : Comparaison de différents matériaux d'anode en termes de capacité théorique, de changement volumique lors de la réaction d'intercalation/désintercalation et de potentiel.

Matériau anode	Li	C	Si	Sn	LTO
Phase lithiée	Li	LiC_6	$\text{Li}_{4,4}\text{Si}$	$\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
Capacité théorique (mAh.g^{-1})	3862	372	4200	994	175
Changement volumique (%)	100	12	280	260	1
Potentiel (V)	0	0.05	0.4	0.6	1.6

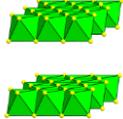
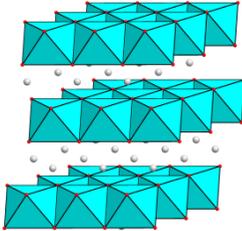
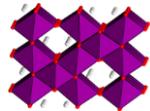
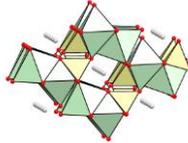
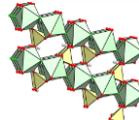
Les caractéristiques définissant un matériau actif idéal d'électrode positive peuvent être affinées par rapport à celles du paragraphe précédent. Il doit ainsi :

- comporter une espèce chimique à valence multiple participant aux réactions redox,
- réagir de manière réversible durant les réactions d'intercalation/désintercalation,
- avoir une grande capacité d'insertion de l'ion alcalin,
- produire une tension importante,
- avoir une cinétique de réaction la plus rapide possible pour une puissance importante,
- être un bon conducteur électronique,
- présenter une stabilité structurale élevée du matériau lors des réactions redox,
- avoir un coût le plus bas possible et être éco-compatible avec l'environnement.

Le Tableau 2 résume les matériaux d'électrode positive commercialisés ou qui font l'objet de recherche en laboratoire. Trois familles de composés monopolisent les travaux : d'une part, les oxydes, soit de type lamellaire LiMO_2 (M est un métal de transition), soit de type tridimensionnel spinelle LiM_2O_4 , et d'autre part, les composés polyanioniques associant des octaèdres MO_6 et des tétraèdres XO_4 .

Depuis plus de deux décennies, les oxydes lamellaires LiMO_2 demeurent les composés privilégiés tant sur le plan des applications que des études fondamentales compte tenu de leur forte densité d'énergie. Le premier membre de la famille à avoir été étudié par Goodenough dès 1980 est LiCoO_2 (**LCO**) [9]. Ses bonnes performances dans l'absolu (148mAh.g^{-1}) restent toutefois bridées à un échange réversible de seulement 0.5Li^+ au lieu de 1 théorique (274mAh.g^{-1}). Elles permettront tout de même son utilisation dans la première batterie Li-ion commercialisée par Sony en 1991. Les oxydes analogues de nickel et de manganèse LiNiO_2 et LiMnO_2 ont été écartés en raison de leur manque de stabilité en cyclage associé à une réduction facile de Ni^{3+} en Ni^{2+} et du changement structural en spinelle pour la phase au manganèse lors de la charge [10-11]. Il faut noter qu'une instabilité structurale de LiCoO_2 est tout de même constatée lors de la désintercalation de plus de 0.5Li^+ .

Tableau 2 : Caractéristiques de matériaux utilisés comme cathodes de batterie à ions lithium (selon de Nitta et al. [12])

Formule	Type structural	Dimension.	Potentiel (V)	Capacité théo./exp. (mAh.g ⁻¹)	Développement	Réf.	Illustration
TiS ₂ /MoS ₂	lamellaire	2D	1.9	225/210	Commercialisée 1975	[13]	
LiCoO ₂ (LCO)	lamellaire	2D	3.8	274/148	Commercialisée 1991	[14]	
LiNiO ₂			3.8	275/150	Recherche	[15]	
LiMnO ₂			3.3	285/140	Recherche	[16]	
LiNi _{0,33} Mn _{0,33} Co _{0,33} O ₂ (NMC)			3.7	280/160	Commercialisée 2008	[17]	
LiNi _{0,8} Co _{0,15} Al _{0,05} O ₂ (NCA)			3.7	279/199	Commercialisée 1999	[18]	
Li _{1,2} Ni _{0,13} Mn _{0,54} Co _{0,13} O ₂ (Li-rich NMC)			3.7	200/310	Recherche	[19]	
LiMn ₂ O ₄ (LMO)	spinelle	3D	4.1	148/120	Commercialisée 1996	[20]	
LiCo ₂ O ₄			4.0	142/84	Recherche	[21]	
LiFePO ₄ (LFP)	olivine	3D	3.4	170/165	Commercialisée 1996	[22]	
LiMnPO ₄			3.8	171/168	Recherche	[23]	
LiCoPO ₄			4.2	167/125	Recherche	[24]	
LiFeSO ₄ F			3.7	151/120	Recherche	[25]	
LiVPO ₄ F	tavorite	3D	4.2	156/129	Recherche	[26]	

Celle-ci a été maîtrisée par le biais de substitutions chimiques du cobalt et ainsi, les matériaux multistitués nommés **NCA** (Ni, Co, Al) et **NMC** (Ni, Mn, Co) dits de seconde génération furent-ils proposés au début des années 2000 avec des capacités massiques jusqu'à $\approx 200 \text{ mAh.g}^{-1}$. Ces matériaux d'électrodes positives sont utilisés actuellement dans les batteries de véhicules électriques commercialisés (Renault, Nissan, Tesla,...). Le développement de ces phases s'est poursuivi par la substitution partielle des métaux de transition par du lithium avec la mise en évidence de composés de formule générale $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ appelé **NMC-Li rich**. Les performances électrochimiques se sont avérées nettement supérieures à celles des NMC avec une capacité expérimentale supérieure à la valeur théorique. Cette curiosité a fait l'objet pendant plusieurs années d'interrogations pour finalement trouver une explication se basant sur un phénomène de réactions redox cationique et anionique concomitantes lié aux couples $\text{M}^{4+}/\text{M}^{3+}$ et $(\text{O}_2)^{2-}/\text{O}^{2-}$. A noter que la formation d'ion peroxyde intervient lors du premier cycle de charge. Cependant, ces performances exceptionnelles se dégradent lors du cyclage en raison d'une oxydation irréversible de l'ion oxyde et d'une chute de potentiel liée à une forte migration cationique [27-28].

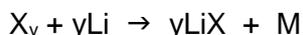
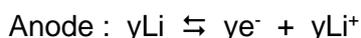
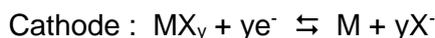
Commercialisées en 1996, les batteries à base de LiMn_2O_4 (**LMO**) de structure spinelle présentent une capacité massique un peu plus faible (120 mAh.g^{-1}) que les batteries à base de **LCO** mais offre un potentiel un peu supérieur qui conduit au final à une densité d'énergie relativement proche. Malgré un coût de fabrication modéré et une bonne stabilité thermique, la durée de vie des batteries **LMO** est limitée par une dissolution des ions Mn^{2+} dans l'électrolyte.

En ce qui concerne les composés polyanioniques, le phosphate de fer lithié LiFePO_4 (**LFP**) de structure olivine a été le premier à être étudié et commercialisé dans une batterie dès 1996 avec une capacité réelle atteignant 165 mAh.g^{-1} . Ce composé est devenu prisé dans le développement de batteries pour véhicules électriques grâce à son faible coût et à sa faible toxicité. D'ailleurs, il est commercialisé depuis 2011 dans la batterie de type LMP (voir paragraphe 1.1 -) de la voiture électrique Bluecar® (Bolloré) malgré un fonctionnement exigeant un maintien de la température à $\approx 80^\circ\text{C}$. Ce matériau contourne en particulier le problème de la disponibilité du cobalt dans le monde et permet également l'assemblage de cellules à l'état chargé. Les défauts de ce matériau restent son caractère isolant et sa masse molaire plus importante conduisant à une densité d'énergie plus faible que celle des batteries à base d'oxyde **NCA**. La nature résistive a été surmontée par l'utilisation de nanoparticules enrobées d'une couche conductrice de carbone. La substitution du fer par le manganèse et le cobalt a permis d'améliorer sensiblement la valeur de la fem mais au détriment de la conductivité électronique. Les études sur les fluorosels (SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) de structure tavorite se sont révélées également intéressantes du fait de fem relativement élevées et de bonnes capacités. Cette structure présente des canaux avec des fenêtres permettant un accès aisé au lithium (faible énergie d'activation) autorisant des vitesses de cyclage plus élevées. La phase LiVPO_4F présente les meilleures performances en termes de taux d'intercalation d'ions Li^+ mais la problématique de l'impact environnemental du vanadium demeure.

Parallèlement, de nombreuses recherches ont porté sur les batteries Na-ion étant donné

l'abondance terrestre du sodium [29]. Ces batteries NIB reposent sur une chimie d'insertion analogue à celle des batteries LIB. Du côté de l'anode, le choix s'est également porté vers le graphite avec une formulation défavorable en termes de rapport Na/C (NaC_{64}) en raison d'un rayon atomique supérieur du sodium. Les études des matériaux d'électrode positive à base d'oxydes bidimensionnels tels que $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ [30] sont quelque peu délaissés au profit d'un fluorosel $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (et dérivés) qui est considéré aujourd'hui comme un des matériaux de référence pour batteries Na-ion [31-32]. Il permet une capacité réversible honnête de 120 mAh.g^{-1} reliée à une cyclabilité et une performance en puissance excellentes. Si aucune proposition commerciale n'est disponible actuellement, un prototype de format 18650 a été développé dans le cadre du Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E). La start-up TIAMAT récemment créée a pour objectif de le commercialiser prochainement [33]. Une récente revue sur les matériaux d'électrode positive de type polyanionique pour batteries NIB présente un large panorama des différentes études [29].

Les batteries LIB actuellement commercialisées sont basées uniquement sur un mécanisme réactionnel d'insertion (Figure 1 droite). Si la recherche et le développement se poursuivent sur ce type de réaction, il faut noter que de nombreuses études portent sur une réaction dite de conversion métallique :



La différence par rapport à la réaction d'insertion est une réduction jusqu'à l'état métallique du métal de l'électrode positive. Cette réduction totale du cation métallique intervient pour des potentiels généralement inférieurs à 2 V. Si ce mécanisme permet d'atteindre des densités d'énergie très élevées, il a l'inconvénient majeur d'entraîner des changements structuraux importants associés à une forte hystérèse et une cyclabilité difficilement maîtrisable. De plus, ces modifications s'accompagnent de variations volumiques non négligeables pouvant entraîner des ruptures de contact entre les différents matériaux et à terme une dégradation de la batterie.

1.3 - Intérêt du fluor dans les matériaux d'électrode positive

Le fluor est l'élément le plus électronégatif du tableau périodique : 3.98 pour le fluor contre 3.44 pour l'oxygène sur l'échelle de Pauling. Cette caractéristique conduit à des liaisons M-X plus ioniques dans les fluorures comparativement aux oxydes et en conséquence, à des potentiels plus élevés (Figure 6). Celui-ci est d'autant plus élevé que la valence du métal est élevée. Néanmoins, cette forte ionicité de la liaison M-F induit une large bande interdite qui entraîne une faible conductivité électronique, bien connue pour les fluorures métalliques.

Ces caractéristiques font des fluorures métalliques des matériaux cathodiques dignes d'intérêt. En particulier, FeF_3 présente une capacité théorique de 237 mAh.g^{-1} pour un mécanisme d'insertion/désinsertion, valeur supérieure à celles des matériaux actuellement commercialisés

(Tableau 2), voire 712 mAh.g^{-1} dans le cas de la conversion métallique :



intercalation (3.4 V, 237 mAh.g^{-1})



conversion (2.1 V, 475 mAh.g^{-1})

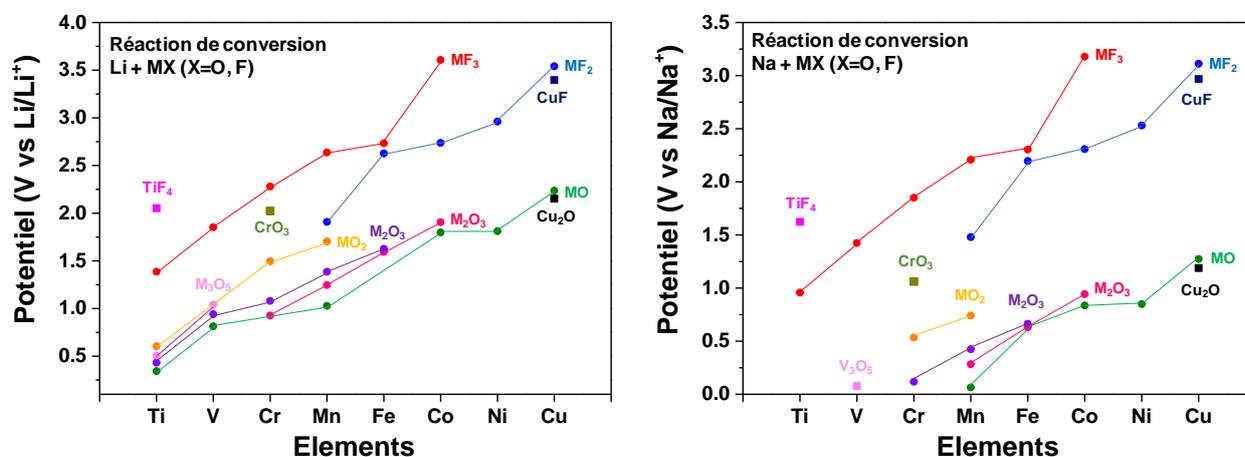


Figure 6 : Potentiels calculés pour les réactions entre des oxydes ou des fluorures de métaux de transitions avec le lithium (gauche) ou le sodium (droite) [34].

A ce titre, dès 1997, une étude sur les performances électrochimiques de plusieurs fluorures comme matériaux d'électrode positive démontre la réversibilité de la réaction d'insertion du lithium, notamment FeF_3 (type ReO_3) avec un premier cycle conduisant à une capacité de 140 mAh.g^{-1} associée à un potentiel de 3.5 V [35]. Elle chute à 80 mAh.g^{-1} pour les cycles suivants en raison de la faible conduction électronique du fluorure de fer. La nanostructuration par mécanobroyage de ce fluorure associée à du carbone aboutit à un nanocomposite réduisant significativement le caractère résistif du fluorure et à des performances remarquables avec une capacité de 200 mAh.g^{-1} sur une plage de 4.5 à 2.5 V et une chute de capacité limitée à 10% après 50 cycles. Celle-ci atteint la valeur de 600 mAh.g^{-1} sur une plage de 4.5 à 1.5 V caractérisant un mécanisme de conversion [36].

Il faut noter que la substitution partielle à hauteur de 2-5% de l'oxygène par le fluor dans les composés de type **NMC** apporte un gain en performances, en particulier sur la stabilité du cyclage [37]. De même, l'étude récente de l'oxyfluorure $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{OF}$ démontre que la modulation du caractère iono-covalent des liaisons M-X reliée à une substitution partielle du fer par le cobalt est une stratégie payante avec une capacité de 350 mAh.g^{-1} pour 1000 cycles (capacité théorique de 295 mAh.g^{-1} pour un mécanisme d'insertion/désinsertion et capacité théorique de 885 mAh.g^{-1} pour un mécanisme de conversion) tout en réduisant significativement l'hystérèse du potentiel lors de la charge néfaste à l'efficacité énergétique [38].

Par ailleurs, de nombreux travaux sur les fluorosels tels que les fluorophosphates et les fluorosulfates prouvent également tout l'intérêt de l'élément fluor dans les matériaux d'électrode positive (voir paragraphe 1.2 -) [34,39].

Si aujourd'hui, aucun matériau fluoré n'est encore commercialisé comme matériau actif d'électrode positive dans une batterie aussi bien Li-ion que Na-ion, les exemples précédents

démontrent que l'apport du fluor pourrait conduire à de réelles avancées technologiques dans le domaine du stockage de l'énergie.

2 - Matériaux fluorés pour cathodes

Cette revue bibliographique exhaustive présente les matériaux fluorés appliqués comme électrode positive pour batteries à ions lithium ou sodium en excluant ceux associés avec des polyanions tels que les phosphates et les sulfates et également les fluorures de carbone (CF_x et C_xF), ces derniers étant utilisés dans des batteries primaires. Les fluorures inorganiques ou matériaux fluorés sont décrits selon la dimensionnalité structurale croissante, de 0D à 3D, du sous-réseau de polyèdres de cations métalliques, essentiellement des métaux de transition (Figure 7). La terminologie 0D correspond à des polyèdres isolés. Elle est de type 1D lorsque les polyèdres sont reliés entre eux pour former des chaînes infinies plus ou moins complexes se propageant dans une direction de l'espace et de type 2D pour des plans infinis de polyèdres connectés. Enfin, la dimensionnalité 3D s'applique à des assemblages tridimensionnels de polyèdres. Un tableau en Annexe II rassemble les principales performances électrochimiques des matériaux étudiés dans ce Chapitre selon leur dimensionnalité structurale. Le lecteur pourra également se référer aux rares articles de revues et au seul chapitre de livre, *a priori*, dédiés aux matériaux fluorés comme matériaux d'électrodes [40,41,42,43,44].

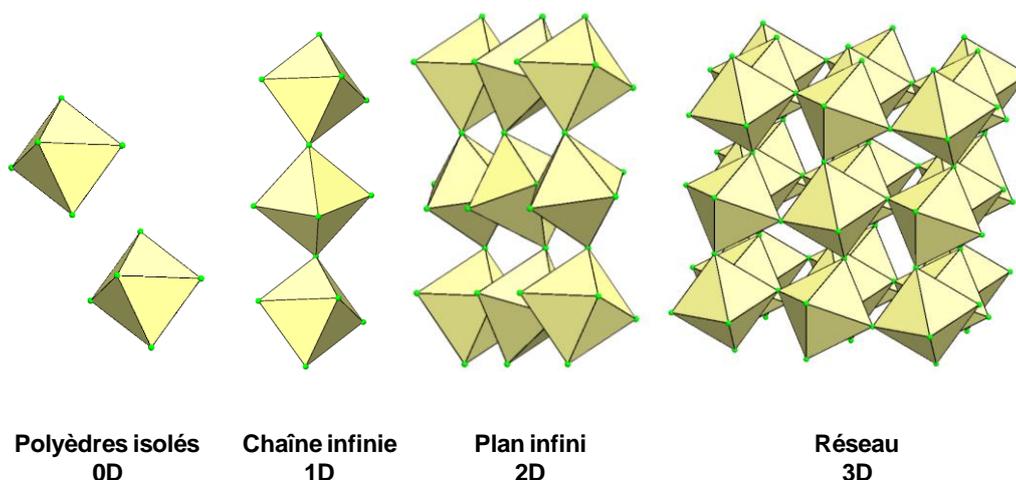


Figure 7 : Représentation schématique des dimensionnalités de réseaux de polyèdres.

2.1 - Matériaux fluorés 0D de type cryolite A_3MF_6

La cryolite est un minéral fluoré découvert en 1938 par Naray-Szabó *et al.* [45]. De formule Na_3AlF_6 , sa structure, déterminée dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$ et présentée à la Figure 8 gauche, consiste en des octaèdres AlF_6 isolés et réguliers, séparés par des cations Na^+ occupant deux sites cristallographiques ; le premier site par un tiers des ions Na^+ en coordinence 6 de type octaédrique et le second par les deux autres tiers restant en coordinence 8 de type anti-prisme cubique distordu [46]. Cette structure peut être décrite également comme dérivant d'une perovskite ABX_3 déformée à base d'octaèdres AlF_6 et NaF_6 connectés alternativement dans les 3 directions de l'espace et d'ions Na^+ en coordinence 8 très déformée. La formulation devient alors

(NaAlF_3)₂ si les sites octaédriques d'aluminium et de sodium sont réunis (Figure 8 centre) ; la filiation formulaire étant $\text{Na}_3\text{AlF}_6 = \text{Na}_2(\text{NaAl})\text{F}_6 = \text{Na}_2\text{M}_2\text{F}_6 = (\text{NaMF}_3)_2$ avec $M = \text{Na}$ ou Al . Il existe de nombreux composés isotypes formulés A_3MF_6 avec $A = \text{Li}, \text{Na}$ et $M = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ mais selon l'ion alcalin, la symétrie diffère. La Figure 8 (gauche et droite) propose le type structural cryolite établi dans 2 groupes d'espace différents ($P2_1/n$, $C2/c$).

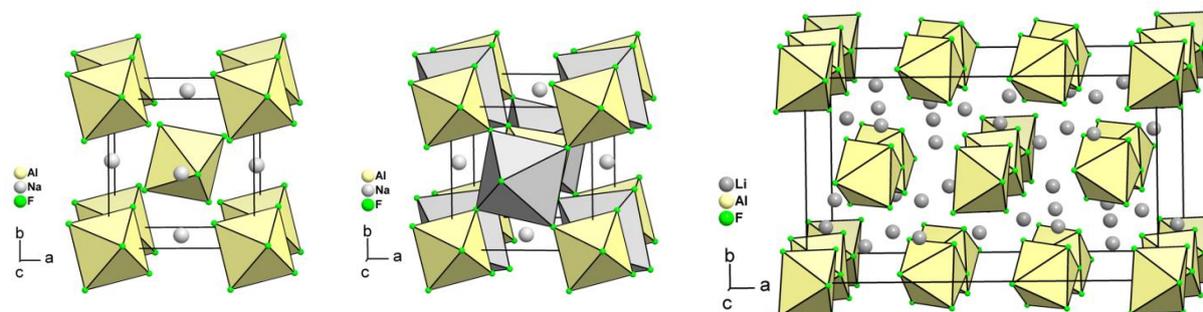


Figure 8 : Vues en perspective de la structure cryolite Na_3AlF_6 avec les octaèdres isolés AlF_6 (gauche), le réseau perovskite d'octaèdres $(\text{Al},\text{Na})\text{F}_6$ (centre) et Li_3AlF_6 monoclinique C (droite).

Du fait de la teneur élevée en ions lithium, ce type structural A_3MF_6 est potentiellement intéressant et de nombreuses études mettant en évidence une activité électrochimique ont été entreprises avec les métaux de transitions V, Cr et Fe . Deux réactions sont possibles : soit l'insertion d'ions Li^+ supplémentaires liée à la réduction du cation métallique M^{3+} en M^{2+} , soit la désintercalation des ions lithium formulaires nécessitant l'oxydation du cation métallique M^{3+} en M^{4+} . Si la désintercalation a été démontrée sur le plan théorique, aucune étude expérimentale n'a permis à ce jour de valider la stabilisation du degré +IV du métal. Différentes méthodes d'élaboration par chimie douce ont été testées afin d'évaluer, entre autres, l'influence de la taille des particules sur les propriétés électrochimiques.

En 2009, l'équipe japonaise de D. Gocheva *et al.* a préparé Li_3FeF_6 , forme dite basse température appelée aussi $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$ (monoclinique $C2/c$), par synthèse directe en solution alcoolique à température ambiante à partir d'un mélange $\text{FeCl}_3/\text{HF}_{\text{aq}}/\text{Li}_2\text{CO}_3$. Une capacité réversible de 116 mAh.g^{-1} contre 140 mAh.g^{-1} en théorie est atteinte avec une bonne cyclabilité et un potentiel de décharge moyen de 2.8 V [47]. En 2010, l'équipe de F. Garcia-Alvarado a étudié Li_3FeF_6 sous ses deux polymorphes connus [48,49]. $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$ est préparé sous forme nanométrique (50 nm) par évaporation d'un mélange $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{HF}_{\text{aq}}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ à 60°C puis mélangé par mécanobroyage (12 h) avec du noir de carbone (25%). Une capacité réversible de 100 mAh.g^{-1} est observée, soit 0.7Li^+ par formule avec réduction $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, avec un plateau relativement long s'étalant de 3.50 à 2.25 V . Une diminution de la taille des nanoparticules à 20 nm apportée par une précipitation en solution alcoolique eau/2-propanol à 0°C améliore significativement les propriétés électrochimiques avec l'obtention de la capacité théorique soit 140 mAh.g^{-1} à un potentiel moyen de 3 V et un maintien relatif des performances sur 30 cycles à la vitesse $C/18$ (insertion d'un ion lithium en 18 h) [50]. La variété dite haute température ($\beta\text{-Li}_3\text{FeF}_6$, orthorhombique, $Pna2_1$) obtenue à partir de 500°C se révèle nettement moins performante en raison de la nature microcristalline des poudres avec une

insertion de 0.12Li^+ passant à 0.55Li^+ après 12 h de mécanobroyage [50]. A noter que $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$ synthétisé par la méthode sol-gel en milieu trifluoroacétique (TFA) conduit à des performances analogues (129mAh.g^{-1}) mais une chute de plus de 50% de la capacité après 100 cycles [51]. Le remplacement du noir de carbone par des nanotubes de carbone en présence de $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$ préparé par précipitation conduit à des propriétés similaires en termes de capacité mais meilleure en tenue de cyclage [52]. Enfin, deux études théoriques ont été récemment publiées. La première démontre que l'insertion d'ion lithium en excès stœchiométrique serait favorisée par la présence de défauts structuraux créés par un dopage aliovalent du site du fer +III par des cations divalents tels que Ni^{2+} ou Co^{2+} [53]. La seconde prédit la formation de Li_2FeF_6 imposant la présence de fer au degré +IV avec un potentiel calculé élevé de 6.1 V associé à une transition métal-isolant lors de l'insertion d'un ion Li^+ pour donner $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$ [54]. Parallèlement, la forme basse température de Li_3MF_6 ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$) de symétrie monoclinique ($\text{C}2/c$) peut être aussi préparée en milieu solvothermal à 200°C (30') sous chauffage micro-ondes [55]. Une capacité modeste sur une plage 4.5-2.0 V est obtenue pour la phase au vanadium (60mAh.g^{-1}) ; elle est accrue pour la phase mixte $\text{Li}_3\text{V}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{F}_6$ ($\approx 90\text{mAh.g}^{-1}$). Grâce à des nanoparticules de 20-30 nm, Li_3VF_6 préparé en milieu alcoolique (eau/2-propanol) à 60°C à l'image de $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$ mène à des performances améliorées ($\approx 90\text{mAh.g}^{-1}$) et une cyclabilité raisonnable [56]. Pour l'analogie au chrome Li_3CrF_6 , les deux formes polymorphiques sont également synthétisables par la voie sol-gel TFA selon deux vitesses de montée à 400°C lors de la calcination du gel à l'air (monoclinique (BT), 20K.mn^{-1} ; orthorhombique (HT), 0.1K.mn^{-1}) [57]. Les performances électrochimiques de décharge sur une plage de tension 4.25-1.50 V, associées au couple $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$, sont voisines de celles de $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$, soit 111 et 106mAh.g^{-1} , respectivement. L'étude sur la désinsertion du lithium dans Li_3CrF_6 avec en parallèle l'oxydation du Cr^{3+} en Cr^{4+} a conduit à la décomposition de l'électrolyte pour les deux variétés cristallographiques.

La cryolithe sodée Na_3FeF_6 (monoclinique, $P2_1/c$) a également suscité un intérêt comme matériau de cathode pour les NIB et LIB. Obtenue par mécanosynthèse, des capacités réversibles modestes (4.5-0.75 V) basées un mécanisme de conversion de 100mAh.g^{-1} dans une cellule avec du sodium à l'anode et de 200mAh.g^{-1} pour une avec du lithium sont mesurées [58]. Préparé en milieu hydrothermal, Na_3FeF_6 se révèle plus performant quel que soit le type de carbone utilisé. Après 60 cycles, la capacité initialement de 458mAh.g^{-1} avec un mélange de graphite et noir de carbone et 428mAh.g^{-1} en présence de nanotubes de carbone se maintient à ≈ 200 et $\approx 300\text{mAh.g}^{-1}$, respectivement [59].

Enfin, il faut noter qu'un oxyfluorure Na_3VOF_5 cristallisant avec le type structural cryolithe a été récemment synthétisé par voie solvothermale à 200°C . Cependant, les tests en cellule NIB n'ont pas révélé d'activité électrochimique [60].

2.2 - Matériaux fluorés 1D

2.2.1 - $\text{FeF}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

La structure de $\text{FeF}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, formulé le plus souvent dans les publications à tort $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et appelé aussi $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pour son isotypie avec $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a été décrite par Teufer en 1964 [61]. Il a proposé une description structurale basée sur des chaînes d'octaèdres $\text{FeF}_2(\text{F}, \text{H}_2\text{O})_4$ connectés par sommets fluorés opposés et séparées par des molécules d'eau (Figure 9 haut gauche). Une étude récente par DFT a conduit à lever le désordre anionique et distinguer deux types de chaînes formées d'octaèdres soit FeF_6 , soit $\text{FeF}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (Figure 9 haut droite et bas) [62].

Wu *et al.* ont testé $\text{FeF}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en tant que matériau de cathode pour LIB en le synthétisant à partir d'un mélange de HF et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ chauffé à 70°C [63]. En présence de noir de carbone et après 15 cycles, une capacité de $112 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (0.1C) est observée sur la plage 4.5-2.0 V, soit $\approx 0.5\text{Li}^+$ inséré. En raison d'une agglomération des particules, elle chute à $\approx 50 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ en l'absence de carbone. En 2013 et 2014, deux études électrochimiques complètes explorent les capacités du matériau jusqu'à la conversion en fer métallique avec un potentiel final proche de 1 V associé à une capacité initiale de $342 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ théorique chutant à $111 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ après 35 cycles [64,65].

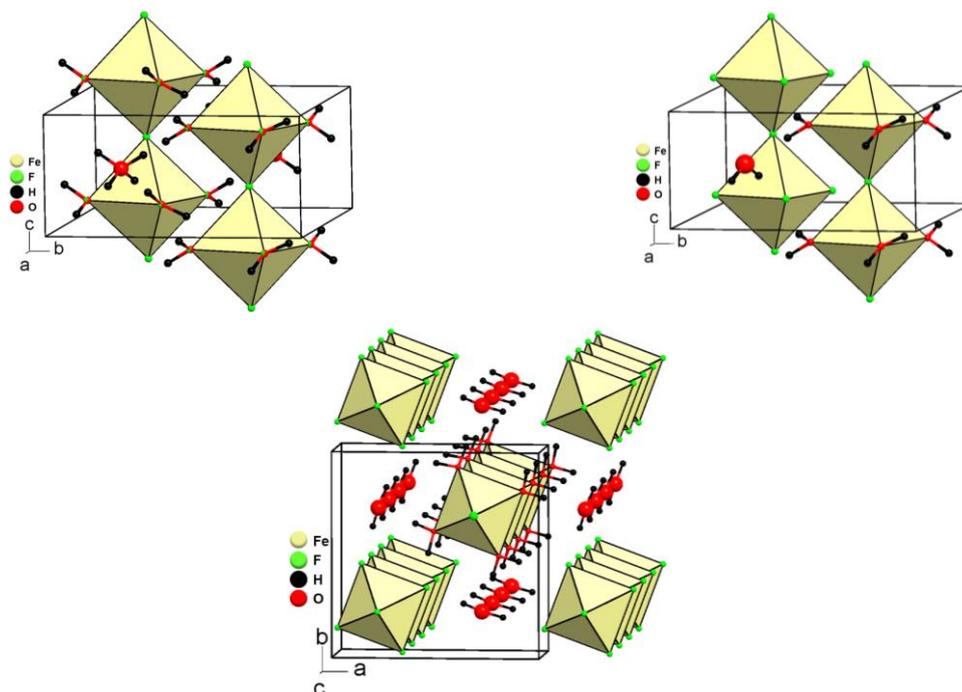


Figure 9 : Vues de la structure de $\text{FeF}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ par Teufer *et al.* [61] (haut gauche) et par Burbano *et al.* [62] (haut droite et bas).

2.2.2 - Na_2MnF_5

La structure de Na_2MnF_5 consiste en des chaînes de type *trans* $(\text{MnF}_5)^{2n-n}$ entre lesquelles sont insérés les ions sodium (Figure 10) [66]. La désinsertion des ions sodium avec oxydation du Mn^{3+} en Mn^{4+} a été étudiée dans une batterie de type NIB [67]. Ce matériau, obtenu par deux voies

similaires de synthèse par précipitation à température ambiante, montre une stabilité chimique relative et une activité électrochimique discutable. En effet, il ne peut être broyé avec du carbone black que manuellement sinon, il se décompose sous mécanobroyage en NaMnF_3 . Le processus redox réversible observé au-dessus de 4 V avec une capacité de 103 mAh.g^{-1} , soit 75% de la capacité théorique, s'avère similaire à la capacité obtenue si la cathode est constituée uniquement de carbone.

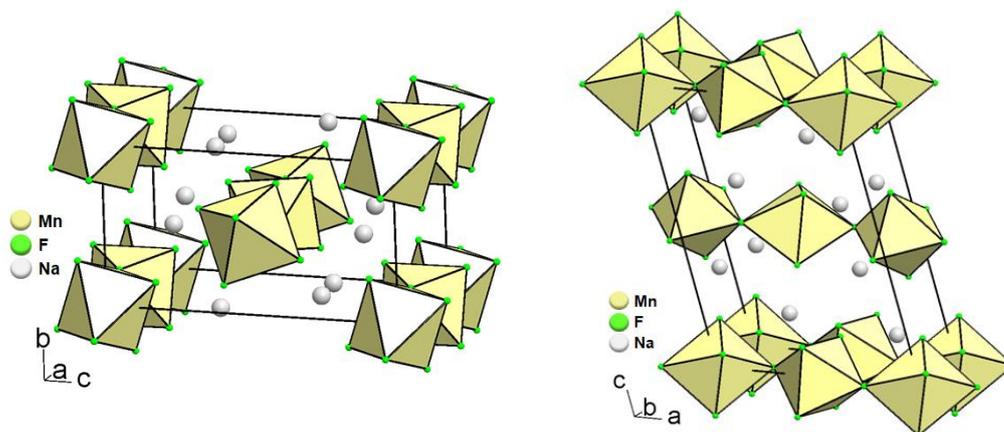


Figure 10 : Vues en perspective de la structure de Na_2MnF_5 .

2.2.3 - $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{F}_2$ (SVOF)

L'oxyde d'argent et de vanadium $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$, dénommé SVO, montre des aptitudes électrochimiques remarquables avec une capacité importante de 315 mAh.g^{-1} associée à une rapidité de décharge. La puissance élevée et instantanée qui en découle est telle que ce matériau de cathode est utilisé depuis plus de 35 ans dans des piles primaires pour défibrillateurs implantables [68]. En effet, la décharge irréversible s'étale de 3.25 V à un peu plus de 2 V pour une capacité de 270 mAh.g^{-1} . Elle est associée à l'insertion de 6Li^+ selon deux réductions successives : le premier plateau de tension initiale 3.25 V, correspondant à la réduction de l'argent Ag^+/Ag , est suivi d'un second lié à celle du vanadium $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ à $\approx 2.5 \text{ V}$ [69]. La capacité peut être étendue à 315 mAh.g^{-1} avec la réduction de V^{4+} en V^{3+} à un potentiel cependant plus faible.

Par rapport à SVO, l'apport du fluor et l'augmentation du rapport Ag/V (de 0.5 à 2) dans l'oxyfluorure $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{F}_2$ appelé SVOF a confirmé l'extension du premier palier associé à l'insertion de 4Li^+ , contre 2Li^+ dans SVO, et ce sur une plage de potentiel plus élevée (3.50-3.25 V) [70]. Par contre, le second plateau apparaît à un potentiel moins favorable se terminant à $\approx 2 \text{ V}$. D'un point de vue structural, SVOF se décrit sur la base de chaînes formées par partage de sommets oxygénés d'octaèdres VO_4F_2 et de tétraèdres VO_4 alternés (Figure 11 haut gauche) alors que SVO présente un réseau 2D construit à partir d'octaèdres VO_6 (Figure 11 bas). La chute de potentiel observée pour SVOF lors de la réduction $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ (second palier) a été associée à l'instabilité de V^{4+} en environnement octaédrique contrairement à V^{5+} capable d'adopter les deux coordinences 4 et 6. Initialement préparé à 150°C en milieu hydrothermal, une précipitation rapide à température ambiante en milieu HF conduit également à SVOF [71].

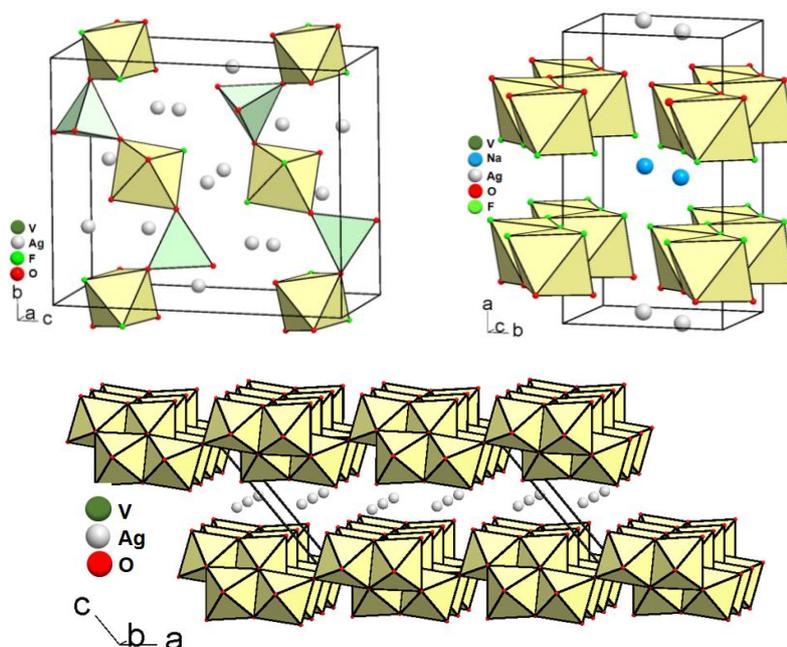


Figure 11 : Vues en perspective des structures de SVOF avec l'enchaînement d'octaèdres $VF_2(H_2O)_4$ et tétraèdres $V(H_2O)_4$ (haut gauche), SVO (bas) et de SSVOF (haut droite).

Récemment, deux autres oxyfluorures monodimensionnels isotypes $AgLiV_2O_4F_4$ et $AgNaV_2O_4F_4$, nommés SLVOF et SSVOF, ont été mis en évidence. Ils présentent des chaînes *cis* d'octaèdres VO_3F_3 connectés par arêtes [72]. Ces chaînes s'empilent de façon à former des couches 2D entre lesquelles s'ordonnent les cations de polarisabilités différentes Ag^+ et Na^+ (ou Li^+) lesquels sont pris en sandwich entre des couches d'ions oxyde pour l'argent et de fluorure pour l'alcalin (Figure 11 haut droite). L'anode SSVOF a été testée en configuration LIB et NIB et a montré un comportement similaire au SVO avec un potentiel initial de l'ordre de 3 V qui chute cependant rapidement à 2 V avant 200 mAh.g^{-1} . Au-delà, il continue à décroître de façon continue avec la réduction de l'ion V^{4+} jusqu'à V^{2+} . L'obtention de nanoparticules de SSVOF sous forme d'aiguilles, de diamètre 50 nm et de longueur 500 nm, par précipitation à température ambiante permet d'abaisser les résistances électronique et ionique tout en affichant une décroissance de la tension plus favorable dans le cadre d'une configuration NIB.

2.3 - Matériaux fluorés 2D

2.3.1 - $NaMF_4$ (M = V, Mn, Fe)

$NaMF_4$ adopte le type structural de $NaNbO_2F_2$ et forme une structure en feuillets composés d'octaèdres VF_6 reliés par les sommets [73,74]. Ces feuillets sont séparés par des ions sodium interstitiels (Figure 12).

Les performances de $NaVF_4$ ont été testées par J. Nava-Avenidaño mais une activité n'est enregistrée qu'au delà de 4 V avec une forte polarisation, avec des performances proches d'une cellule vide pouvant être attribuées au carbone seul [60].

$NaMnF_4$ a pu être obtenu suite au traitement thermique d'un oxyfluorure métastable $NaMnOF_2 \cdot 2.8H_2O$ lui-même obtenu par précipitation dans un milieu HF. Ce matériau n'a cependant

démontré aucune activité électrochimique. Des calculs théoriques du potentiel lié au couple Mn^{4+}/Mn^{3+} dans ce matériau montrent que $NaMnF_4$ n'est pas utilisable dans le domaine de stabilité des électrolytes actuels (>4.5 V) [67].

$NaFeF_4$ a été obtenu par synthèse solvothermale avec un mélange NaF et $FeF_3(H_2O)_2 \cdot H_2O$ dans du tétraéthylène glycol (TEG) porté à $180^\circ C$ pendant 24h, ce matériau n'a cependant pas montré de performances notables avec une capacité obtenue de 12 mAh.g^{-1} [75].

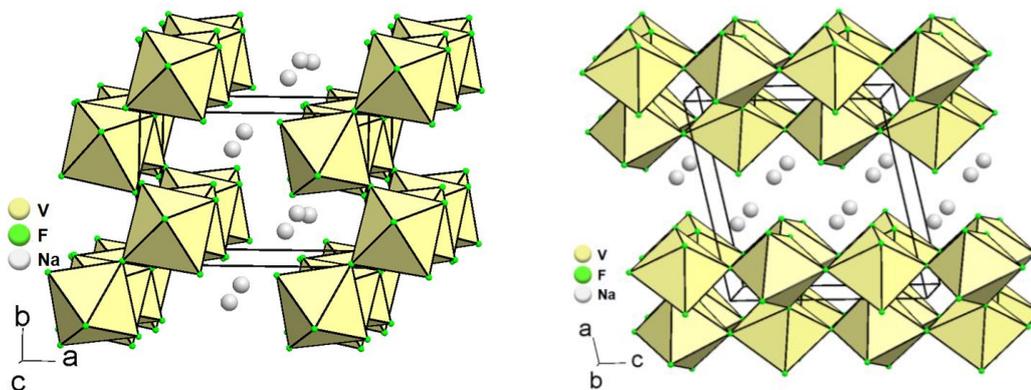


Figure 12 : Vues en perspective de la structure $NaVF_4$.

2.3.2 - (Oxy-)Fluorures de type chiolite $A_5M_3F_{14}$

La chiolite est un minéral fluoré de formulation $Na_5Al_3F_{14}$ dont la structure a été publiée dès 1938 [76,77]. De symétrie quadratique, elle est constituée de feuillets indépendants $(Al_3F_{14})_n^{5n-}$ formés par deux types d'octaèdres de symétrie différente, les ions Na^+ s'intercalant entre les couches (Figure 13).

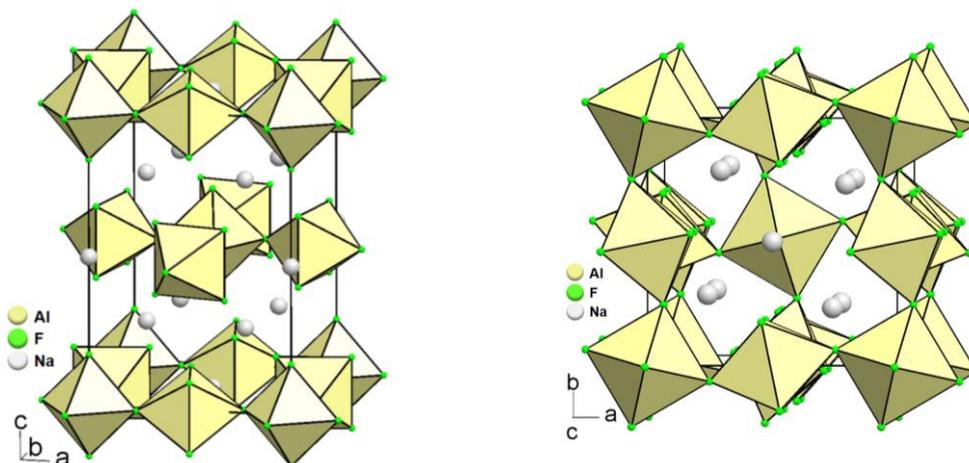


Figure 13 : Vues en perspective de la structure chiolite $Na_5Al_3F_{14}$.

Il existe de nombreux composés $A_5M_3F_{14}$ isotypes ou polymorphes de plus basse symétrie ($A = Na, K, NH_4$ et $M = Al, In, Tl, Ti, V, Cr, Fe, Co$). Seules une chiolite totalement fluorée au vanadium +III $Na_5V_3F_{14}$ et une chiolite oxyfluorée au titane +IV $Na_5Ti_3O_3F_{11}$ ont été étudiées comme matériaux de cathode pré-sodés dans des batteries NIB [60]. Malheureusement, l'activité électrochimique de ces deux phases, préparées en milieu solvothermal assisté par chauffage micro-

ondes à 100°C pendant 24 h, s'est révélée infructueuse que ce soit en mode désinsertion pour la phase fluorée des ions Na^+ ou en mode intercalation d'ions supplémentaires pour la phase oxyfluorée.

2.4 - Matériaux fluorés 3D

2.4.1 - Matériaux fluorés de type rutile MX_2

La plupart des difluorures de métaux de transition MF_2 ($\text{M} = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) adopte la structure rutile tétragonale idéale ($P4_2/mnm$) à l'exception de CrF_2 et CuF_2 qui cristallisent dans une variété monoclinique ($P2_1/n$) du fait de l'effet Jahn-Teller des cations métalliques conduisant à des octaèdres distordus [78,79]. Le réseau tridimensionnel d'octaèdres MF_6 se décrit à partir de chaînes *trans* d'octaèdres partageant des arêtes selon [001], reliées entre elles par sommets opposés (Figure 14).

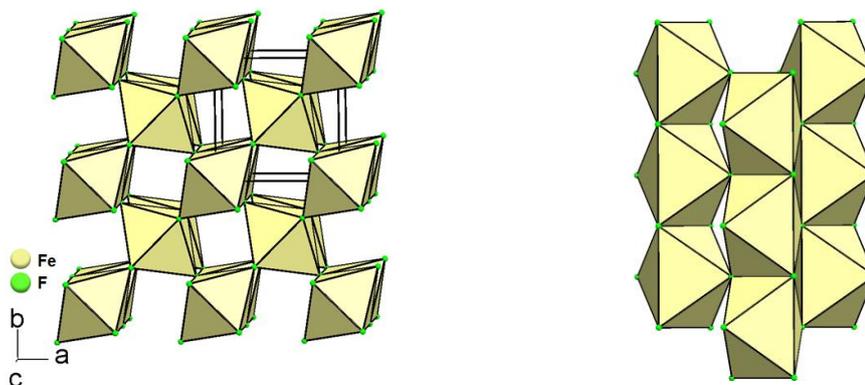


Figure 14 : Représentation de la structure rutile FeF_2 (gauche) et connectivité des chaînes *trans* d'octaèdres FeF_6 (droite).

2.4.1.1 - Fluorures de métaux de transitions MF_2 de type rutile

Les premiers tests électrochimiques, qui apparaissent dès les années 70, sont limités à des études dans des cellules primaires de type lithium [80,81]. Les premières mesures en cyclage sur des matériaux fluorés de type rutile apparaissent en 2003-2004 avec l'étude de nanocomposites FeF_2/C , CoF_2/C , NiF_2/C et CuF_2/C [82,83] et une première revue bibliographique, en 2010, dresse un bilan des études passées [84]. FeF_2 a été préparé par réduction de FeF_3 par mécanobroyage en présence de carbone avec formation concomitante de CF_x . Bien que le caractère réversible de la réaction de conversion soit démontré pour ces difluorures avec des capacités expérimentales voisines des capacités théoriques, il s'avère qu'après plusieurs cycles la capacité chute relativement sévèrement. Ces études indiquent, en particulier pour FeF_2 , un plateau vers 1.5 V caractéristique de la réaction de conversion métallique. De récents travaux démontrent que le confinement de FeF_2 (capacité théorique 571 mAh.g^{-1}) dans du carbone micro/mésoporeux améliore grandement le cyclage avec une rétention de la capacité supérieure à 80% après plusieurs centaines de cycles. Ce gain est relié à la limitation de la solubilité du fluorure de fer II dans l'électrolyte grâce à cette enveloppe carbonée [85,86,87,88]. Ce dernier peut être amplifié en remplaçant l'électrolyte LiPF_6

par le lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) [89]. Ces nanocomposites carbonés sont obtenus par copyrolyse de ferrocène et polyvinylidène ou NH_4F , par imprégnation de nanosphères de carbone mésoporeux par une solution de FeSiF_6 suivie d'une évaporation à 90°C puis 240°C ou par conversion de Fe_2O_3 en FeF_3 hydraté en présence de carbone mésoporeux (CMK-3) et de HF_{gaz} à 25°C suivi d'un chauffage à 300°C sous azote. Enfin, un composite CNT@FeF_2 a récemment été préparé par traitement thermique à 250°C sous argon de nanotubes de carbone imprégné par une solution aqueuse de FeSiF_6 . Pour contourner l'instabilité de l'électrolyte organique à température de fonctionnement élevée ($40\text{-}60^\circ\text{C}$), une seconde imprégnation du composite CNT@FeF_2 par une solution d'électrolyte polymère (PEO/LiTFSI) a permis la formation après séchage sous vide d'un matériau d'électrode positive robuste. Outre l'absence de décomposition de l'électrolyte polymère solide à 50°C , ce dernier améliore notablement les propriétés mécaniques en conférant une élasticité à la cathode et ainsi une stabilité structurale accrue grâce à des interfaces optimales entre les composants de la cathode. Le résultat est l'obtention de très bonnes performances en conversion métallique avec une capacité de $450 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ maintenue après 300 cycles et une hystérèse en tension plus faible que celle des études précédentes [90].

À l'image de FeF_2 , CuF_2 présente un potentiel théorique élevé (3.55 V) associé à une capacité théorique digne d'intérêt ($528 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). Cependant, la littérature reporte systématiquement une mauvaise cyclabilité corrélée à des variations de volume importantes durant la réaction de conversion (17%) et à la dissolution du matériau actif dans l'électrolyte [83]. Malgré différentes tentatives impliquant un nanocomposite avec du carbone, voire avec un oxyde conducteur (MoO_3 , NiO), la proximité des potentiels de dissolution du cuivre dans l'électrolyte et de reconversion métallique en CuF_2 ainsi que le caractère hygroscopique, favorisant les formes hydratée $\text{CuF}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et hydroxylées $\text{Cu}(\text{OH})\text{F}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{F}_3$ et $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{F}_4$, constituent des éléments défavorables aux propriétés électrochimiques du fluorure [91,92,93,94]. Dans toutes ces études, CuF_2 est le plus souvent d'origine commerciale voire préparé par la voie fluorolytique développée par E. Kemnitz [94]. Pour palier ce défaut de stabilité des ions cuivre II, Wang a étudié la solution solide $\text{Cu}_y\text{Fe}_{1-y}\text{F}_2$ préparée par mécanobroyage [95]. Elle permet de réduire la solubilité du matériau actif avec à la clé pour la formulation intermédiaire $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{F}_2$ une cyclabilité nettement améliorée (capacité $\approx 480 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ à 2 V), associée à un processus de réduction métallique en deux étapes successives de Cu^{2+} puis Fe^{2+} .

CoF_2 et NiF_2 présentent des capacités théoriques quasi identiques, 553 et $554 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivement, et la même chute de capacité en cyclage que FeF_2 et CuF_2 [36,83,96]. La forme couche mince préparée par *Pulsed Laser Deposition* semble bénéfique en cyclabilité seulement à NiF_2 [97,98]. L'étude de la solution solide $\text{FeF}_2\text{-NiF}_2$ montre que la proportion croissante de NiF_2 conduit à une augmentation de la capacité mais malheureusement accélère sa chute en cyclage, laquelle est liée à la formation de LiNiO_2 [99]. Ces composites sont synthétisés à partir de solutions de MSiF_6 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$) et de nanotubes de carbone.

En ce qui concerne les travaux sur les batteries NIB, une première étude apparaît en 2014

sur FeF_2 préparé selon la méthode décrite dans [100]. Elle porte notamment sur la compréhension des mécanismes de sodiation comparativement à la lithiation. Contrairement à la réaction de conversion directe avec le lithium, la réactivité avec le sodium de FeF_2 se fait via une conversion régulière de la surface et une réaction de dismutation (*disproportionation*) dans le cœur avec formation de Fe^0 et Fe^{3+} sous la forme Na_3FeF_6 [101]. Il faut noter que des difluorures métalliques MF_2 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$) préparés par décomposition de trifluoroacétates de métaux au degré II se comportent différemment selon le métal M : la réaction électrochimique de FeF_2 est généralement totale avec le lithium alors que pour CoF_2 et MnF_2 seul 50% du métal est réduit. Cette réduction incomplète a été corrélée à une bande interdite (*bandgap*) relativement importante pour les phases au manganèse (3.62 eV) et cobalt (4.44 eV) par rapport à la phase au fer (3.14 eV). Les performances électrochimiques au 1^{er} cycle de FeF_2 sur un domaine 4.2-1.5 V sont meilleures avec le lithium (470 mAh.g^{-1}) qu'avec le sodium (120 mAh.g^{-1}), ce résultat étant nuancé par une chute sévère en cyclage en configuration LIB. Pour MnF_2 , une capacité analogue de $\approx 100 \text{mAh.g}^{-1}$ est obtenue pour les deux configurations. Enfin pour CoF_2 , la capacité initiale (280 mAh.g^{-1}) en configuration LIB chute de 75% après 50 cycles et est de 100 mAh.g^{-1} en NIB [102]. Un dernier travail porte sur les performances électrochimiques en configuration NIB, tant en vitesse de cyclage que cyclabilité, d'un nanocomposite FeF_2/rGO (*reduced Graphene Oxide*), FeF_2 étant préparé par oxydation du fer métallique en milieu H_2SiF_6 puis mélangé au rGO et chauffé sous argon à 250°C [103]. Le matériau actif FeF_2/rGO est associé au liant (*binder*) PAA (*poly(acrylic acid)*), *a priori* plus performant que celui habituellement utilisé, du PVDF (*polyvinylidene fluoride*). Le PAA présenterait des propriétés mécaniques augmentées associées à une amélioration des performances électrochimiques. Un bilan positif pour ce composite $\text{FeF}_2/\text{rGO}/\text{PAA}$ est confirmé comparativement au PVDF tant en capacité que vitesse de cyclage.

2.4.1.2 - Oxyfluorure FeOF de type rutile

L'oxyfluorure FeOF, initialement préparé par voie céramique à partir d'un mélange stœchiométrique de Fe_2O_3 et FeF_3 chauffé à 950°C, adopte également le type structural rutile quadratique ($P4_2/mnm$) avec une distribution statistique des anions O^{2-}/F^- sur le site cristallographique 4f [104,105]. Le degré trois du fer dans Fe^{3+}OF conduit à une capacité théorique logiquement plus élevée que FeF_2 grâce à la conversion de 3Li (885 mAh.g^{-1}) et comparativement à FeF_3 , grâce à sa masse molaire plus faible. La première étude électrochimique a porté sur la solution solide $\text{FeF}_2\text{-FeOF}$ préparée par décomposition thermique de $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sous argon à 200°C pendant 4 h pour obtenir FeF_2 et sous air entre 200 et 300°C pour des temps variables pour donner la série d'oxyfluorures $\text{FeO}_x\text{F}_{2-x}$ ($0 < x \leq 1$) [100]. Le rapport O/F favorise la stabilité cyclique au détriment de la capacité réversible avec pour FeOF une capacité après 50 cycles voisine de 300 mAh.g^{-1} pour un domaine de potentiel s'étalant de 4.5 à 1.5 V (60°C, 50 mA.g^{-1}). Un mécanisme d'insertion, associé à la réduction $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, est observé au dessus de 2 V tandis qu'une conversion métallique se produit en deçà. A la charge, seul FeF_2 semble se reformer. En 2013, l'étude sur FeOF préparé par une voie céramique ultra-rapide appelée *roll quenching* (mélange $\text{FeF}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ chauffé à

plus de 1000°C pendant 40 s puis trempé) montre que le solide initialement cristallisé subit des variations de volume importantes (20%) lors de la réaction de conversion conduisant à une perte de réversibilité. Celle-ci est d'autant plus importante que le potentiel final de décharge atteint est bas [106]. En restant dans le domaine d'insertion/désinsertion, soit une fenêtre de potentiel 4.0-2.0 V, la réversibilité se révèle excellente avec une capacité après 30 cycles de 350 mAh.g⁻¹ à la vitesse de 72 mA.g⁻¹. Cette valeur équivalente à la réaction avec $\approx 1.2\text{Li}^+$ suggère qu'un début de conversion métallique s'opère. FeO_{0.5}F_{1.5} et FeO_{0.7}F_{1.3}, synthétisés selon les conditions de la publication [100], conduisent à des nanoparticules (≈ 10 nm) de type *core-shell* de composition chimique hétérogène avec un cœur riche en fluor et une surface riche en oxygène [107,108,109]. Les deux formulations ont des performances électrochimiques très proches au premier cycle. Comparativement à FeF₂, celles en cyclage de FeO_{0.7}F_{1.3} s'avèrent nettement améliorées sur un domaine de potentiel 4.5 à 1.5 V (60°C, 50 mA.g⁻¹) avec un maintien de la capacité à environ 350 mAh.g⁻¹. Lors de la décharge, la surface riche en oxygène passe d'une structure rutile vers une structure type NaCl favorisant les échanges électroniques et ioniques, le cœur subissant préférentiellement la réaction de conversion métallique. Les nanobâtonnets FeOF synthétisés par Fan *et al.* en milieu solvothérmal, à partir de FeF₃(H₂O)₂·H₂O dans du propanol à 210°C, puis enrobés d'une couche (12 nm) d'un polymère conducteur appelé PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophène)) montrent une cyclabilité accrue avec une capacité résiduelle de ≈ 430 mAh.g⁻¹ après 150 cycles à la vitesse de 50 mA.g⁻¹ et température ambiante [110]. En 2017, d'autres auteurs prouvent à nouveau l'intérêt de cet encapsulage dans des cellules qualifiées de batterie Li-métal à l'état solide comportant un électrolyte polymère solide à base de PEA (poly(éther-acrylate)) avec une capacité de rétention d'environ 75% après 200 cycles à la vitesse de 100 mA.g⁻¹ et à 60°C [111]. L'étude sur la stabilité thermique de FeOF montre qu'il est nécessaire de contrôler le rapport matériau actif/électrolyte pour limiter les dégagements thermiques [112]. Jung *et al.* rapportent, en 2018, qu'un nanocomposite LiF/FeO se transforme après cyclage électrochimique en une nouvelle variété allotropique cubique de FeOF qui présente comparativement à FeOF rutile un potentiel redox d'insertion plus élevé (3.2 V), une hystérèse en potentiel plus faible et une stabilité *a priori* meilleure [113]. Cette même année, l'étude du nanocomposite C/FeOF/FeF₃ aboutit à un maintien à 400 mAh.g⁻¹ après 10 cycles (4.5-1.5 V, 100 mA.g⁻¹) mais une chute progressive pour les cycles suivants avec une capacité de rétention finale de 130 mAh.g⁻¹ (53 cycles) [114]. Une forme dopée de FeOF par du cobalt III, Fe_{0.9}Co_{0.1}OF, obtenue par mécanobroyage de FeF₃(H₂O)₂·H₂O et CoF₃ prouve que la co-substitution anionique et cationique est une stratégie de premier plan pour réduire à la fois la chute de capacité et l'hystérèse de potentiel habituellement rencontrées pour les fluorures. En effet, il est reporté une réversibilité remarquable avec une capacité maintenue à 350 mAh.g⁻¹ après 1000 cycles (4.0-1.2 V, 70 mA.g⁻¹) [38]. Enfin, Zhai *et al.* présentent une étude dans laquelle ils démontrent que les feuillets de graphène dans le composite siglé FeOF/rGO favorisent les mobilités électronique et ionique lors du cyclage avec un maintien de la capacité (327 mAh.g⁻¹, 100 cycles, 4.3-1.3 V, 100 mA.g⁻¹) [115]. A noter que différents travaux ont été consacrés à l'étude des mécanismes réactionnels d'insertion et

de conversion [116]. Curieusement, une seule étude porte sur les propriétés électrochimiques de LiFeOF. Pourtant, il peut être facilement préparé par mécanosynthèse à partir de LiF et FeO. De structure cubique, une capacité de 253 mAh.g^{-1} est observée au premier cycle sur un domaine 4.9-1.8 V avec une vitesse de 11.2 mA.g^{-1} [117].

FeOF a été également étudié dans une batterie NIB. Préparé selon un protocole analogue à [110], Zhu *et al.* ont exploré en 2015 les propriétés électrochimiques d'insertion-conversion de nanobâtonnets de FeOF de diamètre de 20 à 35 nm [118]. L'ajout de feuillets de graphène à des nanoparticules de FeOF, ces dernières préparées selon les conditions de la référence [110], améliore significativement les performances électrochimiques avec une stabilité cyclique accrue grâce à une conductivité électrique augmentée et l'établissement de contacts intimes entre les nanoparticules de FeOF et le carbone rGO [119]. Kitajou *et al.* ont également testés FeOF qu'ils avaient préparé par *roll quenching* en 2013 [110]. Ce FeOF, très cristallisé, montre une excellente capacité réversible de 246 mAh.g^{-1} (4.0-1.0 V, 10 mA.g^{-1}) après 20 cycles correspondant à une capacité de rétention de 88% (0.8Na^+) [120]. De façon similaire avec la réactivité électrochimique du lithium, une limite de potentiel (*cut-off*) trop basse, inférieure à $\approx 1 \text{ V}$, réduit considérablement la réversibilité. La dernière étude publiée (2019) propose une synthèse de nanoparticules de FeOF basée sur l'implication d'un précurseur de type *Metal Organic Framework* (Fe-MIL-88B) calciné puis fluoré par addition de H_2SiF_6 avant réaction solvothermale à 200°C pendant 10 h dans le 1-propanol [121]. Cette méthode de préparation, proche de celle développée par Pereira *et al.* en 2009 [100], conduit à des nanoparticules sphériques de diamètre 10-18 nm avec de très bonnes performances de l'ordre de 338 mAh.g^{-1} (4.0-1.2 V, 100 mA.g^{-1}) après 100 cycles. Testé également en configuration NIB, le nanocomposite $\text{FeO}_{0.7}\text{F}_{1.3}/\text{C}$ (voir paragraphe précédent) présente d'excellentes performances après 50 cycles (360 mAh.g^{-1} , 3.5-1.0 V, 25 mA.g^{-1}) [122].

Cette revue bibliographique sur FeOF montre que son application comme matériau actif d'électrode positive dans un accumulateur secondaire est possible si la réactivité que ce soit avec le lithium ou le sodium est majoritairement liée à une réaction d'insertion/désinsertion. Si un début de conversion métallique reste possible, celle-ci doit être très limitée pour éviter la rupture des contacts ioniques et électroniques liée à une variation volumique trop importante. A noter que la réduction volumique LiFeOF/FeOF est de 13.2% contre 64.3% pour FeOF/Fe.

2.4.1.3 - Fluorure LiMnF_4 de type dirutile

Twu *et al.* ont obtenu le dirutile LiMnF_4 par mécanobroyage de MnF_3 et LiF puis calcination entre 300 et 600°C pendant 10 h [123]. La structure dirutile ($P2_1/c$) se distingue de la structure rutile par la présence de chaînes rutile (connexion par arêtes) formées d'octaèdres LiF_6 et MnF_6 alternés, ces mêmes octaèdres formant des plans de type (100) LiF_4 et MnF_4 , alternant selon l'axe a (Figure 15). A noter qu'un mécanobroyage du dirutile conduit au rutile classique $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{F}_2$ avec un désordre cationique. Les capacités électrochimiques faibles des deux formes $40\text{-}50 \text{ mAh.g}^{-1}$ sont expliquées par un manque d'homogénéité avec le carbone après un mécanobroyage de 2 h. Si le broyage est porté à 12 h, un mélange homogène des deux formes est obtenu avec une capacité

digne d'intérêt de 170 mAh.g^{-1} (4.5-2.0 V, C/100). Ce résultat démontre toute l'importance de la formation d'un mélange intime du matériau actif et du carbone.

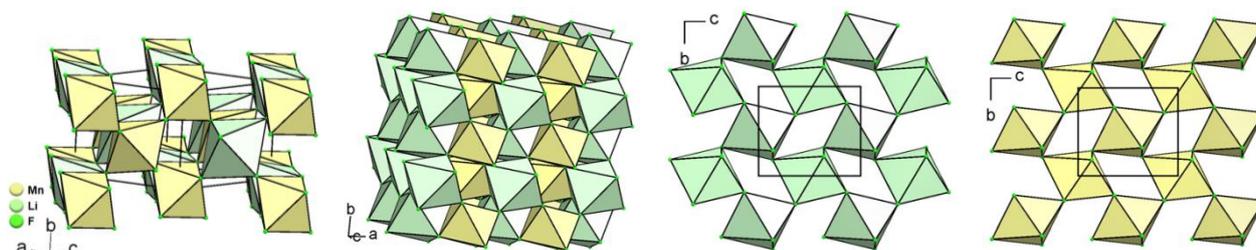


Figure 15 : Représentation de la structure dirutile LiMnF_4 (gauche), de l'alternance de plans d'octaèdres LiF_4 et MnF_4 (centre gauche) et d'un plan LiF_4 (centre droit) et MnF_4 (droite).

2.4.2 - Fluorures de formulation $\text{LiM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$

Les fluorures de formulation $\text{LiM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ se décrivent selon six types structuraux dont cinq sont basés sur un empilement quasi hexagonal compact d'anions fluorure où la moitié des sites octaédriques sont occupés par les cations : Na_2SiF_6 ($P321$), trirutile ($P4_2/mnm$, $P4_2nm$), colquiriite ($P3c1$), LiCuFeF_6 ($P4_2/mnm$) et LiSrFeF_6 ($P2_1/c$) ; LiBaCrF_6 ($P2_1/c$) étant différent.

2.4.2.1 - $\text{LiM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ de type trirutile

Dans le type structural trirutile, trois répartitions cationiques (types 1, 2 et 3) ont été initialement proposées par Viebahn *et al.* en 1976 [124] (Tableau 3) sachant qu'à ce jour, aucune formulation n'adopte le type 3. Par la suite, trois autres répartitions (types 4, 5 et 6) ont été révélées lors de la détermination structurale de nouvelles formulations. LiFe_2F_6 , initialement annoncé de type 1 [125], se révèle finalement parfaitement ordonné dans le groupe spatial $P4_2nm$ correspondant au type 6 (site 2a (0 0 z)) [126]. Préparés par mécanobroyage à partir des fluorures binaires, ce dernier ainsi que LiMgFeF_6 , de répartition cationique de type 2, ont été étudiés par Liao *et al.* [127,128]. Les résultats électrochimiques montrent pas ou peu d'activité pour le trirutile partiellement désordonné LiMgFeF_6 alors qu'une capacité réversible de 126 mAh.g^{-1} correspondant à 1.1Li^+ est atteinte pour le trirutile LiFe_2F_6 , initialement de type 1 désordonné puis identifié comme ordonné. Cette capacité correspond à un cycle de charge/décharge entre $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_2\text{F}_6$ et $\text{Li}_{1.6}\text{Fe}_2\text{F}_6$ ($0.6 + 0.5 = 1.1\text{Li}^+$). L'ajout de 0.2 mole de LiF pour 1 mole de LiFe_2F_6 , phase formulée $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}_2\text{F}_{6.2}$, augmente l'insertion dans les tunnels rutile de 0.6 à 0.9Li^+ (155 mAh.g^{-1} , 4.5-2.0 V) (Figure 14 gauche). A partir de LiMgFeF_6 synthétisé par voie sol-gel trifluoroacétique, une réversibilité est observée avec une capacité de rétention de 107 mAh.g^{-1} après 20 cycles, soit 80% de la capacité théorique ($C/20 = 6.7 \text{ mA.g}^{-1}$, 4.5-2.0 V) [129]. L'activité redox suivie par spectrométrie Mössbauer confirme qu'elle est associée au couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Dans les mêmes conditions de synthèse et de caractérisation électrochimique, LiNiFeF_6 , un trirutile totalement désordonné de type 5, présente une capacité résiduelle de 88 mAh.g^{-1} soit 92% de la capacité théorique [130]. Une étude *in situ* par DRX révèle lors de l'insertion un mécanisme de démixtion en 2 phases trirutile qualifiées de riche $\text{Li}_{1+x1}\text{NiFeF}_6$ ($x1 \geq 0.16$) et pauvre en lithium

$\text{Li}_{1+x_2}\text{NiFeF}_6$ ($x_2 \leq 0.16$) associée à de faibles variations volumiques ($\approx 6\%$) [131].

Tableau 3 : Six différents types de répartition cationique dans la structure de type trirutile.

Type	Groupe d'espace	Site(s) cristallographique(s)			Ordre/Désordre	Composés
1	$P4_2/mnm$	(2a) Li	(4e) $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}$		partiellement ordonné	LiV_2F_6 , LiMnVF_6
2		(2a) M^{III}	(4e) LiM^{II}			LiMgFeF_6
3		(2a) M^{II}	(4e) LiM^{III}			n/a
4		(2a) LiM^{II}	(4e) $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}$		désordonné	LiZnCrF_6
5		(2a,4e) $\text{LiM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}$				LiNiFeF_6
6	$P4_2nm$	(2a) Li	(2a) M^{II}	(2a) M^{III}	ordonné	LiFe_2F_6

Par ailleurs, d'autres formulations intéressantes sont répertoriées dans la littérature mais non étudiées d'un point de vue électrochimique : LiMFeF_6 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$), LiMCrF_6 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mg}$), LiMCoF_6 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$) [132].

Pour conclure sur les phases de type trirutile, Li_2TiF_6 synthétisé par co-précipitation, à partir de H_2TiF_6 et Li_2CO_3 , développe une capacité initiale associée au couple redox $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ de 100 mAh.g^{-1} à 2.7 V en moyenne chutant à 68 mAh.g^{-1} après 15 cycles [133].

2.4.2.2 - $\text{LiM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ de type colquiriite

Certains fluorures de formulation $\text{LiM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ adoptent la structure du minéral colquiriite LiCaAlF_6 qui dérive du type structural Li_2ZrF_6 ($P\bar{3}1c$). Elle présente quatre couches d'octaèdres : deux sont constituées d'octaèdres isolés CaF_6 , les deux autres d'octaèdres AlF_6 et LiF_6 connectés par arêtes (Figure 16 droite). Ces couches s'empilent selon la direction [001] de façon alternée par partage de sommets conduisant à un réseau tridimensionnel avec des tunnels de section rectangulaire (Figure 16 gauche).

Une première étude théorique en 2000 démontre que la réaction de délithiation de LiCaCoF_6 et LiCdCoF_6 serait possible d'après les faibles variations volumiques estimées à 0.4% et -2.5% pour chaque phase respectivement [134]. Ce résultat sur la colquiriite est confirmé en 2017 par une étude expérimentale sur LiCaFeF_6 . Synthétisé par voie solide, outre une capacité au premier cycle de 112 mAh.g^{-1} (4.5-2.0 V), le très faible changement de volume (0.5%) du matériau actif aboutit à une bonne cyclabilité avec une capacité maintenue à une valeur supérieure 100 mAh.g^{-1} après 20 cycles [135]. LiCaFeF_6 est qualifié de *zero-strain cathode material*.

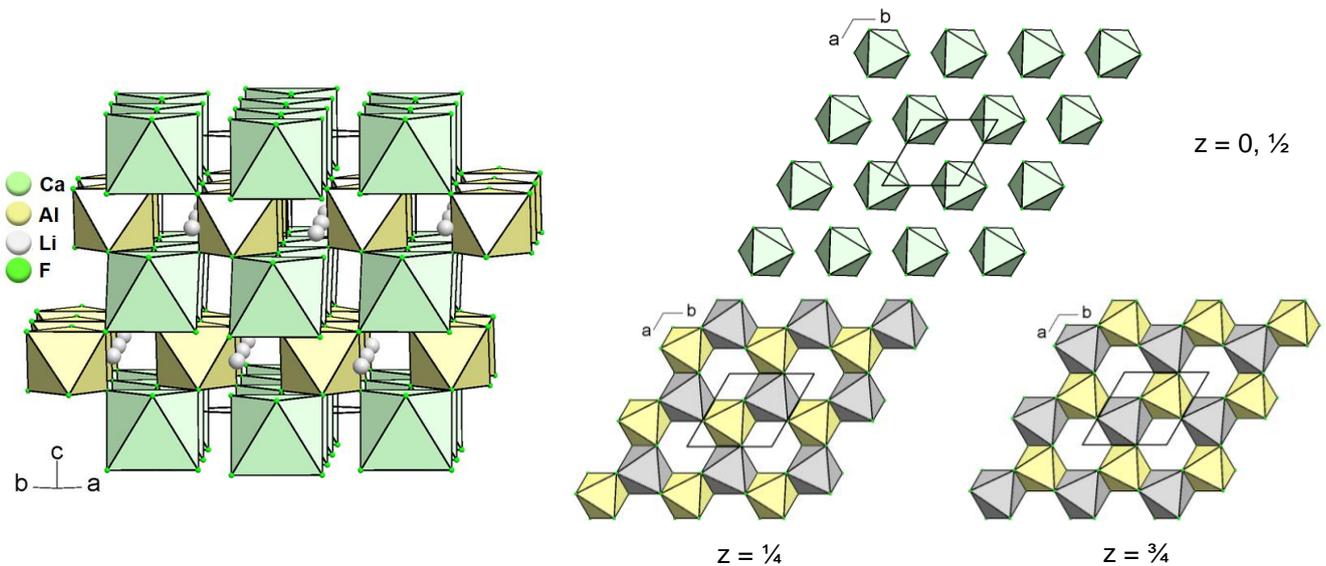


Figure 16 : Représentation de la structure de la colquirite (gauche) et des feuillets (droite).

2.4.2.3 - LiMnFeF_6 de type Na_2SiF_6

Seules les propriétés électrochimiques de $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ de type structural Na_2SiF_6 ($P321$) ont été étudiées [136]. LiMnFeF_6 présente un dimorphisme avec une transition réversible. Ces deux variétés de type Na_2SiF_6 appartiennent à deux des six types de répartitions cationiques possibles dans les sites octaédriques [137]. Les deux types de feuillets d'octaèdres sont connectés entre eux par partage de sommets pour former un réseau tridimensionnel avec des tunnels analogues à ceux de la colquirite selon la direction $[001]$ dans lesquels se trouvent les cations Li^+ (Figure 17).

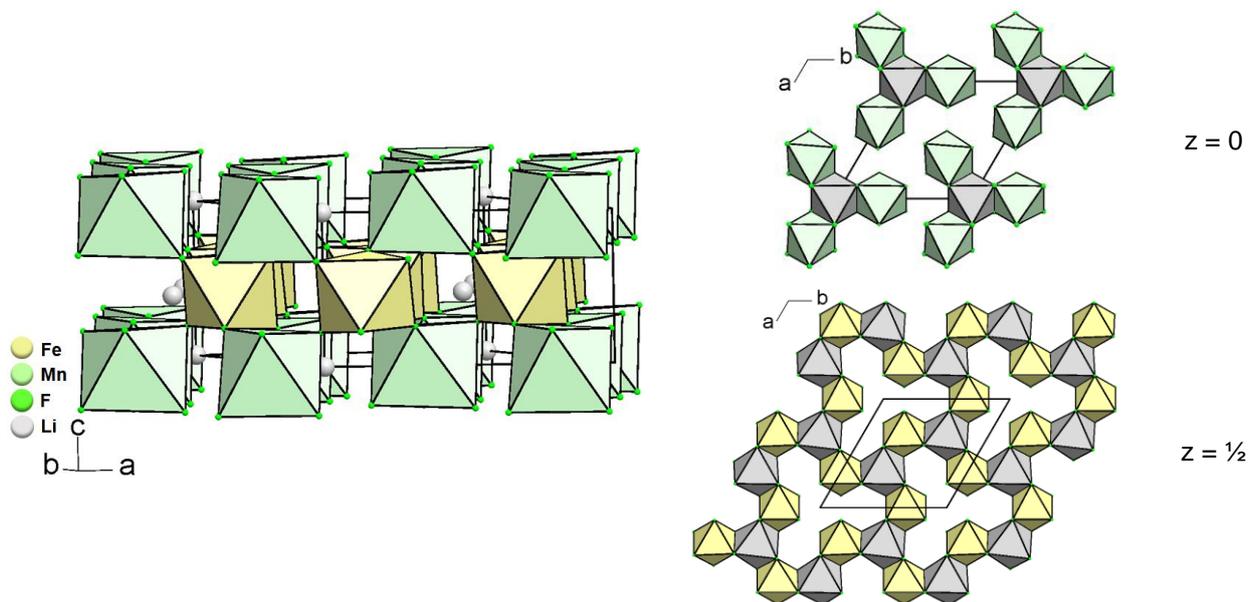


Figure 17 : Représentation de la structure de $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ (gauche) et des feuillets (droite).

$\alpha\text{-LiMnFeF}_6$, synthétisé par la voie sol-gel TFA, présente des performances électrochimiques plus modestes comparativement à celles des autres fluorures formulées $\text{LiM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ avec une capacité de rétention de $73 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ après 10 cycles (4.3-2.3 V) [138].

2.4.3 - Fluorure Li_2NiF_4 de type spinelle inverse

Li_2NiF_4 adopte une structure tridimensionnelle de type spinelle inverse basée sur un empilement cfc d'anions fluor dont 1/8 des sites tétraédriques sont occupés par des cations Li^+ et la moitié des sites octaédriques occupés statistiquement par des ions Ni^{2+} et Li^+ à parts égales. Cette répartition conduit à une alternance de plans d'octaèdres et de plans mixtes d'octaèdres-tétraèdres empilés selon la direction $[111]$ et ses directions équivalentes (Figure 18) [139].

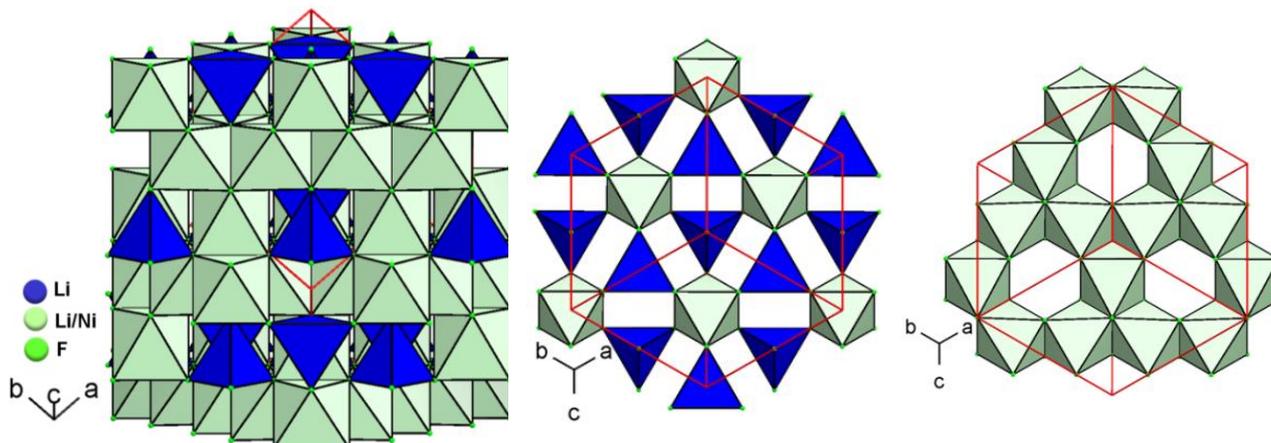


Figure 18 : Représentation de la structure spinelle inverse Li_2NiF_4 (gauche) et de 2 exemples de plans orientés selon $[100]$ (centre et droite).

Synthétisé par la voie sol-gel TFA, Li_2NiF_4 présente une chute colossale de la capacité de 756 à 40 mAh.g^{-1} après seulement 20 cycles, la faible réversibilité étant liée à la formation de NiF_2 [140]. Pour contrer cette chute liée probablement à la rupture des contacts, Zhang a testé le polymère conducteur PEDOT avec Li_2NiF_4 en formant un nanocomposite ; Li_2NiF_4 ayant été synthétisé en milieu solvothermal super critique (400°C , éthanol) sous forme de sphères composées de nanoparticules. Si la capacité initiale est quelque peu plus faible, elle se maintient à un bon niveau de 303 mAh.g^{-1} après 40 cycles [141]. Une fluoration partielle sous fluor moléculaire F_2 de la surface de nanoparticules de spinelle Fe_3O_4 conduit à une phase oxyfluorée de formulation proche de FeOF de faible épaisseur et une amélioration de la performance électrochimique par rapport à l'oxyde, liée en particulier au potentiel d'intercalation plus élevé [142]. Enfin, lors de la charge avec MnO comme matériau actif de cathode, un processus de fluoration surfacique déclenché par la décomposition de l'électrolyte LiPF_6 aboutit à des particules oxyfluorées présentant un cœur riche en oxygène de structure spinelle et une coquille amorphe riche en fluor. A la décharge, la lithiation conduit à des capacités réversibles de 218 et 192 mAh.g^{-1} à C/50 et C/10, respectivement. Il est envisagé qu'une telle approche pour préparer des oxyfluorures métastables, inaccessibles par les méthodes de synthèse conventionnelles, est sans doute applicable à d'autres métaux de transition [143,144].

2.4.4 - (Oxy-)fluorures de bismuth

2.4.4.1 - Trifluorure de bismuth BiF₃

Deux variétés structurales de BiF₃ sont reportées dans les études électrochimiques. La première, dite basse pression, est isotype de la variété orthorhombique de YF₃ (*Pnma*) et sous pression, elle se transforme en une variété de type structural tysonite (*P $\bar{3}$ c1*) [145,146]. Dans la variété o-BiF₃, les polyèdres du bismuth, de type anti-prisme carré légèrement distordu (Figure 19 bas gauche), se connectent par arêtes et sommets pour former un réseau tridimensionnel (Figure 19 haut gauche). La structure plus dense de la variété tysonite de BiF₃ est composée d'un arrangement de polyèdres BiF₉₊₂ reliés entre eux par arêtes (Figure 19 bas et haute droite).

Un nanocomposite t-BiF₃/C est obtenu par mécanobroyage (1 h) à partir de o-BiF₃ commercial et du carbone [147]. Une dissolution-précipitation en milieu HF de t-BiF₃/C conduit au nanocomposite o-BiF₃/C. Après 15 cycles, des capacités similaires associées à une forte hystérèse de l'ordre de 200 mAh.g⁻¹ sont obtenues (4.5-2.0 V, 45 mA.g⁻¹). Une étude structurale *in-situ* démontre que la lithiation est liée à une réaction de conversion métallique (Bi³⁺/Bi⁰) et que seule la variété t-BiF₃ est formée durant la recharge (délithiation) [148,149].

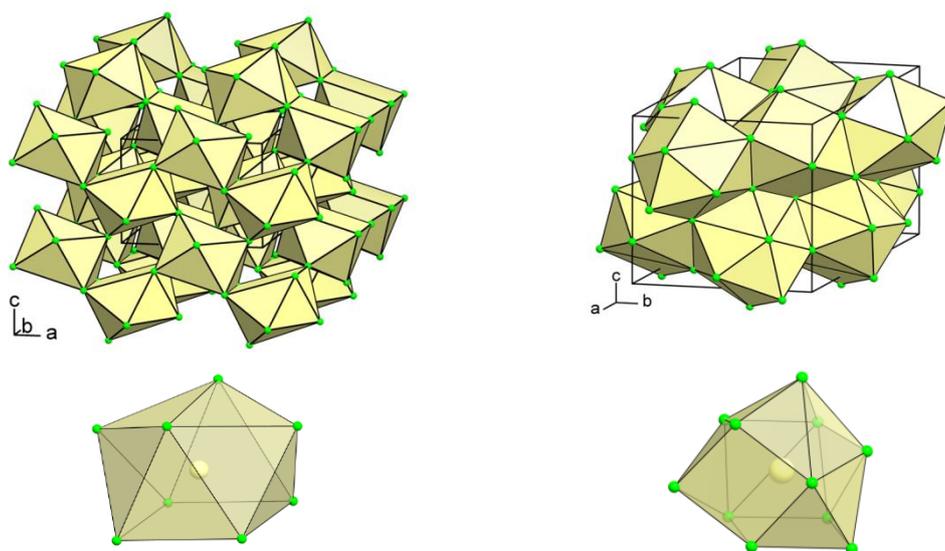


Figure 19 : Structure o-BiF₃ : anti-prisme carré BiF₈ (haut gauche) et vue en perspective (bas gauche) et structure t- BiF₃ : polyèdre BiF₉₊₂ (haut droite) et vue en perspective (bas droite).

2.4.4.2 - Oxyfluorure de bismuth BiOF

L'oxyfluorure de bismuth BiOF adopte une structure type PbFCl, de symétrie tétragonale (*P4/mnm*), caractérisée par une succession alternée de plans [Bi₂O₂]²⁺ et [F₂]²⁻ perpendiculaire à la direction [001] (Figure 20 gauche) [150]. Les polyèdres anioniques autour du bismuth, de coordinance 9, sont des anti-prismes à base carrée monocappés (Figure 20 droite) et sont reliés entre eux par arêtes pour former un réseau tridimensionnel avec un ordre de plans d'atomes oxygène/fluor. Cet arrangement dérive d'une structure de type fluorine [151,152].

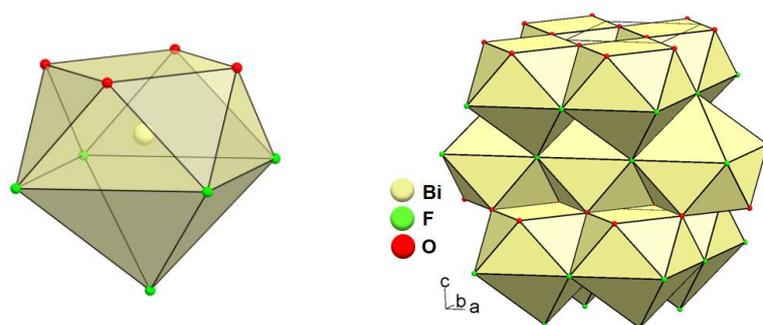


Figure 20 : Anti-prisme carré monocappé BiO_4F_5 (gauche) et vue en perspective de la structure BiOF (droite).

La fluoration de Bi_2O_3 par NH_4F en solution conduit à BiOF . Ses performances électrochimiques se révèlent faibles avec une chute rapide de la capacité de 180 mAh.g^{-1} à moins de 100 mAh.g^{-1} sur 5 cycles ($4.5\text{-}1.8 \text{ V}$, 23 mA.g^{-1}). Seule une réaction de conversion est à l'origine de cette capacité, aucune intercalation n'a lieu. Une autre composition $\text{BiO}_{0.5}\text{F}_2$ est obtenue par hydrolyse à 70°C de $\beta\text{-NH}_4\text{BiF}_4$. Dérivant également de la structure fluorine, ses propriétés électrochimiques apparaissent encore moins bonnes avec une chute de 75% de la capacité initiale (187 mAh.g^{-1}) après seulement 3 cycles [153,154].

2.4.5 - Fluorures de type weberite $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_7$

Les fluorures de type weberite $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_7$ dérivent du minéral $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$. Cette structure, de symétrie orthorhombique (Imma), est une superstructure de la structure fluorine. Selon les rayons ioniques des cations métalliques, la symétrie peut évoluer vers une autre symétrie orthorhombique (Pmnb), monoclinique ($\text{C}2/\text{c}$) voire trigonale ($\text{P}3_121$). Cette structure 3D est formée de chaînes MF_5 d'octaèdres *trans* connectés M^{2+}F_5 selon $[100]$ (Figure 21 gauche et centre). Ces chaînes liées entre elles par des octaèdres M^{3+}F_6 conduisent à des plans (011) et $(0\bar{1}\bar{1})$ de type *Hexagonal Tungsten Bronze* (HTB). Les ions sodium, en coordinence 8 (cubique, bipyramide hexagonale,...), occupent les cavités restantes (Figure 21) [132].

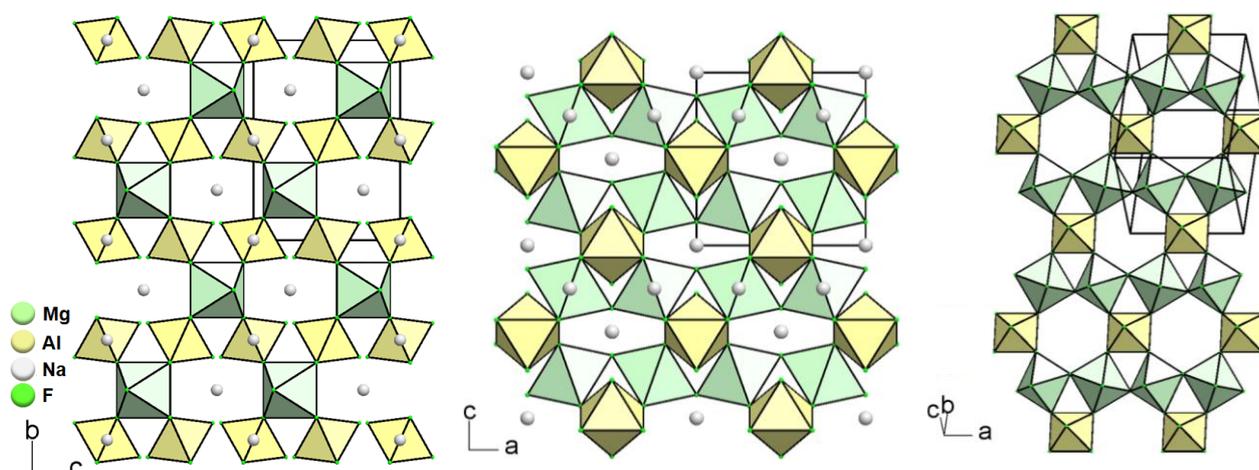


Figure 21 : Vues en projection selon a (gauche) et b (centre) de la structure weberite $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$ et d'un plan de type *Hexagonal Tungsten Bronze* (droite).

Curieusement, aucune étude électrochimique n'a été publiée avant 2019. La première étude théorique démontre que la structure weberite serait très favorable à la diffusion des ions Na^+ via deux directions cristallographiques privilégiées conduisant à des barrières d'activation demandant peu d'énergie. Deux couples, NiFe et NiCo, seraient particulièrement intéressants en configuration NIB en termes de capacités théoriques et de potentiels ($> 180 \text{ mAh.g}^{-1}$, $> 4.7 \text{ V}$) [155]. Sauf erreur, la seule étude expérimentale menée sur la weberite $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{F}_7$ vient d'être publiée. Elle est synthétisée par voie solvothermale de façon analogue à NaFeF_4 à la différence de la température portée à 230°C . Au regard de la théorie, les propriétés électrochimiques de cyclage avec le sodium sont décevantes avec une capacité quasi-constante de 50 mAh.g^{-1} après 50 cycles [75].

2.4.6 - Fluorures de type MX_3 ($\text{X} = \text{O}, \text{F}$)

Les fluorures MX_3 , en particulier FeF_3 avec ses variétés allotropiques ReO_3 , HTB et pyrochlore, sont de loin ceux qui ont été les plus étudiés en électrochimie de batterie. Ils ont fait l'objet de multiples articles avec un intérêt croissant visiblement depuis quelques années. En effet, il faut noter que la capacité théorique maximale atteinte pour FeF_3 est de 712 mAh.g^{-1} pour une réaction de conversion équivalente à 3Li^+ . Pour rappel, le tableau proposé en Annexe II permet d'avoir une vision globale de l'ensemble des travaux.

2.4.6.1 - Fluorures de type perovskite

Le minéral CaTiO_3 ($Pbnm$), découvert en 1839 par G. Rose, a été nommé perovskite en hommage au comte russe Lev Alexeïevitch Perovski minéralogiste (Figure 22 gauche). La structure idéale de la perovskite AMX_3 , cubique, comme par exemple KNiF_3 , se décrit simplement par un assemblage d'octaèdres MX_6 partageant tous les sommets et dessinant des cavités dans lesquelles s'insère le cation A de petite charge en coordination 12 (Figure 22 centre). Les perovskites fluorées MF_3 existent également sans cation A tels que la variété FeF_3 de symétrie trigonale ($R\bar{3}c$) appelée variété ReO_3 (Figure 22 droite) [156].

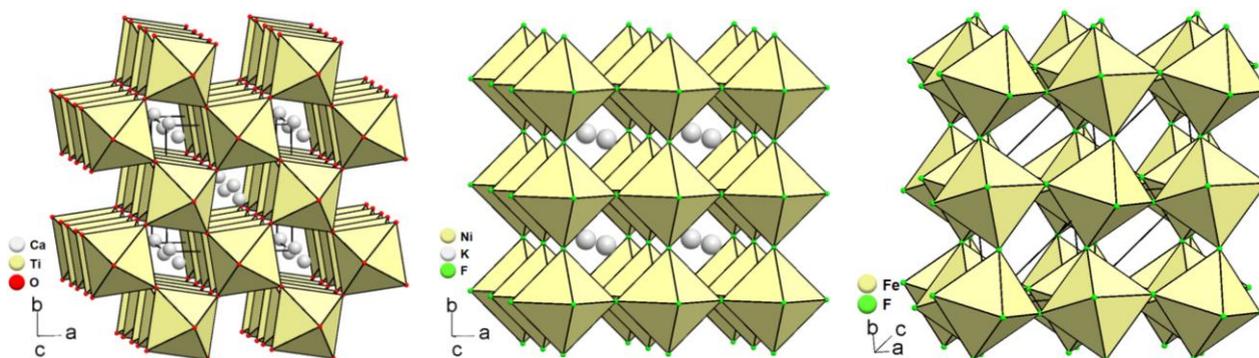


Figure 22 : Vues en perspective de la structure perovskite CaTiO_3 (gauche) de symétrie orthorhombique, KNiF_3 de symétrie cubique (centre) et FeF_3 de symétrie trigonal (droite).

2.4.6.1.1 -Fluorures de type perovskite AMF_3 ($A = \text{alcalin}$)

Une équipe japonaise a évalué durant plusieurs années les propriétés électrochimiques de matériau de type perovskite $NaMF_3$. Les premiers essais ont porté sur $NaFeF_3$ synthétisé par mécanobroyage à partir d'un mélange de NaF et de FeF_2 [157,158]. Avec un premier cycle de charge-décharge à 130 mAh.g^{-1} (1.5-4.0 V), la capacité se maintient à 100 mAh.g^{-1} après 20 cycles. Les capacités observées avec $NaMF_3$ ($M = \text{Mn, Co, Ni}$) s'avèrent faibles au premier cycle ($< 40 \text{ mAh.g}^{-1}$) [159]. Pour $NaCuF_3$, la chute rapide de la capacité initiale, proche de celle de $NaFeF_3$, est liée à une réaction de conversion. Les calculs par la méthode DFT des valeurs de potentiels présentent un bon accord avec les valeurs observées [160]. $NaFeF_3$ synthétisé en milieu liquide organique à 280°C se présente sous la forme de nanocristaux cubiques monodisperses dont les tailles s'étalent de 10 à 600 nm selon le rapport acide oléique/oleyamine [161]. Quelle que soit la taille de nanoparticules, une capacité similaire de $170\text{-}180 \text{ mAh.g}^{-1}$ est obtenue à la vitesse de 0.01C. Par contre, à vitesses plus élevées (0.1C et 1C), les particules les plus petites sont à privilégier. Une charge totale de 197 mAh.g^{-1} (1.5-4.5 V), est observée en présence de $NaFeF_3$ très cristallisé préparé par la méthode *roll quenching*. La réversibilité de la désinsertion-insertion du sodium sur le site 4c par suivi DRX *in situ* est confirmée [162]. Une étude DFT prédit deux plateaux lors de la charge (désodiation) : 2.63 V ($1 \geq x \geq 0.5$) avec formation d'un intermédiaire stable $Na_{0.5}FeF_3$ et 2.82 V ($0.5 \geq x \geq 0$) [163]. Un mélange de nano- FeF_2 , $NaOEt$ et NH_4F traité 5 minutes à 150°C dans un autoclave sous chauffage micro-ondes mène à des nanoparticules de $NaFeF_3$. A la vitesse de 1C, une excellente réversibilité après 100 cycles est observée que ce soit en configuration LIB ($> 175 \text{ mAh.g}^{-1}$) ou NIB ($> 100 \text{ mAh.g}^{-1}$). A vitesses plus élevées (5C-25C), des capacités dignes d'intérêt sont conservées (LIB, $125\text{-}90 \text{ mAh.g}^{-1}$). L'analyse théorique indique que des changements volumiques mineurs s'opèrent lors des processus d'insertion-désinsertion de Li^+ et Na^+ [164]. $NaFeF_3$, préparé dans des solvants à haut point d'ébullition à partir de l'hexafluoroacétylacéonate de sodium et de fer ($NaFe(hfac)_3$), présente également d'excellents résultats avec 153 et 183 mAh.g^{-1} pour Na et Li respectivement et une perte de capacité de 50% après 200 cycles [165]. Suivant cette même idée d'échange d'ions alcalins, $KFeF_3$ préparé par précipitation, la première charge associée à l'extraction du potassium donne une capacité réversible de 110 mAh.g^{-1} (1.5-4.0 V, 0.1C) laquelle est maintenue après 35 cycles d'échange avec le sodium [166]. $KFeF_3$, obtenu par mécanobroyage de KF et FeF_2 , présente aussi une réversibilité en configurations LIB et NIB avec la formation de $A_xK_{1-x}FeF_3$ ($A = \text{Li, Na}$; $x \leq 0.75$; 140 et 120 mAh.g^{-1}) [167]. Enfin, $AgCuF_3$ synthétisé par mécanobroyage de AgF et CuF_2 , démontre une capacité élevée d'échange avec le lithium au premier cycle de décharge de 270 mAh.g^{-1} avec un plateau à 3.2 V (3.5-2.0 V) [168]. Même si la cyclabilité n'est pas testée, il est probable qu'une réaction de conversion métallique prend place.

2.4.6.1.2 -Fluorures de type perovskite MF_3

Ce paragraphe présente seulement les études électrochimiques marquantes sur FeF_3 de type

perovskite (ReO_3). De nombreux autres articles proposent des travaux portant sur l'influence de la méthode de synthèse (morphologie, taille des particules, degré de cristallisation,...) et la nature du carbone utilisé pour la formation du composite.

Si les premières études sur FeF_3 commercial, de type perovskite (ReO_3), apparaissent dès 1997 [35] avec une performance honorable en décharge de 140 mAh.g^{-1} au premier cycle puis 80 mAh.g^{-1} aux cycles suivants (2-4.5 V), il faudra attendre 2003 pour qu'une nouvelle étude voit le jour [36,82]. *Badway et al.* ont tenté de contourner le caractère isolant des fluorures métalliques en mécanobroyant FeF_3 avec différents types de carbone pour former un *Carbon-Metal Fluoride NanoComposite* (CMFNC). L'idée des expérimentateurs était de réduire notablement la taille des nanodomains de FeF_3 (< 30 nm) afin d'améliorer la conduction électronique grâce à des chemins plus courts pour les électrons. Ils atteignent ainsi 99% de la capacité théorique soit 1Li^+ échangé (4.5-2.5 V). Ils constatent en particulier une faible variation volumique de FeF_3 jusqu'à un taux d'insertion de lithium de 0.5 ($\text{Li}_{0.5}\text{Fe}^{2+}_{0.5}\text{Fe}^{3+}_{0.5}\text{F}_3$). Selon le temps de broyage et le type de carbone, une capacité totale de 630 mAh.g^{-1} impliquant une conversion métallique partielle est observée sur la plage de potentiel 4.5-1.5 V correspondant à 2.65Li^+ . Ces travaux précurseurs remarquables démontrent la réversibilité de la réaction avec le lithium sans toutefois proposer une étude sur les performances en cyclabilité. Cette même équipe propose ensuite la préparation du nanocomposite CMFNC à base de FeF_3 , écrit également $\text{FeF}_3\text{-C}$, par mécanosynthèse de CF et FeF_2 conduisant à d'excellentes performances (680 mAh.g^{-1} , 4.5-1.5 V) [169]. Cette méthode de synthèse à l'état solide se révèle performante puisqu'elle permet de préparer, probablement pour la première fois, des solutions solides de type $\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_3$ telles que $\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{F}_3$ (non testé en électrochimie). La mise en forme de FeF_3 en couches minces par PLD (*Pulsed Laser Deposition*) permet de s'affranchir de l'ajout de carbone [170]. Si la réactivité est démontrée, des capacités équivalentes à un échange supérieur à 4Li^+ (3.60-0.05 V), soit une valeur supérieure à la capacité théorique, montrent qu'une dégradation de l'électrolyte s'opère. Un dépôt sous pression d'oxygène conduit à des capacités réversibles (150 mAh.g^{-1}) en phase avec la théorie mais toujours sur la même plage de potentiel impliquant une probable conversion métallique. Les premiers tests de cyclage du nanocomposite $\text{FeF}_3\text{-C}$ apparaissent en 2009 avec une capacité résiduelle supérieure à 150 mAh.g^{-1} (4.5-2.0 V) [171]. Les auteurs proposent également les premiers tests en configuration NIB et ce, pour plusieurs fluorures métalliques MF_3 (M = Ti, Mn, Fe, Co) ; seul le fluorure de fer parvient à maintenir une capacité significative proche de 100 mAh.g^{-1} (4.0-1.5 V). Dans cette même configuration (NIB), *Bao et al.* proposent un composite de nanoparticules FeF_3 -graphène obtenu par mécanobroyage avec une capacité initiale de 206 mAh.g^{-1} décroissante au cours du cyclage (100 mAh.g^{-1} , 50 cycles, 4.5-1.5 V) [172]. A noter qu'un mélange LiF/FeF_2 obtenu par voie sol-gel a conduit lors de la première charge à FeF_3 [173].

Une série d'études sur la stabilité thermique de FeF_3 démontre qu'il est stable en présence de l'électrolyte LiPF_6 jusqu'à 300°C , température portée à 500°C en remplaçant le mélange de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diméthyle (DMC) par du difluoroacétate de méthyle

(MFA) sans impact sur les performances électrochimiques [174,175,176,177]. Une autre étude met en évidence de meilleures propriétés électrochimiques en solubilisant LiPF_6 dans un mélange de EC et de carbonate de propylène (PC) par rapport au mélange EC-DMC [178]. Un dopage cationique $\text{M}_x\text{Fe}_{1-x}\text{F}_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Co}$) montre, pour de faibles taux x , qu'un gain en capacité est visible mais surtout une amélioration de la stabilité en cyclage liée à une diminution de la résistance au transfert de charge [179,180]. Côté synthèse atypique, citons la formation de FeF_3 à la charge à partir d'un composite LiF/FeF_2 obtenu par sol-gel [181].

Des nanoparticules de CoF_3 (≈ 10 nm), obtenues par fluoration sous F_2 , conduisent à une première décharge supérieure à la capacité théorique ; elle est associée à une décomposition de l'électrolyte (1011 mAh.g^{-1} , 4.0-0.2 V) [182]. Du fait de l'instabilité de CoF_3 qui se transforme en CoF_2 , la capacité chute à 400 mAh.g^{-1} au second cycle puis se maintient lors des cycles suivants [183]. Une étude comparative $\text{FeF}_3/\text{TiF}_3$ montre que sur un domaine de potentiel 4.0-0.5 V associé aux réactions d'intercalation et de réduction à l'état métallique, TiF_3 présente une hystérèse plus faible et surtout une nette amélioration en tenue de cyclabilité [184,185]. Il se distingue également sur la nature du composé lithié Li_xTiF_3 par sa forme amorphe et de plus, TiF_3 conserve sa capacité même à vitesse plus élevée (jusqu'à 2C). Toutefois, ces performances globales certes intéressantes se déroulent à potentiel un peu trop faible (plateau à ≈ 1.0 V). Enfin, AlF_3 montre une capacité initiale de plus de 900 mAh.g^{-1} à un potentiel de décharge de l'ordre de 2 V mais en cyclage, une chute colossale est observée avec une capacité résiduelle de 4% et la formation de Li_3AlF_6 [186].

Pour clore cette partie consacrée aux matériaux fluorés de structure perovskite, il est impossible de ne pas citer les nombreux travaux réalisés, la plupart récemment, sur l'oxyfluorure de vanadium $\text{V}^{+5}\text{O}_2\text{F}$. Les premiers en 2015 montrent qu'il peut être obtenu par synthèse à l'état solide sous pression à partir d'un mélange de VOF_3 et V_2O_5 (800°C , 4 GPa). En configuration LIB, deux régions sont identifiées : une première à décroissance relativement rapide en potentiel, de 3.9 à 2.2 V, associée à l'intercalation du lithium réversible et une seconde correspondant à un plateau à 2.15 V liée à la réaction de conversion. L'ensemble permet d'atteindre une capacité de 450 mAh.g^{-1} jusqu'à 1 V. Un cyclage sur un potentiel limité à 2.2 V prouve la réversibilité de la réaction avec le lithium avec une capacité résiduelle supérieure à 250 mAh.g^{-1} (1Li^+ , 15 cycles) [187]. Deux études sorties la même année impliquent VO_2F préparé par mécanosynthèse. La première confirme les excellentes performances de ce matériau et indique que la réaction avec Li^+ conduit à la formation de $\text{Li}_x\text{VO}_2\text{F}_3$ ($x < 1.33$) de structure de type NaCl désordonnée (*rock-salt*, $Fm\bar{3}m$), structure conservée lors du cyclage (4.1-1.3 V) [188]. La seconde en présence de graphène aboutit à des performances en capacité moindre et à la formation d'une autre phase lithiée de type RhF_3 ($R\bar{3}c$) [189]. Une autre étude montre que VO_2F est stable jusqu'à 160°C et que la transition structurale ReO_3 -NaCl intervient au-delà de 1Li^+ intercalé [190]. L'application de la phase pré-lithiée $\text{Li}_2\text{V}^{\text{III}}\text{O}_2\text{F}$, obtenue par synthèse directe, aboutit à des propriétés électrochimiques similaires à celles observées avec VO_2F et sa stabilité thermique lui permet d'être appliquée jusqu'à 250°C [191,192]. Un dopage au chrome $\text{Li}_2\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2\text{F}$ accroît à la fois le potentiel et la stabilité en cyclage, même à

vitesse élevée, tout en réduisant l'hystérésis néfaste à l'efficacité énergétique [193,194]. Une publication très récente implique une oxydation irréversible de l'ion oxyde comme responsable de la chute de capacité de façon similaire à celle des oxydes riches en lithium (**NMC-Li rich**) et expliquerait aussi les capacités observées supérieures à celle théorique pour le couple V^{+V}/V^{+III} [195].

2.4.6.2 - Fluorures de type Hexagonal Tungsten Bronze (HTB) $MF_3 \cdot 0.33H_2O$

Le type structural nommé *Hexagonal Tungsten Bronze* (HTB) a été découvert par Magneli avec le composé $Rb_{0.29}WO_3$ [196]. Le trifluorure de fer hydraté $FeF_3 \cdot 0.33H_2O$ adopte ce type structural avec des canaux hexagonaux se développant selon l'axe c dans lesquels se trouvent les molécules d'eau [197]. Cette structure se décrit à partir de feuilletts dits HTB d'octaèdres FeF_6 connectés par sommets (Figure 23).

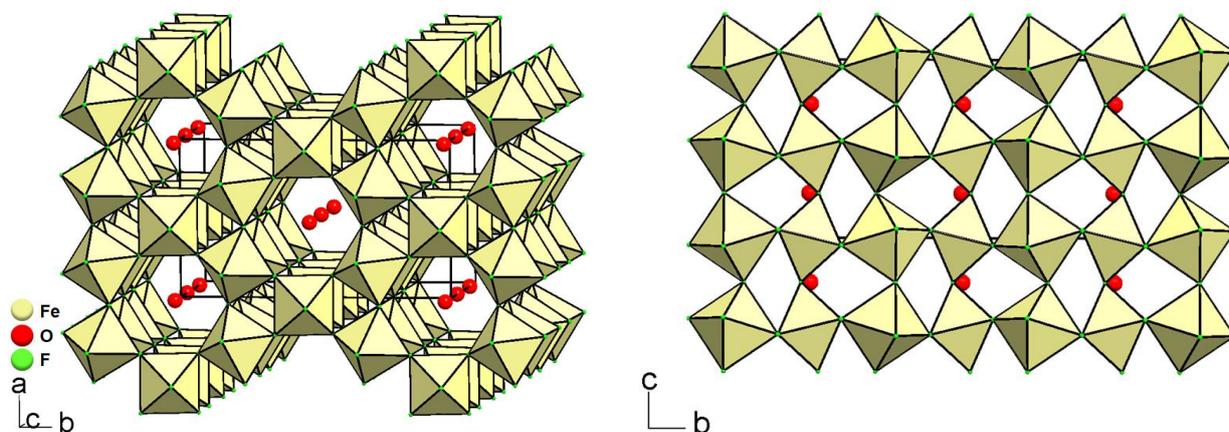


Figure 23 : Vues en perspective (gauche) et selon [100] (droite) de la structure HTB de $FeF_3 \cdot 0.33H_2O$.

La présence de cavités a suscité de nombreuses études électrochimiques ces dix dernières années compte tenu de la possibilité de retirer les molécules d'eau et les remplacer par des ions Li^+ voire Na^+ . La première étude de 2008, quasi non citée et consacrée à $HTB-FeF_3 \cdot 0.33H_2O$, lequel est obtenu en milieu hydrothermal, montre une capacité de $190 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (4.5-2.0 V) à la première décharge avec 86% des performances conservées après 30 cycles [198]. Sa synthèse sous forme de nanoparticules de nature mésoporeuse ($144 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 12 nm) est également réalisée par précipitation à 50°C en mélangeant du nitrate de fer et le liquide ionique $BmimBF_4$ [199,200]. L'analyse thermogravimétrique sous N_2 propose le départ des molécules d'eau d'hydratation entre 250 et 320°C alors que la première étude cristallographique [197] indiquait une température de 122°C . Les performances électrochimiques se révèlent en retrait de la première étude avec $130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ après 30 cycles (4.5-1.6 V, $14 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$). $HTB-FeF_3 \cdot 0.33H_2O$, préparé également par chauffage à plus de 200°C d'une solution contenant $FeF_3(H_2O)_2 \cdot H_2O$ dans le liquide ionique $BmimBF_4$, conduit à des performances intéressantes en présence de 16% massique de nanotubes de carbone (*Single Wall carbon NanoTubes*, SWNTs) en configuration LIB de $130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ après 100 cycles (4.5-1.7 V, 0.1C) et plus modestes en configuration NIB, avec $75 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ après 100

cycles (4.5-1.2 V, 0.1C, 10% SWNTs) [201]. Le suivi par spectroscopie Mössbauer a permis de mieux comprendre le mécanisme d'insertion du lithium. Durant la première décharge, Fe^{3+} est réduit en Fe^{2+} sous deux formes : l'une au sein d'une structure HTB, l'autre dans une phase de type rutile désordonné [202]. A la charge, la phase rutile redonnerait la variété HTB. Pour des potentiels inférieurs à 2 V, l'apparition de fer métallique accroît la capacité mais réduit la stabilité au fil des cycles. Enfin, une étude DFT montre que les molécules d'eau présentes dans les canaux de $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ sont nécessaires à la stabilité de la structure et que seul 0.66Li^+ serait insérable avec la formation de $\text{Li}_{0.66}\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (*sic*) [203]. FeF_3 obtenu par traitement thermique de nanoflocons (*nanoflakes*) de $\text{FeF}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ semble être favorable aux performances électrochimiques en présence de noir de carbone appelé Super P (SP) (172 mAh.g^{-1} , 50 cycles, 4.5-2.0 V, 0.1C) [204]. La substitution du noir de carbone par du carbone mésoporeux ordonné (*Order Mesoporous Carbon, 3D-OMC*) [205] ou un mélange de graphène et nanotubes de carbone améliore sensiblement la capacité grâce à leur nature conductrice électronique avec 193 mAh.g^{-1} après 50 cycles (4.5-1.8 V, 0.2C) pour ce dernier [206]. Toujours dans l'idée d'accroître la conduction électronique, un recouvrement de nanoparticules de FeF_3 par un mélange de carbone SP et de nanoparticules d'argent a été également testé [207]. Le mécanisme de transformation de $\text{FeF}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en HTB- $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$, élucidé récemment, indique qu'elle se termine vers 240°C et qu'elle correspond à une double réaction de déshydratation et d'hydrolyse [62]. De plus, pour la première fois, une substitution OH^-/F^- , fréquemment observée dans les fluorures, est mise en évidence. Cette formulation modifiée $\text{FeF}_{2.2}(\text{OH})_{0.8} \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ se déshydrate en deux temps : le premier à $\approx 240^\circ\text{C}$ correspond à la perte des molécules d'eau dans les cavités et le second à $\approx 410^\circ\text{C}$ à la déshydroxylation avec la formation d'un oxyfluorure lacunaire HTB- $\text{FeF}_{2.2}\text{O}_{0.4}\square_{0.4}$ [208]. Les performances de la forme hydratée $\text{FeF}_{2.2}(\text{OH})_{0.8} \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ s'avèrent faibles, comparées aux études précédentes, et correctes pour la forme lacunaire avec $\approx 90 \text{ mAh.g}^{-1}$ après 38 cycles (4.2-2.0 V, 50 mA.g^{-1}). Ces différences pourraient s'expliquer par la nature du carbone introduit, ici du noir de carbone. Il faut également noter qu'une proportion non négligeable du lithium ne peut être désintercalée à la charge quel que soit la forme étudiée. Une analyse PDF (*Pair Distribution Function*) explique cette perte de capacité de HTB- $\text{Fe}^{3+}\text{F}_{2.2}\text{O}_{0.4}\square_{0.4}$ lors de la première décharge par sa transformation en une forme amorphe apparentée au rutile FeF_2 et une phase de type NaCl [209]. Deux études théoriques et expérimentales publiées la même année (2019) montrent que l'origine du gain en performances électrochimiques serait reliée à la présence d'ions oxyde produits lors de la déshydroxylation avec création concomitante de lacunes réduisant la bande interdite de nature isolante pour $\text{FeF}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$ vers semi-conductrice pour $\text{FeF}_{2.2}\text{O}_{0.4}\square_{0.4}$ [210,211].

Le dopage cationique du fer par du titane est possible par coprécipitation et conduit à une solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{F}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ dont l'évolution des paramètres de maille s'accorde avec le rayon ionique supérieur du titane (0.670 \AA contre 0.645 \AA) et en corollaire, à de meilleures performances qui seraient liées à une dimension plus importantes des cavités hexagonales de la structure et un caractère isolant réduit grâce à une bande interdite un peu plus faible (300 mAh.g^{-1} pour $x = 0.08$

contre 160 mAh.g^{-1} pour $x = 0$, 40 cycles, 4.5-1.5 V, 0.1C) [212,213]. De façon analogue, une étude théorique du dopage avec le cobalt conduit également à la réduction de la bande interdite [214]. Enfin, le dopage du fer par le manganèse conduit à deux solutions solides : $\text{Fe}^{3+}_{1-x}\text{Mn}^{3+}_x\text{F}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ avec du manganèse au degré +III ou $\text{Fe}^{3+}_{1-2x/3}\text{Mn}^{2+}_x\text{F}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ avec du manganèse au degré +II [215,216]. Dans les deux cas, la substitution aurait aussi pour effet d'augmenter la conduction électronique et corrélativement les performances.

2.4.6.3 - Fluorures de type pyrochlore $\text{MF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

De nombreux fluorures adoptent la structure cubique pyrochlore dite modifiée de type RbNiCrF_6 ($Fd\bar{3}m$) [132]. La structure se décrit à partir de couches HTB connectées par l'intermédiaire d'octaèdres isolés. Cet agencement tridimensionnel conduit à des tunnels à section hexagonale se développant dans les 6 directions [110] et équivalentes (Figure 24). Comparativement à la forme HTB, l'arrangement pyrochlore conduit à une porosité interconnectée supérieure, qui plus est tridimensionnelle, qui pourrait être plus favorable encore à l'insertion d'ions alcalins. FeF_3 a été synthétisé pour la première fois par oxydation topotactique de $(\text{NH}_4)\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6$ par Br_2 dans l'acétonitrile [217]. Ce fluorure d'ammonium est également de structure pyrochlore mais de symétrie orthorhombique ($Pnma$) avec les cations ammonium au sein des cavités [218]. Cette voie de synthèse conduit à la variété pyrochlore pyr- FeF_3 avec des cavités vides et à l'absence de substitution F/OH^- . Il faut noter qu'un autre pyrochlore de formulation $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{FeF}_{2.5} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ avait été préparé en 1975 par Charpin et Macheteau en déshydratant partiellement la weberite $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ [219,220]. Ces formulations sont erronées car elles impliquent la présence d'une valence mixte pour le fer. Malheureusement, elles ont été reprises dans plusieurs publications ultérieures dont certaines très récentes sur des études électrochimiques. Il s'agit en réalité d'un pyrochlore hydraté formulé $\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ par les auteurs qui ne mentionnent toutefois pas, compte tenu du mode de préparation, une probable substitution F/OH^- [221]. Il faut noter que le taux d'hydratation est en accord avec celui de la variété pyrochlore de l'hydroxyfluorure d'aluminium $\text{AlF}_3 \cdot x(\text{OH})_x \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [222].

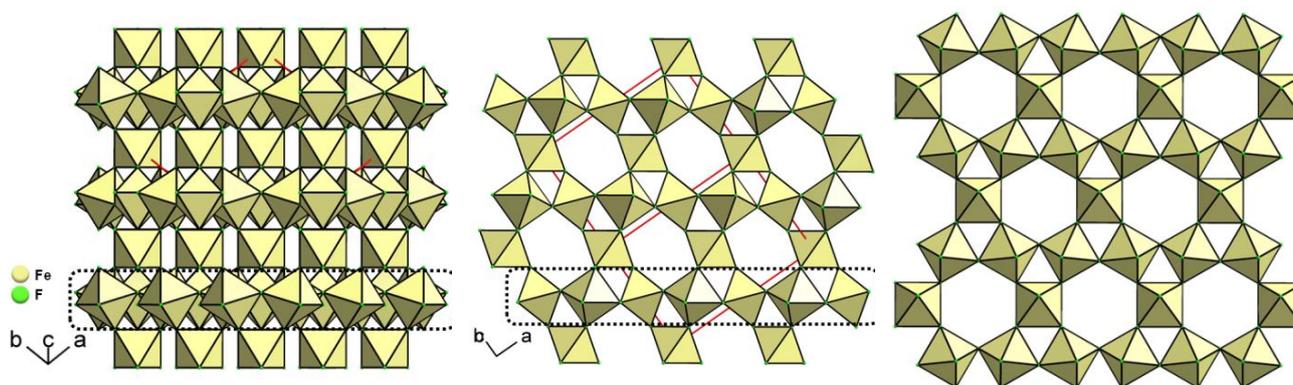


Figure 24 : Vues en perspective de pyr- FeF_3 (gauche), selon $[01\bar{1}]$ des tunnels hexagonaux (centre) avec localisation d'un feuillet HTB (pointillés) et de sa projection (droite).

La même année (2013), trois études électrochimiques ont porté sur pyr- $\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Dans la

première, des nanosphères de 10 nm de ce trifluorure de fer enrobées de couches de graphène sont obtenues à 100°C en présence de nanotubes de carbone SWNTs, de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et d'un liquide ionique (IL pour *Ionic Liquid*), BmimBF_4 ou $\text{C}_{10}\text{mimBF}_4$ [221]. La seconde étude donne de bons résultats en capacité tant en configuration LIB que NIB avec des valeurs supérieures à $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ après plus de 50 cycles et une fin de potentiel de 1.7 et 0.8 V respectivement. A 0°C, une forme amorphe de FeF_3 est obtenue laquelle s'apparente selon l'étude PDF à la variété pyrochlore amorphe [223]. Cette amorphisation mène à un plateau d'insertion augmenté de 0.2 V et une meilleure cyclabilité avec le lithium. La troisième étude propose la synthèse d'un fluorure de fer de symétrie cubique et de formulation $\text{Fe}_{1.9}\text{F}_{4.75} \cdot 0.95\text{H}_2\text{O}$ toujours en milieu IL et donne une capacité réversible de $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ après 100 cycles (4.5-1.6 V, $14 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) [224]. Cette formulation a été établie à partir de la publication de Charpin et Macheteau sur la base de leur analyse thermogravimétrique de la weberite $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de leur mesure de densité [219]. Les deux formulations $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Fe}_{1.9}\text{F}_{4.75} \cdot 0.95\text{H}_2\text{O}$ ont été reprises de multiples fois ; la vraie formulation $\text{FeF}_{3-x}(\text{OH})_x \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ est en fait assimilable à celle du pyrochlore hydroxyfluoré à l'aluminium $\text{AlF}_{1.62}(\text{OH})_{1.38} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [222]. Egalement en milieu IL, un fluorure de fer à structure mésoporeuse et hiérarchique (HMIF pour *Hierarchical Mesoporous Iron Fluoride*) formé de nano-bâtonnets d'une douzaine de nanomètres et de surface spécifique de $92 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ conduit à une capacité résiduelle de $148 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ après 100 cycles (4.5-1.5V, 0.1C) [225]. L'ajout de nanotubes de carbone de type MWNT (ou MWCNT pour *Multi-Walled Carbon NanoTubes*) semble également favorable aux performances avec $175 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ après 50 cycles (4.5-1.5V, $40 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) [226]. Les propriétés en configuration NIB, même en présence de carbone de type rGO, poreux dopé-N ou MWCNT, sont similaires à celles en configuration LIB [227,228,229,230,231]. Les études sur le mécanisme d'insertion des ions alcalins montrent que la phase cubique pyrochlore s'amorphise au cours du cyclage [232,233]. Enfin, le pyrochlore obtenu par voie solvothermale à partir du nitrate de fer(III) et HF en milieu éthanol à 150°C et le composite $\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ -graphène mènent à des performances moindres [234].

Enfin, une substitution cationique apporte *a priori* un gain en stabilité structurale lors de l'insertion avec pour $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{F}_3$ une capacité de $150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ après 200 cycles (4.5-1.8 V, 0.1C, LIB) [235] et pour $\text{Fe}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, de formulation probable $\text{Fe}_{0.975}\text{Cr}_{0.025}\text{F}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, une capacité de $171 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ après 100 cycles (4.0-1.0 V, 0.1C, NIB) [236].

2.4.7 - Fluorures de type Tetragonal Tungsten Bronze (TTB) $\text{K}_{0.6}\text{FeF}_3$

Les bronzes quadratiques de tungstène ou TTB (*Tetragonal Tungsten Bronze*) ont reçu cette appellation en raison de leur couleur métallique et de leur éclat intense. Magnéli en 1949 détermina la structure de $\text{K}_{0.6}\text{WO}_3$ [237]. L'équivalent fluoré au fer, $\text{K}_{0.6}\text{FeF}_3$, adopte la même structure qui se décrit sur la base d'un feuillet appelé TTB constitué d'octaèdres FeF_6 connectés par sommets et formant des cavités triangulaires, carrées et pentagonales. Ces feuilletts sont reliés les uns aux autres par sommets opposés, les cations potassium occupant les cavités carrées et pentagonales (Figure 25) [238]. TTB- $\text{K}_{0.6}\text{FeF}_3$ est préparé par réaction à l'état solide ou par mécanobroyage à

partir de KF, FeF₂ et HTB-FeF₃ [239]. En configuration NIB, un retrait des ions K⁺ se produit à la charge et une réaction réversible s'ensuit avec les ions Na⁺. Cette réversibilité conduit à une capacité de 100 mAh.g⁻¹ (4.5-1.5 V, 0.1C).

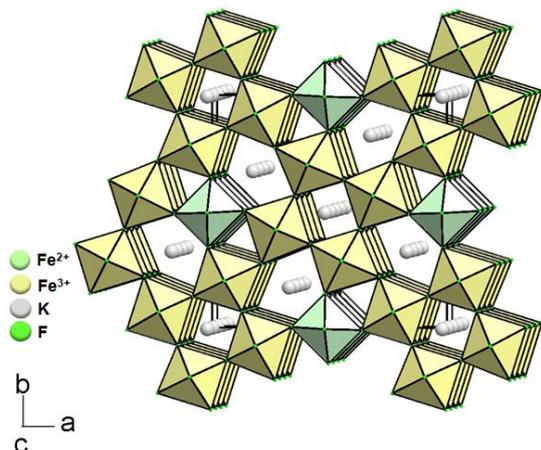


Figure 25 : Vue en perspective de la structure de TTB-K_{0.6}FeF₃.

3 - Contexte de l'étude

Cet état de l'art exhaustif sur l'application de matériaux fluorés comme électrodes positives dans les batteries LIB et NIB montre que si les premières études apparaissent au début des années 2000, il faut attendre 2010-2012 pour voir les électrochimistes porter un intérêt marqué à cette famille de matériaux. Il faut dire que la stabilité parfois limitée des fluorures et leur caractère isolant ne sont pas des caractéristiques favorables quant à leur utilisation comme matériau actif de batteries. En modifiant leur composition chimique, leur morphologie et en les associant à des matériaux carbonés et/ou électrolytes performants, les chercheurs démontrent en particulier grâce à l'électronégativité du fluor que ces matériaux fluorés sont vraiment à considérer et qu'ils constitueront peut-être les matériaux d'électrode positive de la prochaine génération. L'objectif de cette revue bibliographique était de mettre en évidence les paramètres clés essentiels à l'obtention de bonnes performances électrochimiques. Présentées selon la dimensionnalité structurale croissante du sous-réseau inorganique de polyèdres de cations métalliques, les structures de basses dimensionnalités 0D, 1D et 2D, qui pour la plupart sont pré-lithiées ou présodées, ont été globalement les moins étudiées (une vingtaine d'articles seulement). Par conséquent, il convient d'être prudent quant aux conclusions à tirer liées à des performances expérimentales globalement modestes malgré de bonnes capacités théoriques et des potentiels plutôt élevés. Pour les structures 0D étudiées, il peut être citées cependant en exemple le type structural cryolithe (A₃MF₆) qui donnent dans l'ensemble des performances honnêtes que ce soit en configuration LIB ou NIB. A noter que les ions alcalins assurant le maintien de l'édifice structural ne participent pas à l'activité électrochimique. Pour les structures 1D et 2D, les rares études ne permettent pas de conclure positivement.

Cette revue bibliographique montre que l'intérêt s'est essentiellement tourné vers les phases fluorées tridimensionnelles avec plusieurs centaines d'articles parus en quelques années. Ainsi, les études électrochimiques sur le type rutile tels que FeF₂ et FeOF démontrent qu'il est important d'avoir un mélange intime entre le matériau actif fluoré et le carbone. Ce composite, fréquemment

préparé par mécanobroyage, apporte un gain systématique en performance de cyclage grâce à une réduction du caractère résistif naturel du fluorure. Ce gain peut être amplifié en synthétisant un matériau actif nanostructuré, en ajoutant des variétés de carbone plus performantes mais aussi en remplaçant l'électrolyte LiPF_6 par un composite élastique évitant les ruptures de contact entre particules actives. Les études électrochimiques de ces matériaux de type rutile prouvent qu'il est possible de cycliser sur le domaine de conversion métallique avec cependant une limitation corrélée à la trop grande variation volumique liée aux changements structuraux. Il en résulte des performances relativement exceptionnelles en termes de capacité malgré un risque de rupture aux interfaces rompant les conceptions ionique et électronique. Les associations métalliques semblent être aussi propices aux performances et ce quel que soit le type structural (rutile, HTB, pyrochlore). L'apport de la porosité de structure, suggérant une insertion facilitée des ions alcalins avec une faible variation volumique, rencontrées dans les phases de types HTB, pyrochlore voire TTB n'est pas évidente compte tenu du manque d'études. Il semble cependant que la stabilité de ces phases soit limitée en cyclage d'après les quelques études qui indiquent *a priori* une démixtion à l'état solide pour le type HTB et une amorphisation pour le type pyrochlore. Au bilan, quel que soit le type structural, il y a un manque cruel d'études *in situ* pour mieux appréhender la stabilité des structures. Par conséquent à l'aune de cette revue, il est difficile de relier les performances électrochimiques à la structure cristallographique du matériau actif.

Dans ce contexte, mes travaux de thèse visent à identifier et tester de nouveaux matériaux fluorés d'électrode positive à base de fer, métal à privilégier compte tenu de son faible coût et de son éco-compatibilité. Pour cela, plusieurs fluorures tridimensionnels à cation métallique 3d et valence mixtes ont été sélectionnés comme précurseurs en vue de préparer par traitement thermique des intermédiaires actifs électrochimiquement. Les Chapitres 2 et 3 sont consacrés à l'étude cristallographique et électrochimique des précurseurs hydratés $\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ et des intermédiaires respectifs oxyfluorés cristallisés ou amorphes. Le Chapitre 4 explore la synthèse de fluorures d'ammonium $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$ de structure pyrochlore et l'obtention de nouveaux fluorures mixtes de type pyrochlore $(\text{M},\text{Fe})\text{F}_3$ par oxydation topotactique sous fluor moléculaire F_2 .

4 - Références

- [1] J. M. Tarascon; M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries", *Nature* **414** (2001) 359-367. doi:10.1038/35104644.
- [2] G. Planté, *The Storage Of Electrical Energy*, 1859.
- [3] E.W. Jungner. Patent US 731308, 1903.
- [4] Y. Morioka; S. Narukawa; T. Itou, "State-of-the-art of alkaline rechargeable batteries", *J. Power Sources* **100** (2001) 107-116. doi:10.1016/S0378-7753(01)00888-6.
- [5] D. Guyomard; J.-M. Tarascon, "Rocking-chair or lithium-ion rechargeable lithium batteries", *Adv. Mater.* **6** (1994) 408-412. doi:10.1002/adma.19940060516.
- [6] J. M. Tarascon; A. S. Gozdz; C. Schmutz; F. Shokoohi; P. C. Warren, "Performance of Bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries", *Solid State Ionics* **86-88** (1996) 49-54. doi:10.1016/0167-2738(96)00330-X.
- [7] P. Vashishta; J. N. Mundy, *Fast ion transport in solids: electrodes and electrolytes*. Elsevier North Holland, Inc: United States, 1979.
- [8] J. M. Tarascon, *Histoire et évolution des technologies d'accumulateurs*, Collège de France, **2011**.
- [9] K. Mizushima; P. C. Jones; P. J. Wiseman; J. B. Goodenough, " Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$) - a new cathode material for batteries of high-energy density", *Mater. Res. Bull.* **15** (1980) 783-789. doi:10.1016/0025-5408(80)90012-4.
- [10] J. R. Dahn; E. W. Fuller; M. Obrovac; U. von Sacken, "Thermal stability of Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 and $\lambda\text{-MnO}_2$ and consequences for the safety of Li-ion cells", *Solid State Ionics* **69** (1994) 265-270. doi:10.1016/0167-2738(94)90415-4.
- [11] L. Croguennec; P. Deniard; R. Brec, "Electrochemical cyclability of orthorhombic LiMnO_2 - Characterization of cycled materials", *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 3323-3330. doi:10.1149/1.1838013.
- [12] N. Nitta; F. Wu; J. T. Lee; G. Yushin, "Li-ion battery materials: present and future", *Mater. Today* **18** (2015) 252-264. doi:10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [13] G. Che; K. B. Jirage; E. R. Fisher; C. R. Martin; H. Yoneyama, "Chemical - Vapor Deposition - Based Template Synthesis of Microtubular TiS_2 Battery Electrodes", *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 4296-4302. doi:10.1149/1.1838181.
- [14] J. Cho; Y.-W. Kim; B. Kim; J.-G. Lee; B. Park, "A Breakthrough in the Safety of Lithium Secondary Batteries by Coating the Cathode Material with AlPO_4 Nanoparticles", *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 1618-1621. doi:10.1002/anie.200250452.
- [15] T. Ohzuku; A. Ueda; M. Nagayama, "Electrochemistry and Structural Chemistry of LiNiO_2 ($R\bar{3}m$) for 4 Volt Secondary Lithium Cells", *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 1862-1870. doi:10.1149/1.2220730.
- [16] P. G. Bruce; A. Robert Armstrong; R. L. Gitzendanner, "New intercalation compounds for lithium batteries: layered LiMnO_2 ", *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 193-198. doi:10.1039/A803938K.
- [17] F. Lin; I. M. Markus; D. Nordlund; T.-C. Weng; M. D. Asta; H. L. Xin; M. M. Doeff, "Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries", *Nature Communications* **5** (2014) 3529. doi:10.1038/ncomms4529.
- [18] S. K. Martha; O. Haik; E. Zinigrad; I. Exnar; T. Drezen; J. H. Miners; D. Aurbach, "On the Thermal Stability of Olivine Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries", *J. Electrochem. Soc.* **158** (2011) A1115-A1122. doi:10.1149/1.3622849.
- [19] M. Lou; H. Zhong; H. T. Yu; S. S. Fan; Y. Xie; T. F. Yi, " $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ hollow hierarchical microspheres with enhanced electrochemical performances as cathode material for lithium-ion battery application", *Electrochim. Acta* **237** (2017) 217-226. doi:10.1016/j.electacta.2017.03.201.
- [20] M.-J. Lee; S. Lee; P. Oh; Y. Kim; J. Cho, "High Performance LiMn_2O_4 Cathode Materials Grown with Epitaxial Layered Nanostructure for Li-Ion Batteries", *Nano Lett.* **14** (2014) 993-999. doi:10.1021/nl404430e.
- [21] S. Choi; A. Manthiram, "Synthesis and Electrochemical Properties of LiCo_2O_4 Spinel Cathodes", *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) A162-A166. doi:10.1149/1.1431574.
- [22] A. Yamada; S. C. Chung; K. Hinokuma "Optimized LiFePO_4 for Lithium Battery Cathodes", *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) A224-A229. doi:10.1149/1.1348257.

- [23] D. Choi; D. Wang; I.-T. Bae; J. Xiao; Z. Nie; W. Wang; V. V. Viswanathan; Y. J. Lee; J.-G. Zhang; G. L. Graff; Z. Yang; J. Liu, "LiMnPO₄ Nanoplate Grown via Solid-State Reaction in Molten Hydrocarbon for Li-Ion Battery Cathode", *Nano Lett.* **10** (2010) 2799-2805. doi:10.1021/nl1007085.
- [24] J. M. Lloris; C. Pérez Vicente; J. L. Tirado, "Improvement of the Electrochemical Performance of LiCoPO₄ 5 V Material Using a Novel Synthesis Procedure", *Electrochem. Solid-State Lett.* **5** (2002) A234-A237. doi:10.1149/1.1507941.
- [25] R. Tripathi; G. R. Gardiner; M. S. Islam; L. F. Nazar, "Alkali-ion Conduction Paths in LiFeSO₄F and NaFeSO₄F Tavorite-Type Cathode Materials", *Chem. Mater.* **23** (2011) 2278-2284. doi:10.1021/cm200683n.
- [26] J. Barker; R. K. B. Gover; P. Burns; A. Bryan; M. Y. Saidi; J. L. Swoyer, "Structural and electrochemical properties of lithium vanadium fluorophosphate, LiVPO₄F", *J. Power Sources* **146** (2005) 516-520. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.03.126.
- [27] G. Assat; D. Foix; C. Delacourt; A. Iadecola; R. Dedryvere; J. M. Tarascon, "Fundamental interplay between anionic/cationic redox governing the kinetics and thermodynamics of lithium-rich cathodes", *Nature Communications* **8** (2017) 1-12. doi:10.1038/s41467-017-02291-9.
- [28] G. Assat; J.-M. Tarascon, "Fundamental understanding and practical challenges of anionic redox activity in Li-ion batteries", *Nature Energy* (2018). doi:10.1038/s41560-018-0097-0.
- [29] B. Senthilkumar; C. Murugesan; L. Sharma; S. Lochab; P. Barpanda, "An Overview of Mixed Polyanionic Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries", *Small Methods* **3** (2019) 1-23. doi:10.1002/smt.201800253.
- [30] N. Yabuuchi; M. Kajiyama; J. Iwatate; H. Nishikawa; S. Hitomi; R. Okuyama; R. Usui; Y. Yamada; S. Komaba, "P2-type Na_x[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O₂ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries", *Nature materials* **11** (2012) 512-517. doi:10.1038/nmat3309.
- [31] J. M. Le Meins; M. P. Crosnier-Lopez; A. Hemon-Ribaud; G. Courbion, "Phase Transitions in the Na₃M₂(PO₄)₂F₃ Family (M=Al³⁺, V³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Ga³⁺): Synthesis, Thermal, Structural, and Magnetic Studies", *J. Solid State Chem.* **148** (1999) 260-277. doi:10.1006/jssc.1999.8447.
- [32] J. Barker; R. K. B. Gover; P. Burns; A. J. Bryan, "Hybrid-Ion: A Lithium-Ion Cell Based on a Sodium Insertion Material", *Electrochem. Solid-State Lett.* **9** (2006) A190-A192. doi:10.1149/1.2168288.
- [33] <http://www.tiamat-energy.com/>
- [34] C. X. Zu; H. Li, "Thermodynamic analysis on energy densities of batteries", *Energy & Environmental Science* **4** (2011) 2614-2624. doi:10.1039/c0ee00777c.
- [35] H. Arai; S. Okada; Y. Sakurai; J.-i. Yamaki, "Cathode performance and voltage estimation of metal trihalides", *J. Power Sources* **68** (1997) 716-719. doi:10.1016/S0378-7753(96)02580-3.
- [36] F. Badway; F. Cosandey; N. Pereira; G. G. Amatucci, "Carbon Metal Fluoride Nanocomposites: High-Capacity Reversible Metal Fluoride Conversion Materials as Rechargeable Positive Electrodes for Li Batteries", *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) A1209-A1218. doi:10.1149/1.1602454.
- [37] K. Amine; Z. Chen; S. H. Kang, "Impacts of fluorine on the electrochemical properties of Li[Ni_{0.5}Mn_{0.5}]O₂ and Li[Li_{0.2}Ni_{0.15}Co_{0.1}Mn_{0.55}]O₂", *J. Fluorine Chem.* **128** (2007) 263-268. doi:10.1016/j.jfluchem.2006.10.017.
- [38] X. Fan; E. Hu; X. Ji; Y. Zhu; F. Han; S. Hwang; J. Liu; S. Bak; Z. Ma; T. Gao; S.-C. Liou; J. Bai; X.-Q. Yang; Y. Mo; K. Xu; D. Su; C. Wang, "High energy-density and reversibility of iron fluoride cathode enabled via an intercalation-extrusion reaction", *Nature Communications* **9** (2018) 1-12. doi:10.1038/s41467-018-04476-2.
- [39] Z. Gong; Y. Yang, "Recent advances in the research of polyanion-type cathode materials for Li-ion batteries", *Energy & Environmental Science* **4** (2011) 3223-3242. doi:10.1039/C0EE00713G.
- [40] G. G. Amatucci; N. Pereira, "Fluoride based electrode materials for advanced energy storage devices", *J. Fluorine Chem.* **128** (2007) 243-262. doi:10.1016/j.jfluchem.2006.11.016.
- [41] D. E. Conte; N. Pinna, "A review on the application of iron(III) fluorides as positive electrodes for secondary cells", *Materials for Renewable and Sustainable Energy* **3** (2014) 37. doi:10.1007/s40243-014-0037-2.
- [42] D. Deng, "Transition Metal Oxyfluorides for Next-Generation Rechargeable Batteries", *ChemNanoMat* **3** (2017) 146-159. doi:10.1002/cnma.201600342.
- [43] N. Zhang; X. Xiao; H. Pang, "Transition metal (Fe, Co, Ni) fluoride-based materials for electrochemical energy storage", *Nanoscale Horizons* **4** (2019) 99-116. doi:10.1039/C8NH00144H.
- [44] M. A. Reddy; M. Fichtner, Chapter 3 - Fluoride Cathodes for Secondary Batteries. In *Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion*, Nakajima, T.; Grout, H., Eds. Elsevier: 2015; pp 51-76.

- [45] S.V. Naray-Szabo; K. Sasvari, Die struktur des kryoliths Na_3AlF_6 , *Z. Kristallogr.* **1938**, 99, 27-31.
- [46] F.C. Hawthorne; R.B. Ferguson, Refinement of the crystal structure of cryolite, *Can. Mineral.* **1975**, 13, 377-382.
- [47] I. D. Gocheva; Y. Kamimura; T. Doi; S. Okada; J. i. Yamaki; T. Nishida, "Direct synthesis of Cryolite type Li_3FeF_6 and its characterization as positive electrode in Li cell", *Eng. Sciences Reports, Kyushu Univ.*, 2009, 31(1), 7-11 (2009).
- [48] E. Gonzalo; A. Kuhn; F. Garcia-Alvarado, "A Comparative Study of α - and β - Li_3FeF_6 : Structure and Electrochemical Behavior", *ECS Transactions* **25** (2010) 9-18. doi:10.1149/1.3301807.
- [49] E. Gonzalo; A. Kuhn; F. García-Alvarado, "On the room temperature synthesis of monoclinic Li_3FeF_6 : A new cathode material for rechargeable lithium batteries", *J. Power Sources* **195** (2010) 4990-4996. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.02.040.
- [50] A. Basa; E. Gonzalo; A. Kuhn; F. García-Alvarado, "Reaching the full capacity of the electrode material Li_3FeF_6 by decreasing the particle size to nanoscale", *J. Power Sources* **197** (2012) 260-266. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.09.048.
- [51] G. Lieser; M. Schroeder; H. Geßwein; V. Winkler; S. Glatthaar; M. Yavuz; J. R. Binder, "Sol-gel processing and electrochemical characterization of monoclinic Li_3FeF_6 ", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **71** (2014) 50-59. doi:10.1007/s10971-014-3329-1.
- [52] Y. L. Shi; S. B. Sun; J. J. Liu; Y. L. Cui; Q. C. Zhuang; X. B. Chen, "Enhanced charge storage of Li_3FeF_6 with carbon nanotubes for lithium-ion batteries", *RSC Adv.* **6** (2016) 113283-113288. doi:10.1039/c6ra23941b.
- [53] E. Gonzalo; A. Kuhn; F. García-Alvarado; M. S. Islam, "Defect and dopant properties of the α - and β -polymorphs of the Li_3FeF_6 lithium battery material", *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 6588-6592. doi:10.1039/C3TA10630F.
- [54] M. Schroeder; C. Eames; D. A. Tompsett; G. Lieser; M. S. Islam, " Li_xFeF_6 ($x = 2, 3, 4$) battery materials: structural, electronic and lithium diffusion properties", *PCCP* **15** (2013) 20473-20479. doi:10.1039/C3CP53606H.
- [55] I. Gocheva; K. Chihara; S. Okada; J.-i. Yamaki, Synthesis and properties of Li_3MF_6 ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$) as positive electrode material for rechargeable batteries, *Electrode Materials à Arcachon, France* (2011).
- [56] A. Basa; E. Gonzalo; A. Kuhn; F. García-Alvarado, "Facile synthesis of β - Li_3VF_6 : A new electrochemically active lithium insertion material", *J. Power Sources* **207** (2012) 160-165. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.148.
- [57] G. Lieser; V. Winkler; H. Gesswein; L. de Biasi; S. Glatthaar; M. J. Hoffmann; H. Ehrenberg; J. R. Binder, "Electrochemical characterization of monoclinic and orthorhombic Li_3CrF_6 as positive electrodes in lithium-ion batteries synthesized by a sol-gel process with environmentally benign chemicals", *J. Power Sources* **294** (2015) 444-451. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.06.036.
- [58] R. A. Shakoory; S. Y. Lim; H. Kim; K.-W. Nam; J. K. Kang; K. Kang; J. W. Choi, "Mechanochemical synthesis and electrochemical behavior of Na_3FeF_6 in sodium and lithium batteries", *Solid State Ionics* **218** (2012) 35-40. doi:10.1016/j.ssi.2012.05.002.
- [59] S. Sun; Y. Shi; S. Bian; Q. Zhuang; M. Liu; Y. Cui, "Enhanced charge storage of Na_3FeF_6 with carbon nanotubes for lithium-ion batteries", *Solid State Ionics* **312** (2017) 61-66. doi: 10.1016/j.ssi.2017.10.010.
- [60] J. Nava-Avendaño; J. A. Ayllón; C. Frontera; J. Oró-Solé; M. Estruga; E. Molins; M. R. Palacín, "Low temperature synthesis and characterization of Na-M(O)-F phases with $M = \text{Ti}, \text{V}$ ", *J. Solid State Chem.* **226** (2015) 286-294. doi:10.1016/j.jssc.2015.03.006.
- [61] G. Teufer, "The crystal structure of [beta]-iron(III) trifluoride trihydrate, [beta]- $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ", *Acta Crystallogr.* **17** (1964) 1480. doi:10.1107/S0365110X64003681.
- [62] M. Burbano; M. Duttine; O. Borkiewicz; A. Wattiaux; A. Demourgues; M. Salanne; H. Groult; D. Dambournet, "Anionic Ordering and Thermal Properties of $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ", *Inorg. Chem.* **54** (2015) 9619-9625. doi:10.1021/acs.inorgchem.5b01705.
- [63] C. Wu; X. X. Li; F. Wu; Y. Bai; M. Z. Chen; Y. Zhong, "Composite $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ Cathode Material for Lithium Ion Battery", *Advanced Materials Research* **391-392** (2012) 1090-1094. doi:10.4028/391-392.1090.
- [64] L. Liu; H. Guo; M. Zhou; Q. Wei; Z. Yang; H. Shu; X. Yang; J. Tan; Z. Yan; X. Wang, "A comparison among $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ and FeF_3 cathode materials for lithium ion batteries: Structural, electrochemical, and mechanism studies", *J. Power Sources* **238** (2013) 501-515. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.04.077.
- [65] Y.-L. Shi; N. Wu; M.-F. Shen; Y.-L. Cui; L. Jiang; Y.-H. Qiang; Q.-C. Zhuang, "Electrochemical Behavior 48

- of Iron(III) Fluoride Trihydrate as a Cathode in Lithium-Ion Batteries", *ChemElectroChem* **1** (2014) 645-654. doi:10.1002/celec.201300069.
- [66] W. Massa, "Struktur von Natrium-pentafluoromanganat(III)", *Acta Crystallographica Section C* **42** (1986) 644-647. doi:10.1107/s0108270186095069.
- [67] J. Nava-Avendaño; M. E. Arroyo-de Dompablo; C. Frontera; J. A. Ayllón; M. R. Palacín, "Study of sodium manganese fluorides as positive electrodes for Na-ion batteries", *Solid State Ionics* **278** (2015) 106-113. doi:10.1016/j.ssi.2015.05.023.
- [68] - C.C. Liang, M.E. Bolster, R.M. Murphy, US Patent 4,310,609 (1982).
- C.C. Liang, M.E. Bolster, R.M. Murphy, US Patent 4,391,729 (1983).
- [69] A. M. Crespi; S. K. Somdahl; C. L. Schmidt; P. M. Skarstad, "Evolution of power sources for implantable cardioverter defibrillators", *J. Power Sources* **96** (2001) 33-38. doi:10.1016/S0378-7753(01)00499-2.
- [70] E. M. Sorensen; H. K. Izumi; J. T. Vaughey; C. L. Stern; K. R. Poeppelmeier, "Ag₄V₂O₆F₂: An Electrochemically Active and High Silver Density Phase", *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 6347-6352. doi:10.1021/ja050150f.
- [71] T. A. Albrecht; F. Sauvage; V. Bodenez; J.-M. Tarascon; K. R. Poeppelmeier, "Room Temperature Synthesis of the Larger Power, High Silver Density Cathode Material Ag₄V₂O₆F₂ for Implantable Cardioverter Defibrillators", *Chem. Mater.* **21** (2009) 3017-3020. doi:10.1021/cm900905e.
- [72] M. D. Donakowski; A. Görne; J. T. Vaughey; K. R. Poeppelmeier, "AgNa(VO₂F₂)₂: A Trioxovanadium Fluoride with Unconventional Electrochemical Properties", *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 9898-9906. doi:10.1021/ja404189t.
- [73] B. Peschel; D. Babel, "The crystal structures of the vanadium weberites (Na₂MVF₇)-V-II-F-III (M-II = Mn, Ni, Cu) and of NaVF₄", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623** (1997) 1614-1620. doi:10.1002/zaac.19976231022.
- [74] S. Andersson; J. Galy, "The crystal structure of NaNbO₂F₂", *Acta Crystallographica Section B* **25** (1969) 847-850. doi:10.1107/S056774086900313X.
- [75] U. K. Dey; N. Barman; S. Ghosh; S. Sarkar; S. C. Peter; P. Senguttuvan, "Topochemical Bottom-Up Synthesis of 2D- and 3D-Sodium Iron Fluoride Frameworks", *Chem. Mater.* **31** (2019) 295-299. doi:10.1021/acs.chemmater.8b04010.
- [76] C. Brosset, "Die Kristallstruktur des Chioliths", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **238** (1938) 201-208. doi:10.1002/zaac.19382380205.
- [77] C. Jacoboni; A. Leble; J. J. Rousseau, "Détermination précise de la structure de la chiolite Na₅Al₃F₁₄ et étude par R.P.E. de Na₅Al₃F₁₄:Cr³⁺", *J. Solid State Chem.* **36** (1981) 297-304. doi:10.1016/0022-4596(81)90440-0.
- [78] K. Freudenberg; J. H. Stocker; J. Porter, "Das Kondensationsprinzip der Catechin-Gerbstoffe", *Chem. Ber.* **90** (1957) 957-962. doi:10.1002/cber.19570900615.
- [79] C. Billy; H. M. Haendler, "The crystal structure of copper(II) fluoride", *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 1049-1051. doi:10.1021/ja01562a011.
- [80] G. Pistoia, "Nonaqueous Batteries with LiClO₄-Ethylene Carbonate as Electrolyte", *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 153-158. doi:10.1149/1.2407934.
- [81] M. Hughes; N. A. Hampson; S. A. G. R. Karunathilaka, "A review of cells based on lithium negative electrodes (anodes)", *J. Power Sources* **12** (1984) 83-144. doi:10.1016/0378-7753(84)80044-0.
- [82] F. Badway; F. Cosandey; N. Pereira; G. G. Amatucci, "Carbon Metal Fluoride Nanocomposites: High-Capacity Reversible Metal Fluoride Conversion Materials as Rechargeable Positive Electrodes for Li Batteries", *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) A1318-A1327. doi:10.1149/1.1602454.
- [83] H. Li; P. Balaya; J. Maier, "Li-Storage via Heterogeneous Reaction in Selected Binary Metal Fluorides and Oxides", *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) A1878-A1885. doi:10.1149/1.1801451.
- [84] J. Cabana; L. Monconduit; D. Larcher; M. R. Palacín, "Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions", *Adv. Mater.* **22** (2010) E170-E192. doi:10.1002/adma.201000717.
- [85] J. Zhou; D. Zhang; X. Zhang; H. Song; X. Chen, "Carbon-Nanotube-Encapsulated FeF₂ Nanorods for High-Performance Lithium-Ion Cathode Materials", *ACS Applied Materials & Interfaces* **6** (2014) 21223-21229. doi:10.1021/am506236n.

- [86] Y. Zhang; L. Wang; J. Li; L. Wen; X. He, "A one-pot approach towards FeF₂-carbon core-shell composite and its application in lithium ion batteries", *J. Alloys Compd.* **606** (2014) 226-230. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.036.
- [87] W. Gu; A. Magasinski; B. Zdyrko; G. Yushin, "Metal Fluorides Nanoconfined in Carbon Nanopores as Reversible High Capacity Cathodes for Li and Li-Ion Rechargeable Batteries: FeF₂ as an Example", *Adv. Energy Mater.* **5** (2015) 1-7. doi:10.1002/aenm.201401148.
- [88] H. Song; H. Cui; C. Wang, "Extremely high-rate capacity and stable cycling of a highly ordered nanostructured carbon-FeF₂ battery cathode", *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 22377-22384. doi:10.1039/C5TA06297G.
- [89] W. Gu; O. Borodin; B. Zdyrko; H.-T. Lin; H. Kim; N. Nitta; J. Huang; A. Magasinski; Z. Milicev; G. Berdichevsky; G. Yushin, "Lithium-Iron Fluoride Battery with In Situ Surface Protection", *Adv. Funct. Mater.* **26** (2016) 1507-1516. doi:10.1002/adfm.201504848.
- [90] Q. Huang; K. Turcheniuk; X. Ren; A. Magasinski; A.-Y. Song; Y. Xiao; D. Kim; G. Yushin, "Cycle stability of conversion-type iron fluoride lithium battery cathode at elevated temperatures in polymer electrolyte composites", *Nature materials* (2019). doi:10.1038/s41563-019-0472-7.
- [91] F. Badway; A. N. Mansour; N. Pereira; J. F. Al-Sharab; F. Cosandey; I. Plitz; G. G. Amatucci, "Structure and Electrochemistry of Copper Fluoride Nanocomposites Utilizing Mixed Conducting Matrices", *Chem. Mater.* **19** (2007) 4129-4141. doi:10.1021/cm070421g.
- [92] X. Hua; R. Robert; L.-S. Du; K. M. Wiaderek; M. Leskes; K. W. Chapman; P. J. Chupas; C. P. Grey, "Comprehensive Study of the CuF₂ Conversion Reaction Mechanism in a Lithium Ion Battery", *The Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014) 15169-15184. doi:10.1021/jp503902z.
- [93] J. K. Seo; H.-M. Cho; K. Takahara; K. W. Chapman; O. J. Borkiewicz; M. Sina; Y. Shirley Meng, "Revisiting the conversion reaction voltage and the reversibility of the CuF₂ electrode in Li-ion batteries", *Nano Research* **10** (2017) 4232-4244. doi:10.1007/s12274-016-1365-6.
- [94] T. Krahl; F. M. Winkelmann; A. Martin; N. Pinna; E. Kemnitz, "Novel Synthesis of Anhydrous and Hydroxylated CuF₂ Nanoparticles and Their Potential for Lithium Ion Batteries", *Chem.-Eur. J.* **24** (2018) 7177-7187. doi:10.1002/chem.201800207.
- [95] F. Wang; S.-W. Kim; D.-H. Seo; K. Kang; L. Wang; D. Su; J. J. Vajo; J. Wang; J. Graetz, "Ternary metal fluorides as high-energy cathodes with low cycling hysteresis", *Nature Communications* **6** (2015) 6668. doi:10.1038/ncomms7668.
- [96] Y. L. Shi; M. F. Shen; S. D. Xu; X. Y. Qiu; L. Jiang; Y. H. Qiang; Q. C. Zhuang; S. G. Sun, "Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of the Electronic and Ionic Transport Properties of NiF₂/C Composites", *Int. J. Electrochem. Sci.* **6** (2011) 3399-3415. doi:10.1.1.654.9750
- [97] Z.-W. Fu; C.-L. Li; W.-Y. Liu; J. Ma; Y. Wang; Q.-Z. Qin, "Electrochemical Reaction of Lithium with Cobalt Fluoride Thin Film Electrode", *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) E50-E55. doi:10.1149/1.1839512.
- [98] H. Zhang; Y.-N. Zhou; Q. Sun; Z.-W. Fu, "Nanostructured nickel fluoride thin film as a new Li storage material", *Solid State Sciences* **10** (2008) 1166-1172. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2007.12.019.
- [99] Q. Huang; T. P. Pollard; X. Ren; D. Kim; A. Magasinski; O. Borodin; G. Yushin, "Fading Mechanisms and Voltage Hysteresis in FeF₂-NiF₂ Solid Solution Cathodes for Lithium and Lithium-Ion Batteries", *Small* **15** (2019) 1804670. doi:10.1002/smll.201804670.
- [100] N. Pereira; F. Badway; M. Wartelsky; S. Gunn; G. G. Amatucci, "Iron Oxyfluorides as High Capacity Cathode Materials for Lithium Batteries", *J. Electrochem. Soc.* **156** (2009) A407-A416. doi:10.1149/1.3106132.
- [101] K. He; Y. N. Zhou; P. Gao; L. P. Wang; N. Pereira; G. G. Amatucci; K. W. Nam; X. Q. Yang; Y. M. Zhu; F. Wang; D. Su, "Sodiation via Heterogeneous Disproportionation in FeF₂ Electrodes for Sodium-Ion Batteries", *Acs Nano* **8** (2014) 7251-7259. doi:10.1021/nn502284y.
- [102] C. P. Guntlin; T. Zund; K. V. Kravchyk; M. Worle; M. I. Bodnarchuk; M. V. Kovalenko, "Nanocrystalline FeF₃ and MF₂ (M = Fe, Co, and Mn) from metal trifluoroacetates and their Li(Na)-ion storage properties", *J. Mater. Chem. A* **5** (2017) 7383-7393. doi:10.1039/C7TA00862G.
- [103] D. Ni; W. Sun; C. Lu; Z. Wang; J. Qiao; H. Cai; C. Liu; K. Sun, "Improved rate and cycling performance of FeF₂-rGO hybrid cathode with poly (acrylic acid) binder for sodium ion batteries", *J. Power Sources* **413** (2019) 449-458. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.12.040.
- [104] P. Hagenmuller, Portier, J., Cadiou, J., de Pape, R., *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques* **260** (1965) 4768-4770.

- [105] M. Vlasse; J. C. Massies; G. Demazeau, "The refinement of the crystal structure of iron oxyfluoride, FeOF", *J. Solid State Chem.* **8** (1973) 109-113. doi:10.1016/0022-4596(73)90002-9.
- [106] A. Kitajou; H. Komatsu; R. Nagano; S. Okada, "Synthesis of FeOF using roll-quenching method and the cathode properties for lithium-ion battery", *J. Power Sources* **243** (2013) 494-498. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.06.053.
- [107] F. Cosandey; D. Su; M. Sina; N. Pereira; G. G. Amatucci, "Fe valence determination and Li elemental distribution in lithiated FeO_{0.7}F_{1.3}/C nanocomposite battery materials by electron energy loss spectroscopy (EELS)", *Micron* **43** (2012) 22-29. doi:10.1016/j.micron.2011.05.009.
- [108] M. Sina; K. W. Nam; D. Su; N. Pereira; X. Q. Yang; G. G. Amatucci; F. Cosandey, "Structural phase transformation and Fe valence evolution in FeO_xF_{2-x}/C nanocomposite electrodes during lithiation and delithiation processes", *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 11629-11640. doi:10.1039/C3TA12109G.
- [109] S.-W. Kim; N. Pereira; N. A. Chernova; F. Omenya; P. Gao; M. S. Whittingham; G. G. Amatucci; D. Su; F. Wang, "Structure Stabilization by Mixed Anions in Oxyfluoride Cathodes for High-Energy Lithium Batteries", *ACS Nano* **9** (2015) 10076-10084. doi:10.1021/acs.nano.5b03643.
- [110] X. Fan; C. Luo; J. Lamb; Y. Zhu; K. Xu; C. Wang, "PEDOT Encapsulated FeOF Nanorod Cathodes for High Energy Lithium-Ion Batteries", *Nano Lett.* **15** (2015) 7650-7656. doi:10.1021/acs.nanolett.5b03601.
- [111] L.-P. Wang; T.-S. Wang; X.-D. Zhang; J.-Y. Liang; L. Jiang; Y.-X. Yin; Y.-G. Guo; C.-R. Wang, "Iron oxyfluorides as lithium-free cathode materials for solid-state Li metal batteries", *J. Mater. Chem. A* **5** (2017) 18464-18468. doi:10.1039/C7TA05138G.
- [112] L. Zhao; A. Kitajou; S. Okada, "Thermal Characteristics of Conversion-Type FeOF Cathode in Li-ion Batteries", *Batteries* **3** (2017) 33. doi:10.3390/batteries3040033
- [113] S. K. Jung; I. Hwang; S. P. Cho; K. Oh; K. Ku; I. R. Choi; K. Kang, "New Iron-Based Intercalation Host for Lithium-Ion Batteries", *Chem. Mater.* **30** (2018) 1956-1964. doi:10.1021/acs.chemmater.7b05017.
- [114] W. Li; Y. Li; M. Fang; X. Yao; T. Li; M. Shui; J. Shu, "The facile in situ preparation and characterization of C/FeOF/FeF₃ nanocomposites as LIB cathode materials", *Ionics* **24** (2017) 1561-1569. doi:10.1007/s11581-017-2334-0.
- [115] J. Zhai; Z. Lei; K. Sun, "3D Starfish-Like FeOF on Graphene Sheets: Engineered Synthesis and Lithium Storage Performance", *Chemistry – A European Journal* (2019) 1-8. doi:10.1002/chem.201900948.
- [116] - V. L. Chevrier; G. Hautier; S. P. Ong; R. E. Doe; G. Ceder, "First-principles study of iron oxyfluorides and lithiation of FeOF", *Physical Review B* **87** (2013) 1-8. doi: 10.1103/PhysRevB.87.094118.
- K. M. Wiaderek; O. J. Borkiewicz; E. Castillo-Martínez; R. Robert; N. Pereira; G. G. Amatucci; C. P. Grey; P. J. Chupas; K. W. Chapman, "Comprehensive Insights into the Structural and Chemical Changes in Mixed-Anion FeOF Electrodes by Using Operando PDF and NMR Spectroscopy", *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 4070-4078. doi:10.1021/ja400229v.
- J. K. Ko; K. M. Wiaderek; N. Pereira; T. L. Kinnibrugh; J. R. Kim; P. J. Chupas; K. W. Chapman; G. G. Amatucci, "Transport, Phase Reactions, and Hysteresis of Iron Fluoride and Oxyfluoride Conversion Electrode Materials for Lithium Batteries", *ACS Applied Materials & Interfaces* **6** (2014) 10858-10869. doi:10.1021/am500538b.
- [117] A. Kitajou; E. Kobayashi; S. Okada, "Electrochemical Performance of a Novel Cathode material "LiFeOF" for Li-ion Batteries", *Electrochemistry* **83** (2015) 885-888. doi:10.5796/electrochemistry.83.885.
- [118] J. Zhu; D. Deng, "Wet-Chemical Synthesis of Phase-Pure FeOF Nanorods as High-Capacity Cathodes for Sodium-Ion Batteries", *Angewandte Chemie-International Edition* **54** (2015) 3079-3083. doi:10.1002/anie.201410572.
- [119] M. Park; J.-H. Shim; H. Kim; H. Park; N. Kim; J. Kim, "FeOF ellipsoidal nanoparticles anchored on reduced graphene oxides as a cathode material for sodium-ion batteries", *J. Power Sources* **396** (2018) 551-558. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.06.071.
- [120] A. Kitajou; L. Zhao; R. Nagano; A. Inoishi; E. Kobayashi; S. Okada, "Electrochemical Performance and Thermal Stability of Iron Oxyfluoride (FeOF) for Sodium-Ion Batteries", *Batteries* **4** (2018) 68. doi: 10.3390/batteries4040068.
- [121] M. A. Yanuar; J. Kim, "FeOF nanoparticles wrapped by graphitic carbon layers prepared from Fe-MIL-88B as a cathode material for sodium-ion batteries", *Carbon* **149** (2019) 483-491. doi: 0.1016/j.carbon.2019.04.081.
- [122] Y.-N. Zhou; M. Sina; N. Pereira; X. Yu; G. G. Amatucci; X.-Q. Yang; F. Cosandey; K.-W. Nam,

"FeO_{0.7}F_{1.3}/C Nanocomposite as a High-Capacity Cathode Material for Sodium-Ion Batteries", *Adv. Funct. Mater.* **25** (2015) 696-703. doi:10.1002/adfm.201403241.

[123] N. Twu; X. Li; C. Moore; G. Ceder, "Synthesis and Lithiation Mechanisms of Dirutile and Rutile LiMnF₄: Two New Conversion Cathode Materials", *J. Electrochem. Soc.* **160** (2013) A1944-A1951. doi:10.1149/2.022311jes.

[124] W. Viebahn; P. Epple, "Untersuchungen an quaternären Fluoriden LiM^{II}M^{III}F₆, Über die Kationenverteilung in Fluortrirutilen" *Z. anorg. allg. Chem.* **427** (1976) 45-54. doi:10.1002/zaac.654270107.

[125] J. Portier; A. Tressaud; R. de Pape; P. Hagenmuller, "Etude cristallographique et magnetique d'un fluorure inedit de type trirutile", *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques* **267** (1968) 1711-1713.

[126] J. L. Fourquet; E. Le Samedi; Y. Calage, "Le trirutile ordonné LiFe₂F₆: Croissance cristalline et étude structurale", *J. Solid State Chem.* **77** (1988) 84-89. doi:10.1016/0022-4596(88)90093-X.

[127] P. Liao; R. A. Dunlap; J. R. Dahn, "In Situ Mössbauer Effect Study of Lithium Intercalation in LiFe₂F₆", *J. Electrochem. Soc.* **157** (2010) A1080-A1084. doi:10.1149/1.3473809.

[128] P. Liao; J. Li; J. R. Dahn, "Lithium Intercalation in LiFe₂F₆ and LiMgFeF₆ Disordered Trirutile-Type Phases", *J. Electrochem. Soc.* **157** (2010) A355-A361. doi:10.1149/1.3294788.

[129] G. Lieser; C. Dräger; L. de Biasi; S. Indris; H. Geßwein; S. Glatthaar; M. J. Hoffmann; H. Ehrenberg; J. R. Binder, "Direct synthesis of trirutile-type LiMgFeF₆ and its electrochemical characterization as positive electrode in lithium-ion batteries", *J. Power Sources* **274** (2015) 1200-1207. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.10.151.

[130] G. Lieser; C. Dräger; M. Schroeder; S. Indris; L. de Biasi; H. Geßwein; S. Glatthaar; H. Ehrenberg; J. R. Binder, "Sol-Gel Based Synthesis of LiNiFeF₆ and Its Electrochemical Characterization", *J. Electrochem. Soc.* **161** (2014) A1071-A1077. doi:10.1149/2.070406jes.

[131] L. de Biasi; G. Lieser; J. Rana; S. Indris; C. Drager; S. Glatthaar; R. Monig; H. Ehrenberg; G. Schumacher; J. R. Binder; Ge, "Unravelling the mechanism of lithium insertion into and extraction from trirutile-type LiNiFeF₆ cathode material for Li-ion batteries", *CrystEngComm* **17** (2015) 6163-6174. doi:10.1039/C5CE00989H.

[132] D. Babel; A. Tressaud, 3 - Crystal Chemistry of Fluorides. In *Inorganic Solid Fluorides*, Hagenmuller, P., Ed. Academic Press: 1985; pp 77-203.

[133] I. D. Gocheva; Takayuki; S. Okada; J.-i. Yamaki, "Electrochemical Properties of Trirutile-type Li₂TiF₆ as Cathode Active Material in Li-ion Batteries", *Electrochemistry* **78** (2010) 471-474. doi:10.5796/electrochemistry.78.471.

[134] Y. Koyama; I. Tanaka; H. Adachi, "New Fluoride Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries", *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 3633-3636. doi:10.1149/1.1393951.

[135] L. de Biasi; G. Lieser; C. Dräger; S. Indris; J. Rana; G. Schumacher; R. Mönig; H. Ehrenberg; J. R. Binder; H. Geßwein, "LiCaFeF₆: A zero-strain cathode material for use in Li-ion batteries", *J. Power Sources* **362** (2017) 192-201. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.07.007.

[136] W. Viebahn, "Untersuchungen an quaternären Fluoriden LiMe^{II}Me^{III}F₆. Die Struktur von LiMnGaF₆", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **413** (1975) 77-84. doi:10.1002/zaac.19754130110.

[137] G. Courbion; C. Jacoboni; R. De Pape, "The dimorphism of LiMnFeF₆: A new kind of cationic order in the structural type Na₂SiF₆", *J. Solid State Chem.* **45** (1982) 127-134. doi:10.1016/0022-4596(82)90299-7.

[138] G. Lieser; L. de Biasi; H. Gesswein; S. Indris; C. Drager; M. Schroeder; S. Glatthaar; H. Ehrenberg; J. R. Binder, "Electrochemical Characterization of LiMnFeF₆ for Use as Positive Electrode in Lithium-Ion Batteries", *J. Electrochem. Soc.* **161** (2014) A1869-A1876. doi:10.1149/2.0651412jes.

[139] J. L. Fourquet; H. Duroy; M. Leblanc; G. Ferey, "Li₂NiF₄ - Hydrothermal synthesis and crystal-structure", *J. Solid State Chem.* **78** (1989) 184-186. doi:10.1016/0022-4596(89)90143-6.

[140] G. Lieser; L. de Biasi; M. Scheuermann; V. Winkler; S. Eisenhardt; S. Glatthaar; S. Indris; H. Geßwein; M. J. Hoffmann; H. Ehrenberg; J. R. Binder, "Sol-Gel Processing and Electrochemical Conversion of Inverse Spinel-Type Li₂NiF₄", *J. Electrochem. Soc.* **162** (2015) A679-A686. doi:10.1149/2.0591504jes.

[141] M. Zhang, "Fabrication of Li₂NiF₄-PEDOT nanocomposites as conversion cathodes for lithium-ion batteries", *J. Alloys Compd.* **723** (2017) 139-145. doi:10.1016/j.jallcom.2017.06.212.

[142] H. Zhou; J. Nanda; S. K. Martha; J. Adcock; J. C. Idrobo; L. Baggetto; G. M. Veith; S. Dai; S. Pannala; 52

- N. J. Dudney, "Formation of Iron Oxyfluoride Phase on the Surface of Nano-Fe₃O₄ Conversion Compound for Electrochemical Energy Storage", *The Journal of Physical Chemistry Letters* **4** (2013) 3798-3805. doi:10.1021/jz402017h.
- [143] L. T. Zhang; G. H. Chen; E. J. Berg; J. M. Tarascon, "Triggering the In Situ Electrochemical Formation of High Capacity Cathode Material from MnO", *Adv. Energy Mater.* **7** (2017) 1-6. doi:10.1002/aenm.201602200.
- [144] L. T. Zhang; D. Dambournet; A. Iadecola; D. Batuk; O. J. Borkiewicz; K. M. Wiaderek; E. Salager; M. H. Shao; G. H. Chen; J. M. Tarascon, "Origin of the High Capacity Manganese-Based Oxyfluoride Electrodes for Rechargeable Batteries", *Chem. Mater.* **30** (2018) 5362-5372. doi:10.1021/acs.chemmater.8b02182.
- [145] A. K. Cheetham; N. Norman; H. Hope; A. Kjekshus; B. Klewe; D. L. Powell, "The Structures of Yttrium and Bismuth Trifluorides by Neutron Diffraction", *Acta Chem. Scand.* **28** (1974) 55-60. doi:10.3891/acta.chem.scand.28a-0055.
- [146] A. J. Darnell; W. A. McCollum, "Phase diagrams of the bismuth trihalides at high pressure", *The Journal of Physical Chemistry* **72** (1968) 1327-1334. doi:10.1021/j100850a045.
- [147] M. Bervas; F. Badway; L. C. Klein; G. G. Amatucci, "Bismuth Fluoride Nanocomposite as a Positive Electrode Material for Rechargeable Lithium Batteries", *Electrochem. Solid-State Lett.* **8** (2005) a179. doi:10.1149/1.1861040.
- [148] M. Bervas; A. N. Mansour; W. S. Yoon; J. F. Al-Sharab; F. Badway; F. Cosandey; L. C. Klein; G. G. Amatucci, "Investigation of the Lithiation and Delithiation Conversion Mechanisms of Bismuth Fluoride Nanocomposites", *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) a799-a808. doi:10.1149/1.2167951.
- [149] H. Konishi; T. Minato; T. Abe; Z. Ogumi, "Difference of rate performance between discharge and charge reactions for bismuth fluoride electrode in lithium-ion battery", *J. Electroanal. Chem.* **806** (2017) 82-87. doi:10.1016/j.jelechem.2017.10.051.
- [150] B. Aurivillius; C. Brosset; T. Ledaal; H. M. Seip, *The Crystal Structure of Bismuth Oxide Fluoride. II. A Refinement of the Previously Published Structure.* 1964; Vol. 18, p 1823-1830.
- [151] C. Lucat; A. Rhandour; L. Cot; J. M. Réau, "Conductivité de l'ion fluor dans la solution solide Pb_{1-x}Sn_xF₂", *Solid State Commun.* **32** (1979) 167-169. doi:10.1016/0038-1098(79)91080-9.
- [152] J. L. Soubeyroux; S. F. Matar; J. M. Reau; P. Hagenmuller, "Etude des propriétés structurales et électriques de la solution solide Pb_{1-x}Bi_xO_xF_{2-x}", *Solid State Ionics* **14** (1984) 337-345. doi:10.1016/0167-2738(84)90118-8.
- [153] M. Bervas; L. C. Klein; G. G. Amatucci, "Reversible Conversion Reactions with Lithium in Bismuth Oxyfluoride Nanocomposites", *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A159-A170. doi:10.1149/1.2133712.
- [154] M. Bervas; B. Yakshinskiy; L. C. Klein; G. G. Amatucci, "Soft-Chemistry Synthesis and Characterization of Bismuth Oxyfluorides and Ammonium Bismuth Fluorides", *J. Am. Ceram. Soc.* **89** (2006) 645-651. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00721.x.
- [155] H. Euchner; O. Clemens; M. A. Reddy, "Unlocking the potential of weberite-type metal fluorides in electrochemical energy storage", *npj Computational Materials* **5** (2019) 31. doi:10.1038/s41524-019-0166-3.
- [156] M. Leblanc; J. Pannetier; G. Ferey; R. De Pape, "Single-crystal refinement of the structure of rhombohedral FeF₃", *Revue De Chimie Minerale* **22** (1985) 107-114.
- [157] G. Benner; R. Hoppe, "Über fluoride des zweiwertigen Eisens [1]: zum Aufbau von NaFeF₃", *J. Fluorine Chem.* **46** (1990) 283-295. doi:10.1016/S0022-1139(00)80996-3.
- [158] I. D. Gocheva; M. Nishijima; T. Doi; S. Okada; J.-i. Yamaki; T. Nishida, "Mechanochemical synthesis of NaMF₃ (M=Fe, Mn, Ni) and their electrochemical properties as positive electrode materials for sodium batteries", *J. Power Sources* **187** (2009) 247-252. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.10.110.
- [159] N. Dimov; A. Nishimura; K. Chihara; A. Kitajou; I. D. Gocheva; S. Okada, "Transition metal NaMF₃ compounds as model systems for studying the feasibility of ternary Li-M-F and Na-M-F single phases as cathodes for lithium-ion and sodium-ion batteries", *Electrochim. Acta* **110** (2013) 214-220. doi:10.1016/j.electacta.2013.05.103.
- [160] A. Kitajou; Y. Ishado; T. Yamashita; H. Momida; T. Oguchi; S. Okada, "Cathode Properties of Perovskite-type NaMF₃ (M=Fe, Mn, and Co) Prepared by Mechanical Ball Milling for Sodium-ion Battery", *Electrochim. Acta* **245** (2017) 424-429. doi:10.1016/j.electacta.2017.05.153.
- [161] Y. Yamada; T. Doi; I. Tanaka; S. Okada; J.-i. Yamaki, "Liquid-phase synthesis of highly dispersed NaFeF₃ particles and their electrochemical properties for sodium-ion batteries", *J. Power Sources* **196** (2011) 4837-4843. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.05.053.

4841. doi:https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.060.

[162] A. Kitajou; H. Komatsu; K. Chihara; I. D. Gocheva; S. Okada; J.-i. Yamaki, "Novel synthesis and electrochemical properties of perovskite-type NaFeF_3 for a sodium-ion battery", *J. Power Sources* **198** (2012) 389-392. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.09.064.

[163] S. Yu; P. Zhang; S. Q. Wu; A. Y. Li; Z. Z. Zhu; Y. Yang, "Understanding the structural and electronic properties of the cathode material NaFeF_3 in a Na-ion battery", *J. Solid State Electrochem.* **18** (2014) 2071-2075. doi:10.1007/s10008-014-2454-7.

[164] A. Martin; M.-L. Doublet; E. Kemnitz; N. Pinna, "Reversible Sodium and Lithium Insertion in Iron Fluoride Perovskites", *Adv. Funct. Mater.* **28** (2018) 1802057. doi:10.1002/adfm.201802057.

[165] K. V. Kravchyk; T. Zünd; M. Wörle; M. V. Kovalenko; M. I. Bodnarchuk, " NaFeF_3 Nanoplates as Low-Cost Sodium and Lithium Cathode Materials for Stationary Energy Storage", *Chem. Mater.* **30** (2018) 1825-1829. doi:10.1021/acs.chemmater.7b04743.

[166] D. Cao; C. Yin; D. Shi; Z. Fu; J. Zhang; C. Li, "Cubic Perovskite Fluoride as Open Framework Cathode for Na-Ion Batteries", *Adv. Funct. Mater.* **27** (2017) 1701130. doi:10.1002/adfm.201701130.

[167] T. Yi; W. Chen; L. Cheng; R. D. Bayliss; F. Lin; M. R. Plevs; D. Nordlund; M. M. Doeff; K. A. Persson; J. Cabana, "Investigating the Intercalation Chemistry of Alkali Ions in Fluoride Perovskites", *Chem. Mater* **29** (2017) 1561-1568. doi:10.1021/acs.chemmater.6b04181.

[168] W. Tong; G. G. Amatucci, "Silver copper fluoride: A novel perovskite cathode for lithium batteries", *J. Power Sources* **362** (2017) 86-91. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.07.008.

[169] I. Plitz; F. Badway; J. Al-Sharab; A. DuPasquier; F. Cosandey; G. G. Amatucci, "Structure and Electrochemistry of Carbon-Metal Fluoride Nanocomposites Fabricated by Solid-State Redox Conversion Reaction", *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) A307-A315. doi:10.1149/1.1842035.

[170] Y. Makimura; A. Rougier; J.-M. Tarascon, "Pulsed laser deposited iron fluoride thin films for lithium-ion batteries", *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 4587-4592. doi:10.1016/j.apsusc.2005.06.043.

[171] M. Nishijima; I. D. Gocheva; S. Okada; T. Doi; J.-i. Yamaki; T. Nishida, "Cathode properties of metal trifluorides in Li and Na secondary batteries", *J. Power Sources* **190** (2009) 558-562. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.01.051.

[172] T. Bao; H. Zhong; H. Zheng; H. Zhan; Y. Zhou, "One-pot synthesis of FeF_3 /graphene composite for sodium secondary batteries", *Mater. Lett.* **158** (2015) 21-24. doi:10.1016/j.matlet.2015.05.041.

[173] S. Tawa; Y. Sato; Y. Oriksa; K. Matsumoto; R. Hagiwara, "Lithium fluoride/iron difluoride composite prepared by a fluorolytic sol-gel method: Its electrochemical behavior and charge-discharge mechanism as a cathode material for lithium secondary batteries", *J. Power Sources* **412** (2019) 180-188. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.11.046.

[174] M. Zhou; L. Zhao; T. Doi; S. Okada; J.-i. Yamaki, "Thermal stability of FeF_3 cathode for Li-ion batteries", *J. Power Sources* **195** (2010) 4952-4956. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.02.076.

[175] M. Zhou; L. Zhao; S. Okada; J.-i. Yamaki, "Thermal characteristics of a FeF_3 cathode via conversion reaction in comparison with LiFePO_4 ", *J. Power Sources* **196** (2011) 8110-8115. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.05.042.

[176] M. Zhou; L. Zhao; A. Kitajou; S. Okada; J.-i. Yamaki, "Mechanism on exothermic heat of FeF_3 cathode in Li-ion batteries", *J. Power Sources* **203** (2012) 103-108. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.12.016.

[177] M. Zhou; L. Zhao; S. Okada; J.-i. Yamaki, "Quantitative studies on thermal stability of a FeF_3 cathode in methyl difluoroacetate-based electrolyte for Li-ion batteries", *J. Power Sources* **253** (2014) 74-79. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.12.026.

[178] T. Takami; K. Matsui; H. Senoh; M. Shikano; H. Sakaebe; T. Fukunaga, "Role of the particle size of Fe nanoparticles in the capacity of FeF_3 batteries", *AIP Advances* **9** (2019) 045301. doi:10.1063/1.5092144.

[179] L. Liu; M. Zhou; L. Yi; H. Guo; J. Tan; H. Shu; X. Yang; Z. Yang; X. Wang, "Excellent cycle performance of Co-doped FeF_3/C nanocomposite cathode material for lithium-ion batteries", *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 17539-17550. doi:10.1039/C2JM32936K.

[180] Y. Bai; X. Zhou; Z. Jia; C. Wu; L. Yang; M. Chen; H. Zhao; F. Wu; G. Liu, "Understanding the combined effects of microcrystal growth and band gap reduction for $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{F}_3$ nanocomposites as cathode materials for lithium-ion batteries", *Nano Energy* **17** (2015) 140-151. doi:10.1016/j.nanoen.2015.08.006.

[181] S. Tawa; Y. Sato; Y. Oriksa; K. Matsumoto; R. Hagiwara, "Lithium fluoride/iron difluoride composite

- prepared by a fluorolytic sol–gel method: Its electrochemical behavior and charge–discharge mechanism as a cathode material for lithium secondary batteries", *J. Power Sources* **412** (2019) 180-188. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.11.046.
- [182] H. Groult; S. Neveu; S. Leclerc; A. G. Porras-Gutierrez; C. M. Julien; A. Tressaud; E. Durand; N. Penin; C. Labrugere, "Nano-CoF₃ prepared by direct fluorination with F₂ gas: Application as electrode material in Li-ion battery", *J. Fluorine Chem.* **196** (2017) 117-127. doi:10.1016/j.jfluchem.2016.10.003.
- [183] W. Li; H. Groult; O. J. Borkiewicz; D. Dambournet, "Decomposition of CoF₃ during battery electrode processing", *J. Fluorine Chem.* **205** (2018) 43-48. doi:10.1016/j.jfluchem.2017.11.012.
- [184] A. Kitajou; I. Tanaka; Y. Tanaka; E. Kobayashi; H. Setoyama; T. Okajima; S. Okada, "Discharge and Charge Reaction of Perovskite-type MF₃ (M = Fe and Ti) Cathodes for Lithium-ion Batteries", *Electrochemistry* **85** (2017) 472-477. doi:10.5796/electrochemistry.85.472.
- [185] A. Kitajou; K. Eguchi; Y. Ishado; H. Setoyama; T. Okajima; S. Okada, "Electrochemical properties of titanium fluoride with high rate capability for lithium-ion batteries", *J. Power Sources* **419** (2019) 1-5. doi:10.1016/j.jpowsour.2019.02.056.
- [186] N. Owen; Q. Zhang, "Investigations of aluminum fluoride as a new cathode material for lithium-ion batteries", *J. Appl. Electrochem.* **47** (2017) 417-431. doi:10.1007/s10800-017-1049-2.
- [187] J. C. Pérez-Flores; R. Villamor; D. Ávila-Brandé; J. M. Gallardo Amores; E. Morán; A. Kuhn; F. García-Alvarado, "VO₂F: a new transition metal oxyfluoride with high specific capacity for Li ion batteries", *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 20508-20515. doi:10.1039/C5TA05434F.
- [188] R. Chen; E. Maawad; M. Knapp; S. Ren; P. Beran; R. Witter; R. Hempelmann, "Lithiation-driven structural transition of VO₂F into disordered rock-salt Li_xVO₂F", *RSC Adv.* **6** (2016) 65112-65118. doi:10.1039/C6RA14276A.
- [189] M. A. Cambaz; B. P. Vinayan; O. Clemens; A. R. Munnangi; V. S. K. Chakravadhanula; C. Kübel; M. Fichtner, "Vanadium Oxyfluoride/Few-Layer Graphene Composite as a High-Performance Cathode Material for Lithium Batteries", *Inorg. Chem.* **55** (2016) 3789-3796. doi:10.1021/acs.inorgchem.5b02687.
- [190] X. Wang; Y.-C. Lin; H. Zhou; F. Omenya; I.-H. Chu; K. Karki; S. Sallis; J. Rana; L. F. J. Piper; N. A. Chernova; S. P. Ong; M. S. Whittingham, "Structural Changes in a High-Energy Density VO₂F Cathode upon Heating and Li Cycling", *ACS Applied Energy Materials* **1** (2018) 4514-4521. doi:10.1021/acsaem.8b00473.
- [191] R. Chen; S. Ren; M. Knapp; D. Wang; R. Witter; M. Fichtner; H. Hahn, "Lithium-Ion Batteries: Disordered Lithium-Rich Oxyfluoride as a Stable Host for Enhanced Li⁺ Intercalation Storage", *Adv. Energy Mater.* **5** (2015). doi:10.1002/aenm.201570045.
- [192] X. Wang; Y. Huang; D. Ji; F. Omenya; K. Karki; S. Sallis; L. F. J. Piper; K. M. Wiaderek; K. W. Chapman; N. A. Chernova; M. S. Whittingham, "Structure Evolution and Thermal Stability of High-Energy- Density Li-Ion Battery Cathode Li₂VO₂F", *J. Electrochem. Soc.* **164** (2017) A1552-A1558. doi:10.1149/2.1071707jes.
- [193] S. Ren; R. Chen; E. Maawad; O. Dolotko; A. A. Guda; V. Shapovalov; D. Wang; H. Hahn; M. Fichtner, "Improved Voltage and Cycling for Li⁺ Intercalation in High-Capacity Disordered Oxyfluoride Cathodes", *Advanced Science* **2** (2015) 1500128. doi:10.1002/advs.201500128.
- [194] R. Chen; S. Ren; X. Mu; E. Maawad; S. Zander; R. Hempelmann; H. Hahn, "High-Performance Low-Temperature Li⁺ Intercalation in Disordered Rock-Salt Li–Cr–V Oxyfluorides", *ChemElectroChem* **3** (2016) 892-895. doi:10.1002/celec.201600033.
- [195] I. Källquist; A. J. Naylor; C. Baur; J. Chable; J. Kullgren; M. Fichtner; K. Edström; D. Brandell; M. Hahlin, "Degradation Mechanisms in Li₂VO₂F Li-Rich Disordered Rock-Salt Cathodes", *Chem. Mater.* **31** (2019) 6084-6096. doi:10.1021/acs.chemmater.9b00829.
- [196] P. Labbe; M. Goreaud; B. Raveau; J. C. Monier, "Comparative-study on hexagonal systems with bronze-type structure .1. structural-analysis of bronzes with composition M_{0.33}WO₃ - Stereochemistry of elements M - Rb(I), Tl(I) and In(I)", *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Commun.* **34** (1978) 1433-1438. doi:10.1107/s0567740878005841.
- [197] M. Leblanc; G. Ferey; P. Chevallier; Y. Calage; R. De Pape, "Hexagonal tungsten bronze-type FeIII fluoride: (H₂O)_{0.33}FeF₃; crystal structure, magnetic properties, dehydration to a new form of iron trifluoride", *J. Solid State Chem.* **47** (1983) 53-58. doi:10.1016/0022-4596(83)90041-5.
- [198] W. Wu; X. Wang; X. Wang; G. B. Wang; S. Y. Yang; J. L. Wei; N. Li, "Studies on preparation and electrochemical performances of FeF₃(H₂O)_{0.33} cathode material for the application of lithium rechargeable battery", *Nano Express* **39** (2008) 1824-1827.

- [199] C. L. Li; L. Gu; S. Tsukimoto; P. A. van Aken; J. Maier, "Low-Temperature Ionic-Liquid-Based Synthesis of Nanostructured Iron-Based Fluoride Cathodes for Lithium Batteries", *Adv. Mater.* **22** (2010) 3650-3654. doi:10.1002/adma.201000535.
- [200] C. L. Li; L. Gu; J. W. Tong; S. Tsukimoto; J. Maier, "A Mesoporous Iron-Based Fluoride Cathode of Tunnel Structure for Rechargeable Lithium Batteries", *Adv. Funct. Mater.* **21** (2011) 1391-1397. doi:10.1002/adfm.201002213.
- [201] C. Li; C. Yin; X. Mu; J. Maier, "Top-Down Synthesis of Open Framework Fluoride for Lithium and Sodium Batteries", *Chem. Mater.* **25** (2013) 962-969. doi:10.1021/cm304127c.
- [202] D. E. Conte; L. Di Carlo; M. T. Sougrati; B. Fraisse; L. Stievano; N. Pinna, "Operando Mössbauer Spectroscopy Investigation of the Electrochemical Reaction with Lithium in Bronze-Type $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ ", *The Journal of Physical Chemistry C* **120** (2016) 23933-23943. doi:10.1021/acs.jpcc.6b06711.
- [203] Z. Li; B. Wang; C. Li; J. Liu; W. Zhang, "Hydrogen-bonding-mediated structural stability and electrochemical performance of iron fluoride cathode materials", *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 16222-16228. doi:10.1039/C5TA03327F.
- [204] Y. Bai; X. Zhou; C. Zhan; L. Ma; Y. Yuan; C. Wu; M. Chen; G. Chen; Q. Ni; F. Wu; R. Shahbazian-Yassar; T. Wu; J. Lu; K. Amine, "3D Hierarchical nano-flake/micro-flower iron fluoride with hydration water induced tunnels for secondary lithium battery cathodes", *Nano Energy* **32** (2017) 10-18. doi:10.1016/j.nanoen.2016.12.017.
- [205] R. Zhang; X. Wang; X. Wang; M. Liu; S. Wei; Y. Wang; H. Hu, "Iron Fluoride Packaged into 3D Order Mesoporous Carbons as High-Performance Sodium-Ion Battery Cathode Material", *J. Electrochem. Soc.* **165** (2018) A89-A96. doi:10.1149/2.0421802jes.
- [206] L. Lu; S. Li; J. Li; L. Lan; Y. Lu; S. Xu; S. Huang; C. Pan; F. Zhao, "High-Performance Cathode Material of $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ Modified with Carbon Nanotubes and Graphene for Lithium-Ion Batteries", *Nanoscale Research Letters* **14** (2019) 100. doi:10.1186/s11671-019-2925-y.
- [207] Y. Li; X. Zhou; Y. Bai; G. Chen; Z. Wang; H. Li; F. Wu; C. Wu, "Building an Electronic Bridge via Ag Decoration To Enhance Kinetics of Iron Fluoride Cathode in Lithium-Ion Batteries", *ACS Applied Materials & Interfaces* **9** (2017) 19852-19860. doi:10.1021/acsami.7b03980.
- [208] M. Duttine; D. Dambournet; N. Penin; D. Carlier; L. Bourgeois; A. Wattiaux; K. W. Chapman; P. J. Chupas; H. Groult; E. Durand; A. Demourgues, "Tailoring the Composition of a Mixed Anion Iron-Based Fluoride Compound: Evidence for Anionic Vacancy and Electrochemical Performance in Lithium Cells", *Chem. Mater.* **26** (2014) 4190-4199. doi:10.1021/cm501396n.
- [209] D. Dambournet; K. W. Chapman; M. Duttine; O. Borkiewicz; P. J. Chupas; H. Groult, "Lithium Insertion Mechanism in Iron-Based Oxyfluorides with Anionic Vacancies Probed by PDF Analysis", *ChemistryOpen* (2015) 443-447. doi:10.1002/open.201500031.
- [210] M. Burbano; M. Duttine; B. J. Morgan; O. J. Borkiewicz; K. W. Chapman; A. Wattiaux; A. Demourgues; H. Groult; M. Salanne; D. Dambournet, "Impact of Anion Vacancies on the Local and Electronic Structures of Iron-Based Oxyfluoride Electrodes", *J. Phys. Chem. Lett.* **10** (2019) 107-112. doi:10.1021/acs.jpcclett.8b03503.
- [211] Q. Wang; Z. Yang; H. Liu; X. Wang; X. Shi, "Atomically tailoring vacancy defects in $\text{FeF}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$ toward ultra-high rate and long-life Li/Na-ion batteries", *J. Mater. Chem. A* **7** (2019) 14180-14191. doi:10.1039/C9TA02649E.
- [212] Z. Yang; Z. Zhang; Y. Yuan; Y. Huang; X. Wang; X. Chen; S. Wei, "First-principles study of Ti doping in $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ ", *Current Applied Physics* **16** (2016) 905-913. doi:10.1016/j.cap.2016.05.010.
- [213] S. Wei; X. Wang; R. Yu; R. Zhang; M. Liu; Z. Yang; H. Hu, "Ti-doped $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{F}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ nanocomposite as an ultrahigh rate capability cathode materials of lithium ion batteries", *J. Alloys Compd.* **702** (2017) 372-380. doi:10.1016/j.jallcom.2017.01.240.
- [214] Z. Zhang; Z. Yang; Y. Li; X. Wang, "Revealing the doping mechanism and effect of cobalt on the HTB-type iron fluoride: A first-principle study", *J. Phys. Chem. Solids* **123** (2018) 87-96. doi:10.1016/j.jpss.2018.07.001.
- [215] J. Ding; X. Zhou; H. Wang; J. Yang; Y. Gao; J. Tang, "Mn-Doped $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{F}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ Cathodes for Li-Ion Batteries: First-Principles Calculations and Experimental Study", *ACS Applied Materials & Interfaces* **11** (2019) 3852-3860. doi:10.1021/acsami.8b17069.
- [216] Y. Lu; S. Huang; Z. Zhang; X. Huang; L. Lan; L. Lu; S. Li; J. Li; C. Pan; F. Zhao, "Mn-doped $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ with enhanced electrochemical performance as cathode materials for lithium-ion batteries", *Ionics* (2019) 1-8. doi:10.1007/s11581-019-03094-2.

- [217] R. De Pape; G. Ferey, "A new form of FeF_3 with the pyrochlore structure : Soft chemistry synthesis, crystal structure, thermal transitions and structural correlations with the other forms of FeF_3 ", *Mater. Res. Bull.* **21** (1986) 971-978. doi:10.1016/0025-5408(86)90134-0.
- [218] G. Ferey; M. LeBlanc; R. De Pape, "Crystal structure of the ordered pyrochlore $\text{NH}_4\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6$ structural correlations with $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its dehydration product $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ", *J. Solid State Chem.* **40** (1981) 1-7. doi:10.1016/0022-4596(81)90352-2.
- [219] P. Charpin; Y. Macheteau, "Sur la décomposition thermique de $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ", *C. R. Acad. Sc. Paris* **280** (1975) 280-284.
- [220] K. J. Gallagher; M. R. Ottaway, "Mixed-valent iron fluoride hydrates and their thermal-decomposition products", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1975) 978-982. doi:10.1039/DT9750000978.
- [221] C. Li; C. Yin; L. Gu; R. E. Dinnebier; X. Mu; P. A. van Aken; J. Maier, "An $\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ Polytype: A Microporous Framework Compound with Intersecting Tunnels for Li and Na Batteries", *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 11425-11428. doi:10.1021/ja402061q.
- [222] J. L. Fourquet; M. Riviere; A. Le Bail; M. Nygrens; J. Grins, "Crystal-Structure and Protonic Conductivity of Pyrochlore Phases $\text{Al}_2((\text{OH})_{1-x}\text{F}_x)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Al}_2((\text{OH})_{1-x}\text{F}_x)_6$ (x almost equal to 0.5)", *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **25** (1988) 535-540.
- [223] C. Li; X. Mu; P. A. van Aken; J. Maier, "A High-Capacity Cathode for Lithium Batteries Consisting of Porous Microspheres of Highly Amorphized Iron Fluoride Densified from Its Open Parent Phase", *Adv. Energy Mater.* **3** (2013) 113-119. doi:10.1002/aenm.201200209.
- [224] Y. Lu; Z. Wen; K. Rui; X. Wu; Y. Cui, "Worm-like mesoporous structured iron-based fluoride: Facile preparation and application as cathodes for rechargeable lithium ion batteries", *J. Power Sources* **244** (2013) 306-311. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.01.035.
- [225] Y. Lu; Z. Wen; J. Jin; K. Rui; X. Wu, "Hierarchical mesoporous iron-based fluoride with partially hollow structure: facile preparation and high performance as cathode material for rechargeable lithium ion batteries", *PCCP* **16** (2014) 8556-8562. doi:10.1039/C4CP00568F.
- [226] S. Wei; X. Wang; R. Zhang; H. Hu; Y. Shen; J. Liu, "Preparation and performance of spherical $\text{FeF}_{2.5} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ nanoparticles wrapped by MWCNTs as cathode material of lithium ion batteries", *RSC Adv.* **6** (2016) 97759-97769. doi:10.1039/C6RA20314K.
- [227] M. Jiang; X. Wang; Y. Shen; H. Hu; Y. Fu; X. Yang, "New iron-based fluoride cathode material synthesized by non-aqueous ionic liquid for rechargeable sodium ion batteries", *Electrochim. Acta* **186** (2015) 7-15. doi:10.1016/j.electacta.2015.10.159.
- [228] M. Jiang; X. Wang; H. Hu; S. Wei; Y. Fu; Y. Shen, "In situ growth and performance of spherical $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nanoparticles in multi-walled carbon nanotube network matrix as cathode material for sodium ion batteries", *J. Power Sources* **316** (2016) 170-175. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.03.007.
- [229] G. Ali; S. H. Oh; S. Y. Kim; J. Y. Kim; B. W. Cho; K. Y. Chung, "An open-framework iron fluoride and reduced graphene oxide nanocomposite as a high-capacity cathode material for Na-ion batteries", *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 10258-10266. doi:10.1039/C5TA00643K.
- [230] M. Jiang; X. Wang; S. Wei; Y. Shen; H. Hu, "An ionic-liquid-assisted approach to synthesize a reduced graphene oxide loading iron-based fluoride as a cathode material for sodium-ion batteries", *J. Alloys Compd.* **670** (2016) 362-368. doi:10.1016/j.jallcom.2016.01.248.
- [231] X. Li; Y. Zhang; Y. Meng; G. Tan; J. Ou; Y. Wang; Q. Zhao; H. Yuan; D. Xiao, "Three-Dimensional Nanocomposite of Iron-Based Fluoride Loaded in N-Doped Porous Carbon as a High-Performance Cathode for Rechargeable Li-Ion Batteries", *ChemElectroChem* **4** (2017) 1856-1862. doi:10.1002/celec.201700259.
- [232] G. Ali; J.-H. Lee; B. W. Cho; K.-W. Nam; D. Ahn; W. Chang; S. H. Oh; K. Y. Chung, "Probing the Sodiation-Desodiation Reactions in Nano-sized Iron Fluoride Cathode", *Electrochim. Acta* **191** (2016) 307-316. doi:10.1016/j.electacta.2016.01.080.
- [233] G. Ali; J. H. Lee; W. Chang; B. W. Cho; H. G. Jung; K. W. Nam; K. Y. Chung, "Lithium intercalation mechanism into $\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ as a highly stable composite cathode material", *Scientific Reports* **7** (2017) 8. doi:10.1038/srep42237.
- [234] R. S. Rao; V. Pralong; U. V. Varadaraju, "Facile synthesis and lithium reversible insertion on iron hydrated trifluorides $\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ", *Mater. Lett.* **170** (2016) 130-134. doi:10.1016/j.matlet.2016.02.008.
- [235] G. Ali; G. Rahman; K. Y. Chung, "Cobalt-doped pyrochlore-structured iron fluoride as a highly stable cathode material for lithium-ion batteries", *Electrochim. Acta* **238** (2017) 49-55.

doi:10.1016/j.electacta.2017.04.006.

[236] M. Liu; X. Wang; S. Wei; H. Hu; R. Zhang; L. Liu, "Cr-doped $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with open framework structure as a high performance cathode material of sodium-ion batteries", *Electrochim. Acta* **269** (2018) 479-489. doi:10.1016/j.electacta.2018.02.159.

[237] A. Magneli, "The crystal structure of tetragonal potassium tungsten bronze", *Arkiv for Kemi* **1** (1949) 213-221.

[238] A. M. Hardy; A. Hardy; G. Ferey, "Structure cristalline du bronze pseudo-quadratique $\text{K}_{0.6}\text{FeF}_3$: transition pyrochlore-quadratique pour les composés $\text{KMM}'\text{X}_6$ ", *Acta Crystallographica Section B* **29** (1973) 1654-1658. doi:10.1107/S0567740873005200.

[239] Y. Han; J. Hu; C. Yin; Y. Zhang; J. Xie; D. Yin; C. Li, "Iron-based fluorides of tetragonal tungsten bronze structure as potential cathodes for Na-ion batteries", *J. Mater. Chem. A* **4** (2016) 7382-7389. doi:10.1039/C6TA02061E.

CHAPITRE II

Hydroxyfluorures de fer(III) de structures HTB et pyrochlore : de la synthèse aux propriétés électrochimiques

Ce chapitre présente la synthèse originale d'hydroxyfluorures de fer(III), $\text{FeF}_{2.5}(\text{OH})_{0.5}$ de structure pyrochlore et $\text{FeF}_{2.66}(\text{OH})_{0.34}$ de structure HTB, obtenus par décomposition thermique sous air ambiant de $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ respectivement. Ces deux fluorures hydratés sont préalablement synthétisés en milieu solvothermal par chauffage micro-ondes. L'étude approfondie des comportements thermiques de ces deux précurseurs hydratés et des intermédiaires respectifs, par ATG-SM, thermodiffraction des rayons X, spectroscopie IRTF, spectrométrie Mössbauer et analyse PDF, ont permis d'établir avec précision la formulation des deux nouveaux hydroxyfluorures. Leurs performances électrochimiques ainsi que leur évolution structurale durant le processus d'insertion de lithium sont détaillées en fin de chapitre.

1 - Synthèse et caractérisation de précurseurs fluorés à valence mixte : $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$

1.1 - Généralités

Compte tenu d'une bibliographie limitée sur les fluorures hydratés en électrochimie et inexistante pour les deux précurseurs fluorés de fer à valence mixte envisagés, $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ (Figure 1 gauche) et $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ (Figure 1 centre), il a été décidé de réexaminer la chimie de ces deux phases obtenues jadis dans notre laboratoire. Ces deux composés sont considérés car ils adoptent une caractéristique structurale commune à celles des structures pyrochlore et HTB, à savoir des feuillets de type HTB (voir paragraphe 2.4.6.2- du Chapitre 1). Les feuillets HTB de $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ sont de même composition chimique $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{F}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$ et présentent la même répartition d'octaèdres Fe^{2+} et Fe^{3+} (Figure 1 droite). La structure de $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ est qualifiée de weberite inverse en raison de l'inversion de l'occupation des sites cationiques par les métaux de degrés +II et +III (voir paragraphe 2.4.5- du Chapitre 1). La structure de $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ de nature tridimensionnelle peut se décrire à partir de feuillets pérovskite Fe^{3+}F_4 connectés entre eux par des octaèdres isolés Fe^{2+}F_6 . $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ est synthétisé par évaporation à 110°C d'une solution préparée par dissolution de fer métallique dans une solution aqueuse à 49% d'acide fluorhydrique [1,2] alors que la synthèse hydrothermale à 400°C et 180 MPa d'un mélange de FeF_2 et FeF_3 dans HF aqueux (49%) est appliquée pour l'obtention de $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ [3,4]. La première partie de ce travail a consisté à identifier les conditions de synthèse de ces deux composés en milieu solvothermal sous chauffage micro-ondes.

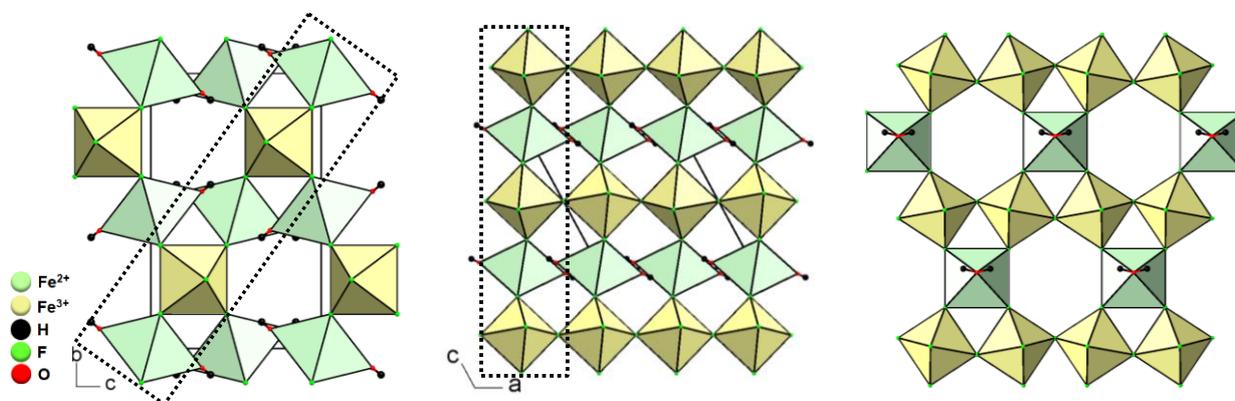


Figure 1 : Projections de $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ (gauche) et $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ (centre) avec localisation d'un feuillet HTB (en pointillé). Visualisation du feuillet HTB dans $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ (droite).

1.2 - Synthèse des précurseurs fluorés hydratés

$\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ est préparé à partir d'un mélange contenant 406 mg de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol), 8.45 mL de MeOH, 1 mL d'eau distillée et 0.55 mL de HF à 48% (15 mmol) correspondant à un rapport molaire F/Fe égal à 7.5 et $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$. $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ est obtenu à partir d'un mélange contenant 203 mg de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol), 8.45 mL de MeOH, 1 mL d'eau distillée et 0.55 mL de HF à 48% (15 mmol) avec un rapport molaire F/Fe égal à 15 et à $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$. Les mélanges réactionnels sont ensuite placés dans des autoclaves en Teflon® puis chauffés dans un four micro-

ondes à 160°C pendant 30 minutes sous agitation. Après refroidissement, les solides obtenus sont filtrés, lavés avec de l'éthanol technique et séchés à 100°C pendant 1 h dans une étuve. Les diagrammes de diffraction des rayons X attestent de la pureté des phases qui sera également confirmée par des caractérisations supplémentaires.

Il est intéressant de noter que ces deux fluorures de fer hydratés sont à base d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} alors que leur préparation est réalisée à partir de chlorure de fer(II) en milieu solvothermal. Le processus d'oxydation des ions Fe^{2+} qui s'opère donc durant la synthèse résulte de la présence d'eau dans le milieu réactionnel. Il est régi par deux paramètres concomitants : la concentration en fer et le rapport molaire HF/Fe (Figure 2 gauche). Pour une faible concentration $[\text{Fe}^{2+}]$ et un rapport molaire élevé HF/Fe, la quantité d'eau, provenant de la solution aqueuse d'HF et du solvant ($\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$), favorise l'oxydation des ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} . En conséquence, $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2$) apparaît préférentiellement aux dépens de $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 1$) (Figure 2 centre). A l'œil nu, des cristaux brun foncés sont observés pour $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ alors qu'une poudre microcristalline violette foncée apparaît pour $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$. Par MEB, des cristaux cubiques et polyédriques de l'ordre du micron sont observés pour $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ (Figure 2 droite).

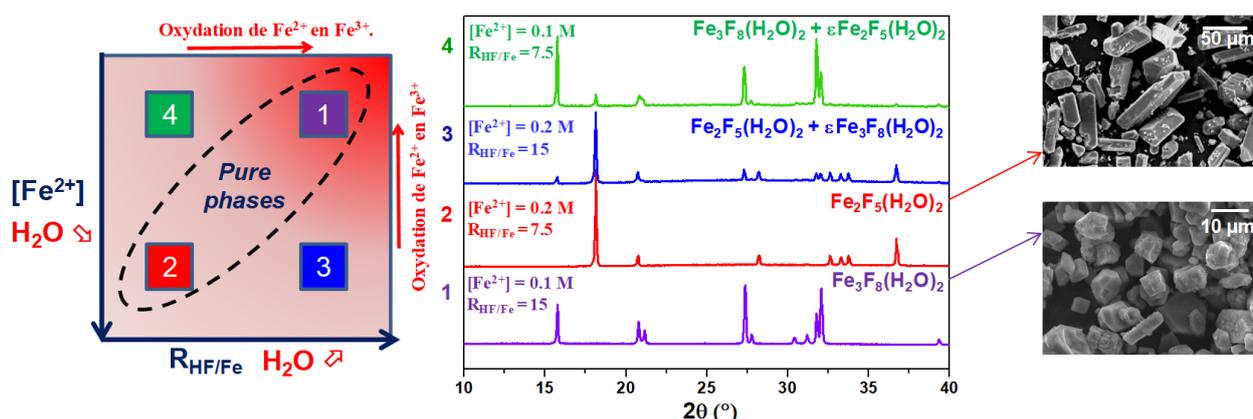


Figure 2 : Effet des paramètres de synthèse sur l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} (gauche), diagrammes DRX d'échantillons obtenus pour différents rapports HF/Fe et concentrations en $[\text{Fe}^{2+}]$ (centre). Images MEB de $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ (droite).

1.3 - Caractérisation physicochimique des fluorures de fer hydratés

1.3.1 - Analyse structurale par DRX

La présence de cristaux de taille suffisamment grande et de bonne qualité cristalline dans les deux préparations a permis de retrouver par DRX sur monocristal les paramètres de mailles et les positions atomiques déjà obtenus pour la weberite inverse $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ (ISCD-1167 [1] et -201737 [2]) et pour $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ (ISCD-37140 [3] et -38366 [4]). De légères différences, attribuées à l'ancienneté des données DRX disponibles de ces deux phases, sont toutefois notées entre les paramètres de mailles obtenus et ceux de la littérature. Une étude par DRX sur poudre a également été menée avec des affinements par la méthode Rietveld en partant des positions atomiques des publications précitées (Figure 3). Les facteurs de mérite obtenus après affinement témoignent d'un bon accord entre les intensités calculées et expérimentales. Les données structurales affinées de

ces deux fluorures de fer hydratés, $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$, obtenues après affinements sur monocristal et sur poudre se révèlent au final très proches (Tableau 1, Tableau 2 et Tableau 3).

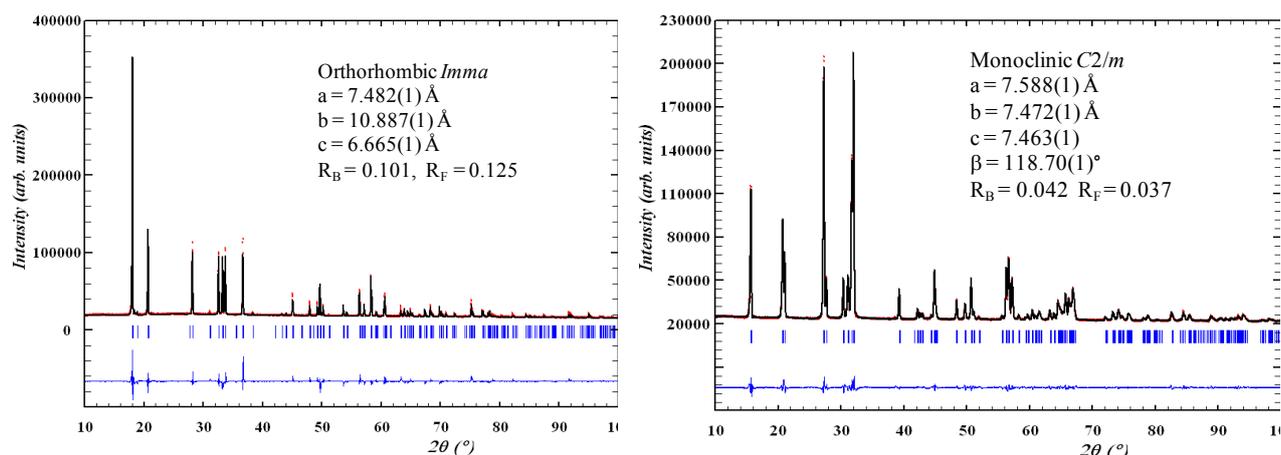


Figure 3 : Diagrammes de diffraction expérimental, calculé, et différence de $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ (gauche) et $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ (droite).

Tableau 1 : Données cristallographiques de $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$.

Type de données	$\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$		$\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$	
	Monocristal	Poudre	Monocristal	Poudre
Système	Orthorhombique		Monoclinique	
Groupe d'espace	$Imma$		$C2/m$	
a (Å)	7.485(1)	7.482(1)	7.586(2)	7.588(1)
b (Å)	10.888(1)	10.887(1)	7.472(2)	7.472(1)
c (Å)	6.663(1)	6.665(1)	7.432(2)	7.463(1)
β (°)	-	-	118.230(4)	118.70(1)
V (Å ³)	542.98(5)	542.91(2)	371.1(2)	371.16(1)
Z, ρ_{calc} (g.cm ⁻³)	4, 2.969	4, 2.969	2, 3.182	2, 3.182
Longueur d'onde (Å)	MoK α	CoK α	MoK α	CoK α
μ (mm ⁻¹)	5.381	-	5.900	-
Domaine 2θ (°)	7.2 – 60.0	10 – 130	8.1 – 56.4	10 – 130
Indices min/max	-6 ≤ h ≤ 10	-	-10 ≤ h ≤ 10	-
	-15 ≤ k ≤ 9	-	-9 ≤ k ≤ 9	-
	-9 ≤ l ≤ 9	-	-9 ≤ l ≤ 9	-
Réflexions mesurées	1755	-	2387	-
Réflexions uniques	1755/446	-/359	2387/480	-/494
Paramètres affinés	32	57	41	64
Facteur de qualité de l'affinement	1.104	-	1.167	-
R ₁ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0223	-	0.0221	-
wR ₂ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0508	-	0.0617	-
R ₁ (toutes données)	0.0266	-	0.0222	-
wR ₂ (toutes données)	0.0538	-	0.0617	-
R _p	-	0.200	-	0.110
R _{wp}	-	0.168	-	0.085
R _B	-	0.101	-	0.042
R _f	-	0.125	-	0.037
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ (e.Å ⁻³)	0.360/-0.539	-	0.453/-1.109	-

$\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$, ISCD-38366, monoclinique $C2/m$, a = 7.609(5) Å, b = 7.514(6) Å, c = 7.453(4) Å, β = 118.21(3)°, V = 375.50 Å³
 $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$, ISCD-201737, orthorhombique $Imma$, a = 7.477(1) Å, b = 10.862(2) Å, c = 6.652(1) Å, V = 540.24 Å³

Tableau 2 : Coordonnées atomiques et PDA de $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ obtenus par DRX sur monocristal et poudre.

Atome	Site	x	y	z	B _{éq.} (Å ²)
Fe ²⁺ (1)	4a	0	0	0	0.80(1)
		0	0	0	2.2(1)
Fe ³⁺ (2)	4c	¼	¼	¼	0.59(2)
		¼	¼	¼	2.1(1)
O(1)	8h	½	0.5676(3)	0.2033(3)	1.97(5)
		½	0.5618(4)	0.2027(6)	3.5(1)
H(1)	16j	0.4020(7)	0.588(2)	0.133(2)	2.38
		0.4020	0.588	0.133	5.0
F(1)	16j	0.2019(2)	0.1253(2)	0.0541(2)	1.38(3)
		0.1980(4)	0.1232(3)	0.0606(4)	3.5(1)
F(2)	4e	0	¼	0.3344(4)	1.18(4)
		0	¼	0.3120(8)	3.5(1)

Tableau 3 : Coordonnées atomiques et PDA de Fe₃F₈(H₂O)₂ obtenus par DRX sur **monocristal** et poudre.

Atome	Site	x	y	z	B _{éq.} (Å ²)
Fe ²⁺ (1)	2b	0	½	0	0.77(2)
		0	½	0	1.37(7)
Fe ³⁺ (2)	4f	¼	¼	½	0.49(1)
		¼	¼	½	1.82(5)
O(1)	4i	0.2450(5)	0	0.0423(5)	2.06(6)
		0.2444(4)	0	0.0324(5)	2.40(5)
H(1)	8j	0.214(7)	0.097(6)	0.086(7)	4.0(9)
		0.214	0.097	0.086	5.0
F(1)	4h	0	0.2952(3)	½	1.45(4)
		0	0.2962(3)	½	2.40(5)
F(2)	4i	0.1809(3)	0	0.4384(3)	1.13(4)
		0.1798(4)	0	0.4412(5)	2.40(5)
F(3)	8j	0.1294(2)	0.2975(2)	0.2141(2)	1.41(3)
		0.1272(3)	0.3018(3)	0.2171(2)	2.40(5)

1.3.2 - Spectrométrie Mössbauer

La double valence du fer dans les deux hydrates de fer est confirmée par les valeurs des déplacements isomériques (δ) estimées à partir des affinements des spectres Mössbauer enregistrés à 300 et 77 K (Tableau 4).

Les spectres de Fe₂F₅(H₂O)₂ présentent deux contributions paramagnétiques (Figure 4 gauche) constituées de deux doublets résolus avec des raies de forme lorentzienne. Selon les valeurs respectives des déplacements isomériques, elles sont clairement attribuées à des ions Fe²⁺ et Fe³⁺ en coordination octaédrique (Tableau 4). De plus, des proportions quasi équivalentes (Fe³⁺/Fe²⁺ \approx 1) de Fe²⁺ et Fe³⁺ sont calculées par extrapolation des déplacements isomériques à 300 K (47% et 53%) et à 77 K (49% et 51%) en relation avec l'évolution avec la température des facteurs de Lamb-Mössbauer. Enfin, le rapport F/Fe ($R_{F/Fe} = 2.4$) déterminé à partir des analyses EDX est conforme à la formulation de Fe₂F₅(H₂O)₂.

Tableau 4 : Valeurs affinées des paramètres hyperfins de $Fe_2F_5(H_2O)_2$ et $Fe_3F_8(H_2O)_2$ avec entre parenthèses des valeurs issues de la littérature [4].

		Fe^{n+}	δ	$\Delta E_Q/2\varepsilon$	B_{hf}	τ
$Fe_2F_5(H_2O)_2$						
300 K	2 doublets	Fe^{3+}	0.48	0.58	-	0.52
		Fe^{2+}	1.31	2.50	-	0.48
77 K	2 doublets	Fe^{3+}	0.55	0.58	-	0.50
		Fe^{2+}	1.46	3.27	-	0.50
$Fe_3F_8(H_2O)_2$						
300 K	2 doublets	Fe^{3+}	0.46 (0.47)	0.54 (0.54)	-	0.66
		Fe^{2+}	1.34 (1.40)	2.13 (2.22)	-	0.34
77 K	1 sextuplet	Fe^{3+}	0.58 (0.57)	0.20 (0.20)	51.4 (51.3)	0.67
	1 doublet	Fe^{2+}	1.45 (1.47)	3.36 (3.39)	-	0.33

δ (± 0.02), ΔE_Q (± 0.02) et 2ε (± 0.02) sont donnés en $mm.s^{-1}$, B_{hf} (± 2) en T et τ (± 0.02).

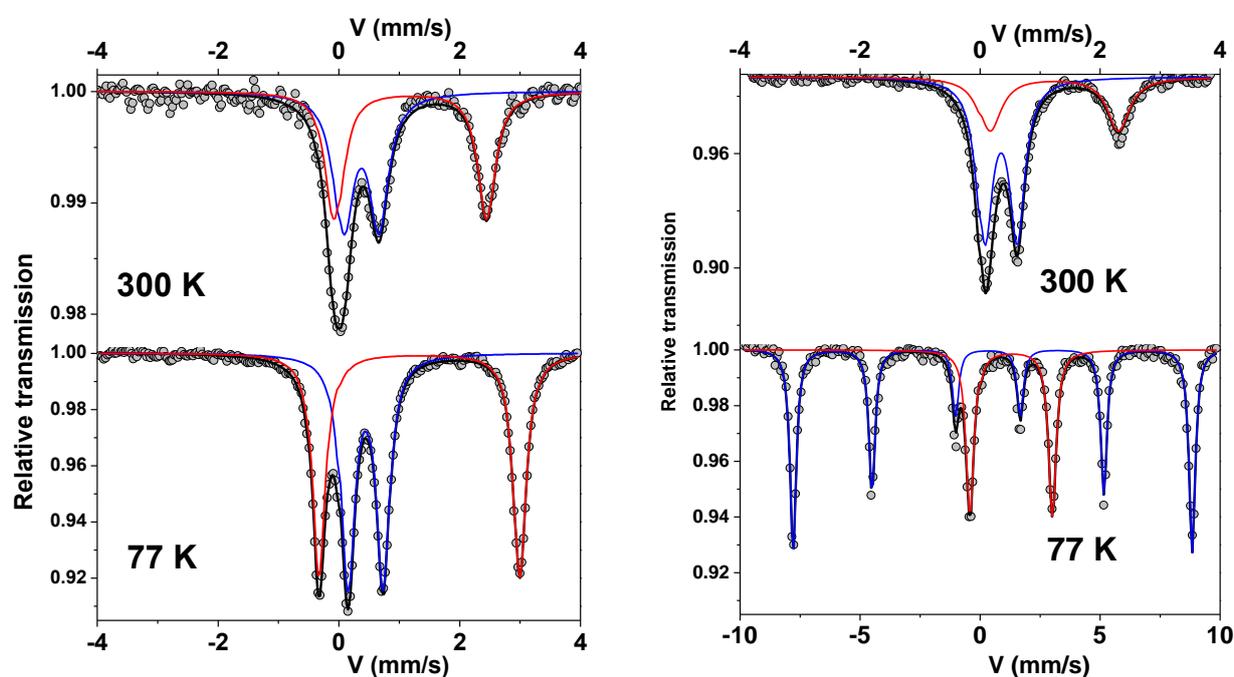


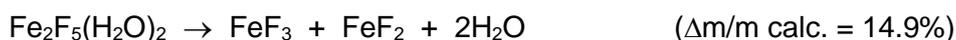
Figure 4 : Spectres Mössbauer ^{57}Fe (rouge pour Fe^{2+} et bleu pour Fe^{3+}) à 300 et à 77 K de $Fe_2F_5(H_2O)_2$ (gauche) et de $Fe_3F_8(H_2O)_2$ (droite).

Le spectre Mössbauer de $Fe_3F_8(H_2O)_2$ à 300 K montre deux signatures paramagnétiques avec deux doublets résolus (Figure 4 droite). Ils sont attribués également à des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} avec un rapport molaire $Fe^{3+}/Fe^{2+} = 2$. À 77 K, un sextuplet Zeeman caractéristique de l'ordre magnétique de Fe^{3+} est observé tandis que le doublet quadripolaire de Fe^{2+} paramagnétique est conservé. Ces résultats corroborent le comportement dit de spin fou de $Fe_3F_8(H_2O)_2$ lié à la frustration magnétique : le sous-réseau Fe^{3+} est ordonné magnétiquement en dessous de $T_N = 157$ K alors que les cations Fe^{2+} restent paramagnétiques jusqu'à 35 K [4,5].

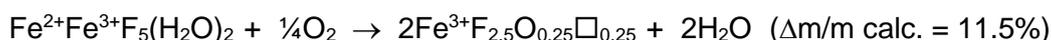
1.3.3 - Etude des comportements thermiques

1.3.3.1 - Comportement thermique de $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$

Le comportement thermique de $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ a tout d'abord été étudié sous atmosphère inerte (N_2) par analyse thermogravimétrique couplée à un spectromètre de masse (ATG-SM). Le tracé ainsi que les courbes ioniques correspondant aux fragments de masse $m/z = 17$ (OH^+), 18 (H_2O^+), 19 (F^+) sont présentés à la Figure 5 gauche. L'absence de signal à $m/z = +19$ indique que la perte mesurée est uniquement associée à la déshydratation de $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$. La perte de masse expérimentale correspondante ($\Delta m/m = 15.0\%$) liée à ce processus de déshydratation conduit à une perte de deux molécules d'eau par unité formulaire selon la réaction suivante, en accord avec une étude précédente [6] :



Sous air humide ambiant ou sous air sec (Figure 5 droite), le comportement de $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ est différent de celui sous N_2 . La première perte de masse comprise entre 180°C et 240°C est en particulier inférieure à celle correspondant à la déshydratation seule. Compte tenu des valeurs observées, 11.3% sous air ambiant, 11.4% sous air sec, un processus concomitant de perte de molécules d'eau et d'oxydation des ions Fe^{2+} en Fe^{3+} est suspecté. Il conduit à la stabilisation d'un oxyfluorure lacunaire de formulation $\text{Fe}^{3+}\text{F}_{2.5}\text{O}_{0.25}\square_{0.25}$ selon la réaction :



Au-dessus de 500°C , l'oxyfluorure lacunaire est hydrolysé en Fe_2O_3 , avec une perte de 22.1% sous air ambiant et 21.9% sous air sec, selon la réaction :

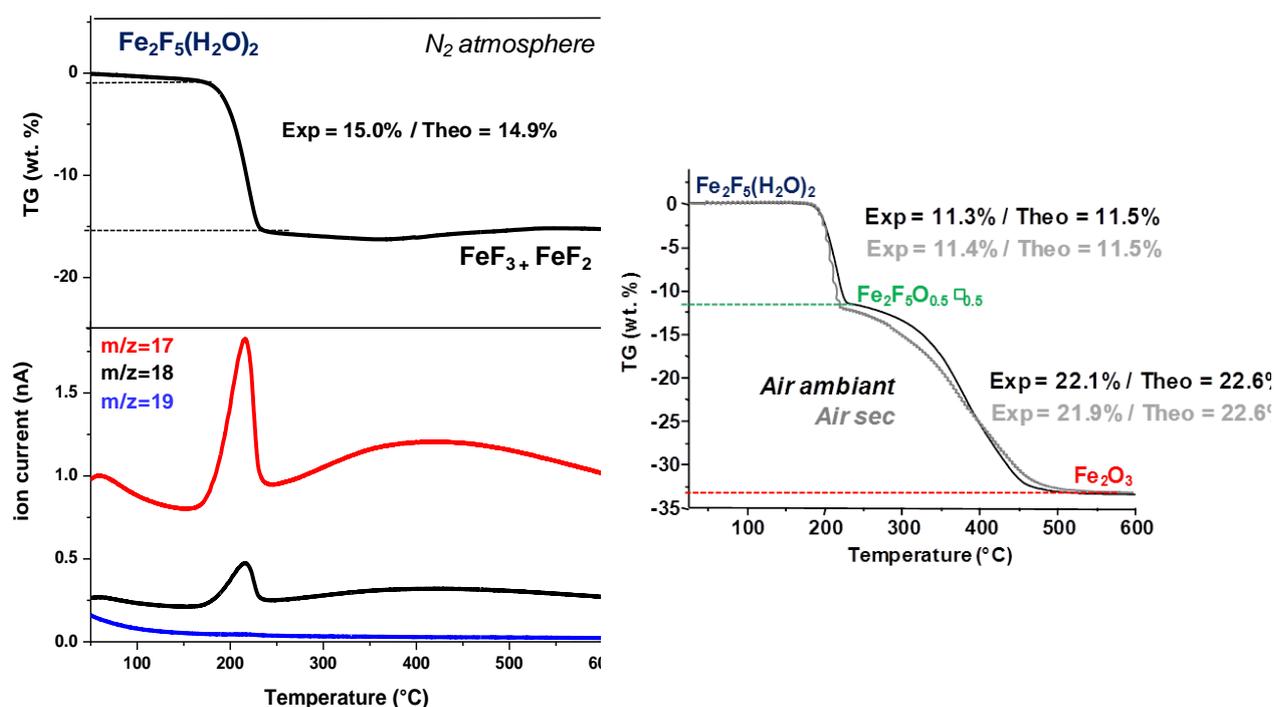
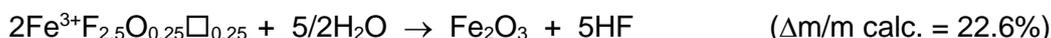


Figure 5 : ATG-SM sous N_2 (gauche) et ATG sous air ambiant et sec (droite) de $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$.

L'évolution thermique de $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ a été suivie par thermodiffraction sous air sec. Le thermodiffractogramme révèle que $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ est stable jusqu'à 200°C puis se décompose entre 200 et 300°C en une phase cristalline de structure proche de celle de FeF_3 de type pyrochlore (Figure 6). Au-dessus de 300°C, cet intermédiaire se transforme lentement en hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en accord avec la mesure ATG sous air.

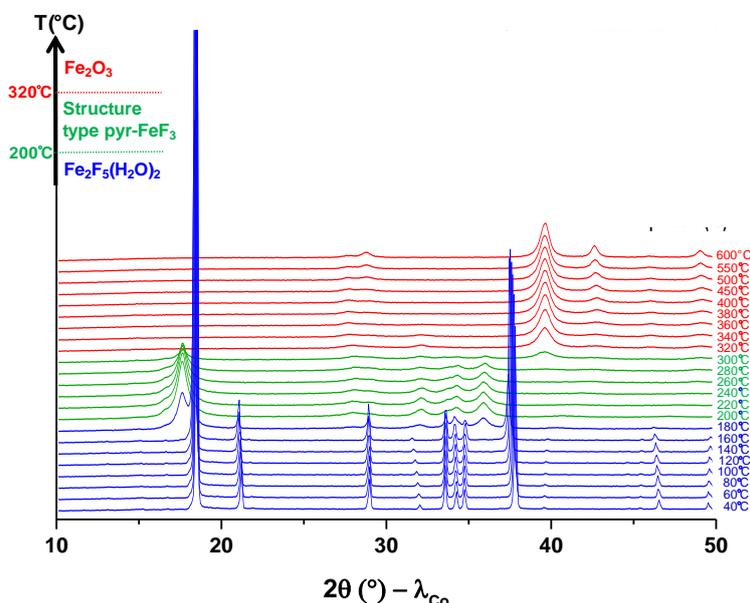
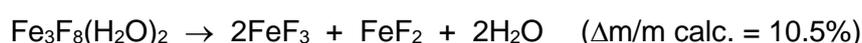


Figure 6 : Thermodiffractogramme de rayons X sous air sec de $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$.

1.3.3.2 - Comportement thermique de $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$

Le comportement thermique de $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ a été étudié selon une méthodologie analogue à celle appliquée à $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$. Sous atmosphère N_2 , seule la déshydratation de $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\Delta m/m = 10.3\%$) est observée. Elle conduit à un mélange de phases formé de FeF_3 et FeF_2 (Figure 7 gauche) selon la réaction :



A l'image de $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$, le comportement thermique de $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ sous air et N_2 diffère avec de plus, des différences notables selon le type d'air utilisé, sec ou ambiant, conduisant à la présence ou non de traces d'eau. La Figure 7 droite qui regroupe les courbes ATG mesurées sous air ambiant et sec indique que $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ commence à se décomposer à 200°C sous air ambiant et à 220°C sous air sec. A l'issue de ce premier événement thermique, les valeurs expérimentales de perte de masse se révèlent similaires sous air sec et air ambiant mais inférieures à celle sous N_2 . Par analogie à $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$, des réactions concomitantes de déshydratation et d'oxydation des ions Fe^{2+} se produisent et aboutissent à stabiliser une composition chimique proche de $\text{FeF}_{2.66}\text{O}_{0.17}\square_{0.17}$. Il convient de noter que, contrairement à $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$, l'oxydation de Fe^{2+} est incomplète. L'oxyfluorure $\text{FeF}_{2.66}\text{O}_{0.17}\square_{0.17}$ est formé simultanément avec la phase FeF_2 présente en quantité minoritaire mais tout de même observable sur le thermodiffractogramme et en spectroscopie Mössbauer (voir paragraphe 2.2.1 -). Les valeurs expérimentales de cette première perte de masse sous air ambiant entre 200°C et 300°C (9.7%) et sous air sec entre 220°C et 320°C (9.6%)

conduisent à 14% et 13% de FeF_2 respectivement :



Après la formation de $\text{FeF}_{2.66}\text{O}_{0.17}\square_{0.17}$ et de FeF_2 , l'atmosphère ambiante conduit à une hydrolyse complète du mélange pour former de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ avec une perte expérimentale de 22.0% en bon accord avec la valeur calculée (23,0%) tandis que le mélange s'hydrolyse lentement en oxyde sous air sec :

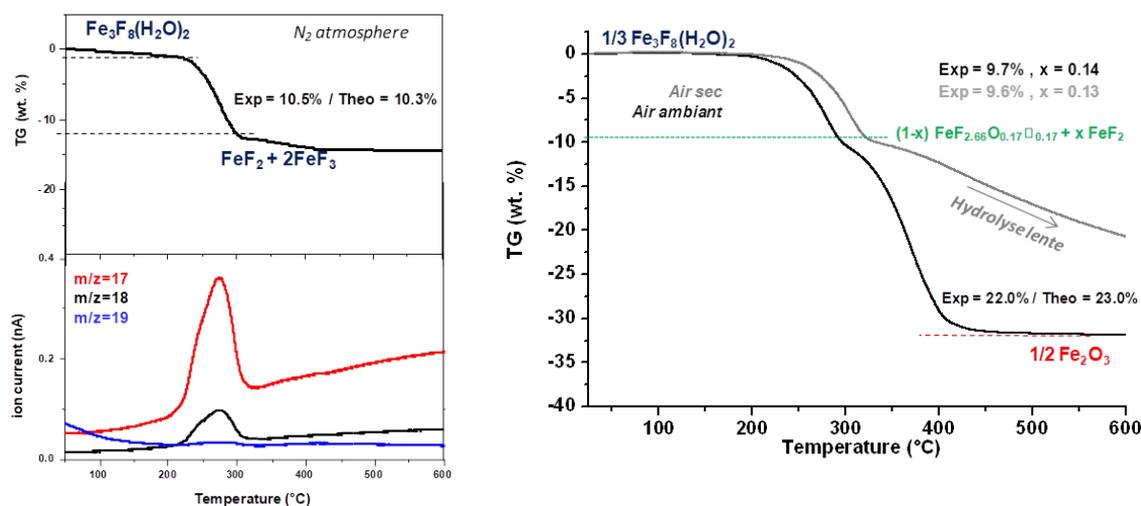
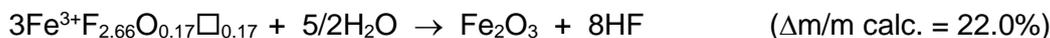


Figure 7 : ATG-SM sous N_2 (gauche) et ATG de $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ sous airs sec et ambiant (droite).

L'évolution thermique de $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ suivie par thermodiffraction des rayons X sous air montre que la structure est stable jusqu'à 260 $^\circ\text{C}$ (Figure 8). Au-dessus de 260 $^\circ\text{C}$, un intermédiaire cristallisé de structure HTB, stable jusqu'à 360 $^\circ\text{C}$, apparaît en même temps qu'une impureté FeF_2 de structure rutile. Au delà de 360 $^\circ\text{C}$, l'hydrolyse du mélange s'opère et conduit à l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

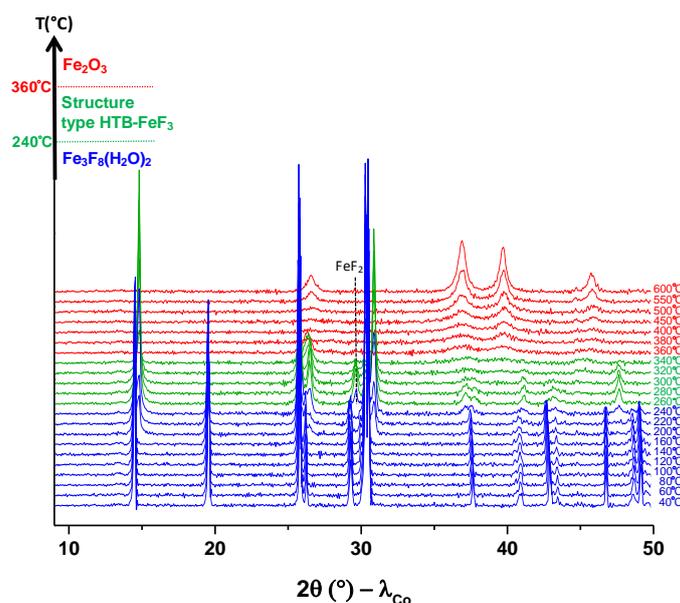


Figure 8 : Thermodiffractogramme de rayons X sous air sec de $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$.

2 - Stabilisation et mise en évidence d'hydroxyfluorures de fer

L'étude des comportements thermiques sous air de $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ a révélé la formation d'oxyfluoroferrates lacunaires, $\text{FeF}_{2.50}\text{O}_{0.25}\square_{0.25}$ de structure pyrochlore et $\text{FeF}_{2.66}\text{O}_{0.17}\square_{0.17}$ de structure HTB. Après une première étape de stabilisation de ces intermédiaires cristallisés par un traitement thermique approprié, la combinaison de plusieurs techniques d'analyse a été employée afin de caractériser au mieux ces phases. A noter qu'une fois les solides obtenus, ils sont stockés rapidement en boîte à gants sous atmosphère inerte afin d'éviter toute réaction avec l'humidité de l'air.

2.1 - $\text{FeF}_{2.5}(\text{OH})_{0.5}$ de type pyrochlore issu de la décomposition de $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$

2.1.1 - Analyse PDF et spectrométrie Mössbauer

Pour stabiliser la phase de structure pyrochlore, $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ a été chauffé sous air à différents temps et températures. Un chauffage de 200°C pendant 1 h semble être le plus approprié. Le matériau préparé, supposé être $\text{FeF}_{2.5}\text{O}_{0.25}\square_{0.25}$, est ensuite caractérisé par analyse PDF et par spectrométrie Mössbauer.

L'analyse PDF a été utilisée pour mettre en évidence la présence de lacunes et s'appuie sur des résultats récemment obtenus par Burbano *et al.* pour la phase HTB- $\text{FeF}_{3-x}\text{O}_{x/2}\square_{x/2}$ [7]. Cet article relate que la présence de lacunes anioniques autour des ions Fe^{3+} induirait des réarrangements structuraux locaux liés à la déformation du polyèdre de coordination du fer, lesquels peuvent être détectés par analyse PDF pour de petites distances interatomiques. Ainsi, à partir du modèle structural basé sur la structure pyrochlore connue (ICSD-202047), une analyse PDF de $\text{FeF}_{2.5}\text{O}_{0.25}\square_{0.25}$ a été entreprise (Figure 9 gauche). Après affinement et traitement des données, aucune distorsion locale de l'octaèdre du fer n'apparaît. Ce résultat remet donc en question l'existence de lacunes anioniques et donc la formulation proposée $\text{FeF}_{2.5}\text{O}_{0.25}\square_{0.25}$.

Dans l'hypothèse précédente où $\text{FeF}_{2.5}\text{O}_{0.25}\square_{0.25}$ ne contiendrait que des lacunes anioniques autour du fer, divers polyèdres du fer doivent être envisagés (FeX_6 , $\text{FeX}_5\square$,... avec $X = \text{F}, \text{O}$). La spectrométrie Mössbauer se révèle être un outil de choix pour caractériser l'environnement du fer. Les spectres Mössbauer obtenus à 300 et 77 K indiquent sans ambiguïté la présence seule de Fe^{3+} en configuration haut spin confirmant l'oxydation totale des ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} lors de la décomposition (Figure 9 droite). De plus, le fer est en environnement octaédrique exclusivement, ce qui corrobore l'absence de lacunes avancée lors de l'analyse PDF. Pour prendre en compte le doublet quadripolaire à profil asymétrique, différents modèles d'ajustement impliquant un nombre discret de composantes quadripolaires indépendantes ont été supposés à la fois à 300 K et à 77 K, mais leur interprétation fine reste incertaine. Le meilleur compromis est finalement obtenu en considérant une distribution discrète de l'éclatement quadripolaire en corrélation linéaire avec celle du déplacement isomérique : la gamme des valeurs δ de déplacements isomériques correspond à celle des espèces Fe^{3+} entourées par les ions F^- et $\text{OH}^-/\text{O}^{2-}$, tandis que la moyenne δ des valeurs $\langle 0,415(10) \rangle$ et $\langle 0,545(10) \rangle$ à 300 et 77 K, respectivement) suggère un excès d'ions fluorure par rapport aux ions hydroxyles et oxydes.

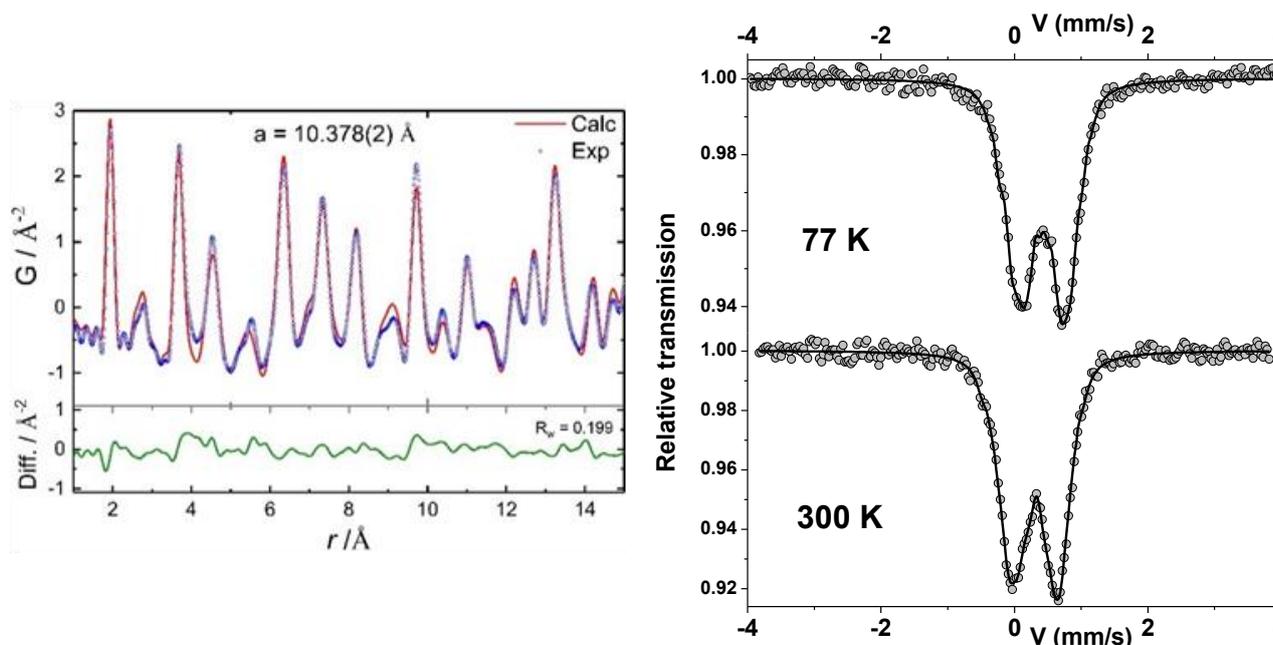


Figure 9 : Affinement PDF (gauche) et spectres Mössbauer ^{57}Fe à 300 K et 77 K (droite) de $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ après traitement thermique (200°C, 1 h).

2.1.2 - Comportement de l'oxyfluorure de fer sous air

Compte tenu des résultats précédents qui tendent vers l'absence de lacunes dans le matériau traité thermiquement sous air ambiant, l'instabilité de l'oxyfluorure lacunaire à température ambiante a été suspectée. De ce fait, une analyse ATG sous air ambiant a été réalisée jusqu'à la fin de la première perte de masse puis l'échantillon a été immédiatement refroidi à la vitesse de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 30°C (Figure 10 gauche). Lors du refroidissement, une reprise de masse est constatée suggérant que $\text{FeF}_{2.5}\text{O}_{0.25}\square_{0.25}$ réagit rapidement avec les molécules d'eau provenant des traces d'humidité du gaz vecteur. La valeur de la reprise de masse est concordante avec un gain de $0.25\text{H}_2\text{O}$ (exp : 3.9%, calc : 3.7%). Ainsi, les cations Fe^{3+} environnés de lacunes anioniques agissent-ils comme des acides de Lewis, donnant des sites attractifs pour les molécules H_2O et conduisant à la formation d'une phase qui peut s'écrire $\text{Fe}^{3+}\text{F}_{2.5}\text{O}_{0.25}(\text{H}_2\text{O})_{0.25}$ ou $\text{Fe}^{3+}\text{F}_{2.5}(\text{OH})_{0.5}$. Il est important de souligner que la perte de masse mesurée après traitement thermique sous air ambiant dans un four à moufle à 200°C pendant 1 h est de 7.5%. Elle est donc compatible avec la formation d'un composé non lacunaire.

Parallèlement, la perte et le gain en molécules d'eau provenant de l'air ambiant en fonction de la température de traitement ont été également suivis par spectroscopie vibrationnelle IRTF, l'ensemble des spectres ayant été réalisé à température ambiante. Pour cela, le composé $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ contenu dans une nacelle est introduit dans un four à moufle. Puis, pour certaines températures ou certains temps de chauffage, une partie du produit est prélevée et une analyse IRTF est réalisée. L'ensemble des spectres est présenté à la Figure 10 droite. Le spectre IRTF de $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ sans traitement présente deux bandes comprises entre 3000 et 3500 cm^{-1} et à 1625 cm^{-1} qui sont attribuées respectivement aux modes d'étirement et de déformation des molécules d'eau structurales. Pour des températures croissantes, ces bandes d'absorption diminuent et de nouvelles

bandes intenses attribuables aux groupements hydroxyles apparaissent à 1090 et 1170 cm^{-1} [8]. Ces résultats sont également compatibles avec la formation d'un hydroxyfluorure de fer formulé $\text{Fe}^{3+}\text{F}_{2.5}(\text{OH})_{0.5}$.

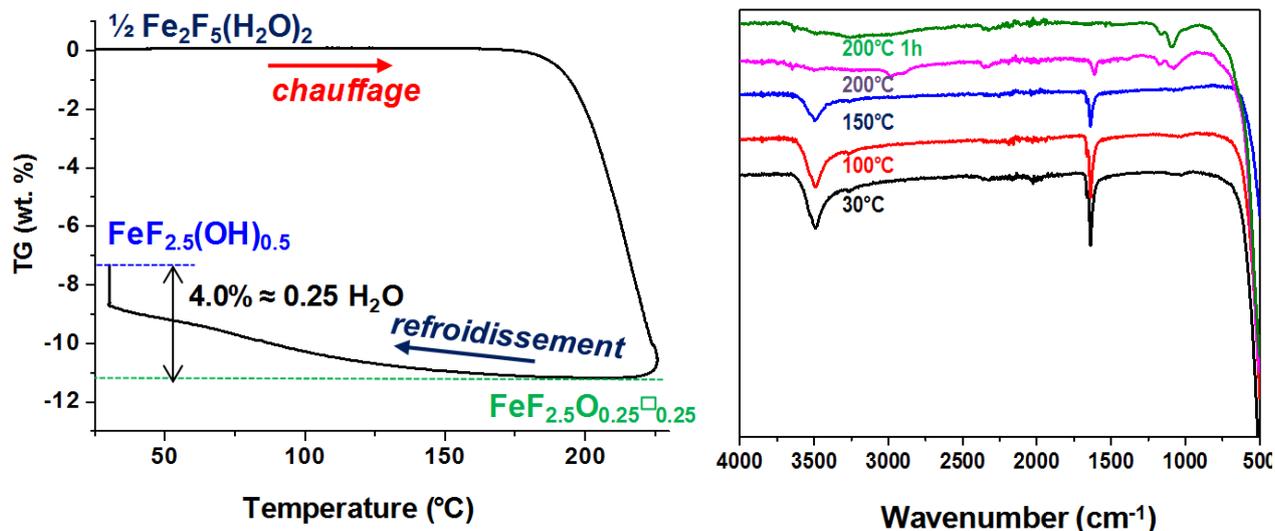
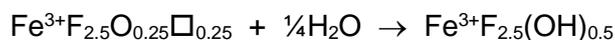


Figure 10 : ATG sous air ambiant de $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ (gauche) et évolution des spectres IRTF de $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ sous air ambiant pour différentes températures de traitement (droite).

L'instabilité de $\text{FeF}_{2.5}\text{O}_{0.25}\square_{0.25}$ sous air à température ambiante est clairement mise en évidence. Cet oxyfluorure lacunaire réagit rapidement avec l'humidité de l'air pour former un hydroxyfluorure de fer stable $\text{FeF}_{2.5}(\text{OH})_{0.5}$ selon la réaction :



L'analyse ATG de $\text{FeF}_{2.5}(\text{OH})_{0.5}$ sous air ambiant jusqu'à 600°C présente une perte de masse totale de 28.5% (4%+24.5%) en bon accord avec celle calculée (29.1%) (Figure 11). Elle s'effectue en deux étapes, la première étant associée à la déshydroxylation avec la formation de l'intermédiaire oxyfluoré lacunaire $\text{FeF}_{2.5}\text{O}_{0.25}\square_{0.25}$.

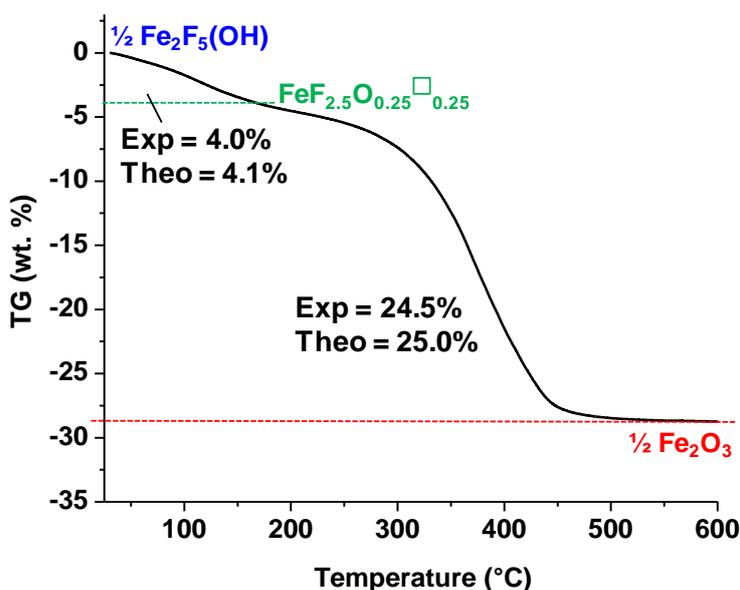


Figure 11 : ATG sous air ambiant de $\text{FeF}_{2.5}(\text{OH})_{0.5}$.

2.1.3 - Caractérisation structurale de pyr-FeF_{2.5}(OH)_{0.5}

L'affinement Rietveld du diagramme de diffraction sur poudre a également été réalisé sur l'hydroxyfluorure FeF_{2.5}(OH)_{0.5} de structure pyrochlore (voir paragraphe 1.3.3.1 -). Compte tenu de la présence de groupements OH⁻ en substitution d'ions fluorure, un désordre statistique a été introduit lors de l'affinement de la structure avec un site 48f occupé à 83.3% par des atomes de fluor et à 16.7% par des atomes d'oxygène. Il faut noter que les cavités de la structure sont considérées vides et que les atomes d'hydrogène des groupements hydroxyles ne sont pas positionnés. L'affinement avec ce modèle structural conduit à une modélisation insatisfaisante des données expérimentales ($R_F = 0.121$, $R_B = 0.074$, $\chi^2 = 48.3$) (Tableau 5 et Tableau 6). Une recherche d'atomes manquants à l'aide d'une carte de Fourier différence indique clairement la présence de résidus de densité électronique au centre des cavités. L'introduction de molécules d'eau sur le site 8b ($\frac{3}{8} \frac{3}{8} \frac{3}{8}$) localisé dans les cavités conduit alors à une réduction significative des facteurs d'accord ($R_B = 0.064$, $R_F = 0.048$, $\chi^2 = 15.1$) et un affinement au bilan satisfaisant (Tableau 5, Tableau 6 et Figure 12). La formulation devient FeF_{2.5}(OH)_{0.5}·0.5H₂O avec des distances Fe-O/F (1.924(2) Å) très proches de celles observées dans pyr-FeF₃ [9] (1.929 Å). Malgré le stockage de l'échantillon en boîte à gants, la période de temps avant la réalisation du diagramme DRX suffit donc à l'adsorption de molécules d'eau (Ow) au sein des cavités.kevin

Tableau 5 : Données cristallographiques de la structure pyrochlore basées sur 2 modèles.

Formulation	FeF _{2.5} (OH) _{0.5}	FeF _{2.5} (OH) _{0.5} ·0.5H ₂ O
Système cristallin	Cubique	
Groupe d'espace	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	
a (Å)	10.3438(8)	10.3563(5)
V (Å ³), Z	1106.7(2), 16	1110.7(1), 16
Longueur d'onde (Å)	CoK α	
ρ_{calc} (g.cm ⁻³)	2.673	2.855
2 θ (°)	10-140	
Réflexions uniques	100	100
Paramètres affinés	54	55
R _p	0.283	0.167
R _{wp}	0.238	0.133
R _B	0.121	0.064
R _f	0.074	0.048
χ^2	48.3	15.1

Tableau 6 : Coordonnées atomiques, PDA, distance et valence du fer de FeF_{2.5}(OH)_{0.5}·0.5H₂O.

Atome	Site	τ	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
Fe(1)	16c	1	0	0	0	1.0(1)
F(1)	48f	0.833	0.3067(3)	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	1.7(2)
O(1)	48f	0.167	0.3067(3)	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	1.7(2)
Ow(1)	8b	1	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$	7.2(5)
			Fe(1)-F(1)/O(1) = 1.924(2) Å		$\Sigma\text{Fe}(1) = +3.17$	

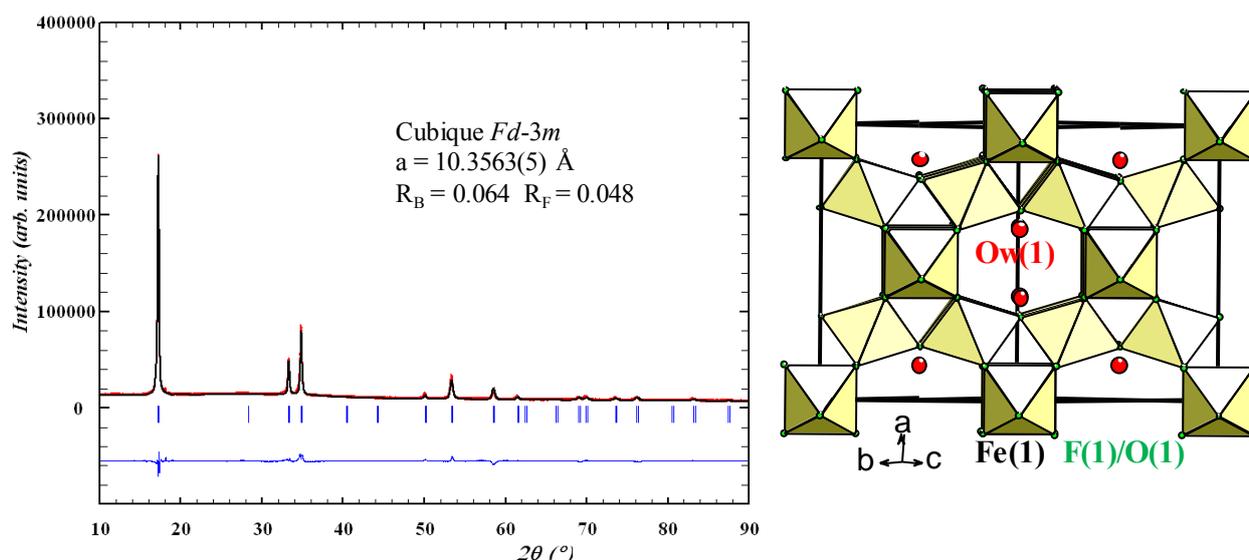


Figure 12 : Diagrammes DRX expérimental, calculé, et différence de $\text{FeF}_{2.5}(\text{OH})_{0.5} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (gauche) et vue en projection (011) de la structure (droite).

2.2 - $\text{FeF}_{2.66}(\text{OH})_{0.34}$ de type HTB issu de la décomposition de $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$

Une démarche analogue (traitement thermique, caractérisations) a été appliquée pour $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$. Elle a abouti à la même conclusion : la variété HTB obtenue par traitement thermique de $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ conduit à un hydroxyfluorure de fer non lacunaire. Les différentes caractérisations effectuées sont explicitées dans les parties qui suivent. A noter que cet hydroxyfluorure de type HTB est stabilisé par traitement thermique de $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ à 300°C dans un four à moufle sous air ambiant pendant 1 h. En dépit d'une recherche accrue de meilleures conditions de traitement thermique pour l'obtention d'une phase pure, une contamination faible mais systématique par FeF_2 est observée. Seule l'étude par spectrométrie Mössbauer a permis de déterminer sa proportion, le recouvrement important des pics de diffraction de FeF_2 avec la phase principale empêchant l'analyse DRX.

2.2.1 - Spectrométrie Mössbauer

Sachant que la structure HTB de $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ est constituée d'octaèdres un peu déformés [10], l'analyse PDF du composé issu du traitement thermique ne permet pas de vérifier que la distorsion des octaèdres du fer ait pour origine la présence de lacunes anioniques. Seule la spectrométrie Mössbauer peut s'avérer être une méthode de choix pour confirmer ou infirmer l'absence de lacunes. De ce fait, des spectres Mössbauer de $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ traité thermiquement sous air à 300°C pendant 1 h ont été enregistrés à 300 et 77 K (Figure 13).

À 300 K, un pic central dominant est clairement observé. Il se décrit par au moins deux doublets quadripolaires attribués sans équivoque à une espèce ferrique avec néanmoins, une petite composante quadripolaire attribuable à une espèce ferreuse. Caractéristique de FeF_2 , elle permet une description complète de la ligne de base, en particulier à $\approx 2.2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Le spectre magnétique observé à 77 K permet de distinguer quatre composantes magnétiques différentes : trois sont clairement attribuées à des espèces Fe^{3+} tandis que la dernière est due à la composante de Fe^{2+} estimée à 5% molaire en proportion. Par conséquent, le spectre Mössbauer à 300 K a finalement

été décrit au moyen de quatre composantes. Aucune composante attribuée à la présence Fe^{3+} environné de lacunes n'est *a priori* observable que ce soit à 300 K ou à 77 K. Il est important de souligner que ce modèle permet de modéliser aisément la structure hyperfine et que de nombreux ajustements peuvent être envisagés pour le spectre à température ambiante ; le modèle présenté dans ce travail s'appuie sur celui obtenu à partir du spectre de 77 K.

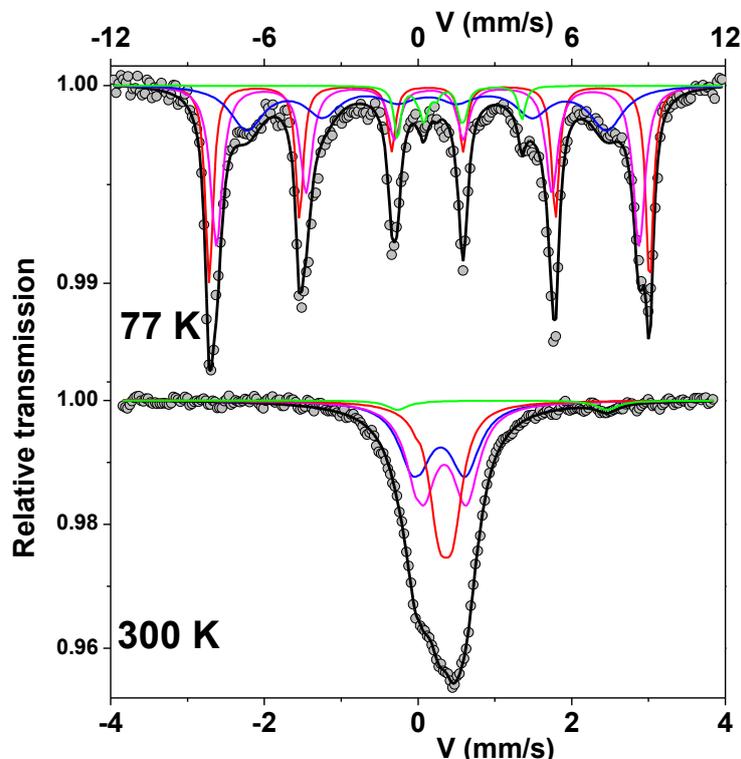


Figure 13 : Spectres Mössbauer ^{57}Fe à 300 et 77 K du composé issu du traitement thermique de $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ sous air à 300°C pendant 1 h.

Tableau 7 : Paramètres hyperfins à 77 et 300 K du composé issu du traitement thermique de $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ sous air à 300°C pendant 1 h et de quelques exemples de la littérature.

Température	Fe^{n+}	δ	$\Delta E_Q/2$	B_{hf}	τ	
Composé issu du traitement thermique de $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ sous air à 300°C pendant 1 h						
300 K	4 doublets	Fe^{3+}	0.47	0.18	-	31
		Fe^{3+}	0.46	0.57	-	36
		Fe^{3+}	0.40	0.40	-	30
		Fe^{2+}	<0.45>	-	-	3
77 K	4 sextuplets	Fe^{3+}	0.57	0.08	53.1	29
		Fe^{3+}	0.56	-0.05	51.0	37
		Fe^{3+}	0.50	-0.04	43.4	27
		Fe^{2+}	<0.55>	-	-	5
HTB-$\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (Y. Calage et al., J. Magn. Magn. Mater., 1984) [11]						

300 K	1 doublet	Fe ³⁺	0.44	0.64	-	
77 K	1 sextuplet	Fe ³⁺	0.54	-0.12	51	
HTB-FeF₃·0.33H₂O (M. Leblanc et al., J. Solid State Chem., 1983) [10]						
300 K	1 doublet	Fe ³⁺	0.44	0.64	-	
77 K	1 sextuplet	Fe ³⁺	0.54	-0.12	51	
HTB-FeF₃ (Y. Calage et al., J. Magn. Magn. Mater., 1984) [11]						
100 K	2 doublets	Fe ³⁺	0.46	0.23	-	39
			0.44	0.58	-	61
77 K	1 sextuplet	Fe ³⁺	0.58	0.01	41*	

δ (± 0.02), ΔE_Q (± 0.02) et 2ϵ (± 0.02) sont donnés en mm.s⁻¹, B_{hf} (± 2) en T et τ (± 0.02). *impureté

Les valeurs affinées des paramètres hyperfins de Fe₃F₈(H₂O)₂ après traitement thermique à partir des spectres enregistrés à 300 et 77 K et celles de la littérature issues de phases analogues, pour lesquelles des spectres à 300 et 77 K ont été également acquis, sont rassemblées dans le Tableau 7. Les valeurs de déplacement isomérique les plus élevées suggèrent des environnements riches en fluor autour de Fe³⁺ et celles de plus petites valeurs, des environnements mixtes de fluor et d'oxygène. Bien que la littérature soit assez abondante en analyse Mössbauer sur des phases au fer de type HTB, le plus souvent les spectres à 300 K sont seulement présentés, qui plus est avec une interprétation des données relativement superficielle.

2.2.2 - Spectroscopie IRTF

L'évolution thermique de la signature vibrationnelle de Fe₃F₈(H₂O)₂ a été suivie par spectroscopie infrarouge (Figure 14). Avant traitement thermique de Fe₃F₈(H₂O)₂, les bandes dues aux modes d'étirement (3000-3500 cm⁻¹) et de déformation (1625 cm⁻¹) des molécules d'eau structurales sont nettement visibles. A l'image de Fe₂F₅(H₂O)₂ (voir paragraphe 2.1.2 -), la disparition de ces bandes lors de l'élévation de la température est en accord avec la déshydratation du composé.

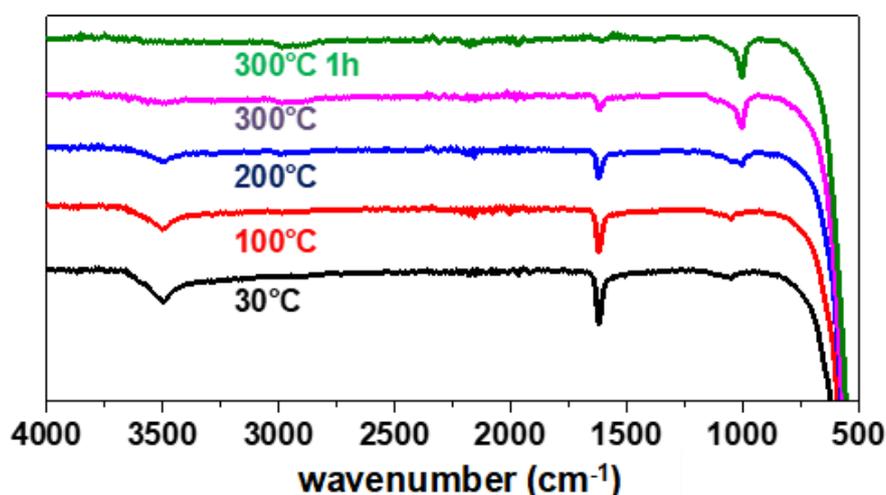
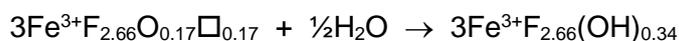
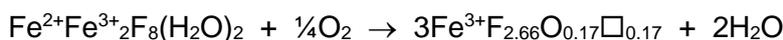


Figure 14 : Evolution des spectres IR de Fe₃F₈(H₂O)₂ sous air ambiant pour différentes températures de traitement.

Après 1 h de traitement à 300°C, des bandes à 1090 et 1170 cm⁻¹, attribuées aux groupements OH⁻, apparaissent et confirment la formation d'un hydroxyfluorure. Au bilan, la formation de cet hydroxyfluorure se fait en 2 étapes selon les réactions :



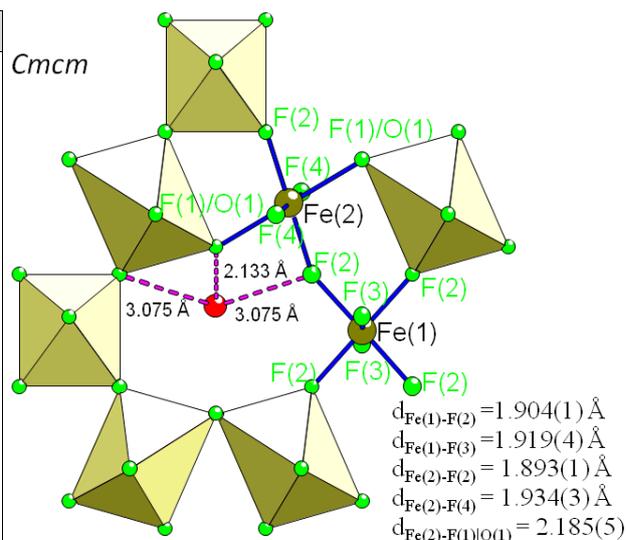
2.2.3 - Caractérisation structurale de HTB-FeF_{2.66}(OH)_{0.34}

Les données de diffraction sur poudre enregistrées après traitement thermique puis refroidissement montrent que Fe₃F₈(H₂O)₂ se décompose en un intermédiaire cristallisé FeF_{2.66}(OH)_{0.34} de structure HTB et FeF₂ en impureté à hauteur de 4.2% massique d'après la spectrométrie Mössbauer (5.0% molaire). Compte tenu de la faible cristallinité des deux phases, un PDA isotrope global (B_{ov}) pour FeF_{2.66}(OH)_{0.34} et une teneur fixe en FeF₂ ont été appliqués lors de l'affinement Rietveld.

Dans un premier temps, une première solution basée sur le modèle structural connu, HTB-FeF₃·0.33H₂O, a été testée (ICSD-35359, FeF₃·0.33H₂O, système orthorhombique, groupe d'espace *Cmcm*, a = 7.423 Å, b = 12.730 Å, c = 7.526 Å, V = 711.1 Å³ [10]). L'attribution des atomes O/F dans les environnements des ions Fe³⁺, déduite des distances M-(O/F), a été appliquée et un bon ajustement des données expérimentales (R_B = 0.055, R_F = 0.072, χ² = 3.57) n'a été obtenu que lorsque des molécules d'eau ont été introduites dans les cavités hexagonales de la couche HTB avec une occupation du site 4c affinée ; la formulation obtenue est alors FeF_{2.66}(OH)_{0.34}·0.13H₂O (Tableau 8).

Tableau 8 et Figure 15 : Données cristallographiques et représentation de la structure de FeF_{2.66}(OH)_{0.34}·0.13H₂O déterminée dans le système orthorhombique.

Formulation	FeF _{2.66} (OH) _{0.34} ·0.13H ₂ O
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Cmcm</i>
a (Å)	7.396(1)
b (Å)	12.807(1)
c (Å)	7.545(1)
V (Å ³), Z	714.7(2), 12
Longueur d'onde (Å)	CoKα
ρ _{calc.} (g cm ⁻³)	3.177
2θ (°)	10-140
Réflexions uniques	565
Paramètres affinés	58
R _p / R _{wp}	0.217 / 0.124
R _B / R _f	0.055 / 0.072
χ ²	3.57



Dans ce modèle *Cmcm*, le site 8f est statistiquement occupé à parts égales par des atomes de fluor F(1) et d'oxygène O(1). Cependant, les calculs de valence conduisent à des valeurs quelque

peu éloignées de celle attendues pour un ion Fe^{3+} : +3.22 pour Fe(1) et +2.68 pour Fe(2). La distance Fe(2)-F(1)/O(1) se révèle très longue (2.18(1) Å) tandis que la distance intermoléculaire entre le site occupé par les atomes de fluor et d'oxygène (F(1)/O(1)) et la molécule d'eau (Ow) dans les cavités est trop courte ($d_{\text{F(1)/O(1)}\dots\text{H-Ow(1)}} = 2.13(3)$ Å) (Figure 15).

Compte tenu des anomalies structurales détectées dans le système orthorhombique, le groupe hexagonal $P6_3/m$ rarement mentionné dans la littérature mais obtenu à partir de données de diffraction de neutrons, a alors été considéré [12]. L'introduction de molécules d'eau dans les cavités hexagonales et l'occupation totale du site 12i par des atomes de fluor (83.3%) et d'oxygène (16.7%) donnent des résultats d'affinement globalement satisfaisants en termes de facteurs d'accord ($R_B = 0.068$, $R_F = 0.074$, $\chi^2 = 3.81$) (Tableau 9 et Tableau 10); ils sont toutefois moins bons que ceux obtenus précédemment dans le groupe d'espace $Cmcm$. La formulation est alors $\text{FeF}_{2.66}(\text{OH})_{0.34}\cdot 0.21\text{H}_2\text{O}$. Les cations Fe^{3+} se trouvent au centre des octaèdres Fe(1)F₆ déformés, avec deux distances longues Fe(1)-F(2)/O(2) ($2\times 1.993(12)$ Å) et quatre courtes Fe(1)-F ($2\times 1.901(8)$ Å et $2\times 1.929(2)$ Å) (Figure 16). Si l'affinement apparait en retrait par rapport à celui obtenu avec le groupe d'espace $Cmcm$, il mène à une valeur satisfaisante de valence pour les ions Fe^{3+} (Fe(1) = +3.04). De plus, les molécules d'eau, distribuées sur des sites partiellement occupés (10.7%), établissent des liaisons hydrogène avec les anions F(2)/O(2) conduisant à des distances plus acceptables ($d_{\text{F(2)/O(2)}\dots\text{H-Ow(1)}} = 2.51(2)\text{-}2.58(2)$ Å).

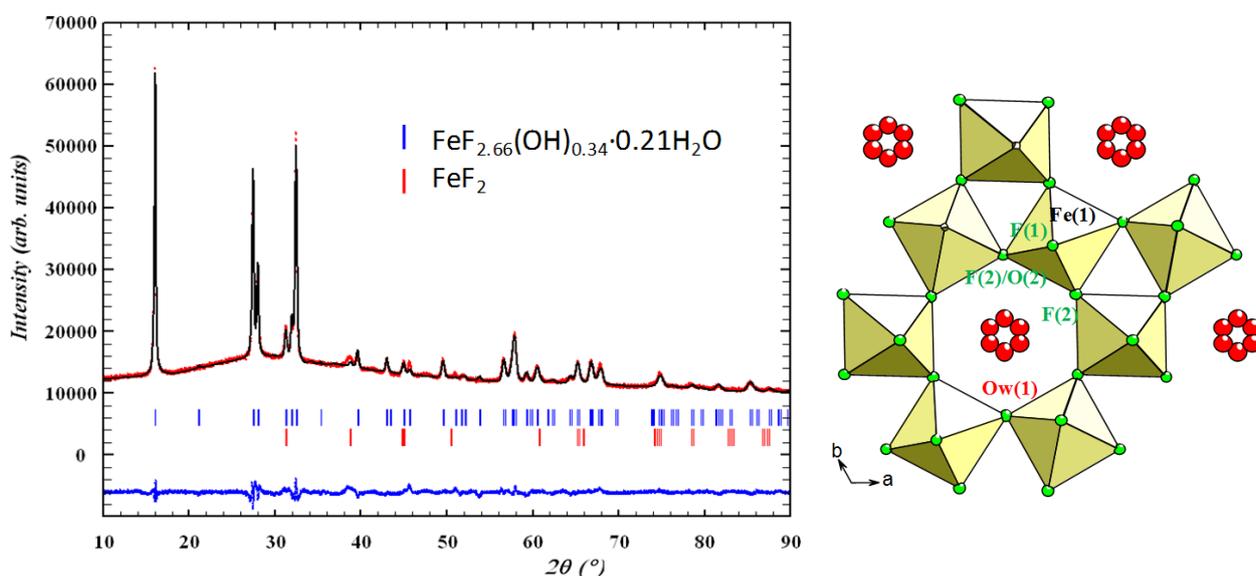


Figure 16 : Diagrammes DRX expérimental, calculé, et différence de $\text{FeF}_{2.66}(\text{OH})_{0.34}\cdot 0.21\text{H}_2\text{O}$ (gauche) et vue en projection selon c de la structure (droite) dans le système hexagonal.

Tableau 9 : Paramètres structuraux de $\text{FeF}_{2.66}(\text{OH})_{0.34}\cdot 0.21\text{H}_2\text{O}$.

Formulation	$\text{FeF}_{2.66}(\text{OH})_{0.34}\cdot 0.21\text{H}_2\text{O}$	Distances Fe-F/O (Å)
Système cristallin	Hexagonal	$2\times \text{Fe(1)-F(1)} = 1.901(8)$
Groupe d'espace	$P6_3/m$	$2\times \text{Fe(1)-F(2)} = 1.929(2)$
a (Å), c (Å)	7.396(1), 7.545(1)	$2\times \text{F(2)/O(2)} = 1.99(1)$
V (Å ³), Z	357.4(1), 6	
λ (Å)	$\text{CoK}\alpha$	
$\rho_{\text{calc.}}$ (g.cm ⁻³)	3.214	

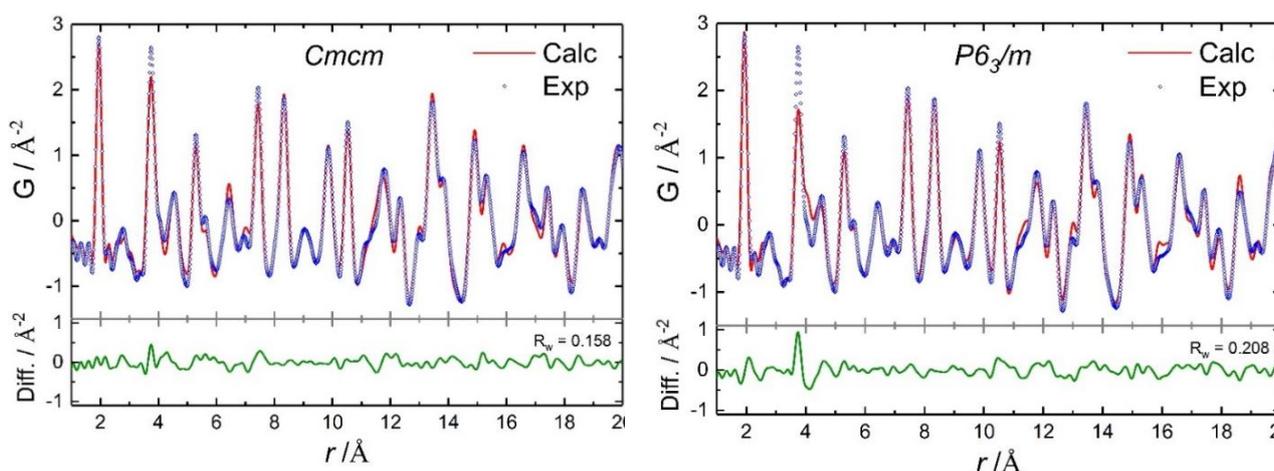
2 θ (°)	10-140	Valence $\Sigma\text{Fe}(1) = +3.04$
Réflexions uniques	346	
Paramètres affinés	55	
R_p / R_{wp}	0.223 / 0.128	
R_B / R_f	0.068 / 0.074	
χ^2	3.81	

Tableau 10 : Coordonnées atomiques de $\text{FeF}_{2.66}(\text{OH})_{0.34} \cdot 0.21\text{H}_2\text{O}$.

Atome	Site	τ	x	y	z	$B_{\text{eq.}} (\text{Å}^2)$
Fe(1)	6g	1	$\frac{1}{2}$	0	0	
F(1)	6h	1	0.4617(9)	0.0241(11)	$\frac{1}{4}$	
F(2)	12i	0.833	0.2136(14)	-0.2005(14)	0.0353(4)	1.75(7)
O(2)	12i	0.167	0.2136(14)	-0.2005(14)	0.0353(4)	
Ow(1)	12i	0.107	0.0425(19)	0.0851(19)	0.6469(16)	

2.2.4 - Analyse PDF

L'analyse PDF des données expérimentales de la phase HTB a été menée en parallèle en appliquant soit le groupe d'espace $Cmcm$, soit $P6_3/m$. Bien que les facteurs d'accord soient proches pour les deux modèles, il est constaté que le groupe d'espace $Cmcm$ donne une meilleure modélisation des données expérimentales (Figure 17). Toutefois, l'affinement en $P6_3/m$ conduit à un modèle structural plus conforme aux valeurs attendues pour les calculs de valence du fer avec $\text{Fe}(1) = +2.99$ contre $\text{Fe}(1) = +3.02$ et $\text{Fe}(2) = +2.59$ en $Cmcm$. Ce résultat conforte ainsi ceux obtenus lors de l'affinement par la méthode de Rietveld des données DRX.

Figure 17 : Analyse PDF des données de $\text{HTB-FeF}_{2.66}(\text{OH})_{0.34} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dans les groupes d'espace $Cmcm$ et $P6_3/m$.

3 - Propriétés électrochimiques

Après le traitement thermique sous air ambiant des deux fluorures hydratés, $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ (200°C/1 h) et $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ (300°C/1 h), les deux hydroxyfluorures, $\text{pyr-FeF}_{2.5}(\text{OH})_{0.5}$ et $\text{HTB-FeF}_{2.66}(\text{OH})_{0.34}$, ont été immédiatement dégazés à température ambiante sous vide secondaire ($P < 10^{-5}$ bar) pour éliminer l'eau d'adsorption, et stockés en boîte à gants. Les propriétés

électrochimiques ont ensuite été examinées pour étudier l'impact du type structural et l'influence de la composition sur le mécanisme de réactivité avec le lithium.

3.1 - Tests de cyclage en configuration LIB

Quatre échantillons ont été testés : les deux hydrates, $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$, et les hydroxyfluorures, $\text{FeF}_{2.5}(\text{OH})_{0.5}$ de type pyrochlore et $\text{FeF}_{2.66}(\text{OH})_{0.34}$ de structure HTB. Les cellules ont été cyclées entre 2 et 4 V *versus* Li^+/Li pour éviter la réaction de conversion qui conduit, en dessous de 2 V, à la formation du fer métallique. Les matériaux composites sont préparés par mécanobroyage pendant 15 min en partant d'un mélange matériau actif et noir de carbone dans des proportions 80/20 en masse. Les deux fluorures hydratés présentent un faible taux d'insertion du lithium ($< 0,1 \text{ Li}^+$) à la première décharge. Cette faible réactivité est probablement liée aux molécules d'eau présentes au sein des cavités qui entravent la diffusion du lithium (Figure 18). Au contraire, les deux hydroxyfluorures montrent une activité électrochimique importante lors de la première décharge vers $\approx 3.2 \text{ V}$ avec une capacité comparable de 165 et 170 mAh.g^{-1} pour les phases de type pyrochlore et HTB, respectivement.

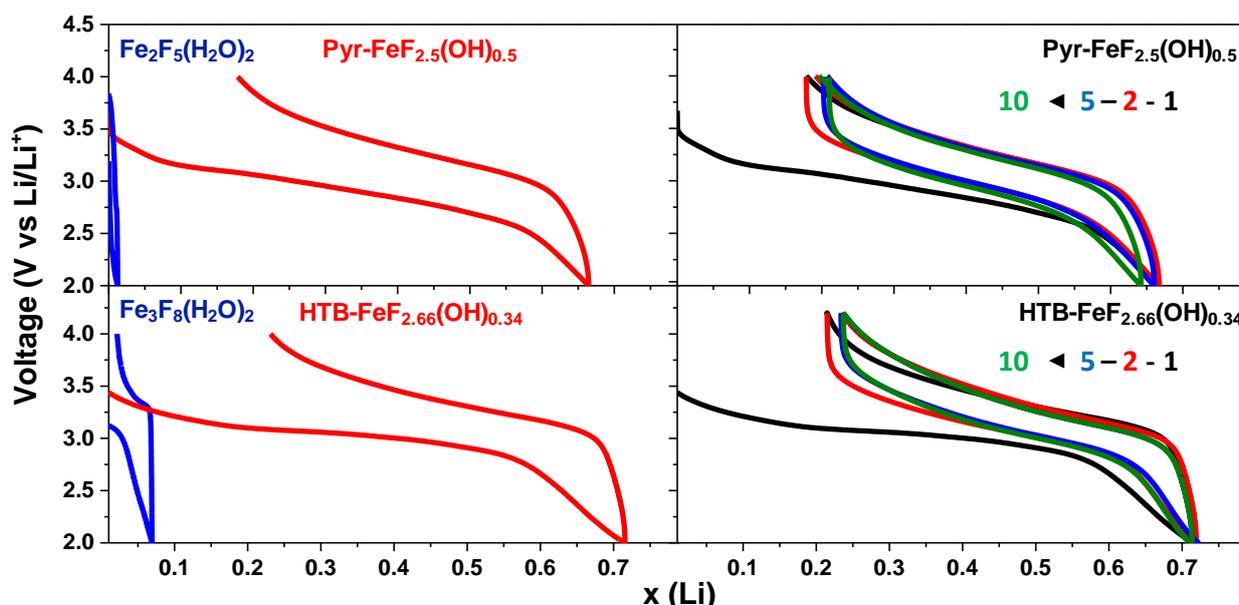


Figure 18 : Courbes potentiel-composition lors du premier cycle avec l'électrolyte LP30 et une vitesse de balayage de 0.05C : $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ (bleu) et $\text{pyr-FeF}_{2.5}(\text{OH})_{0.5}$ (rouge) en haut à gauche, $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ (bleu) et $\text{HTB-FeF}_{2.66}(\text{OH})_{0.34}$ (rouge) en bas à gauche, courbes de cyclage potentiel-composition de $\text{pyr-FeF}_{2.5}(\text{OH})_{0.5}$ (droite, haut), et de $\text{HTB-FeF}_{2.66}(\text{OH})_{0.34}$ (droite, bas).

Lors de la première décharge, 0.6 à 0.7 Li^+ peut être inséré. Cependant, après plusieurs cycles, l'insertion décroît à $\approx 0.5 \text{ Li}^+$ menant à des capacités réversibles de l'ordre de 100 à 110 mAh.g^{-1} . La perte significative de capacité après la 1^{ère} décharge est corrélée à des changements structuraux qui seront discutés dans la partie suivante.

3.2 - DRX *in situ*

Pour tenter de corréliser le processus redox à de possibles changements structuraux lors de la première insertion des ions Li^+ , un suivi par DRX *in situ* a été effectué lors de la première décharge

entre 3.5 V (tension de circuit ouvert : OCV) et 2 V. Il faut noter que le mélange échantillon-carbone SP (C_{sp}) est mécanobroyé préalablement.

3.2.1 - Pyr-FeF_{2.5}(OH)_{0.5}

Avant insertion de lithium, les pics à 15°, 28°, 30° et 50° correspondant aux réflexions (111), (113), (222) et (044) de la structure pyrochlore persistent après mécanobroyage du mélange attestant de la stabilité mécanique de la phase pyr-FeF_{2.5}(OH)_{0.5} (Figure 19). Au cours de l'insertion électrochimique du lithium, un processus d'amorphisation devient visible avec un net élargissement des pics de Bragg. A partir de $x_{Li^+} > 0.5$, les pics correspondant à la phase pyrochlore disparaissent. Cette teneur en lithium coïncide curieusement au maximum de molécules d'eau pouvant être insérées dans les cavités de la structure pyrochlore formulée FeF₃·0.5H₂O [9,13]. La perte de capacité observée lors des tests électrochimiques est donc très probablement liée à cette amorphisation du matériau. Néanmoins, un changement de structure ne peut pas être exclu également. Seule une analyse PDF du matériau lors du cyclage avec différents taux d'insertion de lithium permettrait de lever ce doute.

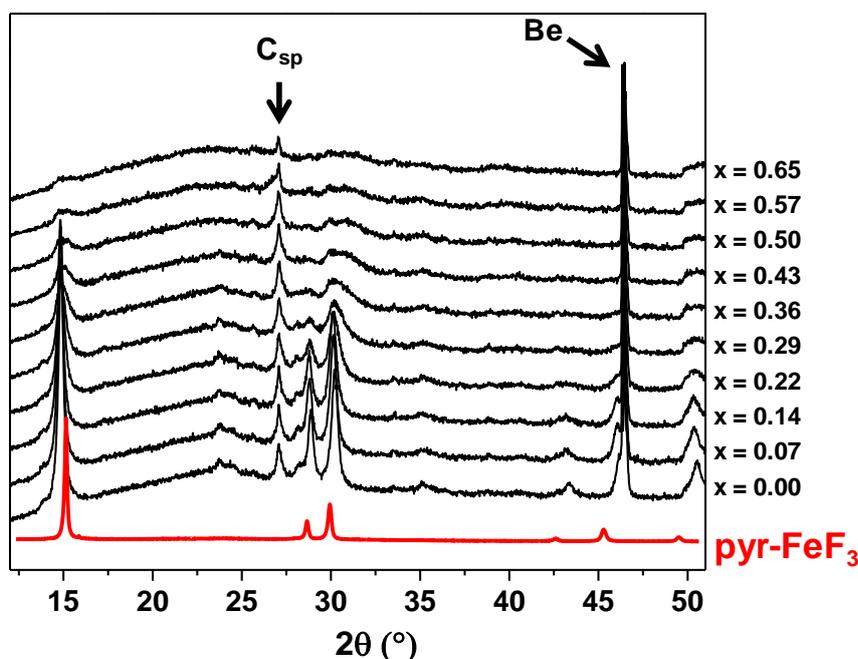


Figure 19 : Evolution des diagrammes DRX in situ lors de la première décharge entre 3.5 et 2 V de pyr-FeF_{2.5}(OH)_{0.5}.

3.2.2 - HTB-FeF_{2.66}(OH)_{0.34}

Le mécanobroyage de FeF_{2.66}(OH)_{0.34} avec le carbone n'affecte pas outre mesure le matériau puisque les pics de Bragg les plus intenses caractéristiques de la phase HTB (23.6° et 27.8°) demeurent. Lors de l'intercalation du lithium, l'intensité de ces pics diminue et la structure HTB disparaît complètement à partir de $x_{Li^+} > 0.35$ (Figure 20). Parallèlement, un nouveau pic émerge à 23° avec une largeur de raie indiquant une cristallinité accrue au fur et à mesure de l'insertion du lithium. Des similitudes structurales apparaissent entre la phase dite déchargée formulée Li_xFeF_{2.66}(OH)_{0.34} et FeF₃ de type ReO₃ qui présente un pic de Bragg intense à 24°. Le décalage

observé de $\approx 1^\circ$ vers les petits angles en θ est tout à fait compatible avec une augmentation du volume de maille lors de l'insertion de lithium. Comme précédemment, la quantité de Li^+ insérés à partir de laquelle le changement de phase s'opère est proche de la quantité maximale de molécules d'eau pouvant être insérée dans la structure ($\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$). Il est donc plausible qu'un taux d'insertion supérieur à ce nombre maximal de molécules d'eau dans la structure HTB puisse déclencher un réarrangement structural vers une structure de type ReO_3 , la variété allotropique de FeF_3 la plus stable thermodynamiquement. Il est à noter qu'un phénomène analogue a été constaté lors de l'étude réalisée par Dambournet *et al.* [14]. Etant donné que les résultats pour les phases $\text{pyr-FeF}_{2.5}(\text{OH})_{0.5}$ et $\text{HTB-FeF}_{2.66}(\text{OH})_{0.34}$ lors de la première décharge sont relativement similaires, il est supposé que la phase de type pyrochlore subisse également une transformation vers une phase amorphe de type ReO_3 lors de l'insertion du lithium.

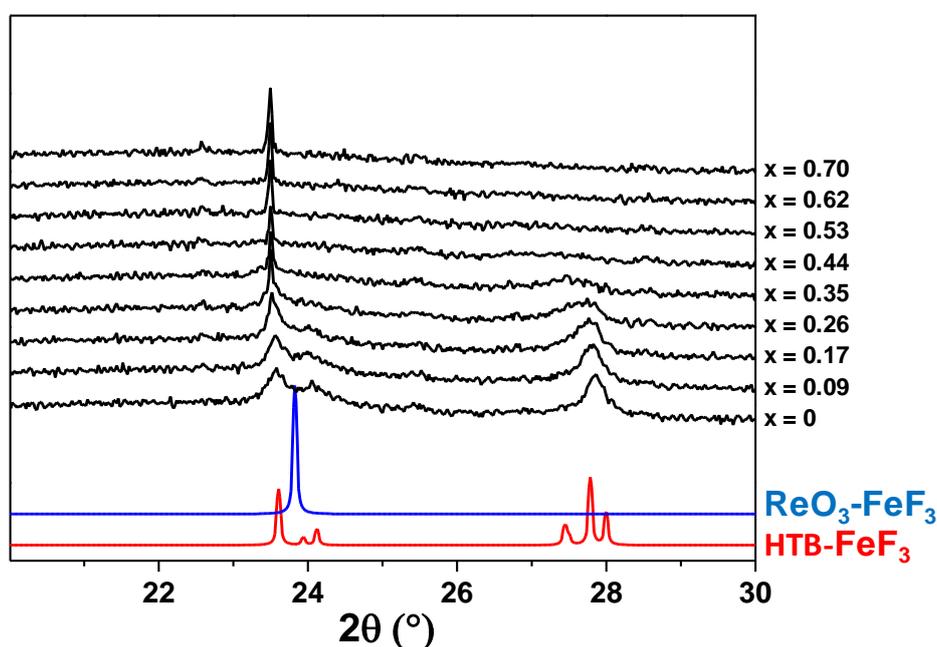
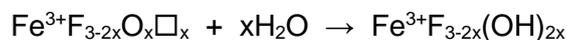


Figure 20 : Evolution des diagrammes DRX *in situ* lors de la première décharge entre 3.5 et 2 V de $\text{HTB-FeF}_{2.66}(\text{OH})_{0.34}$.

4 - Conclusion

L'étude approfondie des comportements thermiques des deux fluorures hydratés à valence mixte $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$, a mis en évidence deux nouveaux oxyfluorures lacunaires métastables se transformant très rapidement sous air ambiant en deux hydroxyfluorures de fer stables. Les deux hydrates sont obtenus en 30 min par synthèse solvothermale sous chauffage micro-ondes. Leurs caractérisations par diffraction des rayons X sur poudre et spectrométrie ^{57}Fe Mössbauer sont en bon accord avec les données de la littérature. L'analyse approfondie des comportements thermiques de ces deux fluorures hydratés par les techniques ATG, ATG-SM et HT-DRX associées à la spectroscopie IRTF révèle qu'ils sont globalement similaires. Sous azote, une étape de déshydratation suivie d'une simple décomposition se produit. Sous air ambiant, une étape de déshydratation concomitante avec une réaction d'oxydation des ions Fe^{2+} en

Fe^{3+} conduisent à des oxyfluorures intermédiaires lacunaires de formulation $\text{Fe}^{3+}\text{F}_{3-2x}\text{O}_x\Box_x$ ($x = 0.25$ et 0.17). S'ensuit une hydrolyse menant à l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Par analyse combinée des données de spectrométrie Mössbauer et PDF, il apparaît que ces deux oxyfluorures lacunaires sont instables sous atmosphère ambiante et se transforment rapidement en hydroxyfluorures stables de formulation $\text{Fe}^{3+}\text{F}_{3-2x}(\text{OH})_{2x}$ ($x = 0.25$ et 0.17) et de structures pyrochlore et HTB, respectivement. Le processus réactionnel est le suivant :



L'évaluation des propriétés électrochimiques en configuration LIB indique que ces deux hydroxyfluorures pourraient être de bons candidats en tant que matériaux de cathode. Si une chute non négligeable de capacité lors de la 1^{ère} décharge est observée pour chaque hydroxyfluorure, des capacités réversibles relativement similaires de 100 à 110 mAh.g⁻¹ sont ensuite maintenues. L'origine de cette perte de capacité a été déterminée grâce à un suivi par DRX *in situ* ; un taux de lithium limite entraîne pour chaque structure une évolution probable vers une phase de type ReO_3 . Les deux limites d'insertion des ions Li^+ semblent corrélées au nombre maximal d'espèces que chaque hydroxyfluorure peut accepter au sein des cavités structurales, soit $0.5\text{H}_2\text{O}$ pour pyr- $\text{FeF}_{2.5}(\text{OH})_{0.5}$ et $0.33\text{H}_2\text{O}$ pour HTB- FeF_3 . Il faut noter que les évolutions structurales au-delà de ces limites conduisent à une phase amorphe pour l'hydroxyfluorure de type pyrochlore et à une phase bien cristallisée pour l'hydroxyfluorure de type HTB.

5 - Références

- [1] W. Hall; S. Kim; J. Zubieta; E. G. Walton; D. B. Brown, "Structure of a mixed-valence iron fluoride, $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", *Inorg. Chem.* **16** (1977) 1884-1887. doi:10.1021/ic50174a012.
- [2] Y. Lalignant; J. Pannetier; P. Labbe; G. Ferey, "A new refinement of the crystal structure of the inverse weberite $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ ", *J. Solid State Chem.* **62** (1986) 274-277. doi:10.1016/0022-4596(86)90240-9.
- [3] E. Herdtweck, "Die Kristallstruktur des gemischtvalenten Eisenfluoridhydrates $\text{Fe}_3\text{F}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **501** (1983) 131-136. doi:10.1002/zaac.19835010615.
- [4] M. Leblanc; G. Ferey; Y. Calage; R. De Pape, "Idle spin behavior of the shifted hexagonal tungsten bronze type compounds $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ and $\text{MnFe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ ", *J. Solid State Chem.* **53** (1984) 360-368. doi:10.1016/0022-4596(84)90113-0.
- [5] M. Guillot; A. Marchand; M. Leblanc; G. Ferey, "Magnetic properties in a high continuous magnetic field of the 'frustrated' compound $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ ", *Journal of Physics C: Solid State Physics* **20** (1987) 2405-2414. doi:10.1088/0022-3719/20/16/013.
- [6] K. J. Gallagher; M. R. Ottaway, "Mixed-valent iron fluoride hydrates and their thermal-decomposition products", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1975) 978-982. doi:10.1039/DT9750000978.
- [7] M. Burbano; M. Duttine; B. J. Morgan; O. J. Borkiewicz; K. W. Chapman; A. Wattiaux; A. Demourgues; H. Groult; M. Salanne; D. Dambournet, "Impact of anion vacancies on the local and electronic structures of iron-based oxyfluoride electrodes", *J. Phys. Chem. Lett.* **10** (2019) 107-112. doi:10.1021/acs.jpcllett.8b03503.
- [8] A. Demourgues; L. Francke; E. Durand; A. Tressaud, "Chemistry and key structural features of oxyhydroxy-fluorides: relationships with the acidic character, thermal stability and surface area", *J. Fluorine Chem.* **114** (2002) 229-236. doi:10.1016/S0022-1139(02)00031-3.
- [9] R. De Pape; G. Ferey, "A new form of FeF_3 with the pyrochlore structure : Soft chemistry synthesis, crystal structure, thermal transitions and structural correlations with the other forms of FeF_3 ", *Mater. Res. Bull.* **21** (1986) 971-978. doi:10.1016/0025-5408(86)90134-0.
- [10] M. Leblanc; G. Ferey; P. Chevallier; Y. Calage; R. Depape, "Hexagonal Tungsten Bronze-type Fe-III fluoride - $(\text{H}_2\text{O})_{0.33}\text{FeF}_3$ - crystal-Structure, magnetic-properties, dehydration to a new form of iron trifluoride", *J. Solid State Chem.* **47** (1983) 53-58. doi:10.1016/0022-4596(83)90041-5.
- [11] Y. Calage; M. Leblanc; G. Ferey; F. Varret, "Mössbauer investigation of hexagonal tungsten bronze type FeIII fluorides: $(\text{H}_2\text{O})_{0.33}\text{FeF}_3$ and anhydrous FeF_3 ", *J. Magn. Magn. Mater.* **43** (1984) 195-203. doi:http:10.1016/0304-8853(84)90098-2.
- [12] M. Leblanc; R. De Pape; G. Ferey; J. Pannetier, "Ordered magnetic frustration – V. Antiferromagnetic structure of the hexagonal bronzoid $\text{HTB} \cdot \text{FeF}_3$; Comparison with the non frustrated rhombohedral form", *Solid State Commun.* **58** (1986) 171-176. doi:10.1016/0038-1098(86)90836-7.
- [13] C. Li; C. Yin; L. Gu; R. E. Dinnebier; X. Mu; P. A. van Aken; J. Maier, "An $\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ polytype: a microporous framework compound with intersecting tunnels for Li and Na batteries", *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 11425-11428. doi:10.1021/ja402061q.
- [14] D. Dambournet; K. W. Chapman; M. Duttine; O. Borkiewicz; P. J. Chupas; H. Groult, "Lithium insertion mechanism in iron-based oxyfluorides with anionic vacancies probed by PDF analysis", *ChemistryOpen* (2015) 443-447. doi:10.1002/open.201500031.

CHAPITRE III

Nouveaux oxyfluorures mixtes amorphes à base de fer(III) : de la synthèse aux propriétés électrochimiques

La stratégie positive développée dans le chapitre précédent, qui consiste à décomposer thermiquement des fluorures de fer à valence mixte dihydratés, a été étendue aux précurseurs hydratés de mêmes formulations, $M^{2+}M^{3+}_2F_8(H_2O)_2$ et $M^{2+}Fe^{3+}F_5(H_2O)_2$, à cation et valence mixtes. Leur préparation optimisée en milieu solvothérmal a été complétée par une analyse structurale fine par DRX et spectrométrie Mössbauer pour établir les formulations chimiques. L'étude approfondie de leur comportement thermique a mis en évidence des intermédiaires oxyfluorés amorphes dont les propriétés électrochimiques comparées aux précurseurs hydratés se révèlent dignes d'intérêt.

1 - Synthèse et caractérisation de fluorures hydratés $M^{2+}M^{3+}_2F_8(H_2O)_2$

1.1 - Généralités

Cinq couples M^{2+}/M^{3+} ont été considérés : Fe^{2+}/V^{3+} , Mn^{2+}/Fe^{3+} , Co^{2+}/Fe^{3+} , Ni^{2+}/Fe^{3+} et Cu^{2+}/Fe^{3+} . Sur les cinq fluorures hydratés $M^{2+}M^{3+}_2F_8(H_2O)_2$ obtenus, deux sont répertoriés dans la littérature, $MnFe_2F_8(H_2O)_2$ et $CuFe_2F_8(H_2O)_2$. Ils sont préparés à partir d'un mélange de MF_2-FeF_3 dans HF aqueux à 40% par synthèse hydrothermale sous pression de l'ordre de 200 MPa [1,2]. La structure de l'hydrate au manganèse, isotype de celle de $Fe_3F_8(H_2O)_2$, est résolue dans le groupe d'espace $C2/m$ alors que celle au cuivre l'est dans le groupe d'espace $C2/c$ en raison de l'effet Jahn-Teller de l'ion Cu^{2+} . Il en résulte une déformation de la cavité hexagonale du feuillet HTB par rapport à celle observée avec le manganèse (Figure 1).

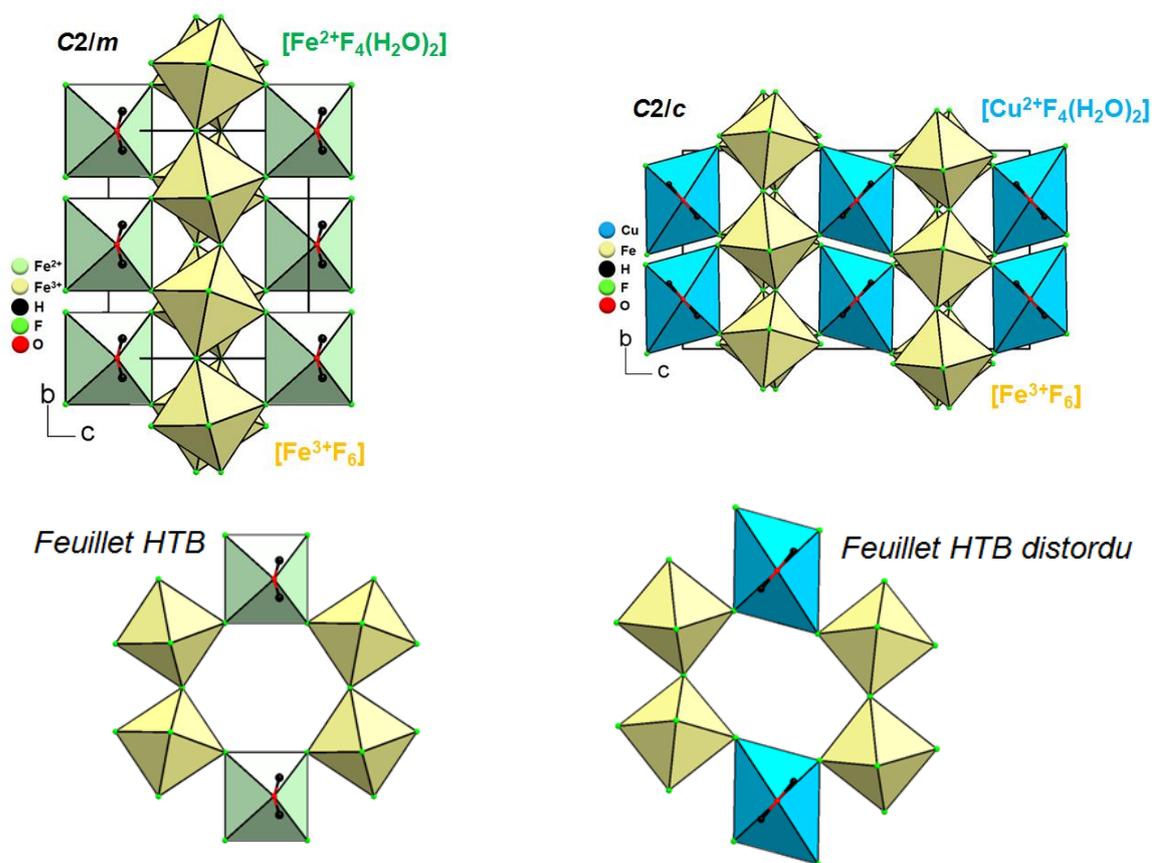


Figure 1 : Projections [100] de $Fe_3F_8(H_2O)_2$ (gauche) et $CuFe_2F_8(H_2O)_2$ (droite) et de leurs feuillets HTB respectifs (bas gauche et droit).

1.2 - Synthèse des fluorures hydratés $M^{2+}M^{3+}_2F_8(H_2O)_2$

L'ensemble des hydrates formulés $M^{2+}M^{3+}_2F_8(H_2O)_2$ est obtenu par synthèse solvothermale assistée par chauffage micro-ondes à partir d'un mélange de précurseurs métalliques chlorés anhydres et/ou hydratés (Tableau 1). La concentration $[M^{2+}] + [M^{3+}] = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ ($n_{M^{2+}} = 0.33 \text{ mmol}$, $n_{M^{3+}} = 0.66 \text{ mmol}$), le rapport $[M^{3+}]/[M^{2+}] = 2$ et le volume de liquide (HF et MeOH) de 10 mL ont été fixés. Le rapport molaire entre les réactifs $M^{2+}/M^{3+}/HF/MeOH$ est 1/2/44/699. Les précurseurs sont placés dans des autoclaves en Teflon® puis chauffés dans un four micro-ondes à 160°C pendant 30 min sous agitation. Après refroidissement, les solides cristallins sont filtrés, lavés avec 2 mL

d'éthanol technique et séchés dans un four sous air à 100°C pendant une nuit. Il faut noter que la synthèse de FeV_2 s'effectue à partir de chlorure de fer(II) et qu'une partie des ions Fe^{2+} subit une oxydation en Fe^{3+} durant la synthèse en raison de la présence d'eau et que la formulation FeV_2 supposée initialement est transformée en $\text{Fe}_{1.64}\text{V}_{1.36}$ après étude Mössbauer (voir paragraphe suivant).

Tableau 1 : Différentes caractéristiques des phases $\text{M}^{2+}\text{M}^{3+}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$

$\text{M}^{2+}\text{M}^{3+}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$	Notation	Couleur	Précurseurs $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$
$\text{Fe}(\text{Fe}_{0.64}\text{V}_{1.36})\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$	FeV_2 puis $\text{Fe}_{1.6}\text{V}_{1.4}$	verte	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{VCl}_3$
$\text{MnFe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$	MnFe_2	blanche	$\text{MnCl}_2/\text{FeCl}_3$
$\text{CoFe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$	CoFe_2	rose	$\text{CoCl}_2/\text{FeCl}_3$
$\text{NiFe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$	NiFe_2	verte	$\text{NiCl}_2/\text{FeCl}_3$
$\text{CuFe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$	CuFe_2	grise	$\text{CuCl}_2/\text{FeCl}_3$

1.3 - Caractérisation physicochimique des fluorures hydratés $\text{M}^{2+}\text{M}^{3+}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$

1.3.1 - Analyse par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer

L'analyse des diffractogrammes DRX des différents solides préparés indiquent que les phases obtenues sont pures à l'exception de $\text{CoFe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ qui présente des traces de $\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS-00-037-0794). La similitude des diagrammes DRX de FeV_2 , MnFe_2 , CoFe_2 et NiFe_2 prouve que leurs structures sont isotypes de celle de $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ (ISCD-38366) dont l'indexation s'effectue dans le système monoclinique et le groupe d'espace $C2/m$ (Figure 2).

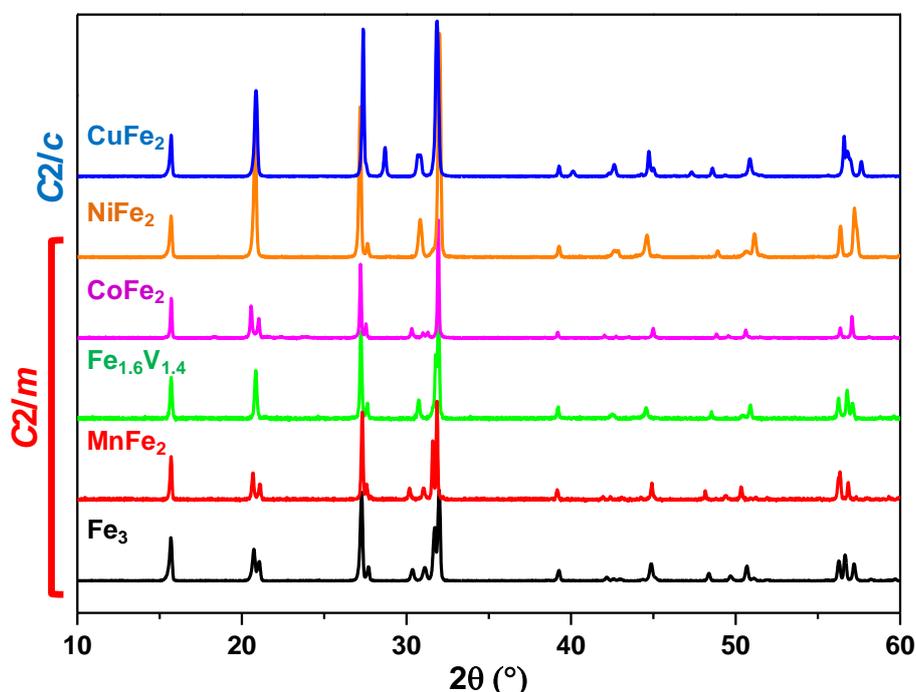


Figure 2 : Diagrammes DRX des hydrates $\text{M}^{2+}\text{M}^{3+}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$

La bonne cristallinité de ces phases, reflétée par les faibles largeurs de raies de diffraction observées sur les diagrammes DRX (Figure 2), est confirmée par l'évaluation de la taille des cristallites, par MEB, oscillant entre 1 et 10 μm (Figure 3).

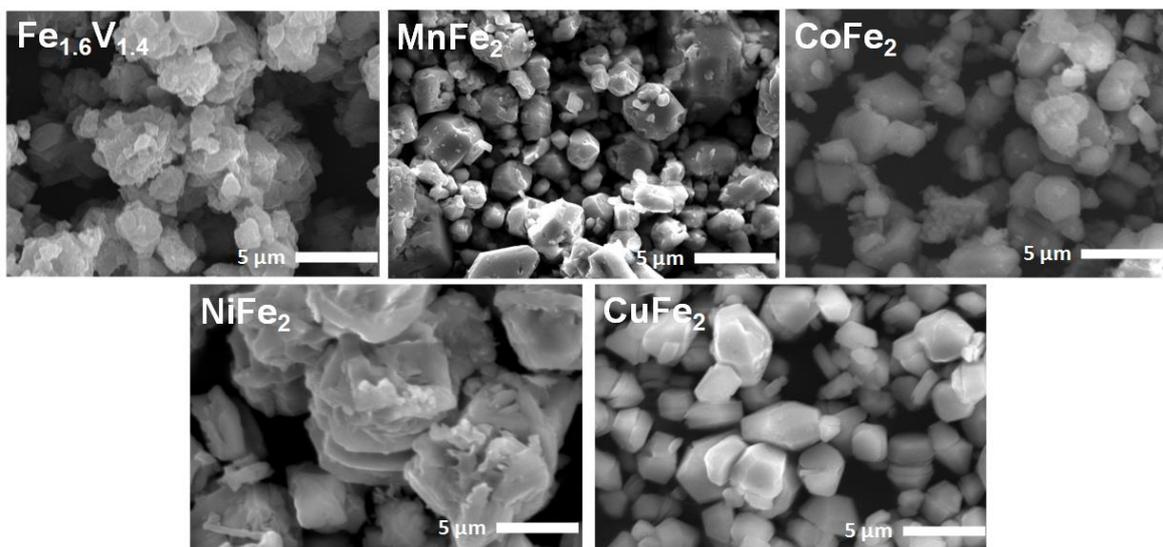


Figure 3 : Images MEB des hydrates $M^{2+}M^{3+}_2F_8(H_2O)_2$.

Une caractérisation fine de ces hydrates a été engagée par spectroscopie Mössbauer afin de confirmer la valence et l'environnement des atomes de fer, de déterminer la présence possible d'impuretés à base de fer parfois non visibles sur les diagrammes DRX et d'identifier d'éventuelles inversions/substitutions cationiques sur les sites M^{n+} (observées dans des fluorures hybrides mixtes $(M_{1-x}^{2+}M_x^{3+})M^{3+}F_5(H_2O)_{1-x}(H_2O)_x$ aussi obtenus par synthèse solvothermale [3]). Les mesures Mössbauer ont été effectuées à 300 K et 77 K. Les spectres sont présentés à la Figure 4 et les valeurs des paramètres hyperfins sont répertoriées dans le Tableau 2.

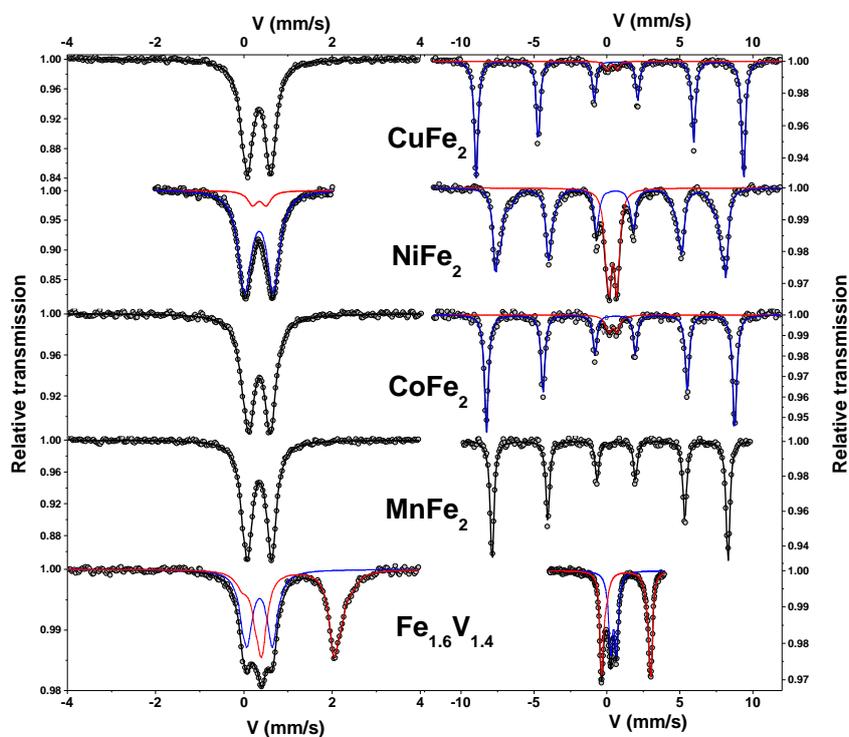


Figure 4 : Spectres ^{57}Fe Mössbauer des phases $M^{2+}M^{3+}_2F_8(H_2O)_2$ à 300 K (gauche) et 77 K (droite). Pour $M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$, les lignes bleues et rouges représentent les composantes Fe^{3+} majeure et mineure respectivement et les composantes Fe^{3+} et Fe^{2+} pour le vanadium.

Les spectres acquis à 300 K peuvent être décrits par des structures quadripolaires avec une ou deux composantes selon la combinaison cationique M^{2+}/M^{3+} . Les valeurs des déplacements isomériques dans les systèmes à base de Ni, Co et Mn correspondent clairement à des espèces Fe^{3+} à spin élevé.

Pour l'hydrate initialement noté FeV_2 , le spectre à 77 K est constitué de deux doublets paramagnétiques attribués à la valence mixte du fer dont la composante majoritaire correspond à celle des ions ferreux. Le rapport molaire Fe^{3+}/Fe^{2+} est estimé à 0.64. Compte tenu des rayons ioniques très similaires de Fe^{3+} et V^{3+} ($r_{Fe^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$ (HS), $r_{V^{3+}} = 0.640 \text{ \AA}$, coordinence 6), la substitution d'ions V^{3+} par des ions Fe^{3+} est à considérer. Elle conduit à une formulation $Fe^{2+}(Fe^{3+}_{0.64}V^{3+}_{1.36})F_8(H_2O)_2$ notée par la suite $Fe_{1.6}V_{1.4}$, en supposant que le site 2b reste uniquement occupé par des ions Fe^{2+} .

Le spectre Mössbauer à 77 K de $MnFe_2$ se décrit par un sextuplet Zeeman composé de raies lorentziennes étroites, caractéristiques d'un bon état cristallin. Les données hyperfines obtenues pour les ions Fe^{3+} sont en parfait accord avec celles estimées lors d'une étude Mössbauer de 1984 [1].

Le spectre de $CoFe_2$ à 77 K se décrit aussi à l'aide d'un sextuplet avec des lignes lorentziennes étroites et une petite composante quadripolaire est attribuée à une faible quantité de $Co^{2+}Fe^{3+}F_5 \cdot 7H_2O$ (5% molaire), aussi observée par DRX.

Tableau 2 : Valeurs affinées des paramètres hyperfins pour $M^{2+}M^{3+}_2F_8(H_2O)_2$ à 300 K et 77 K.

		Fe^{n+}	δ	$\Delta E_Q/2\varepsilon$	B_{hf}	τ
$Fe_{1.64}V_{1.36}F_8(H_2O)_2$						
300 K	2 doublets	Fe^{3+}	0.46	0.58	-	0.39
		Fe^{2+}	1.33	<1.74>	-	0.61
77 K	2 doublets	Fe^{3+}	0.57	0.40	-	0.39
		Fe^{2+}	1.45	<3.09>	-	0.61
$CoFe_2F_8(H_2O)_2$						
300 K	1 doublet	Fe^{3+}	0.46	0.49		
77 K	1 sextuplet	Fe^{3+}	0.58	-0.34	51	0.92
	1 doublet	Fe^{3+}	0.51	0.67	-	0.08
$NiFe_2F_8(H_2O)_2$						
300 K	2 doublets	Fe^{3+}	0.46	0.64	-	0.73
		Fe^{3+}	0.46	0.31	-	0.27
77 K	1 sextuplet	Fe^{3+}	<0.58>	<-0.23>	<46>	0.73
	1 doublet	Fe^{3+}	0.52	0.54	-	0.27
$MnFe_2F_8(H_2O)_2$						
00 K	1 doublet	Fe^{3+}	0.46	0.52	-	
77 K	1 sextuplet	Fe^{3+}	0.58	-0.43	50	
$CuFe_2F_8(H_2O)_2$						
300 K	1 doublet	Fe^{3+}	0.44	0.61		
77 K	1 sextuplet	Fe^{3+}	0.57	-0.42	57	0.95
	1 doublet	Fe^{3+}	0.51	0.67		0.05

δ (± 0.02), ΔE_Q (± 0.02) et 2ε (± 0.02) sont donnés en $mm \cdot s^{-1}$, B_{hf} (± 2) en T et τ (± 0.02).

Pour le spectre à 300 K de l'échantillon NiFe₂, deux composantes quadripolaires attribuées à des espèces ferriques sont nécessaires. A 77 K, un sextuplet Zeeman et une composante quadripolaire significative (27%) permettent un bon ajustement du spectre. Cette seconde composante peut être attribuée à une inversion cationique partielle Ni²⁺/Fe³⁺ probable en raison de valeurs relativement proches des rayons ioniques ($r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.69 \text{ \AA}$, $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$ (HS), coordinence 6). Bien qu'un doute subsiste sur l'existence d'une seconde phase amorphe au fer non visible en DRX, les résultats des analyses thermiques permettent d'exclure cette hypothèse. Selon l'affinement obtenu, 73% des ions Fe³⁺ se trouvent sur le site cristallographique 4f permettant d'obtenir la composante magnétique et 27% sur l'autre site (2b), frustré magnétiquement, donnant un doublet paramagnétique.

Pour l'échantillon CuFe₂, aucune impureté n'est détectée par DRX. Cependant, outre le sextuplet classique observé pour les ions Fe³⁺, une composante quadripolaire mineure est détectée sur le spectre Mössbauer à 77 K. Une impureté à base de fer sous forme amorphe ou nanocristalline, estimée à 5% molaire, paraît plus envisageable qu'une inversion cationique Cu²⁺/Fe³⁺ du fait de leurs valeurs différentes de rayons ioniques ($r_{\text{Cu}^{2+}} = 0.73 \text{ \AA}$, $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$ (HS), coordinence 6) et de la distorsion peu plausible que subirait le site octaédrique dans cette configuration.

Les résultats précédents de spectroscopie Mössbauer ont été pris en compte pour les affinements Rietveld, en particulier la substitution V³⁺/Fe³⁺ et l'inversion cationique Ni²⁺/Fe³⁺. A l'exception de la structure de CuFe₂F₈(H₂O)₂ décrite dans le groupe d'espace C2/c, les structures des autres hydrates M²⁺M³⁺₂F₈(H₂O)₂ sont décrites dans le groupe C2/m ; les cations métalliques M²⁺ et M³⁺ occupent respectivement les sites cristallographiques 2b et 4f.

Dans le cas de Fe_{1.64}V_{1.36}F₈(H₂O)₂, qui peut également s'écrire Fe²⁺(Fe^{3+_{0.64}}V^{3+_{1.36}})F₈(H₂O)₂ par analogie à la formulation type, un taux d'occupation est imposé sur le site 4f occupé à 32% par les ions Fe³⁺ et à 68% par les ions V³⁺ et conduit à un affinement de bonne qualité.

Pour NiFe₂F₈(H₂O)₂, un désordre statistique est introduit dans l'affinement de la structure en tenant compte de l'inversion cationique observée en spectrométrie Mössbauer. La deuxième composante paramagnétique avec 27% du fer correspond à la présence de 0.54Fe³⁺ sur le site 2b. Cette valeur entraîne réciproquement une occupation de 0.54Ni²⁺ sur le site 4f et la formulation détaillée s'écrit (Ni^{2+_{0.46}}Fe^{3+_{0.54}})(Ni^{2+_{0.54}}Fe^{3+_{1.46}})F₈(H₂O)₂. Elle conduit à des facteurs d'accord meilleurs pour l'affinement du diagramme DRX ($R_p = 0.158$, $R_{wp} = 0.112$, $\chi^2 = 6.92$) que ceux obtenus avec la formulation sans désordre cationique Ni²⁺Fe^{3+₂}F₈(H₂O)₂ ($R_p = 0.170$, $R_{wp} = 0.121$, $\chi^2 = 9.35$).

L'impureté Co²⁺Fe³⁺F₅·7H₂O quantifiée par spectrométrie Mössbauer et visible également sur le diagramme DRX (Figure 5) n'a pas pu être introduite dans l'affinement Rietveld car aucune donnée structurale de cette phase ou d'une phase isotype n'est connue à ce jour. Si les agitations thermiques des atomes demeurent globalement un peu élevées, l'affinement reste toutefois de qualité satisfaisante.

Les facteurs d'accord issus des affinements Rietveld des diagrammes DRX des hydrates au

manganèse et au cuivre attestent de la très bonne qualité des résolutions structurales avec des paramètres de maille et des positions atomiques en très bon accord avec celles issues des affinements sur monocristal [1,2]. Les Diagrammes DRX affinés sont proposés à la Figure 5 et les données cristallographiques au Tableau 3 et au Tableau 4.

L'évolution des volumes de maille est en bonne adéquation avec la somme des rayons ioniques M^{2+}/M^{3+} ($\Sigma r = rM^{2+} + rM^{3+}$) (Figure 6).

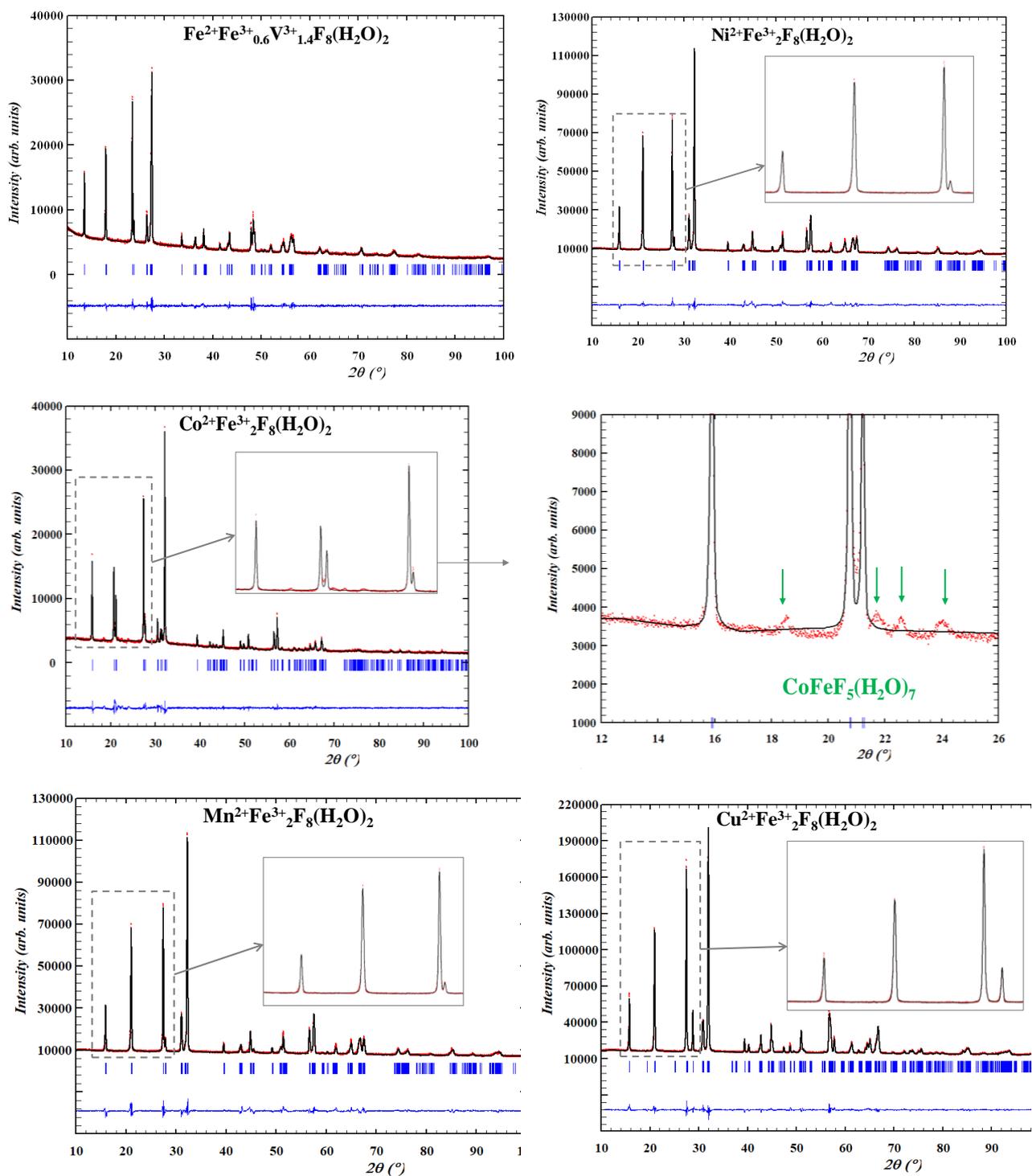


Figure 5 : Affinements Rietveld des diagrammes DRX des hydrates $M^{2+}M^{3+}_2F_8(H_2O)_2$.

Tableau 3 : Données cristallographiques des hydrates $M^{2+}M^{3+}_2F_8(H_2O)_2$ issues des affinements

des diagrammes DRX par la méthode de Rietveld.

	Nouvelles phases			Phases connues	
	$\text{Fe}_{1.64}\text{V}_{1.36}\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{CoFe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{NiFe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{MnFe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{CuFe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$
Notation	$\text{Fe}_{1.6}\text{V}_{1.4}$	CoFe_2	NiFe_2	MnFe_2	CuFe_2
Masse mol. (g.mol ⁻¹)	353.60	358.68	358.40	354.64	363.24
Système cristallin			monoclinique		
Groupe d'espace			<i>C2/m</i>		
a (Å)	7.583(1)	7.562(1)	7.542(1)	7.613(1)	7.534(1)
b (Å)	7.481(1)	7.467(1)	7.425(1)	7.532(1)	7.485(1)
c (Å)	7.527(1)	7.354(1)	7.450(1)	7.477(1)	13.020(1)
β (°)	119.925(3)	118.393(2)	120.052(1)	118.157(2)	90.493(2)
V (Å ³), Z	370.00(3), 2	365.27(3), 2	361.10(2), 2	378.06(2), 2	734.20(3), 4
λ (Å)	CuK_α	CoK_α	CoK_α	CuK_α	CoK_α
ρ _{calc.} (g.cm ⁻³)	3.086	3.181	3.259	3.223	3.181
2θ range (°)	10 – 140	10 – 100	10 – 130	10 – 140	10 – 100
Réfl. uniques	405	489	467	779	539
Para. affinés	84	46	74	53	66
χ ²	2.17	5.02	6.92	1.83	8.88
R _p / R _{wp}	0.223 / 0.132	0.189 / 0.144	0.158 / 0.112	0.249 / 0.141	0.097 / 0.077
R _B / R _i	0.039 / 0.057	0.063 / 0.077	0.086 / 0.144	0.059 / 0.050	0.040 / 0.043

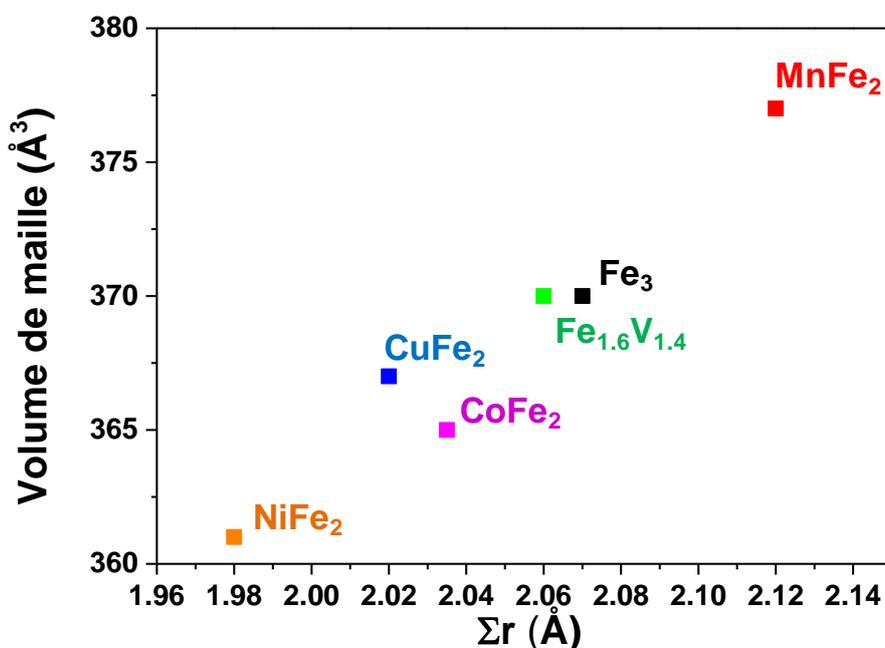


Figure 6 : Variation du volume de maille en fonction de la somme des rayons cationiques M^{2+}/M^{3+} des hydrates $M^{2+}M^{3+}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$.

Tableau 4 : Coordonnées atomiques et PDA des hydrates $M^{2+}M^{3+}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$.

Atome	Site	x	y	z	τ	B _{eq} (Å ²)*
Fe_{1.64}V_{1.36}F₈(H₂O)₂						
Fe ²⁺ (1)	2b	0	½	0	1	4.1(1)
Fe ³⁺ (2)	4f	¼	¼	½	0.32	2.0(1)
V ³⁺ (1)	4f	¼	¼	½	0.68	2.0(1)
O(1)	4i	0.2087(10)	0	-0.0182(14)	1	4.0(1)
F(1)	4h	0	0.2142(10)	½	1	4.9(1)
F(2)	4i	0.2412(11)	0	0.4259(10)	1	4.9(1)
F(3)	8j	0.1008(10)	0.3026(5)	0.2161(4)	1	4.9(1)
CoFe₂F₈(H₂O)₂						

Co ²⁺ (1)	2b	0	½	0	1	5.1(2)
Fe ³⁺ (2)	4f	¼	¼	½	1	4.8(2)
O(1)	4i	0.2511(9)	0	0.0427(10)	1	5.8(2)
F(1)	4h	0	0.2931(9)	½	1	5.8(2)
F(2)	4i	0.1945(1)	0	0.4552(15)	1	5.8(2)
F(3)	8j	0.1271(6)	0.2922(8)	0.2112(6)	1	5.8(2)
NiFe₂F₈(H₂O)₂						
Ni ²⁺ (1)	2b	0	½	0	0.46	3.0(1)
Fe ³⁺ (1)	2b	0	½	0	0.54	3.0(1)
Ni ²⁺ (2)	4f	¼	¼	½	0.27	3.0(1)
Fe ³⁺ (2)	4f	¼	¼	½	0.73	3.0(1)
O(1)	4i	0.2281(8)	0	-0.0145(10)	1	4.3(1)
F(1)	4h	0	0.2052(7)	½	1	4.3(1)
F(2)	4i	0.2366(9)	0	0.4064(9)	1	4.3(1)
F(3)	8j	0.0856(8)	0.3223(4)	0.1950(4)	1	4.3(1)
MnFe₂F₈(H₂O)₂						
Mn ²⁺ (1)	2b	0	½	0	1	1.0(1)
Fe ³⁺ (1)	4f	¼	¼	½	1	1.2(1)
O(1)	4i	0.2245(7)	0	0.0390(9)	1	2.2(1)
F(1)	4h	0	0.2844(7)	½	1	2.2(1)
F(2)	4i	0.1957(8)	0	0.4468(9)	1	2.2(1)
F(3)	8j	0.1268(5)	0.2933(5)	0.2182(4)	1	2.2(1)
CuFe₂F₈(H₂O)₂						
Cu ²⁺ (1)	4c	¼	¼	0	1	3.6(1)
Fe ³⁺ (2)	8f	0.2561(6)	0.0424(3)	0.2532(3)	1	1.6(1)
O(1)	8f	0.4978(5)	0.2478(11)	0.5017(4)	1	2.7(1)
F(1)	8f	0.2958(5)	0.2871(6)	0.2675(3)	1	2.7(1)
F(2)	8f	0.2615(11)	0.0650(6)	0.1149(6)	1	2.7(1)
F(3)	8f	0.2498(10)	0.0147(6)	0.3902(6)	1	2.7(1)
F(4)	4e	0	0.0867(7)	¼	1	2.7(1)
F(5)	4e	0	0.4945(7)	0.0334(8)	1	2.7(1)

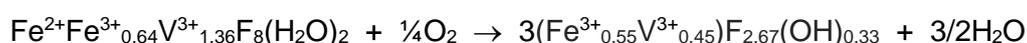
* Des contraintes sont appliquées.

1.3.2 - Thermodiffraction des fluorures hydratés

Cette partie concerne l'étude thermique des différents fluorures hydratés par DRX effectuée sous air sec pour lesquels la formation d'intermédiaires cristallisés ou amorphes est observée.

1.3.2.1 - Fe_{1.64}V_{1.36}F₈(H₂O)₂

Le thermodiffractogramme DRX montre que Fe_{1.64}V_{1.36}F₈(H₂O)₂ est stable jusqu'à 220°C et se décompose entre 240 et 280°C en une phase cristalline dont la position des pics de diffraction s'apparente à ceux de HTB-FeF₃ (Figure 7, gauche). Par analogie avec le comportement thermique observé pour Fe₃F₈(H₂O)₂ (voir Chapitre 2), la formation de cet intermédiaire, de formule supposée HTB-(Fe_{0.55}V_{0.45})F_{2.67}(OH)_{0.33}, peut être régie selon la réaction chimique suivante :



A partir de 280°C, cet intermédiaire cristallisé se transforme en une phase non identifiée, voire plusieurs, puis à 500°C en hématite (Fe₂O₃). Etant donné l'absence de phase au vanadium dans le résidu, la sublimation d'un composé ou plusieurs à base de vanadium est suspectée. Cette hypothèse est d'autant plus plausible qu'il est connu que les phases fluorées telles que VF₃ et VOF₃

($T_{\text{subl.}} = 480^{\circ}\text{C}$) présentent une volatilité significative sur la plage de température balayée lors de cette étude thermique [4]. L'analyse ATG sous air sec (Figure 7 droite) et le diagramme DRX du résidu, comportant seulement Fe_2O_3 , confortent cette hypothèse. Cependant, elle n'explique pas totalement la perte expérimentale un peu supérieure à la valeur théorique malgré la prise en compte de la sublimation d'une phase au vanadium (VF_3 dans le cas de l'ATG). La seconde partie du schéma réactionnel de décomposition pourrait s'écrire alors :

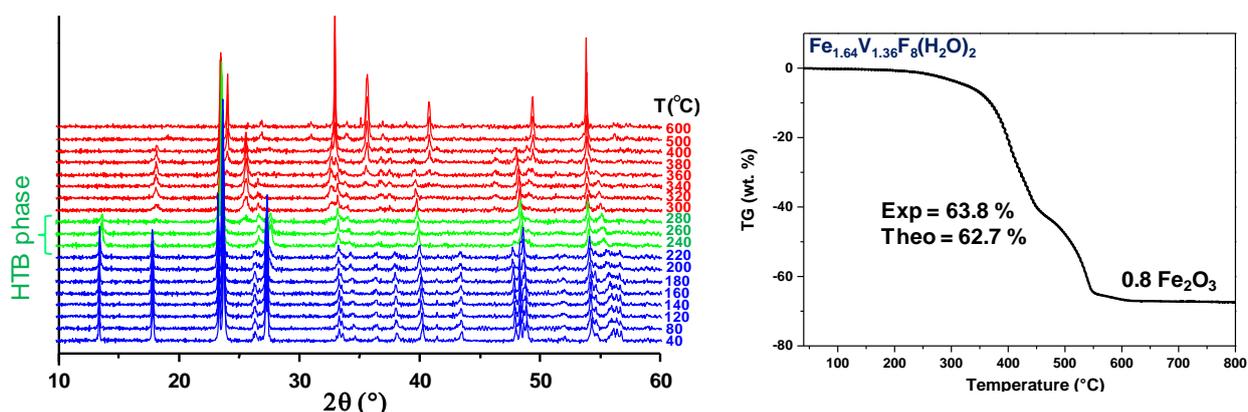
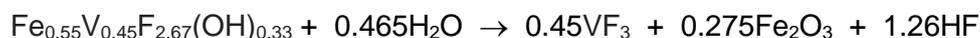


Figure 7 : Evolution en température des diagrammes DRX de $\text{Fe}_{1.6}\text{V}_{1.4}\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ (gauche) et ATG de $\text{Fe}_{1.64}\text{V}_{1.36}\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ sous air sec (droite).

Malgré une fenêtre très étroite de température, plusieurs essais ont permis de stabiliser thermiquement cet intermédiaire par un chauffage sous air ambiant à 280°C durant 1 h. Par analogie avec la phase HTB- $\text{FeF}_{2.66}(\text{OH})_{0.34}$ qui s'hydrate légèrement pendant l'acquisition DRX (voir Chapitre 2), des affinements Rietveld dans les groupes d'espace $P6_3/m$ et $Cmcm$ ont été menés. En dépit d'une faible cristallinité de la phase, des facteurs d'accord acceptables et des distances $\text{M}^{3+}\text{-O/F}$ cohérentes sont obtenues pour l'affinement dans la maille hexagonale (Figure 8). Il conduit à la formulation finale $(\text{Fe}_{0.55}\text{V}_{0.45})\text{F}_{2.67}(\text{OH})_{0.33}\cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$. Les données cristallographiques relatives à cet hydroxyfluorure sont données dans le Tableau 5 et le Tableau 6.

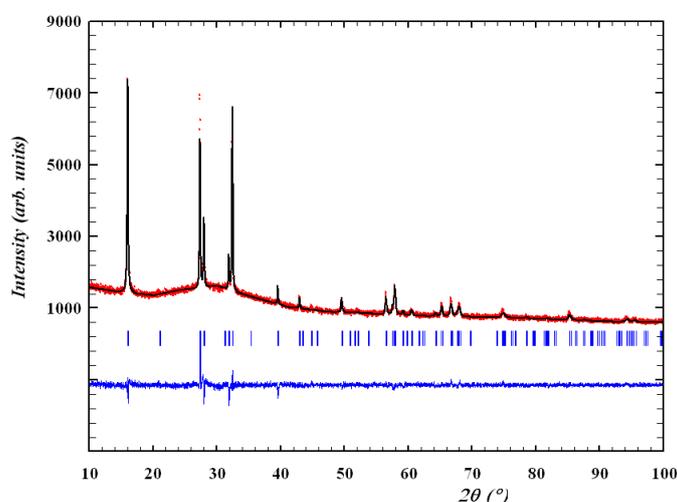


Figure 8 : Affinement Rietveld du diagramme DRX de $(\text{Fe}_{0.55}\text{V}_{0.45})\text{F}_{2.67}(\text{OH})_{0.33}\cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$.

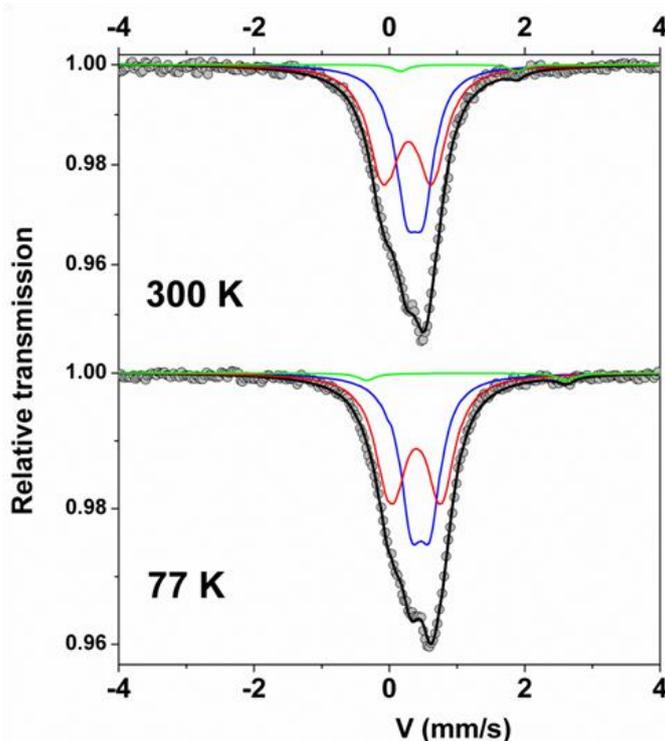
Tableau 5 : Paramètres structuraux de $(\text{Fe}_{0.55}\text{V}_{0.45})\text{F}_{2.67}(\text{OH})_{0.33}\cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$.

Formulation	$(\text{Fe}_{0.55}\text{V}_{0.45})\text{F}_{2.67}(\text{OH})_{0.33}\cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$	Distances Fe-F/O (Å)
Système / Groupe d'espace	hexagonal / $P6_3/m$	2x (Fe/V)-F(1) 1.89 (1)
a (Å), c (Å)	7.391(1), 7.557(1)	2 x (Fe/V)-F(2)/O(2) = 1.91(9)
V (Å ³), Z	357.5(1), 6	2 x (Fe/V)-F(2)/O(2) = 1.94(13)
Longueur d'onde (Å)	CoK α	
$\rho_{\text{calc.}}$ (g cm ⁻³)	3.081	
2 θ (°)	5 – 150	
Réflexions uniques	366	
Paramètres affinés	15	
R_p / R_{wp}	0.436 / 0.251	
R_B / R_f	0.084 / 0.081	
χ^2	2.13	
		Valence
		$\Sigma V(1)/\text{Fe}(1) = +3.31$

Tableau 6 : Coordonnées atomiques et paramètres équivalents de déplacement atomique dans $(\text{Fe}_{0.53}\text{V}_{0.47})\text{F}_{2.67}(\text{OH})_{0.33}\cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$.

Atome	Site	x	y	z	τ	B_{eq} (Å ²)
Fe(1)	6g	½	0	0	0.546	1.7(1)
V(1)	6g	½	0	0	0.454	1.7(1)
F(1)	6h	0.505(5)	-0.018(4)	¼	1	4.6(3)
F(2)	12i	0.210(15)	-0.206(15)	-0.001(5)	0.833	4.6(3)
O(2)	12i	0.210(15)	-0.206(15)	-0.001(5)	0.167	4.6(3)
Ow(1)	2a	0	0	¾	0.30	6.9(1)

Pour identifier les valences et les environnements du fer, les spectres Mössbauer de $(\text{Fe}_{0.55}\text{V}_{0.45})\text{F}_{2.67}(\text{OH})_{0.33}$ ont été enregistrés à 300 et 77 K (Figure 9). A 300 K, le pic central dominant peut être décrit par deux doublets quadripolaires de Fe^{3+} et par une petite composante quadripolaire de Fe^{2+} caractéristique de 2% atomique (correspondant à $\approx 1\%$ molaire) de FeF_2 non visible en DRX.

Figure 9 : Spectres ^{57}Fe Mössbauer de $(\text{Fe}_{0.55}\text{V}_{0.45})\text{F}_{2.67}(\text{OH})_{0.33}$ à 300 K et 77 K.

A 77 K, une description similaire à celle du spectre à température ambiante est possible. Cependant, la proportion entre les deux doublets quadripolaires de Fe^{3+} diffère. Cette évolution s'explique par la présence simultanée d'atomes de vanadium et de fer sur le même site cristallographique (6g). Les spectres ont été à nouveau ajustés en regardant préférentiellement les valeurs de la séparation quadripolaire qui doivent être *a priori* indépendantes de la température : en effet, dans le cas d'ions $\text{Fe}^{3+} 3d^5$, la séparation quadripolaire est uniquement due à un terme de réseau. L'ordre magnétique qui existe à 77 K pour HTB- FeF_3 disparaît car la température d'ordre devient inférieure à 77 K. Les valeurs de déplacement isomérique les plus élevées suggèrent des environnements riches en fluor autour de Fe^{3+} alors que les plus faibles sont liées à des environnements riches en oxygène.

Tableau 7 : Valeurs affinées des paramètres hyperfins de $(\text{Fe}_{0.55}\text{V}_{0.45})\text{F}_{2.67}(\text{OH})_{0.33}$ à 300 K et 77 K.

Température		Fe^{n+}	δ	$\Delta E_Q/2\varepsilon$	B_{hf}	τ
300 K	3 doublets	Fe^{3+}	0.48	0.24	-	0.39
			0.39	0.70	-	0.59
		Fe^{2+}	1.15	1.72	-	0.02
77 K	3 doublets	Fe^{3+}	0.57	0.26	-	0.39
			0.51	0.71	-	0.59
		Fe^{2+}	1.25	2.92	-	0.02

δ (± 0.02), ΔE_Q (± 0.02) et 2ε (± 0.02) sont donnés en $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, B_{hf} (± 2) en T et τ (± 0.02).

Une analyse par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS) couplée au MEB du solide obtenu confirme l'homogénéité de composition en cations métalliques (Figure 10). A noter que cette phase n'a pas pu être testée en électrochimie en raison de son obtention trop tardive.

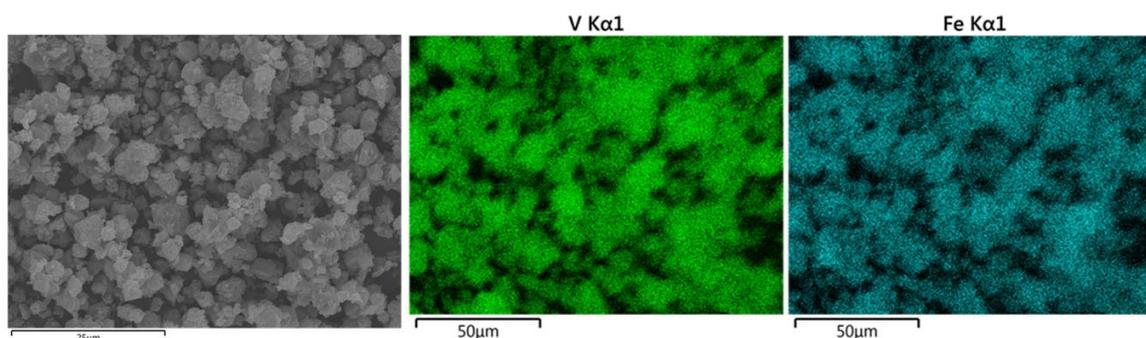


Figure 10 : Image MEB (gauche) et cartographies EDS (centre et droite) de $(\text{Fe}_{0.55}\text{V}_{0.45})\text{F}_{2.67}(\text{OH})_{0.33}$.

1.3.2.2 - $\text{MFe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ (M = Co, Ni, Mn, Cu)

Les analyses par thermodiffraction DRX sous air sec des hydrates $\text{MFe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ (M = Co, Ni, Mn, Cu), qui se distinguent de celle de l'hydrate au vanadium, montrent des comportements thermiques similaires (Figure 11). Trois domaines de température sont identifiables. Le premier correspond aux précurseurs cristallisés dont la position des pics évolue quelque peu avec la température et dont les structures se maintiennent jusqu'à 280-340°C malgré une dégradation généralisée des intensités à partir de 180°C due à la décomposition progressive des cristallites. Le

second domaine, de plage de température plus limitée, est caractérisé par l'absence de pics de diffraction indicative de la présence d'intermédiaires amorphes. Enfin, une proportion croissante des oxydes formés est observée sur le dernier domaine (Tableau 8) avec soit une structure de type spinelle $M^{2+}Fe_2O_4$ ($M^{2+} = Co, Ni, Cu$) ou de type hématite $Mn_{2/3}Fe_{4/3}O_3$, cette dernière résultant de l'oxydation des ions Mn^{2+} en Mn^{3+} lors d'un processus d'hydrolyse.

Tableau 8 : Domaines de température observés lors de l'analyse par thermodiffraction des hydrates $MFe_2F_8(H_2O)_2$ ($M = Co, Ni, Mn, Cu$).

Précurseur	Intermédiaire amorphe	Oxyde
$T < 320^\circ C : MnFe_2F_8(H_2O)_2$	$320 \leq T \leq 360^\circ C$	$360^\circ C < T : Mn_{2/3}Fe_{4/3}O_3$
$T < 300^\circ C : CoFe_2F_8(H_2O)_2$	$300 \leq T \leq 340^\circ C$	$340^\circ C < T : CoFe_2O_4$
$T < 340^\circ C : NiFe_2F_8(H_2O)_2$	$340 \leq T \leq 380^\circ C$	$380^\circ C < T : NiFe_2O_4$
$T < 280^\circ C : CuFe_2F_8(H_2O)_2$	$280 \leq T \leq 360^\circ C$	$360^\circ C < T : CuFe_2O_4$

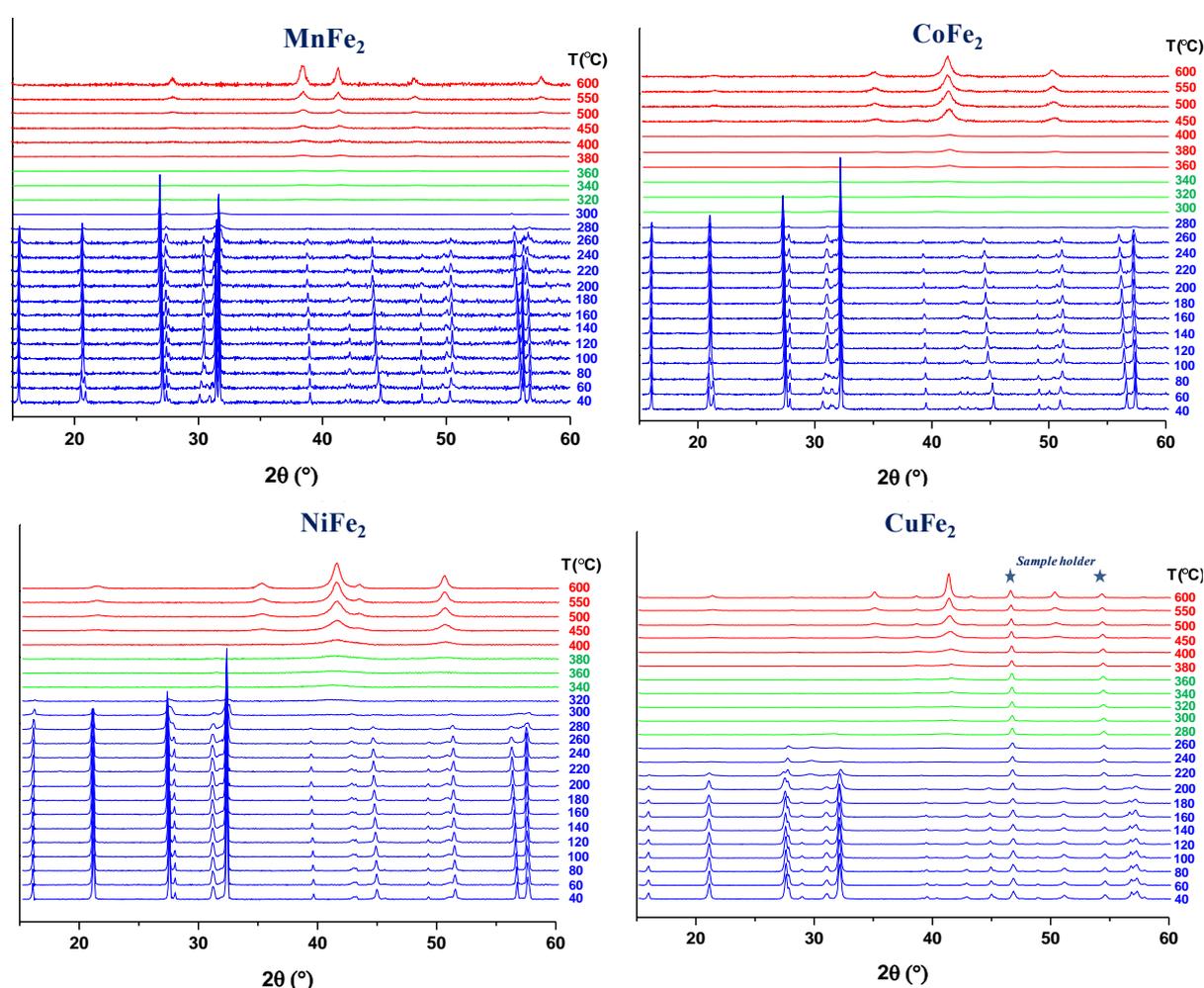


Figure 11 : Thermodiffractogrammes DRX sous air sec des hydrates $MFe_2F_8(H_2O)_2$ ($M = Co, Ni, Mn, Cu$).

1.3.3 - Détermination des formulations chimiques par ATG

Le comportement thermique des hydrates $MFe_2F_8(H_2O)_2$ ($M = Co, Ni, Mn, Cu$) a été également suivi par ATG sous air sec et sous N_2 afin de comparer les processus de décomposition. L'analyse thermique couplée à la spectroscopie de masse (ATG-SM) sous N_2 s'est avérée indispensable pour

mieux comprendre ces processus et déterminer la formulation des intermédiaires amorphes. Les courbes des analyses ATG-SM avec les fragments de masse $m/z = 17$ (OH^+), 18 (H_2O^+), 19 (F^+) sont reportées à la Figure 12 pour les quatre hydrates. Les courbes ATG sous air sec sont présentées sur la Figure 13.

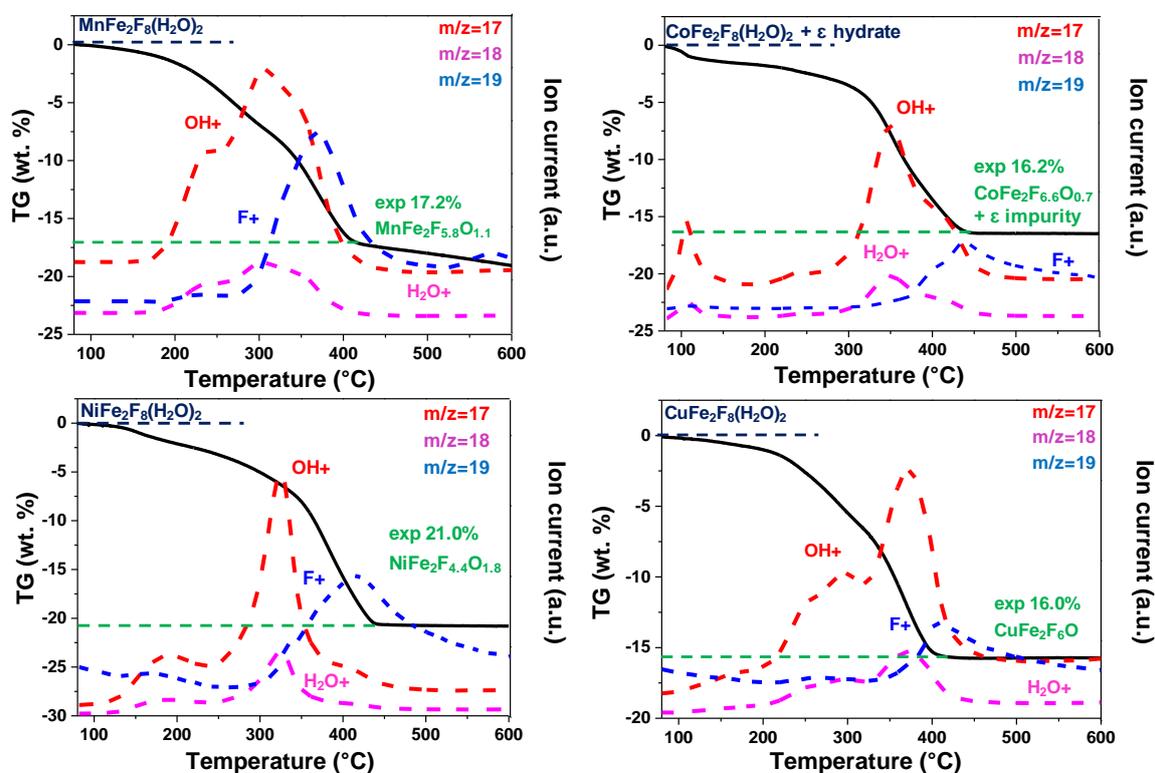


Figure 12 : ATG-SM sous N_2 des phases $M\text{Fe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$).

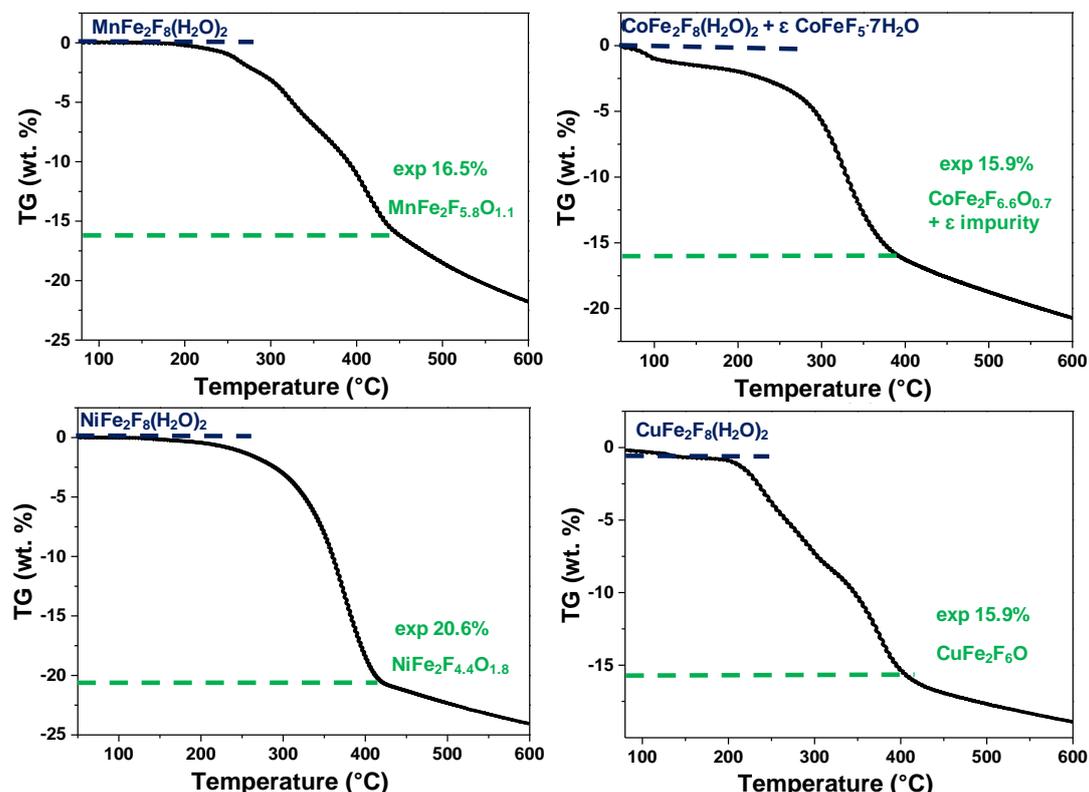
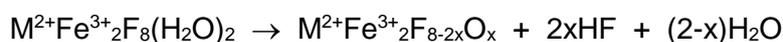


Figure 13 : ATG sous air sec des hydrates $M^{2+}\text{Fe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$).

Pour rappel, il avait été observé dans le chapitre précédent que lors de la décomposition de $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ sous N_2 , seule une réaction de déshydratation intervenait. Un comportement différent sous cette même atmosphère est clairement observé pour les hydrates à cation mixte $\text{MFe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) puisque les valeurs de la perte de masse expérimentale ($\Delta_{\text{N}_2}\text{m/m}$) s'étalant jusqu'à 400-450°C sont largement supérieures à celles associées à un seul processus de déshydratation (valeurs théoriques voisines de 10% en masse) (Tableau 9). L'analyse des fragments de masse m/z explique ces valeurs supérieures par la concomitance de pertes de molécules d'eau (fragments OH^+ et H_2O^+) et d'espèces fluorées HF (fragment F^+) à partir de 200°C et jusqu'à 450°C.

L'étude du comportement thermique sous air (Figure 13) conduit à des valeurs de pertes de masse ($\Delta_{\text{air}}\text{m/m}$) sensiblement analogues (Tableau 9). Ce résultat indique que la décomposition thermique de ces hydrates est indépendante des atmosphères appliquées (N_2 , air sec). Les molécules d'eau issues de la déshydratation, concomitante avec le départ des espèces fluorées, probablement HF, participent à la réaction d'hydrolyse qui aboutit à la formation d'oxyfluorures $\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{F}_{8-2x}\text{O}_x$ selon le mécanisme réactionnel suivant :



Cette hypothèse permet ainsi d'établir les formulations de ces oxyfluorures en utilisant les pertes de masse expérimentales observées sous N_2 et listées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Valeurs des pertes de masse observées lors des ATG sous air sec et sous N_2 et formulations des oxyfluorures amorphes $\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{F}_{8-2x}\text{O}_x$ associés.

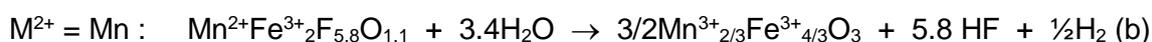
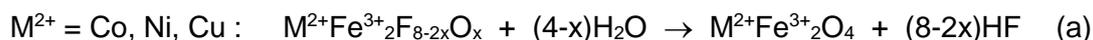
$\text{M}^{2+}\text{Fe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$	$\Delta_{\text{air}}\text{m/m}$ en %	$\Delta_{\text{N}_2}\text{m/m}$ en %	x	$\text{M}^{2+}\text{Fe}_2\text{F}_{8-2x}\text{O}_x$
$\text{MnFe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$	16.5	17.2	1.1	$\text{MnFe}_2\text{F}_{5.8}\text{O}_{1.1}$
$\text{CoFe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$	15.9	16.4	0.7	$\text{CoFe}_2\text{F}_{6.6}\text{O}_{0.7}$
$\text{NiFe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$	20.6	21.0	1.8	$\text{NiFe}_2\text{F}_{4.4}\text{O}_{1.8}$
$\text{CuFe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$	15.9	16.0	1.0	$\text{CuFe}_2\text{F}_{6.0}\text{O}_{1.0}$

Il faut noter que pour l'établissement de la formulation de l'oxyfluorure au cuivre, l'impureté, non identifiée et estimée à moins de 5% molaire par spectrométrie Mössbauer, n'a pas été considérée. Au contraire, la formule donnée pour l'oxyfluorure au cobalt tient compte des 8% molaire de $\text{CoFeF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en se basant sur la réaction :



Si la formation des oxyfluorures est indépendante de l'atmosphère de calcination (air sec ou N_2), leur stabilité thermique reste néanmoins meilleure sous N_2 que sous air sec avec la présence d'un plateau ou pseudo plateau après la première perte de masse sous N_2 (Figure 12 et Figure 13). Malgré une teneur en eau identique des deux gaz (3 ppm), la mise sous vide de l'équipement ATG-SM lors de trois cycles de purge permet probablement de réduire la teneur résiduelle en humidité après le chargement de la nacelle à l'air ambiant comparativement à l'ATG classique. En conséquence, une hydrolyse lente des oxyfluorures se produit à partir de 400-450°C sous air sec. L'hydrolyse totale de ces amorphes conduit logiquement à des oxydes mixtes dont le type structural

dépend des cations métalliques. La structure spinelle $M^{2+}Fe_2O_4$ est formée avec les cations divalents ($M^{2+} = Co, Ni, Cu$) selon la réaction (a) alors que le type hématite $(Mn^{3+}_{2/3}Fe_{4/3})O_3$ apparaît lors de la réaction (b) pour laquelle une oxydation des ions Mn^{2+} en Mn^{3+} intervient.



Afin d'étudier les propriétés électrochimiques de ces phases amorphes à base de Fe^{3+} , une recherche des conditions optimales de traitement thermique sous air ambiant a été menée pour tenter d'en préparer des quantités suffisantes. Après vérification par DRX de la décomposition totale des hydrates et de l'absence de formation d'oxydes, les intermédiaires amorphes oxyfluorés sont obtenus par calcination pendant 1 h sous air ambiant à 340°C pour l'oxyfluorure au Ni et 320°C pour les trois autres (Mn, Co, Cu).

1.3.4 - Microscopies électroniques

Afin de confirmer les formulations des oxyfluorures établies par ATG et leur état amorphe, une étude par microscopies électroniques (MEB, MET) a été réalisée. L'analyse par MEB avait montré que les précurseurs hydratés $M^{2+}M^{3+}_2F_8(H_2O)_2$ sont formés de particules de taille voisine de quelques microns (Figure 3). La calcination de ces phases cristallisées en oxyfluorures amorphes conduit à une diminution significative de la taille des particules jusqu'à quelques centaines de nanomètres pour certaines combinaisons métalliques et une distribution de taille inhomogène (Figure 14). Quelle que soit la composition, la cartographie EDS des éléments présente une répartition homogène des cations métalliques M^{2+} et Fe^{3+} associée à un rapport Fe/M systématiquement proche de 2 (Figure 15).

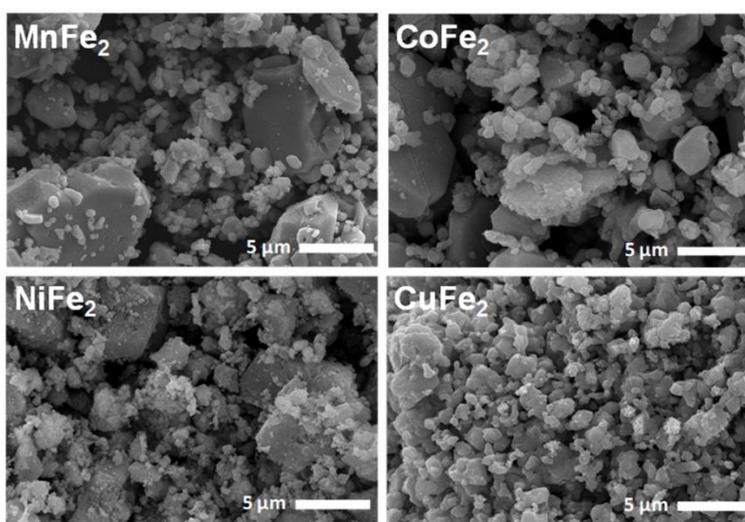


Figure 14 : Images MEB des oxyfluorures amorphes.

L'amorphisme des phases, mis en évidence par l'absence de pic en DRX, est confirmé par microscopie électronique à transmission. En effet, la diffraction électronique en aire sélectionnée sur plusieurs particules montre sans ambiguïté l'absence d'anneau de diffraction justifiant ainsi la nature

amorphe des solides. Une vue de ces grains à plus haute résolution montre la présence d'une structuration poreuse des particules avec des dimensions de pores qui n'excèdent pas 10 nm (Figure 16).

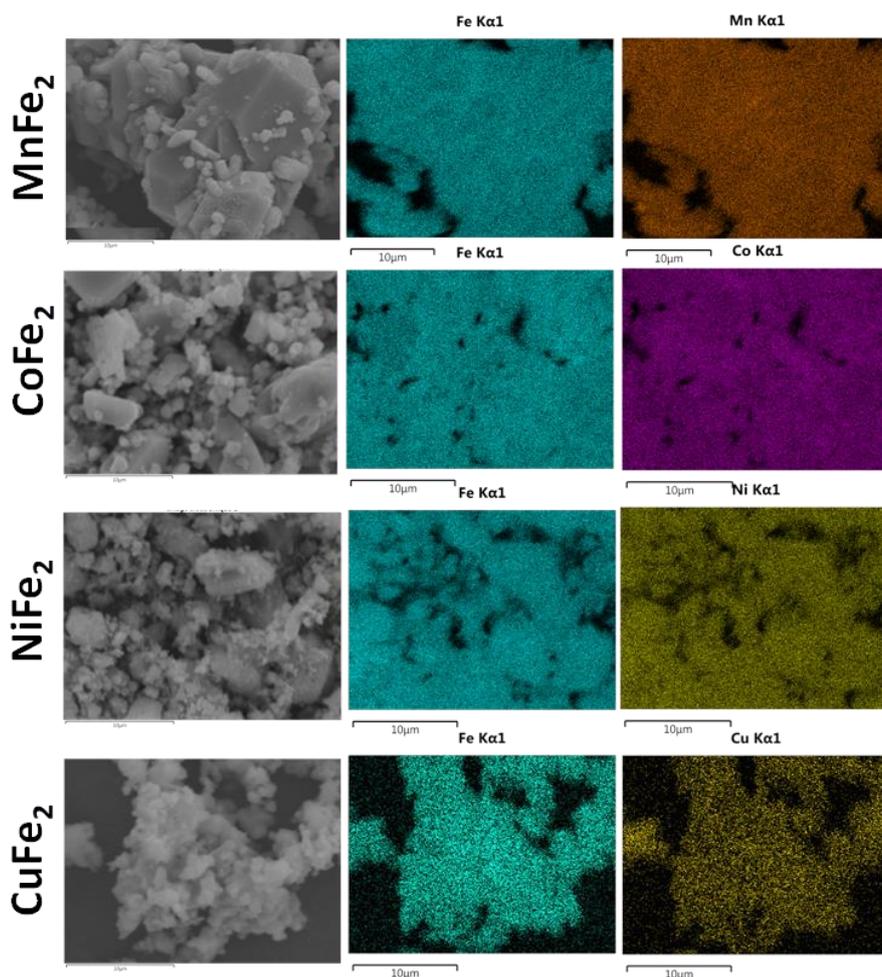


Figure 15 : Images MEB-EDS des phases amorphes.

Pour confirmer la diminution significative de la taille des grains et la présence d'une éventuelle mésoporosité induite lors du processus de décomposition thermique, des mesures de surface spécifique ont été entreprises. Les phases NiFe_2 et CoFe_2 ont été considérées avant et après traitement thermique (Figure 17). Comme attendu, les phases hydratées microcristallines possèdent des surfaces spécifiques faibles ne dépassant pas $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Après calcination, une augmentation significative de la surface spécifique en accord avec la diminution de taille de particules observée sur les images MEB est constatée avec des valeurs S_{BET} atteignant $76 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour $\text{NiFe}_2\text{F}_{4.4}\text{O}_{1.8}$ et $32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour $\text{CoFe}_2\text{F}_{6.6}\text{O}_{0.7}$. Deux allures d'isotherme d'adsorption et de désorption de N_2 peuvent être distinguées selon la structuration du matériau définie dans la classification IUPAC. Des isothermes de type II, sans boucle d'hystérésis, caractéristiques de particules non poreuses micrométriques, apparaissent pour les précurseurs hydratés. Après calcination, les oxyfluorures amorphes présentent des isothermes de type IV caractéristiques de solides mésoporeux. La boucle d'hystérésis de type H_2 et le palier de saturation, plus marqué dans le cas du nickel, démontrent la présence de mésopores dont la distribution de taille et de forme de pores est inhomogène. La

détermination de la distribution de taille des pores par la méthode BJH indique un diamètre moyen de pores inférieur à 10 nm, validant ainsi les observations MET.

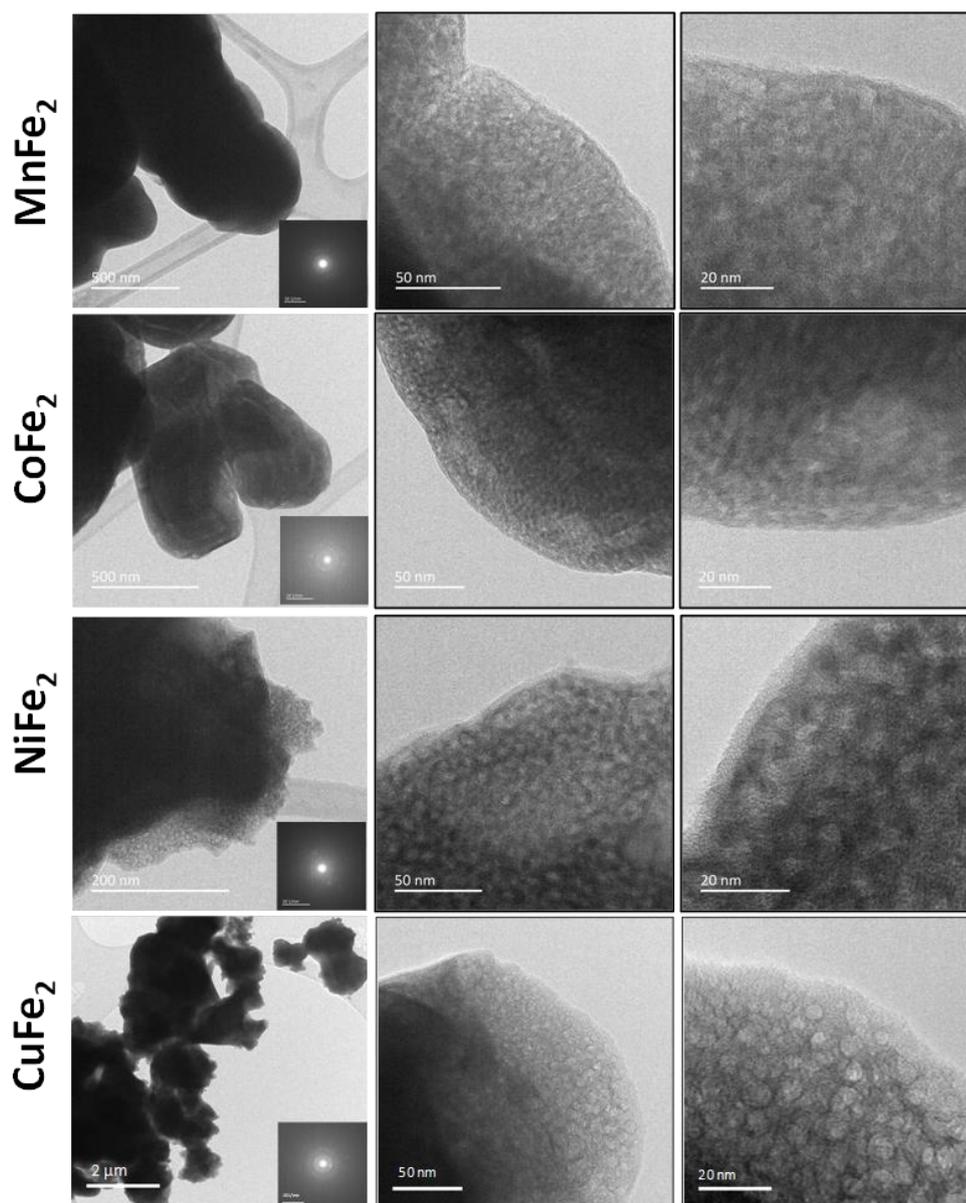
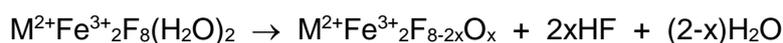


Figure 16 : Images MET à différents grossissements des oxyfluorures amorphes (SAED en insert).

La décomposition thermique des précurseurs hydratés conduit donc à l'apparition d'une mésoporosité au sein des oxyfluorures. La libération rapide de molécules gazeuses HF et H₂O, joue ainsi probablement le rôle de porogène auto-généré par le matériau selon l'équation :



Une augmentation de surface plus conséquente pour la phase NiFe₂ avant et après calcination est remarquée par rapport à CoFe₂. Ce constat peut être corrélé à la libération plus importante de molécules gazeuses lors du processus de décomposition pour lequel une perte de masse de 21.0% est observée par ATG pour la phase au nickel (3.6HF+0.2H₂O) contre seulement 16.0% pour celle au cobalt (1.4HF+1.3H₂O) selon le Tableau 9.

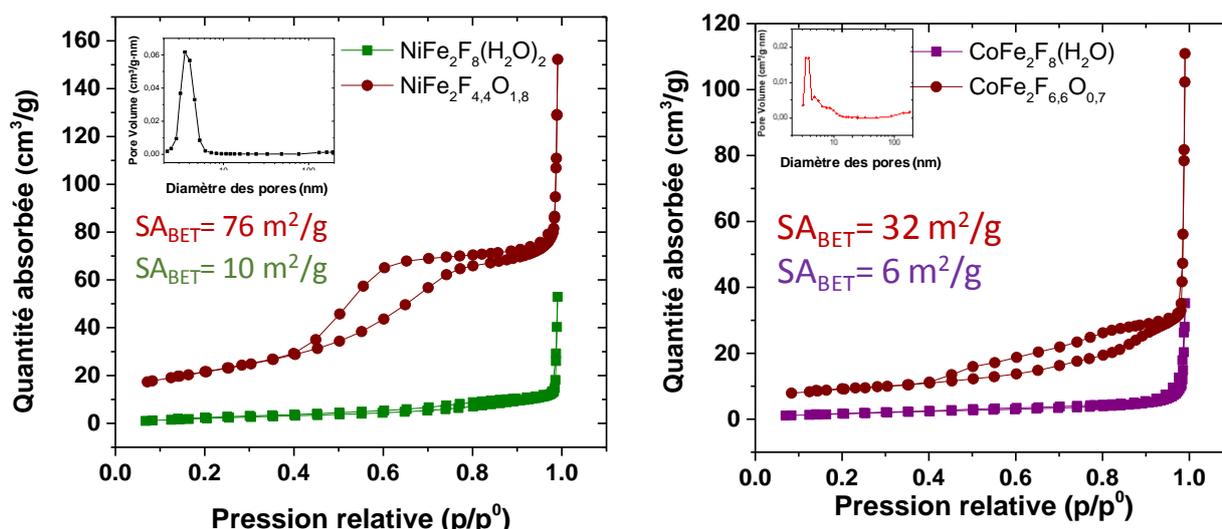


Figure 17 : Isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ des précurseurs hydratés et des oxyfluorures amorphes de NiFe₂ (gauche) et CoFe₂ (droite). En insert, distribution de la taille des mésopores dans les oxyfluorures amorphes.

1.4 - Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques des précurseurs hydratés et des amorphes correspondants ont été étudiées sur la plage de potentiel 4-2 V vs Li⁺/Li afin d'examiner l'impact de la composition cationique (Figure 18). Les capacités expérimentales et théoriques selon les formulations établies précédemment sont rassemblées au Tableau 10.

Tableau 10 : Capacités théoriques ($C_{théo}$) et expérimentales (C_{exp}) obtenues au premier cycle pour les précurseurs hydratés $M^{2+}Fe_2F_8(H_2O)_2$ et les oxyfluorures correspondants après calcination.

$M^{2+}Fe_2F_8(H_2O)_2$	$C_{théo} / C_{exp} (mAh.g^{-1})$	$M^{2+}Fe_2F_{8-2x}O_x$	$C_{théo} / C_{exp} (mAh.g^{-1})$
MnFe ₂ F ₈ (H ₂ O) ₂	151 / 4	MnFe ₂ F _{5.8} O _{1.1}	178 / 86
CoFe ₂ F ₈ (H ₂ O) ₂	150 / 7	CoFe ₂ F _{6.6} O _{0.7}	171 / 66
NiFe ₂ F ₈ (H ₂ O) ₂	150 / 12	NiFe ₂ F _{4.4} O _{1.8}	185 / 101
CuFe ₂ F ₈ (H ₂ O) ₂	147 / 110	CuFe ₂ F _{6.0} O _{1.0}	172 / 310

Les précurseurs hydratés $M^{2+}FeF_8(H_2O)_2$ (M = Mn, Co, Ni) révèlent de très faibles capacités expérimentales ($\approx 10 \text{ mAh.g}^{-1}$) comparées aux valeurs théoriques proches de 150 mAh.g^{-1} . Cette faible insertion de lithium, déjà observée dans le cas de l'hydrate $Fe_3F_8(H_2O)_2$ (voir Chapitre 2), s'explique par la présence de molécules d'eau structurales à l'entrée des cavités hexagonales entraînant probablement un blocage de la diffusion du lithium au sein de la structure. Par contre, le précurseur hydraté à base de cuivre présente un comportement électrochimique différent. En effet, une bonne capacité de 110 mAh.g^{-1} correspondant à $1.5Li^+$ est obtenue dès la première décharge en raison de la conversion du cuivre (II) compte tenu de la valeur du potentiel de réduction de 2.8 V contre 3.2 V pour le fer (III). À la première charge, seuls $\approx 50\%$ des ions Li⁺ sont extraits, conduisant à un abaissement important de la capacité à 55 mAh.g^{-1} . Un tel résultat avait déjà été observé pour CuF₂ avec une perte de réversibilité importante après la première décharge d'environ 80% et, en conséquence, une rétention de capacité médiocre [5,6,7]. Cette mauvaise cyclabilité du précurseur

hydraté est probablement liée à des problèmes similaires de variation volumique importante durant la réaction de conversion, concomitante avec la dissolution du matériau actif dans l'électrolyte.

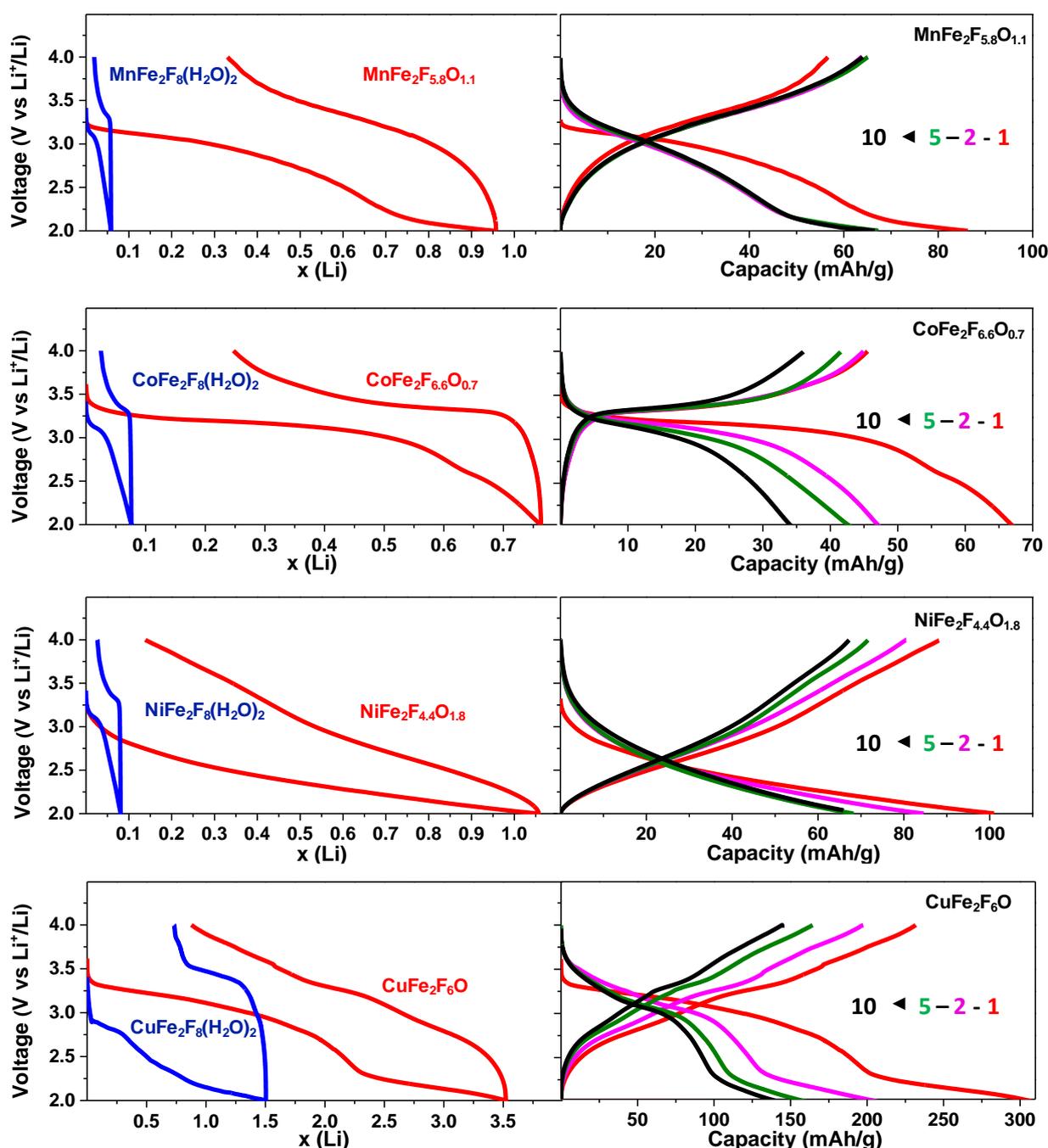


Figure 18 : Courbes de potentiel-composition des précurseurs hydratés $MFeF_8(H_2O)_2$ (rouge) et des oxyfluorures amorphes $MFeF_{8-2x}O_x$ (bleu) lors du premier cycle dans l'électrolyte LP30 à une vitesse de balayage de $0.05C$ (gauche) et courbes de cyclage de $MFeF_{8-2x}O_x$ (droite).

Les propriétés électrochimiques des oxyfluorures amorphes $MFe_2F_{8-2x}O_x$ sont bien meilleures que celles des précurseurs hydratés et ce quelle que soit la combinaison chimique. Des capacités de 86 et 66 mAh.g⁻¹ sont obtenues pour les oxyfluorures au Mn et Co, respectivement. MnFe₂F_{5.8}O_{1.1} présente une bonne cyclabilité avec un maintien de 80% de la capacité initiale après dix cycles, soit 68 mAh.g⁻¹. Une plus faible hystérèse en tension est observée avec CoFe₂F_{6.6}O_{0.7} (< 0.5 V) avec un plateau à 3.2 V. Ce phénomène, déjà évoqué dans la littérature, a été associé à de meilleures

propriétés de conductivité électronique [8,9]. Cependant, cette performance est à nuancer à la fois par la modeste performance au premier cycle (66 mAh.g^{-1}) et par la perte de capacité en cyclage (35 mAh.g^{-1} après dix cycles). Lors de la première décharge, $\text{NiFe}_2\text{F}_{4.4}\text{O}_{1.8}$ délivre une capacité de 101 mAh.g^{-1} qui, après dix cycles, se maintient à 64 mAh.g^{-1} , soit une rétention de capacité de 63%. La performance de loin la plus intéressante est obtenue pour $\text{CuFe}_2\text{F}_6\text{O}$. Contrairement au précurseur hydraté $\text{CuFe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ dans lequel seul Cu^{2+} participe à l'activité électrochimique, l'évolution du potentiel de décharge pour l'oxyfluorure amorphe montre que les deux cations métalliques Fe^{3+} et Cu^{2+} contribuent au processus redox. Il en résulte une augmentation très importante de la capacité qui passe de 110 mAh.g^{-1} ($1,5\text{Li}^+$) pour $\text{CuFe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ à 310 mAh.g^{-1} ($3,5\text{Li}^+$) pour $\text{CuFe}_2\text{F}_6\text{O}$ à la première décharge. Le premier plateau à 3.2 V , correspondant à 2Li^+ , peut être attribué à la réduction des ions Fe^{3+} . Il est suivi d'un second plateau au voisinage de 2.25 V attribuable à la réduction des ions Cu^{2+} correspondant à 1.5Li^+ supplémentaires. Il convient toutefois de rester prudent quant à cette interprétation séparant les deux phénomènes redox compte tenu de valeurs expérimentales de l'ordre de 3.0 V données dans la littérature pour FeF_3 ($\sim 3.0 \text{ V}$) et CuF_2 ($\sim 2.9 \text{ V}$) [10,5]. Une bonne capacité résiduelle au second cycle est observée, puisque 200 mAh.g^{-1} sont délivrés, soit 65% de la capacité initiale. Cette performance se révèle nettement supérieure à celle observée pour CuF_2 (20%). A noter qu'une combinaison fer-cuivre, déjà testée récemment avec la solution solide $\text{Cu}_y\text{Fe}_{1-y}\text{F}_2$ [11], a révélé également de meilleures performances que CuF_2 avec une conservation de 94% de la capacité initiale au deuxième cycle pour la formulation $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{F}_2$. Les auteurs ont obtenu une faible hystérèse pour $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{F}_2$ en cyclage galvanostatique classique : $\approx 0.43 \text{ V}$ pour $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\approx 0.48 \text{ V}$ pour Cu^{2+}/Cu à partir du second cycle. Pour l'oxyfluorure étudié $\text{CuFe}_2\text{F}_6\text{O}$, la dérivée de la capacité dQ/dV en fonction de la tension révèle des hystérèses de $\approx 0.25 \text{ V}$ pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\approx 0.60 \text{ V}$ pour Cu^{2+}/Cu (Figure 19).

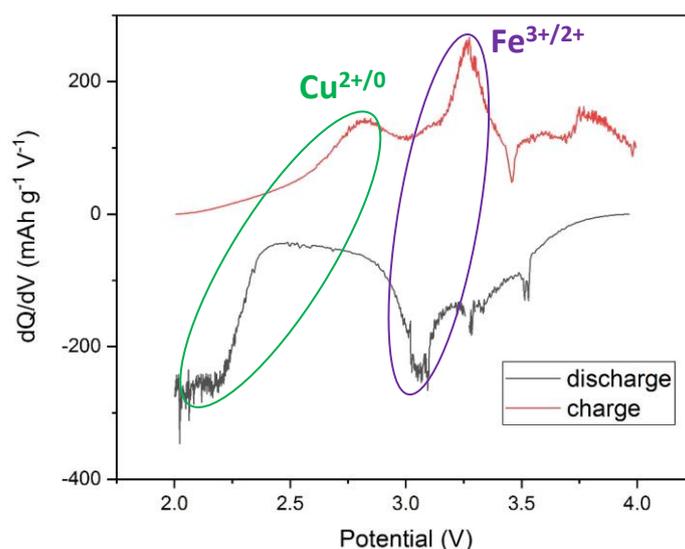


Figure 19 : Courbes dQ/dV en fonction de la tension au premier cycle pour $\text{CuFe}_2\text{F}_6\text{O}$.

Les différences des valeurs d'hystérèse ont été associées à des tailles de particules différentes et à la présence d'environnements anioniques variés pour les cations métalliques. La

présence d'oxygène confère également une plus grande covalence au réseau anionique et ainsi, assure une meilleure conductivité comparativement à un réseau purement fluoré, connu comme étant isolant. La capacité résiduelle de 145 mAh.g⁻¹ après dix cycles démontre le bénéfice de l'association de deux cations métalliques ajoutée à la combinaison oxygène/fluor aux propriétés électrochimiques.

2 - Synthèse et caractérisation de fluorures hydratés M²⁺Fe³⁺F₅(H₂O)₂

2.1 - Généralités

Les hydrates fluorés de type weberite M²⁺M³⁺F₅(H₂O)₂, à l'image de Fe₂F₅(H₂O)₂ présenté au chapitre précédent, ont été étudiés dans les années 80 en raison de leur comportement ferrimagnétique fréquent associé à une frustration magnétique observée pour certaines combinaisons M²⁺/M³⁺. Cette seconde partie porte sur les hydrates fluorés mixtes de type weberite M²⁺Fe³⁺F₅(H₂O)₂ (M = Mn, Co, Ni, Cu). Parmi les quatre combinaisons M²⁺/Fe³⁺ choisies, seule celle associant le cuivre et le fer n'était pas répertoriée. La littérature indique que CoFeF₅(H₂O)₂ et NiFeF₅(H₂O)₂ sont obtenus par déshydratation partielle à 130°C de l'heptahydrate correspondant MFeF₅·7H₂O (M = Ni, Co) préparé par synthèse hydrothermale à 200°C et 1 kbar [12]. MnFeF₅(H₂O)₂ peut être également obtenu à partir de MnFeF₅·7H₂O et aussi par synthèse hydrothermale à partir d'un mélange de MnF₂ et FeF₃ dans HF à 10% à 380°C et 193 MPa [13]. Pour rappel, les phases de type weberite cristallisent en symétrie orthorhombique et sont décrites dans le groupe d'espace *Imma* (voir Chapitre 2).

2.2 - Synthèse

Les conditions de synthèse de ces phases M²⁺Fe³⁺F₅(H₂O)₂ (M = Mn, Co, Ni, Cu) par voie solvothermale assistée par chauffage micro-ondes ont été recherchées en explorant les systèmes chimiques MCl₂-HF-MeOH. Malgré de nombreux essais, seuls MnFeF₅(H₂O)₂ et NiFeF₅(H₂O)₂ ont été isolés. Ils sont obtenus pour une concentration [M²⁺] + [M³⁺] = 0.2 mol.L⁻¹ (n_{M2+} = 1 mmol, n_{M3+} = 1 mmol), un rapport [M³⁺]/[M²⁺] = 1, un volume (HF + MeOH) de 10 mL et un rapport molaire MCl₂ (M = Ni, Mn)/FeCl₃/HF/MeOH de 1/1/22/350. Après chauffage micro-ondes à 160°C pendant 1 h sous agitation, les produits sont filtrés, lavés à l'éthanol puis séchés dans un four sous air à 100°C pendant une nuit. Des solides microcristallins vert et blanc apparaissent respectivement pour les couples NiFe et MnFe.

2.3 - Caractérisation physicochimique des hydrates fluorés M²⁺M³⁺F₅(H₂O)₂

2.3.1 - Analyse par diffraction des rayons X, MEB et spectrométrie Mössbauer

Les diagrammes DRX de MnFeF₅(H₂O)₂ et NiFeF₅(H₂O)₂ s'apparentent à celui du diagramme de Fe₂F₅(H₂O)₂ de type weberite en dépit de la présence d'une impureté visible sur le diagramme de la phase au nickel, identifiée comme étant NiFe₂F₈(H₂O)₂ (Figure 20).

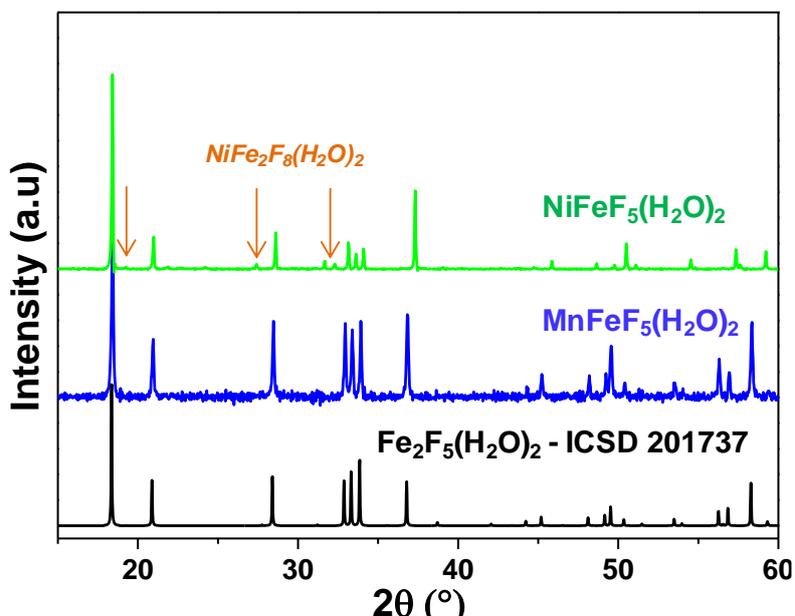


Figure 20 : Diagrammes DRX de $\text{NiFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{MnFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ comparés à celui de $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$.

L'image MEB de $\text{MnFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ montre que l'échantillon se présente sous forme d'une poudre microcristalline formée de petits bâtonnets de taille relativement homogène dont la longueur est voisine de 2-3 μm . Pour $\text{NiFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$, des cristaux parallélépipédiques de plus grande taille, de l'ordre d'une centaine de microns, sont observés (Figure 21).

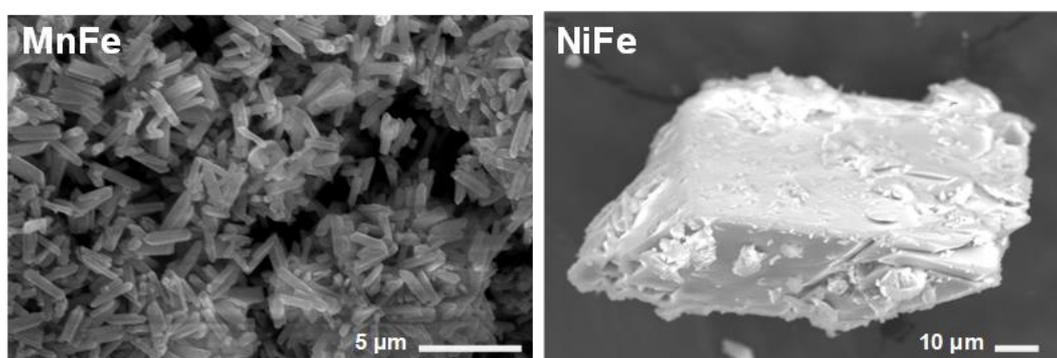


Figure 21 : Images MEB de $\text{MFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Ni}$).

Un affinement satisfaisant d'un diagramme DRX lent par la méthode de Rietveld est obtenu pour $\text{MnFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ à partir des données structurales issues de la base ICSD. Cependant, l'analyse attentive du diagramme révèle la présence de pics de diffraction de faibles intensités attribués au fluorure MnF_2 . L'introduction de cette seconde phase conduit à de très bons facteurs d'accord avec une proportion massique de 3% de MnF_2 . Concernant $\text{NiFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$, bien qu'elle ait fait l'objet d'une publication [12], aucune donnée structurale n'est fournie. Une résolution structurale de cette phase par diffraction sur monocristal a été entreprise étant donné la présence de cristaux de tailles suffisantes dans la préparation. La qualité de la collecte des données a permis d'obtenir de très bons facteurs d'accord. Ces nouvelles données structurales ont été ensuite introduites dans l'affinement du diagramme DRX afin d'estimer la proportion massique de l'impureté $\text{NiFe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$. Il est estimé que cette phase est présente à hauteur de 12.5% massique, soit 9% molaire. Les diagrammes DRX

correspondant à ces affinements, les données cristallographiques sur poudre et monocristal ainsi que les positions atomiques sont donnés à la Figure 22, dans le Tableau 11 et le Tableau 12.

Tableau 11 : Données cristallographiques de $MnFeF_5(H_2O)_2$ et $NiFeF_5(H_2O)_2$ obtenues par DRX sur poudre et/ou sur monocristal.

Type de données	$MnFeF_5(H_2O)_2$	$NiFeF_5(H_2O)_2$	
	Poudre	Monocristal	Poudre
Système, Groupe d'espace	Orthorhombique, <i>Imma</i>	Orthorhombique, <i>Imma</i>	
a (Å)	7.560(1)	7.429(1)	7.423(1)
b (Å)	10.899(1)	10.714(1)	10.707(1)
c (Å)	6.741(1)	6.548(1)	6.558(1)
V (Å ³)	555.4(1)	521.2(1)	521.2(1)
Z, $\rho_{calc.}$ (g.cm ⁻³)	4, 2.89	4, 3.128	4, 3.128
λ (Å)	CoK α	MoK α	CoK α
μ (mm ⁻¹)		6.435	-
Domaine 2 θ (°)	10 - 100	7.3 - 60.2	10 - 100
Indices min/max	-	-10 ≤ h ≤ 10	-
	-	-11 ≤ k ≤ 15	-
	-	-9 ≤ l ≤ 9	-
Réflexions mesurées	-	2701	-
Réflexions uniques	54	433	85
Paramètres affinés	241	31	225
χ^2	-	1.094	-
R ($I > 2\sigma(I)$)	-	0.0252/0.0573	
R (toutes données)	-	0.0332/0.0609	
R_p/R_{wp}	0.185/0.098	-	0.286/0.158
R_B/R_f	0.038/0.056	-	0.066/0.067
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ (e.Å ⁻³)		0.679/-0.689	-

$MnFeF_5(H_2O)_2$, ICSD-62362, orthorhombique *Imma*, a = 7.563(1) Å, b = 10.901(2) Å, c = 6.732(1) Å, V = 555.1 Å³

Tableau 12 : Coordonnées atomiques et PDA de $MnFeF_5(H_2O)_2$ sur poudre et $NiFeF_5(H_2O)_2$ obtenus par DRX sur **monocristal** et sur poudre.

Atome	Site	x	y	z	τ	B_{eq} (Å ²)
$MnFeF_5(H_2O)_2$						
Mn ²⁺ (1)	4a	0	0	0	1	3.7(1)
Fe ³⁺ (2)	4c	¼	¼	¼	1	3.7(1)
F(1)	16j	0.2945(4)	0.1261(3)	0.4443(4)	1	4.9(1)
F(2)	4e	0	¼	0.3276(8)	1	4.9(1)
O(1)	8h	½	0.5711(4)	0.2048(6)	1	4.9(1)
$NiFeF_5(H_2O)_2$						
Ni ²⁺	4a	0	0	0	1	1.0(1)
		0	0	0	1	2.9(1)
Fe ³⁺ (2)	4c	¼	¼	¼	1	0.6(1)
		¼	¼	¼	1	2.9(1)
F(1)	16j	0.3006(2)	0.1235(1)	0.4487(2)	1	1.3(1)
		0.2994(6)	0.1146(3)	0.4475(6)	1	3.1(1)
F(2)	4e	0	¼	0.3408(4)	1	1.3(1)
		0	¼	0.3066(12)	1	3.1(1)
O(1)	8h	½	0.5611(3)	0.2076(4)	1	1.8(1)
		½	0.5689(5)	0.1714(10)	1	3.1(1)

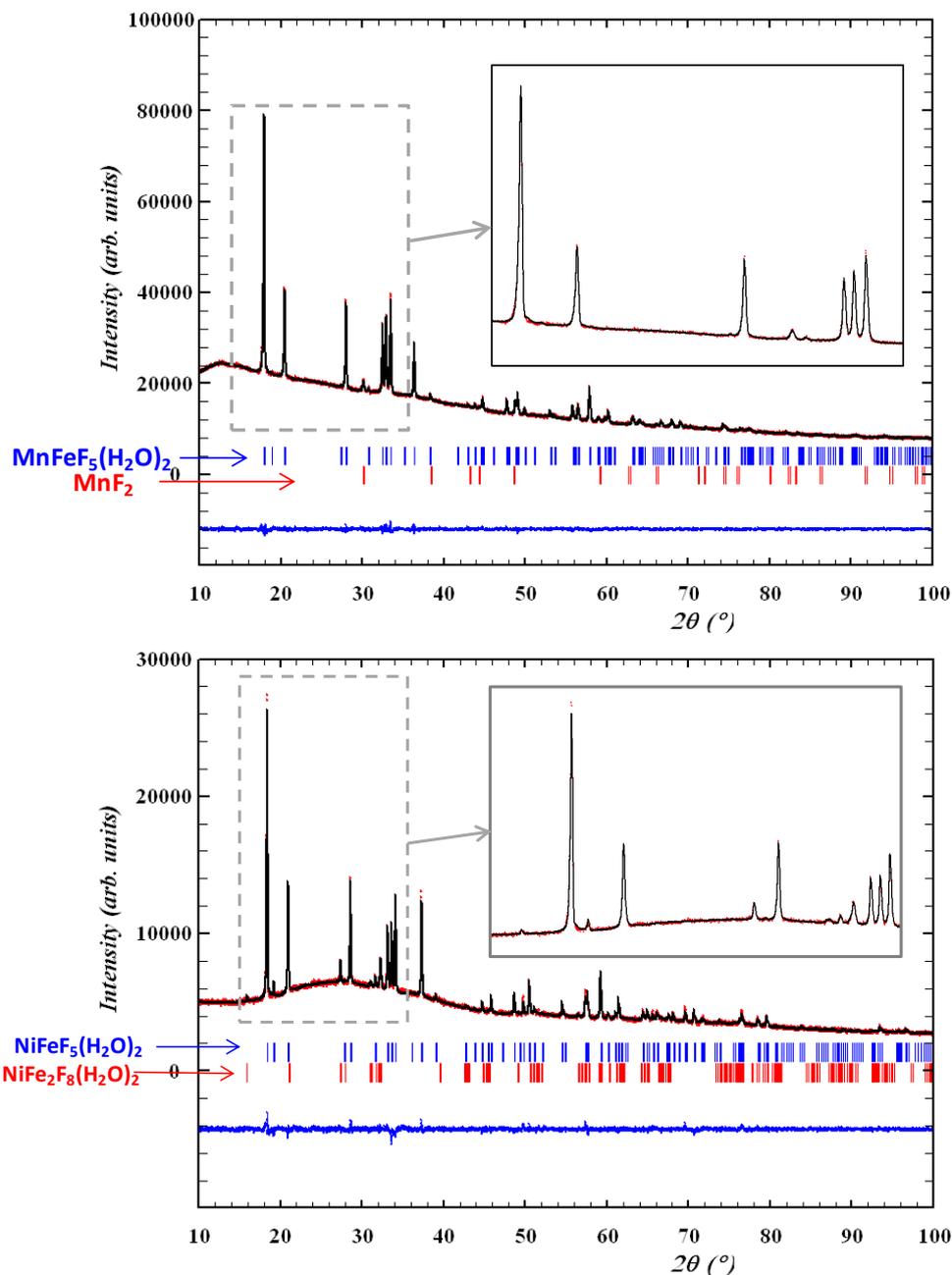


Figure 22 : Affinement Rietveld des diagrammes DRX de $\text{MnFe}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ (gauche) et $\text{NiFe}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ (droite).

Les spectres Mössbauer mesurés à 300 K de $\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}$) sont décrits par un seul doublet quadripolaire correspondant à des ions Fe^{3+} (Figure 23). A 77 K, les deux phases adoptent un comportement paramagnétique en accord avec les résultats déjà observés sur les phases de type weberite dans lesquelles une frustration magnétique est observée [12]. Cependant, pour $\text{NiFe}_5(\text{H}_2\text{O})_2$, un enregistrement à $12 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ contre $2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ a permis de mieux visualiser la présence d'impuretés magnétiques. Il apparait que le doublet attribué à $\text{NiFe}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ ne suffit pas pour décrire le signal Mössbauer. L'ajout d'un sextuplet relatif à l'impureté $\text{NiFe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ détectée par DRX permet une meilleure reconstitution du spectre. Le taux d'impureté à 10% molaire affiné se révèle en bon accord avec celui obtenu par DRX sur poudre. Le Tableau 13 rassemble l'ensemble des paramètres hyperfins pour les deux hydrates.

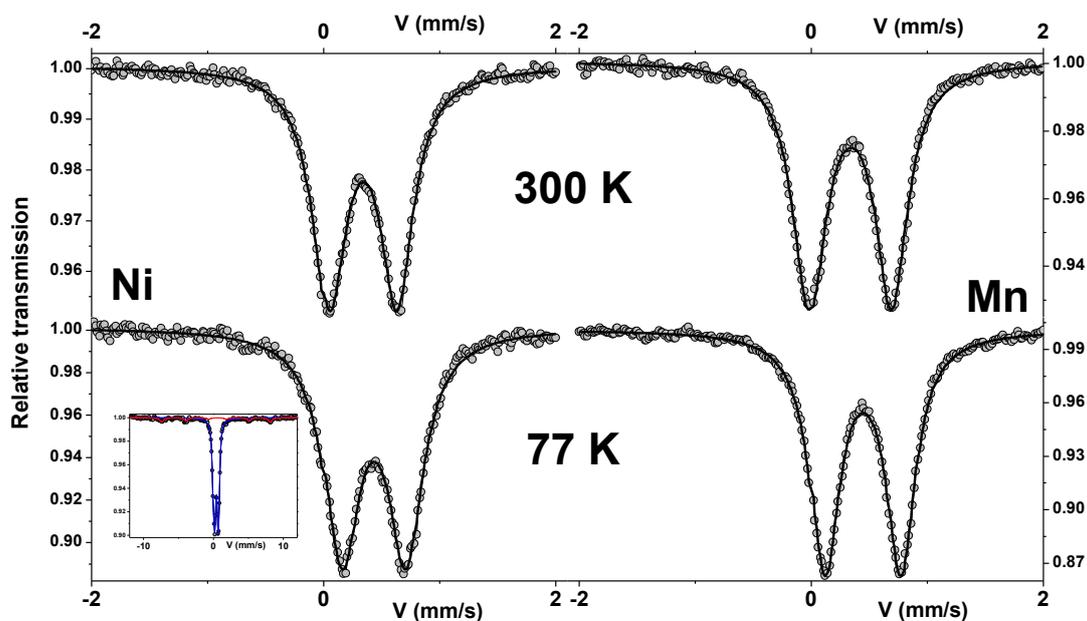

 Figure 23 : Spectres ^{57}Fe Mössbauer à 300 K et 77 K de $\text{MFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ni}, \text{Mn}$).

 Tableau 13 : Valeurs affinées des paramètres hyperfins pour $\text{MFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ni}, \text{Mn}$) à 300 K et 77 K.

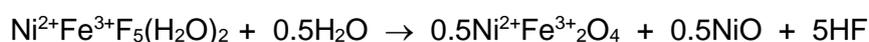
			δ	$\Delta E_Q/2\varepsilon$	B_{hf}	τ
$\text{MnFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$						
300 K	1 doublet	Fe^{3+}	0.46	0.58	-	1
77 K	1 doublet	Fe^{3+}	0.56	0.55	-	1
$\text{NiFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$						
300 K	1 doublet	Fe^{3+}	0.45	0.58		
77 K	1 doublet	Fe^{3+}	0.54	0.54	-	0.90
	1 sextuplet	Fe^{3+}	0.63	-0.25	48	0.10

δ (± 0.02), ΔE_Q (± 0.02) et 2ε sont donnés en $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, B_{hf} (± 2) en T et τ (± 0.02).

2.3.2 - Thermodiffraction des fluorures hydratés

Les thermodiffractogrammes DRX réalisés sous air de $\text{NiFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{MnFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ (Figure 24) présentent trois domaines en température, à l'image des hydrates $\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ (Figure 11 de ce chapitre), avec deux domaines cristallisés séparés par une zone amorphe. Le premier correspond au précurseur de type weberite alors que le dernier domaine est lié à la cristallisation d'un oxyde.

Pour $\text{NiFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$, la structure est stable jusqu'à 240°C , l'amorphisation apparaît à partir de 260°C . Cet intermédiaire amorphe prédomine jusqu'à 450°C puis s'hydrolyse pour former un mélange d'oxydes NiFe_2O_4 et NiO (Figure 24 gauche). La réaction globale de décomposition thermique sous air de $\text{NiFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ jusqu'aux oxydes peut s'écrire :



Il faut noter que l'ensemble des thermodiffractogrammes des hydrates présentés dans ce chapitre de formulations $\text{MFe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{MFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ montre l'apparition des intermédiaires

amorphes entre 240 et 340°C excepté pour $\text{MnFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ pour lequel il est observé à partir de 180°C. Stable jusqu'à 240°C, l'intermédiaire amorphe s'hydrolyse ensuite en oxyde MnFeO_3 de type hématite. Une réaction d'oxydation des ions Mn^{2+} en ions Mn^{3+} se produit lors du processus de décomposition thermique. A l'instar de $\text{Mn}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$, la réaction globale peut s'écrire :

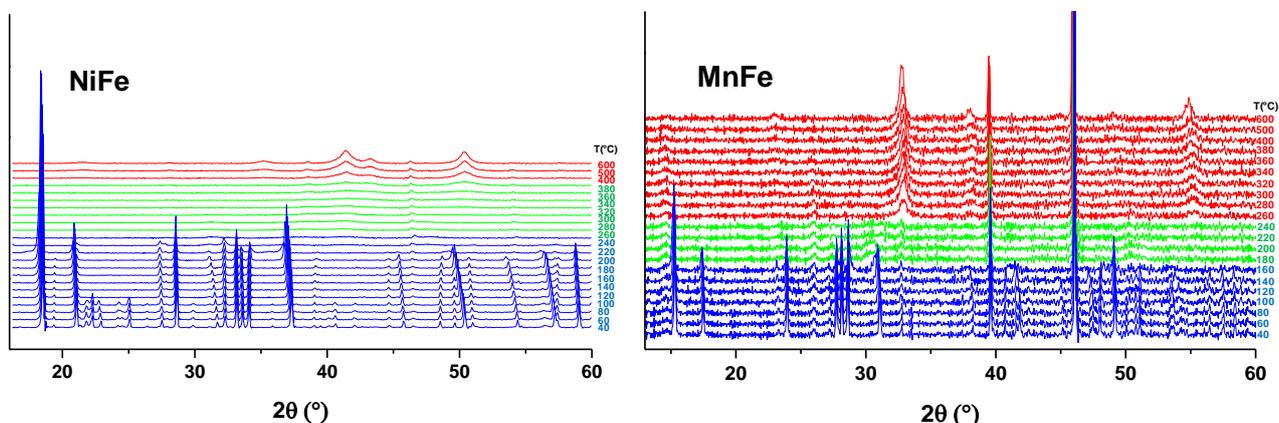


Figure 24 : Thermodiffractogrammes DRX sous air sec de $\text{NiFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ (gauche) et $\text{MnFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ (droite).

2.4 - Composition chimique et morphologie des intermédiaires amorphes

2.4.1 - Détermination des formulations chimiques par ATG

De manière similaire aux hydrates $\text{MFe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$, les formulations des intermédiaires amorphes issus de la décomposition thermique de $\text{NiFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{MnFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ ont été déduites des analyses ATG-SM sous N_2 (Figure 25).

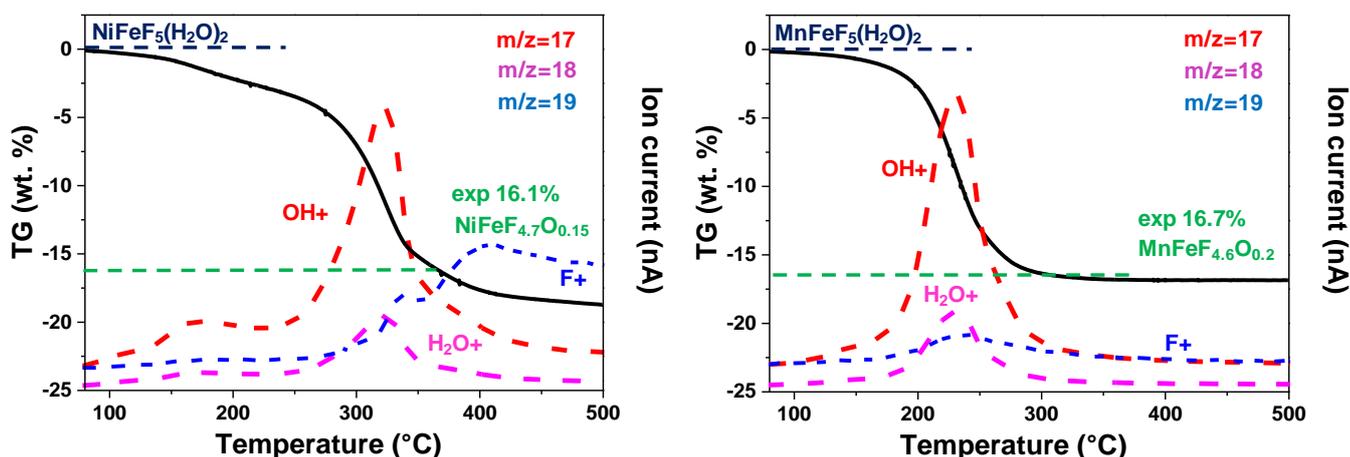
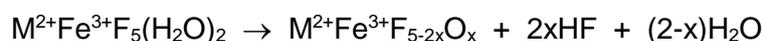


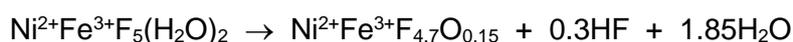
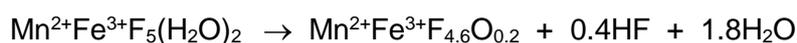
Figure 25 : ATG-SM sous N_2 de $\text{NiFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ (gauche) et $\text{MnFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ (droite).

Le suivi en température des fragments de masse $m/z = 17$ (OH^+), 18 (H_2O^+), 19 (F^+) montre le départ simultané de molécules d'eau et de HF, ce qui aboutit à la formation d'oxyfluorures $\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_{5-2x}\text{O}_x$ selon le mécanisme réactionnel suivant :

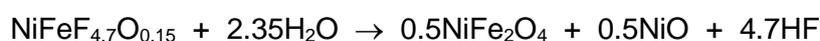
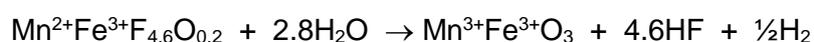


Les pertes de masse expérimentales associées au départ des molécules d'eau et de HF sous

N₂ permettent d'établir les formulations suivantes des oxyfluorures amorphes :



Il faut mentionner que l'impureté MnF₂ estimée à 3% n'a pas été considérée dans la détermination de la formulation de MnFeF_{4.6}O_{0.2}. De même, malgré une proportion molaire de 9%, l'impureté NiFe₂F₈(H₂O)₂ n'a pas été prise en compte étant donné la complexité de la réaction. Globalement, la décomposition thermique des hydrates MnFeF₅(H₂O)₂ et NiFeF₅(H₂O)₂ suivie par thermodiffraction sous air sec et ATG sous N₂ s'apparente à celles observées pour les hydrates MFe₂F₈(H₂O)₂. La formation des oxyfluorures amorphes MnFeF_{4.6}O_{0.2} et NiFeF_{4.7}O_{0.15} est donc également *a priori* indépendante de l'atmosphère de calcination (air sec ou N₂). A haute température, la décomposition des oxyfluorures amorphes mène aussi à des oxydes selon les équations :



Cette étude sur les comportements thermiques a ainsi permis d'isoler les oxyfluorures amorphes MnFeF_{4.6}O_{0.2} et NiFeF_{4.7}O_{0.15} par calcination des hydrates MFeF₅(H₂O)₂ correspondants sous air ambiant pendant 1 h à 220°C pour Mn et 280°C pour Ni.

2.4.2 - Microscopies électroniques

Une cartographie des éléments a été réalisée par MEB-EDS pour les deux oxyfluorures amorphes formulés MnFeF_{4.6}O_{0.2} et NiFeF_{4.7}O_{0.15}. Dans les deux cas, les cations métalliques sont dispersés de manière uniforme et le rapport Fe/M égal à l'unité est en accord avec les formulations proposées (Figure 26).

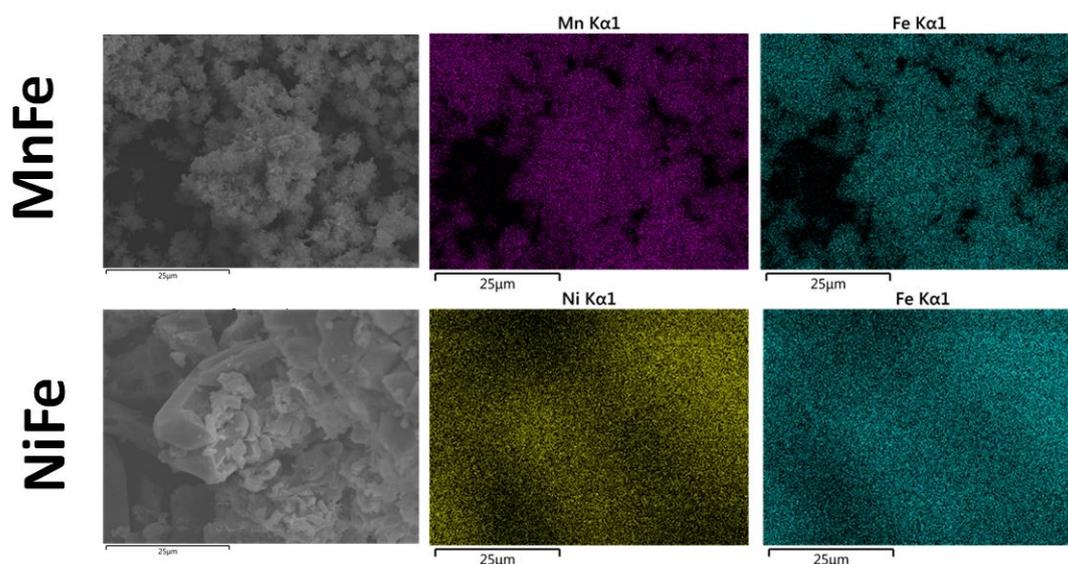


Figure 26 : Images MEB-EDS de MFeF₅(H₂O)₂ (M = Mn, Ni) après calcination.

A l'instar de MFe₂F₈(H₂O)₂, la première étape de la décomposition thermique des hydrates MFeF₅(H₂O)₂ pour former les oxyfluorures amorphes aboutit aussi à une diminution de la taille des

particules. Bien que cette baisse soit très légère pour la phase au manganèse, elle apparaît plus importante pour celle au nickel dont les particules avant calcination de $\approx 100 \mu\text{m}$ se fragmentent en particules plus petites avec une distribution de taille assez inhomogène (Figure 27).

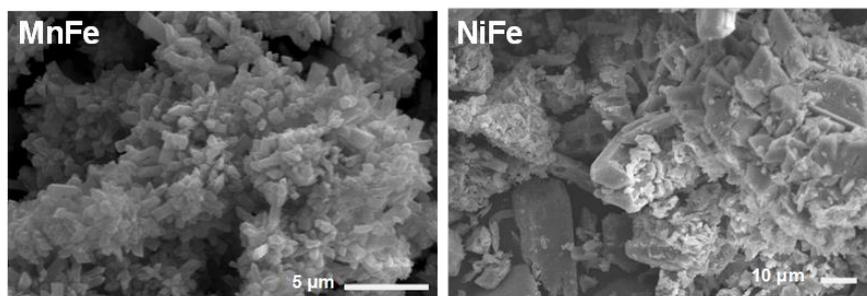


Figure 27 : Images MEB de $M\text{FeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Ni}$) après calcination.

Outre le caractère amorphe, des analogies microstructurales avec les oxyfluorures amorphes obtenus par traitement thermique des hydrates $M\text{Fe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ sont observées par MET pour $\text{MnFeF}_{4.6}\text{O}_{0.2}$ et $\text{NiFeF}_{4.7}\text{O}_{0.15}$ (Figure 28). En effet, les images haute résolution montrent des particules de nature mésoporeuse. Il est probable que cette porosité, déjà discutée précédemment, provient du départ des molécules d'eau et de HF lors du processus de calcination des hydrates $M\text{FeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$.

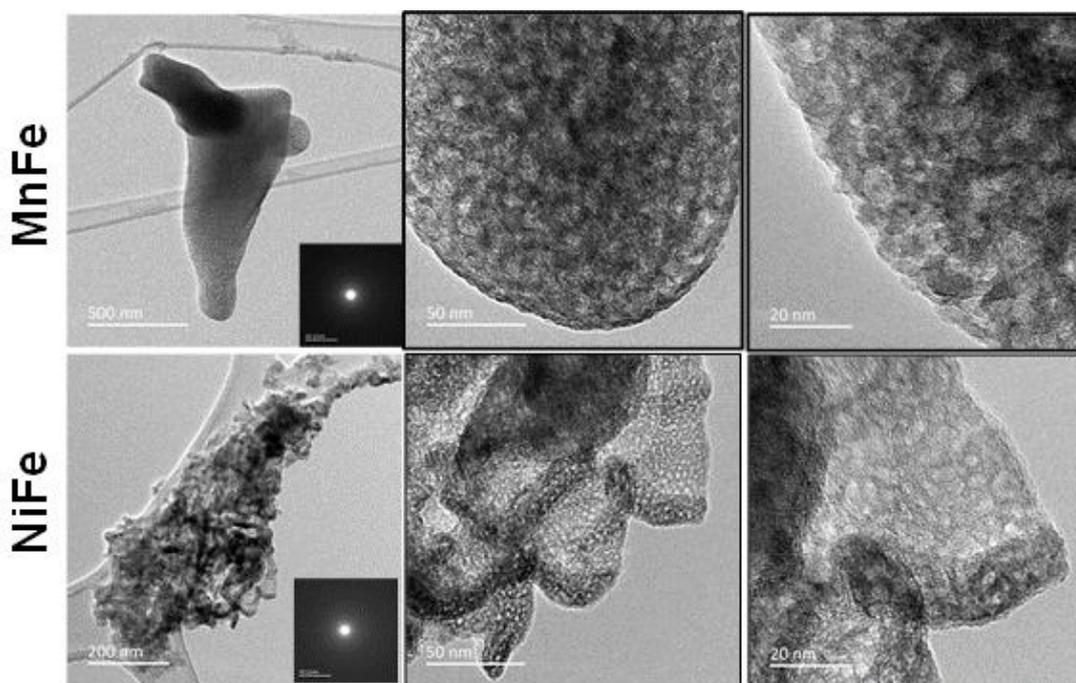


Figure 28 : Images MET à différents grossissements des oxyfluorures amorphes issus de la décomposition thermique des hydrates $M\text{FeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Ni}$) (SAED en insert).

2.5 - Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques des deux hydrates $\text{MnFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{NiFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ et des oxyfluorures correspondants $\text{MnFeF}_{4.6}\text{O}_{0.2}$ et $\text{NiFeF}_{4.7}\text{O}_{0.15}$ ont été étudiées sur la plage de potentiel 2-4 V vs Li^+/Li (Figure 28). Les hydrates $M\text{FeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ présentent une capacité d'insertion d'ions Li^+ sans intérêt comparativement aux valeurs théoriques voisines de $110 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Les tests sur leurs

homologues oxyfluorés $MFeF_{5-2x}O_x$ présentent des activités électrochimiques meilleures, en particulier pour le composé au manganèse. Pour $NiFeF_{4.7}O_{0.15}$, la capacité de 31 mAh.g^{-1} correspondant à $0.24Li^+$ reste cependant faible vis-à-vis de la capacité théorique (130 mAh.g^{-1}). Qui plus est, celle-ci chute à 18 mAh.g^{-1} dès le deuxième cycle. Par contre, $MnFeF_{4.6}O_{0.2}$ atteint une capacité de 106 mAh.g^{-1} , soit 80% de la capacité théorique (127 mAh.g^{-1}) et la maintient à 65 mAh.g^{-1} après dix cycles. Certes, cette capacité est inférieure à 100 mAh.g^{-1} après cyclage mais cette combinaison de cations associe des éléments abondants de la croûte terrestre et non toxiques, le fer et le manganèse.

L'allure générale des courbes électrochimiques de ces deux oxyfluorures est semblable en dépit des capacités expérimentales distinctes. Cette différence notable pourrait être reliée à la taille des particules, relativement conséquente pour $NiFeF_{4.7}O_{0.15}$, conduisant ainsi à une altération des propriétés électrochimiques.

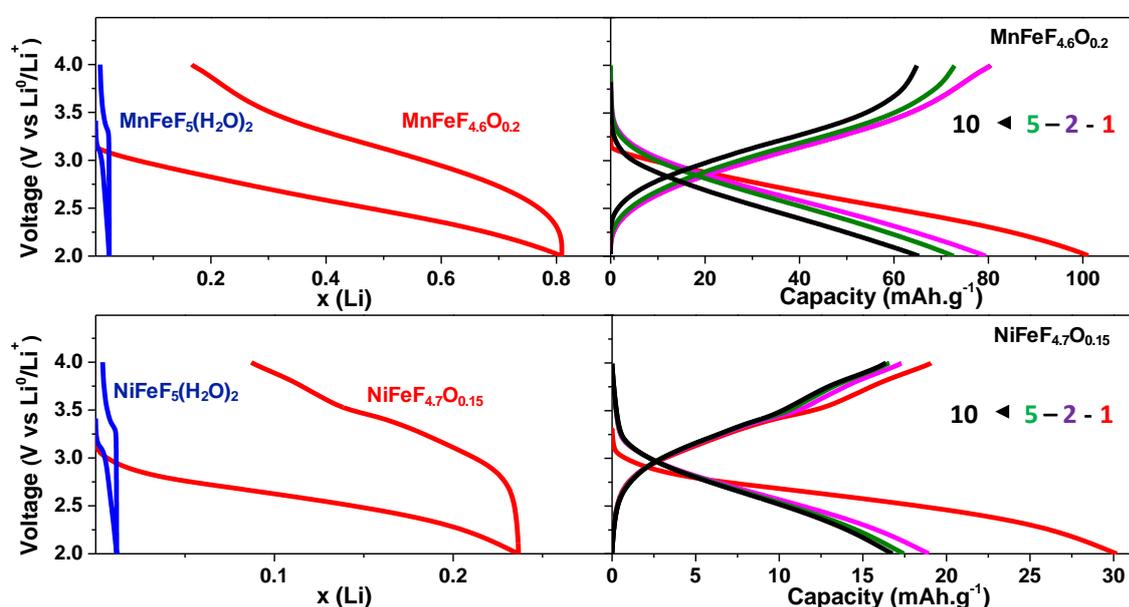


Figure 29: Courbes de potentiel-composition dans l'électrolyte LP30 à une vitesse de balayage de $0.05C$: comparaison du premier cycle des hydrates $MFeF_5(H_2O)_2$ et des oxyfluorures amorphes $MFeF_{5-2x}O_x$ au premier cycle (gauche) et courbes de cyclage des oxyfluorures (droite).

3 - Conclusion

Dans ce chapitre, de nouveaux oxyfluorures amorphes de formulation $M^{2+}Fe^{3+}_2F_{8-2x}O_x$ et $M^{2+}Fe^{3+}F_{5-2x}O_x$ ont été préparés par traitement thermique sous air à partir des fluorures hydratés de formulations respectives $M^{2+}Fe^{3+}_2F_8(H_2O)_2$ et $M^{2+}Fe^{3+}F_5(H_2O)_2$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu$). Les précurseurs hydratés sont synthétisés par voie solvothermale assistée par chauffage micro-ondes à partir d'un mélange associant des chlorures métalliques dans un milieu MeOH/HF. Une étude par DRX sur poudre ou monocristal a permis de déterminer et/ou confirmer leur structure. La spectrométrie Mössbauer ^{57}Fe a mis en évidence d'éventuelles inversions/substitutions cationiques sur les sites cristallographiques et a permis de quantifier les impuretés détectées. Une analyse approfondie des comportements thermiques par ATG-SM a permis l'établissement des formulations des oxyfluorures. Leur caractère amorphe, mis en évidence par thermodiffraction, a été confirmé lors de

l'étude par microscopies électroniques (MEB-EDS, MET). Quel que soit l'hydrate, sa décomposition thermique en oxyfluorure amorphe conduit à une réduction plus ou moins importante de la taille des cristallites ainsi qu'à l'apparition d'une mésoporosité variable générée lors de la libération rapide de molécules gazeuses H_2O et HF . De manière analogue à l'étude présentée au Chapitre 2, les performances électrochimiques des intermédiaires oxyfluorés amorphes s'avèrent également bien meilleures que celles des précurseurs hydratés. Sur l'ensemble des oxyfluorures identifiés, $\text{CuFe}_2\text{F}_6\text{O}$ se différencie très nettement avec une capacité de décharge élevée de 310 mAh.g^{-1} au premier cycle liée à un processus de réduction des ions Fe^{3+} en Fe^{2+} suivi de la conversion métallique des ions Cu^{2+} . Les performances globalement significatives de cet ensemble d'oxyfluorures amorphes pourraient être augmentées si tous les cations métalliques étaient au degré +III.

En conclusion, ce travail montre que les oxyfluorures amorphes pourraient être de bons candidats en tant que matériaux de cathode pour batteries LIB en associant à cette amorphisation une mixité cationique couplée à une mixité anionique favorables aux propriétés de conduction.

4 - Références

- [1] M. Leblanc; G. Ferey; Y. Calage; R. De Pape, "Idle spin behavior of the shifted hexagonal tungsten bronze type compounds $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ and $\text{MnFe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ ", *J. Solid State Chem.* **53** (1984) 360-368. doi:10.1016/0022-4596(84)90113-0.
- [2] M. Leblanc; G. Ferey, "Room-temperature structure of diaquaoctafluorocopper(II)diiron(III)", *Acta Crystallographica Section C* **46** (1990) 13-15. doi:10.1107/S0108270189004415.
- [3] M. Albino; L. Clark; J. Lhoste; C. Payen; J. M. Grenèche; P. Lightfoot; V. Maisonneuve; M. Leblanc, "A magnetisation and Mössbauer study of triazole $(\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+})\text{M}^3\text{F}_5(\text{Htaz})_{1-x}(\text{taz})_x$ weberites (M = Fe, Co, Mn, Zn, Ga, V)", *Dalton Transactions* **46** (2017) 5352-5362. doi:10.1039/C7DT00587C.
- [4] L. E. Trevorow, "The Vapor Pressure of Vanadium Oxytrifluoride", *The Journal of Physical Chemistry* **62** (1958) 362-362. doi:10.1021/j150561a032.
- [5] X. Hua; R. Robert; L.-S. Du; K. M. Wiaderek; M. Leskes; K. W. Chapman; P. J. Chupas; C. P. Grey, "Comprehensive Study of the CuF_2 Conversion Reaction Mechanism in a Lithium Ion Battery", *The Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014) 15169-15184. doi:10.1021/jp503902z.
- [6] J. K. Seo; H.-M. Cho; K. Takahara; K. W. Chapman; O. J. Borkiewicz; M. Sina; Y. Shirley Meng, "Revisiting the conversion reaction voltage and the reversibility of the CuF_2 electrode in Li-ion batteries", *Nano Research* **10** (2017) 4232-4244. doi:10.1007/s12274-016-1365-6.
- [7] T. Krahl; F. M. Winkelmann; A. Martin; N. Pinna; E. Kemnitz, "Novel Synthesis of Anhydrous and Hydroxylated CuF_2 Nanoparticles and Their Potential for Lithium Ion Batteries", *Chem.-Eur. J.* **24** (2018) 7177-7187. doi:10.1002/chem.201800207.
- [8] G. Ali; G. Rahman; K. Y. Chung, "Cobalt-doped pyrochlore-structured iron fluoride as a highly stable cathode material for lithium-ion batteries", *Electrochim. Acta* **238** (2017) 49-55. doi:10.1016/j.electacta.2017.04.006.
- [9] Z. Zhang; Z. Yang; Y. Li; X. Wang, "Revealing the doping mechanism and effect of cobalt on the HTB-type iron fluoride: A first-principle study", *J. Phys. Chem. Solids* **123** (2018) 87-96. doi:10.1016/j.jpcs.2018.07.001.
- [10] D. E. Conte; N. Pinna, "A review on the application of iron(III) fluorides as positive electrodes for secondary cells", *Materials for Renewable and Sustainable Energy* **3** (2014) 37. doi:10.1007/s40243-014-0037-2.
- [11] F. Wang; S. W. Kim; D. H. Seo; K. Kang; L. P. Wang; D. Su; J. J. Vajo; J. Wang; J. Graetz, "Ternary metal fluorides as high-energy cathodes with low cycling hysteresis", *Nature Communications* **6** (2015) 1-9. doi:10.1038/ncomms7668.
- [12] J. M. Greneche; J. Linares; F. Varret; Y. Laligant; G. Ferey, "Mössbauer spectroscopy of the magnetic behaviour of the frustrated series $\text{AFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$: A = Mn, Fe, Co, Ni", *J. Magn. Magn. Mater.* **73** (1988) 115-122. doi:10.1016/0304-8853(88)90177-1.
- [13] Y. Laligant; J. Pannetier; M. Leblanc; P. Labbe; G. Heger; G. Ferey, "Crystal structure refinement of the inverse weberite $\text{MnFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ ", *Zeitschrift für Kristallographie* **181** (1987) 1-10. doi:10.1524/zkri.1987.181.14.

CHAPITRE IV

Pyrochlores à cations trivalents obtenus par oxydation topotactique sous F_2 de fluorures d'ammonium

Ce dernier chapitre présente la cristallographie de fluorures à cations trivalents à base de fer de structure pyrochlore inédits obtenus par oxydation topotactique sous fluor moléculaire de fluorures d'ammonium $(NH_4)M^{2+}FeF_6$, préalablement préparés par différentes techniques de synthèse. Après caractérisation structurale des précurseurs, l'étude de leur comportement thermique par analyse thermogravimétrique sous F_2 a permis de préciser les conditions optimales de préparation des nouveaux fluorures mixtes $M_{0.5}Fe_{0.5}F_3$. Leurs formulations ont été établies à l'aide de la spectrométrie Mössbauer et de l'analyse DRX.

1 - Généralités

1.1 - Revue bibliographique

Le chapitre précédent a montré des propriétés électrochimiques intéressantes pour les nouveaux oxyfluorures amorphes $M^{2+}Fe^{3+}_2F_{8-2x}O_x$ et $M^{2+}Fe^{3+}F_{5-2x}O_x$ obtenus après traitement thermique sous air de phases hydratées associant le fer(III) et un cation divalent M^{2+} ($M = Mn, Ni, Co, Cu$). Cependant, l'état d'oxydation +II de ce dernier reste intact après calcination et de ce fait, les performances électrochimiques s'en trouvent affectées. L'objectif de cette dernière partie est l'obtention de nouveaux fluorures associant seulement des cations trivalents au sein d'une structure 3D microporeuse capable de résister au cycle d'insertion/désinsertion du lithium. L'une des possibilités est que la structure soit pré-lithiée. De ce fait, la désinsertion ou l'élimination du cation monovalent par traitement chimique ou électrochimique conduirait de façon concomitante à une oxydation du cation métallique M^{2+} en M^{3+} . La revue bibliographique du Chapitre 1 sur les matériaux fluorés d'électrode positive montre une recherche plutôt axée sur des phases de type $LiM^{2+}M^{3+}F_6$. Cependant, aucun composé n'a à ce jour émergé en termes de performances électrochimiques du fait probablement de la difficulté à extraire les cations lithium structuraux sans effondrer la structure. Une autre stratégie, quasi inexplorée, serait d'utiliser des matériaux fluorés à base de cations alcalins monovalents de taille plus importante tels que K^+ ou NH_4^+ . Le retrait de ces cations par voie chimique ou électrochimique serait peut-être un atout à l'électrochimie d'insertion du lithium de par la place plus importante laissée vacante. Cette méthodologie n'a été appliquée que sur des fluorures à base de fer de type perovskite $AFeF_3$ ($A =$ alcalin) ou de type TTB $K_{0.6}FeF_3$ avec des performances électrochimiques limitées du fait sans doute de cavités structurales d'accueil du lithium de dimension trop petite mais aussi peut-être, de fenêtres d'accès étroites à ces cavités (voir Chapitre 1).

Ce chapitre s'intéresse à une famille de matériaux fluorés $A^+M^{2+}M^{3+}F_6$ adoptant le type structural pyrochlore dont les cavités hexagonales contiennent des cations monovalents de type alcalin ou ammonium. Cet arrangement 3D a été considéré en raison de la dimension des cavités plus importante et d'une fenêtre d'accès à ces cavités plus grande comparativement aux types structuraux perovskite et TTB. Une recherche dans la base cristallographique ICSD permet de dresser un premier bilan sur les phases $AM^{2+}M^{3+}F_6$ de type pyrochlore : aucun fluorure de structure pyrochlore n'existe avec les cations alcalins de petite taille Li^+ et Na^+ . Par contre, les cations monovalents de plus grande taille apparaissent systématiquement et semble donc déterminant pour stabiliser le réseau 3D pyrochlore. L'ensemble des composés peuvent être classés en trois groupes en fonction du groupe d'espace adopté et de la répartition cationique M^{2+}/M^{3+} sur les sites cristallographiques impactant le réseau. Sur 84 phases répertoriées dans la base ICSD avec une structure pyrochlore, 70 présentent une structure cubique de type $RbNiCrF_6$ ($Fd\bar{3}m$) où les cations métalliques M^{2+}/M^{3+} sont distribués statistiquement sur un site cristallographique 16c [1]. 64 de ces composés intègrent un cation monovalent Cs^+ ou Rb^+ , et 6, un cation K^+ ou NH_4^+ . Dans le cas où les cations métalliques sont ordonnés et localisés sur des sites cristallographiques qui leur sont propres, le réseau est alors orthorhombique de groupe d'espace $Imma$ (type $CsNi_2F_6$) pour 3 phases

et $Pnma$ (type $CsAgFeF_6$) pour 11 phases dont $(NH_4)Fe_2F_6$ (Figure 1 gauche). A noter qu'un composé isoformulaire, $(NH_4)Mn^{2+}Fe^{3+}F_6$, adopte un autre type structural tridimensionnel avec des octaèdres MnF_6 et FeF_6 connectés par arêtes et sommets communs conduisant à des canaux à section quasi-triangulaire (Figure 1 droite) [2].

Dans la continuité de ces travaux, différentes nouvelles combinaisons M^{2+}/Fe^{3+} ont été considérées avec le cation monovalent NH_4^+ : Mn^{2+}/Fe^{3+} , Co^{2+}/Fe^{3+} , Ni^{2+}/Fe^{3+} , et Cu^{2+}/Fe^{3+} en plus du couple Fe^{2+}/Fe^{3+} . Au Tableau 1 sont répertoriées les phases $NH_4M^{2+}M^{3+}F_6$ connues dans la littérature avec leurs caractéristiques cristallographiques et les rayons ioniques des cations en fonction de leur coordinence. Le cation ammonium a été choisi dans notre étude du fait de son élimination possible par traitement chimique des fluorures $NH_4M^{2+}M^{3+}F_6$, conduisant à des composés de formulation $M^{3+}M^{3+}F_6$ où l'ossature structurale pyrochlore du composé de départ est préservée. Ce traitement peut être qualifié d'oxydation topotactique et sera illustré par les seuls exemples connus dans la littérature au paragraphe suivant.

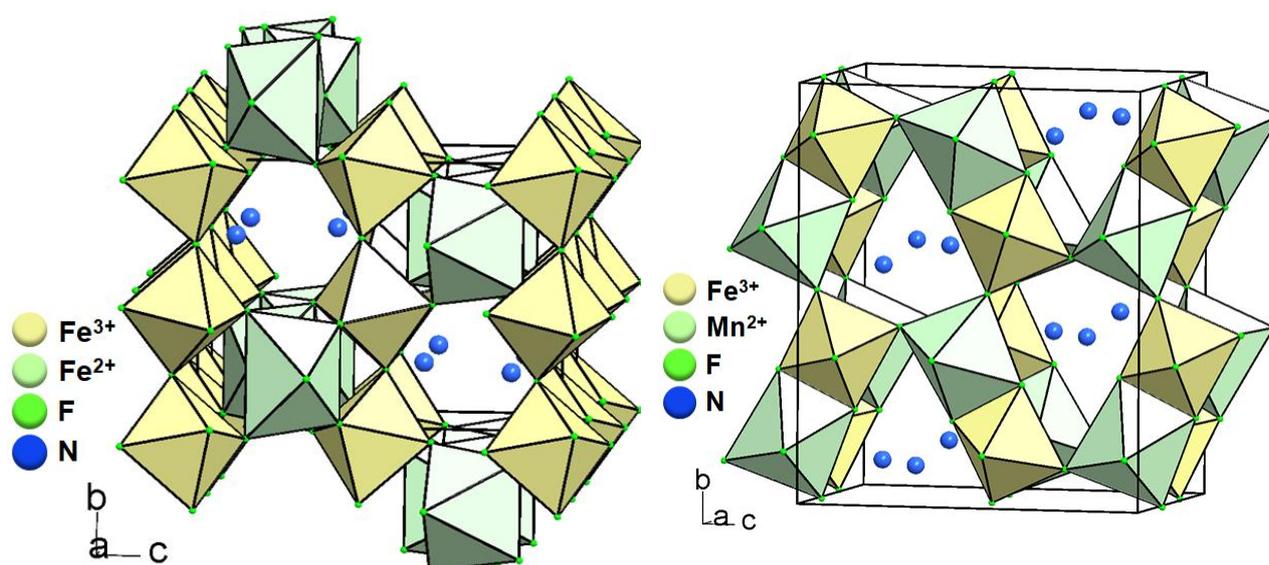


Figure 1 : Vues en perspective de pyr- $(NH_4)Fe_2F_6$ (gauche) et de $(NH_4)MnFeF_6$ (droite).

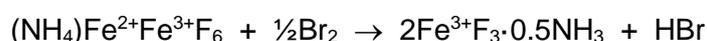
Tableau 1 : Caractéristiques cristallographiques, coordinence des cations et rayons ioniques [3] des phases $A^+M^{2+}M^{3+}F_6$ de type pyrochlore répertoriées dans la base de données ICSD.

Phases	Paramètres de maille				Coordinence/rayons ioniques (Å) des cations								Ref
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	A ⁺	[A ⁺]	r _{A+}	M ²⁺	r _{M2+}	M ³⁺	r _{M3+}		
<i>Fd</i>3̄<i>m</i> (Z = 8)													
$(NH_4)CoCrF_6$	10.297	-	-	1054.0	NH_4^+	6	1.48	Co^{2+}	0.74	Cr^{3+}	0.61	[4]	
$(NH_4)CoAlF_6$	10.049	-	-	1014.6	NH_4^+	6	1.48	Co^{2+}	0.74	Al^{3+}	0.53	[5]	
$(NH_4)MgAlF_6$	9.961	-	-	988.2	NH_4^+	6	1.48	Mg^{2+}	0.72	Al^{3+}	0.53	[4]	
<i>Pnma</i> (Z = 4)													
$(NH_4)CoAlF_6$	7.134	7.052	9.930	499.6	NH_4^+	7	1.50	Co^{2+}	0.74	Al^{3+}	0.53	[5]	
$(NH_4)Fe_2F_6$	7.045	7.454	10.116	531.2	NH_4^+	7	1.50	Fe^{2+}	0.78	Fe^{3+}	0.64	[6]	

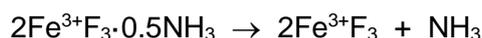
1.2 - Oxydation topotactique de (NH₄)Fe₂F₆

1.2.1 - Sous Br₂

Les premiers auteurs à mettre en évidence cette réaction sont le Pr. G. Férey et le Pr. R. De Pape, ce dernier étant le fondateur du laboratoire des fluorures au Mans. Ils ont obtenu la forme pyrochlore de FeF₃ par oxydation topotactique du fluorure de fer mixte (NH₄)Fe²⁺Fe³⁺F₆ de structure pyrochlore également (*Pnma*) [6]. Ce précurseur a été préparé par la voie solide à partir d'un mélange NH₄F/FeF₂/FeF₃ (proportions molaires : 1.12/1.12/0.88) placé dans un tube scellé en or à la température de 470°C et soumis à une pression externe de 100 bars pour compenser la pression partielle de NH₄F à cette température. (NH₄)Fe²⁺Fe³⁺F₆ est ensuite porté à 80°C pendant une nuit dans un mélange Br₂/acétonitrile comportant un large excès d'oxydant par rapport à la phase fluorée. L'oxydation de Fe²⁺ en Fe³⁺ est alors effective et le fluorure Fe³⁺F₃·0.5NH₃ formé conserve la structure pyrochlore dont les cavités contiennent des molécules d'ammoniac. La réaction d'oxydation peut s'écrire :

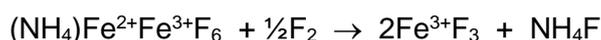


Il s'ensuit alors une étape de séchage sous vide à 100°C pour éliminer les molécules d'ammoniac suivant la réaction :



1.2.2 - Sous F₂

Récemment, la synthèse de (NH₄)Fe₂F₆ a été renouvelée au laboratoire et le produit obtenu a été envoyé à l'équipe Fluoration et Matériaux Fluorés de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) dans le cadre de la thèse de D. Delbègue, afin de préparer pyr-FeF₃ par oxydation topotactique sous fluor moléculaire F₂ à 200°C (2 h) par réaction solide-gaz selon la réaction [7] :



La caractérisation DRX (Figure 2 gauche) et la spectrométrie Mössbauer confirme l'obtention d'un fluorure de type pyrochlore comportant 6% molaire de (NH₄)Fe₂F₆. Une température ou un temps de chauffage plus long aurait sans doute permis une oxydation totale. Le matériau obtenu a cependant été testé en configuration LIB avec une mise en forme comprenant 45% de matériau actif, 45% de noir d'acétylène et 10% de PVDF en masse. Les résultats obtenus sont dignes d'intérêt avec une capacité de 170 mAh.g⁻¹ (C_{th} = 238 mAh.g⁻¹) après 10 cycles (Figure 2 droite).

Inspirés par ces résultats, la synthèse de nouveaux fluorures mixtes M_{0.5}Fe_{0.5}F₃ (M = Mn, Co, Ni ou Cu) de structure pyrochlore a été entreprise. La première étape a consisté en la synthèse des fluorures d'ammonium de formulation (NH₄)M²⁺Fe³⁺F₆ dont la plupart des combinaisons cationiques sont inédites. Dans un second temps, l'oxydation topotactique sous fluor moléculaire a été réalisée grâce à la nouvelle ligne de fluoration sous F₂ entièrement automatisée mise en place récemment par C. Galven et V. Gunes au laboratoire. Des ATG sous F₂ ont permis de préciser les conditions de fluoration grâce à un équipement unique permettant un suivi en température sous des conditions agressives développé par E. Durand de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux

(ICMCB). Avant de détailler les résultats obtenus, les différents dispositifs de fluoration utilisés et les montages spéciaux nécessaires pour caractériser les fluorures relativement sensibles à l'air sont décrits.

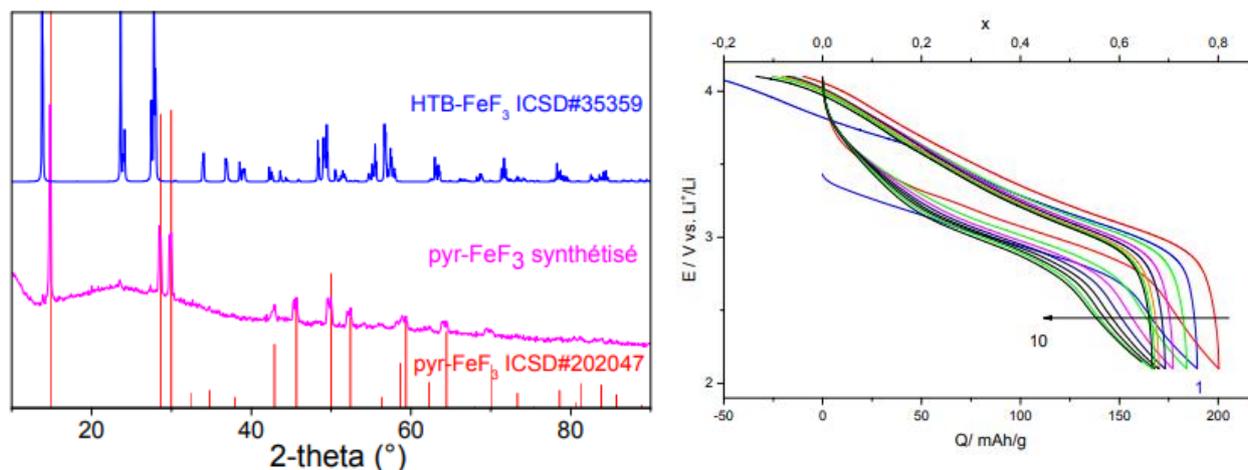


Figure 2 : Diagramme DRX de $(\text{NH}_4)\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$ après fluoration (gauche) et courbes de cyclage potentiel-composition de la phase pyr- FeF_3 (droite).

1.3 - Equipements spécifiques sous F₂ ou pour matériaux sensibles à l'air

1.3.1 - Analyse thermogravimétrique sous F₂

L'ICMCB est doté d'une analyse thermogravimétrique sous F₂ couplée simultanément avec un spectromètre de masse et un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Figure 3).



Figure 3 : Analyseur thermogravimétrique sous F₂ développé à l'ICMCB.

Compte tenu de l'agressivité de l'agent fluorant, une partie de cet ensemble est protégée par un gainage interne en nickel et des joints d'étanchéité en Kalrez®. Une dilution de F₂ à 10% dans de l'argon est nécessaire pour préserver l'intégrité de l'appareillage. Cet appareillage permet

d'analyser la stabilité thermique des matériaux fluorés sous F₂, d'identifier les espèces chimiques dégagées lors d'une décomposition. Les différentes étapes réactionnelles lors de l'oxydation topotactique sont mieux appréhendées et ainsi, les conditions de température à appliquer lors de la fluoration à plus grande échelle sont optimales. Les ATG ont été réalisées selon les conditions suivantes : une montée en température en une heure à 200°C suivie d'un palier d'une heure à cette même température correspondant à celles utilisées par D. Delbègue [7].

1.3.2 - Lignes automatisées de fluoration

Les lignes automatisées et sécurisées de fluoration sous gaz HF et F₂ sont opérationnelles depuis 2018 au laboratoire et ont été financées en partie via le projet ANR Fluobat. La tuyauterie utilisée ainsi que la chambre réactionnelle sont en nickel, celle-ci est placée dans un four tubulaire classique afin d'atteindre la température de réaction désirée (Figure 4 gauche). Pour la ligne sous F₂, le gaz utilisé est en fait un mélange modulable de N₂ et de F₂. L'excès de F₂ est neutralisé dans une colonne contenant des granules de chaux sodée. Les nacelles où sont disposés les échantillons sont au choix en or ou en nickel pour des températures supérieures à 300°C. La chambre réactionnelle peut-être fermée après la manipulation pour être déplacée et ouverte en boîte à gants afin d'éviter tout contact des poudres traitées avec l'air. La température maximale de fluoration pour ce système est de 600°C. L'ensemble est construit dans une salle fermée et le pilotage des fours se fait via un ordinateur à l'extérieur de celle-ci.

Ce dispositif a permis de réaliser la réaction solide-gaz entre les fluorures d'ammonium et F₂ moléculaire. Plusieurs creusets contenant les poudres peuvent être introduits simultanément dans une barquette en or afin de tester plusieurs échantillons en une seule fois (Figure 4 droite). Lorsque le traitement sous F₂ est achevé, l'enceinte réactionnelle est ouverte en boîte à gants afin de stocker à l'abri de l'air les matériaux obtenus.

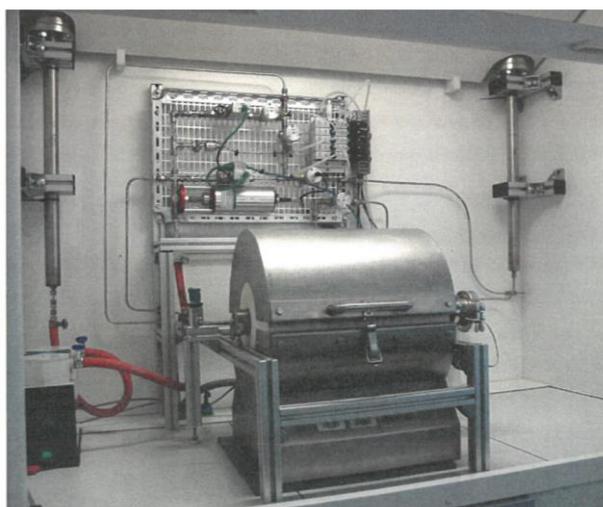


Figure 4 : Dispositif de fluoration (gauche) et de la nacelle en or avec plusieurs échantillons (droite).

1.3.3 - Porte-échantillon DRX avec dôme en PEEK

Afin de pouvoir caractériser par DRX les matériaux obtenus après fluoration, généralement

très sensibles à l'air, le laboratoire dispose d'un porte-échantillon pouvant être fermé par un dôme permettant de s'affranchir de tout contact avec l'air ambiant moyennant une préparation en boîte à gants. Deux types de dômes sont disponibles : un dôme en polycarbonate (PC) qui permet une protection légère en cas d'enregistrements rapides et un dôme en polyetheretherketone (PEEK) avec une perméabilité plus faible qui permet des enregistrements de beaucoup plus longue durée (Figure 5 gauche). Les mesures réalisées ont montré que les échantillons très sensibles à l'air ambiant pouvaient rester stables au moins 72 h sous ce dôme contre quelques heures pour celui en PC. Cependant, ce matériau possède le désavantage de diffracter en DRX (Figure 5 droite) et une perte de signal est observée en raison de l'épaisseur du dôme.

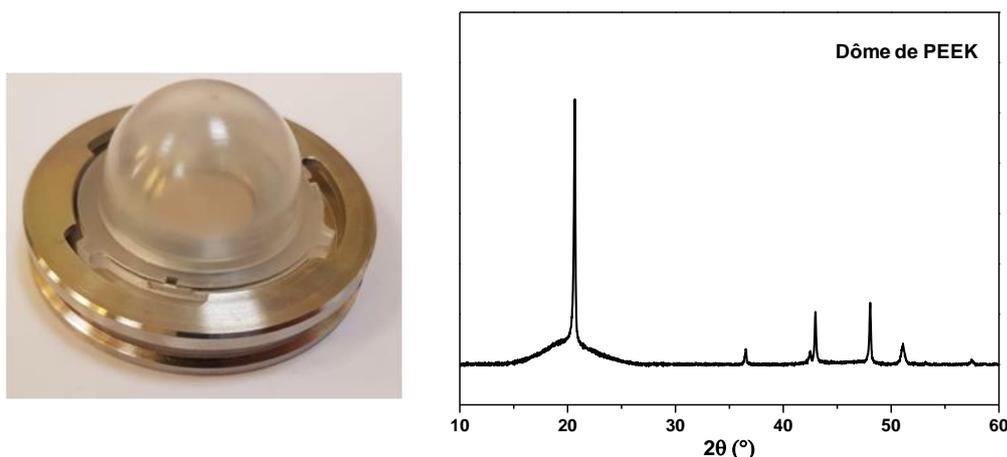


Figure 5 : Image du porte-échantillon DRX avec le dôme en PEEK (gauche) et diagramme DRX du porte échantillon avec le dôme seul (droite).

2 - Synthèse et caractérisation de $(\text{NH}_4)\text{Fe}_2\text{F}_6$

2.1 - Synthèse solvothermale

Initialement obtenu par synthèse solide à partir de précurseurs fluorés dans des conditions de température et de pression drastiques (470°C, 100 MPa), $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$ a pu être préparé avec succès en 30 min à 160°C par synthèse solvothermale sous chauffage micro-ondes d'un mélange de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}/\text{MeOH}$. La concentration $[\text{Fe}^{2+}]$ est égale à $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et le volume de méthanol est fixé à 10 mL. Les quantités de matière des réactifs ont été calculées telles que la stœchiométrie de $(\text{NH}_4)\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$ soit satisfaite. Comme dans le cas de $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ ou $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ (voir Chapitre 2), une partie des ions Fe^{2+} issus de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ s'oxydent en ions Fe^{3+} au cours de la réaction.

2.2 - Analyse par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer

L'analyse du diagramme DRX de $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$ préparé par voie solvothermale indique la présence majoritaire du fluorure attendu $(\text{NH}_4)\text{Fe}_2\text{F}_6$ et d'une impureté qui pourrait être $(\text{NH}_4)\text{FeF}_4$. Un affinement du diagramme par la méthode de Rietveld, avec l'introduction de ces deux phases, conduit à de très bons facteurs d'accord. La quantification de l'impureté à hauteur de seulement 0.03% massique et liée à un seul pic de diffraction soulève question mais ne remet pas en cause

l'ensemble de l'affinement (Figure 6 gauche). Les données cristallographiques obtenues sont récapitulées au Tableau 2. L'analyse par MEB montre des cristallites de l'ordre de quelques μm avec un faciès parallélépipédique (Figure 6 droite).

Le spectre Mössbauer de $(\text{NH}_4)\text{Fe}_2\text{F}_6$ à 300 K montre deux signatures paramagnétiques avec deux doublets quadripolaires résolus (Figure 7 et Tableau 3) attribués à des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans l'état haut spin avec un rapport atomique $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ proche de 1. À 77 K, la signature est similaire avec deux doublets paramagnétiques et un rapport atomique $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ affiné de 1, la différence à 300 K provenant de celles des facteurs Lamb-Mössbauer des deux sites cristallographiques. Le rapport atomique $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ atteste de la parfaite valence mixte de la phase obtenue par synthèse solvothermale micro-ondes. A noter que la faible proportion de l'impureté $(\text{NH}_4)\text{FeF}_4$ est quant à elle si faible qu'elle n'est pas détectée sur les spectres Mössbauer.

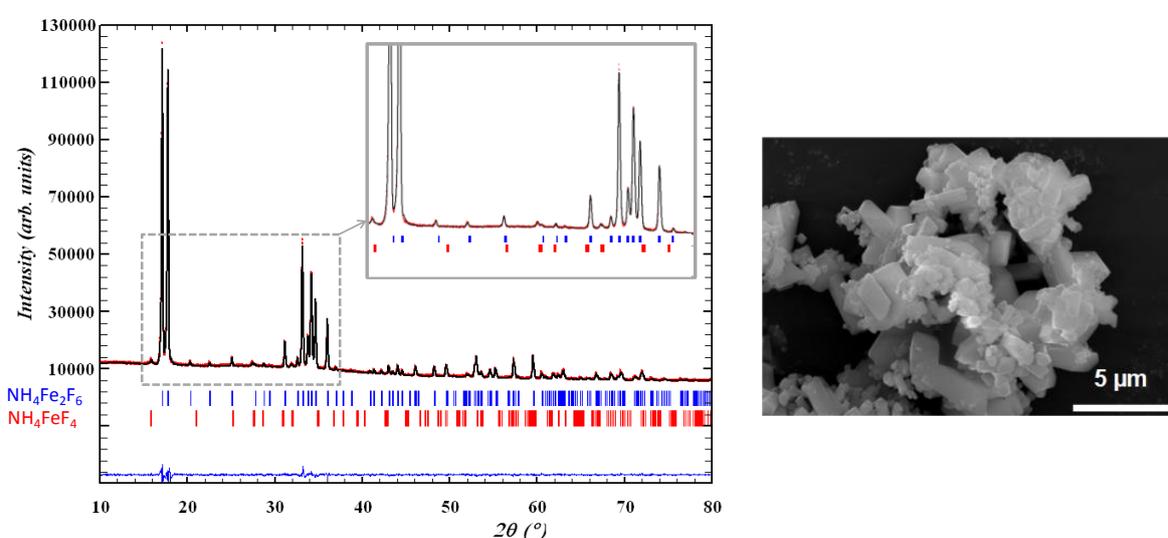


Figure 6 : Affinement Rietveld du diagramme DRX (gauche) et image MEB (droite) de $(\text{NH}_4)\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$.

Tableau 2 : Données cristallographiques obtenues par affinement Rietveld, coordonnées atomiques et PDA de $(\text{NH}_4)\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$.

Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	243.7						
Système cristallin	Orthorhombique						
Groupe d'espace	$Pnma$						
a (Å)	7.054(1)	Atome	Site	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
b (Å)	7.461(1)	Fe^{2+} (1)	4a	0	0	0	5.3(6)
c (Å)	10.140(1)	Fe^{3+} (2)	4c	0.2048(3)	¼	0.2689(2)	5.3(6)
V (Å ³), Z	533.60(2), 4	F(1)	4c	-0.0606(8)	¼	0.3376(4)	6.4(7)
Longueur d'onde (Å)	$\text{CoK}\alpha$	F(2)	4c	0.0682(7)	¼	0.9695(5)	6.4(7)
$\rho_{\text{calc.}}$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	3.035	F(3)	8d	0.1250(5)	0.4895(5)	0.1643(3)	6.4(7)
2θ range (°)	10 – 80	F(4)	8d	0.7719(4)	0.4342(5)	0.1643(3)	6.4(7)
Réflexions uniques	257	N(1)	4c	0.0022(8)	¼	0.6195(4)	3.7(2)
Paramètres affinés	72	ICSD-24415 : orthorhombique ($Pnma$) a = 7.045(4) Å, b = 7.454(4) Å, c = 10.116(6) Å					
χ^2	3.58						
R_p	0.085						
R_{wp}	0.063						
R_B	0.021						
R_i	0.031						

Tableau 3 : Valeurs affinées des paramètres hyperfins pour $(\text{NH}_4)\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$ à 300 K et 77 K.

Température		Fe ⁿ⁺	δ	ΔE _Q	τ
300 K	2 doublets	Fe ²⁺	1.32	2.64	0.44
		Fe ³⁺	0.46	0.70	0.56
77 K	2 doublets	Fe ²⁺	1.46	2.90	0.49
		Fe ³⁺	0.54	0.68	0.51

δ (±0.02) et ΔE_Q (±0.02) sont donnés en mm.s⁻¹, τ (±0.02).

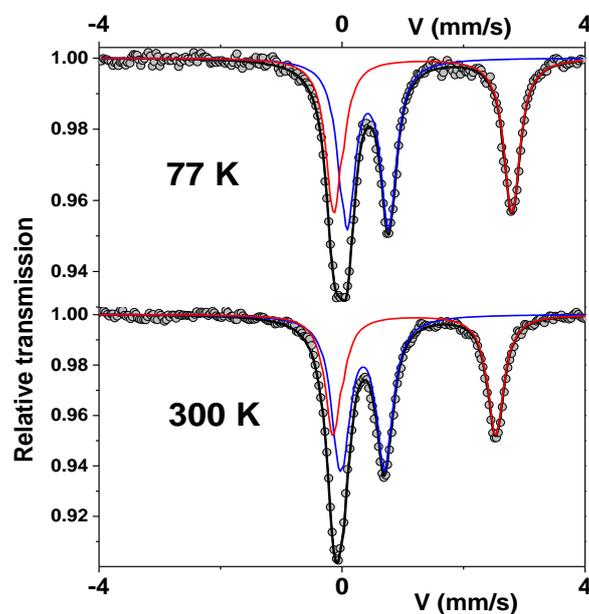
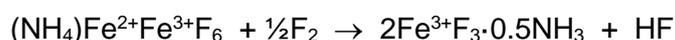


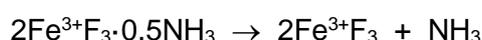
Figure 7 : Spectres Mössbauer ⁵⁷Fe (rouge pour Fe²⁺ et bleu pour Fe³⁺) de (NH₄)Fe²⁺Fe³⁺F₆ à 300 K et 77 K.

2.3 - Fluoration sous F₂ de (NH₄)Fe₂F₆

Dans un premier temps, une fluoration par ATG sous F₂ (mélange de gaz : 90% N₂ - 10% F₂) de (NH₄)Fe₂F₆ a été réalisée à l'ICMCB selon les conditions indiquées au paragraphe 1.3.1 -. La courbe ATG (Figure 8 gauche) montre deux événements thermiques dont les pertes de masse expérimentales et l'analyse du résidu par DRX sont compatibles avec une oxydation topotactique de (NH₄)Fe₂F₆ en pyr-FeF₃. Un mécanisme réactionnel en deux étapes peut être explicité. Dès 80°C, une faible perte de masse de 0.5 % correspondant à la perte d'un proton sous forme de HF est discernable et conduit à une oxydation des cations Fe²⁺ en cations Fe³⁺ selon la réaction :



Le composé intermédiaire de structure pyrochlore contient dans les cavités les espèces NH₃ qui sont éliminées par la suite lors de la montée en température et du palier de 1 h à 200°C selon la réaction :



Compte tenu de ces résultats, les conditions de fluoration ont été reconduites sur notre ligne automatisée de fluoration. Le diagramme DRX du matériau traité sous F₂ protégé par le dôme en PEEK confirme par analyse en mode *Full Pattern Matching* (FPM) la présence d'une phase nettement majoritaire pyr-FeF₃ et de (NH₄)FeF₄ en impureté (Figure 8 droite) ; à noter que les zones

exclues ont été introduites pour éliminer les pics de diffraction du PEEK. Les paramètres de maille expérimentaux obtenus sont en accord avec ceux du fluorure pyr-FeF₃ connue (ICSD-202047). L'oxydation topotactique de (NH₄)Fe²⁺Fe³⁺F₆ sous F₂ en pyr-FeF₃ est donc réussie. Ce succès a amené à étendre cette stratégie à d'autres composés à cation mixte (NH₄)M²⁺Fe³⁺F₆ (M = Mn, Co, Ni, Cu) de structure pyrochlore. Les différents précurseurs d'ammonium préparés, jusque-là inédits, seront ensuite traités sous F₂ en vue d'obtenir des fluorures pour lesquels l'oxydation des ions M²⁺ en M³⁺ est espérée tout en préservant le type structural initial pyrochlore.

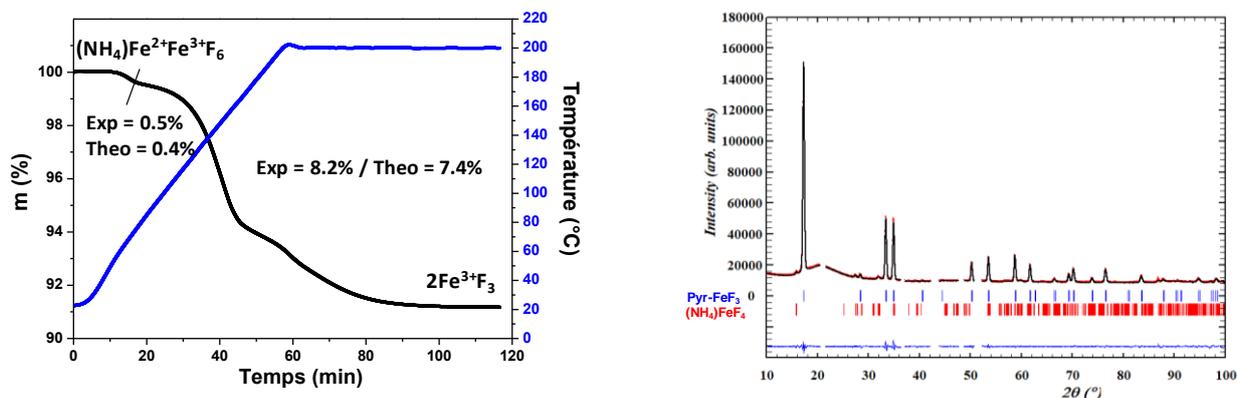


Figure 8 : ATG sous F₂ de (NH₄)Fe²⁺Fe³⁺F₆ (gauche) et diagramme DRX du matériau issu de la fluoration sous F₂ (droite).

3 - Extension à d'autres précurseurs (NH₄)M²⁺Fe³⁺F₆ (M = Mn, Co, Ni, Cu)

3.1 - Synthèse

Dans cette étude, quatre cations divalents M²⁺ sont considérés : Mn, Co, Ni, Cu. Certaines combinaisons M/Fe (M = Mn, Co, Ni) ont été obtenues par synthèse solvothermale assistée par chauffage micro-ondes à 160°C pendant 30 min à partir d'un mélange de précurseurs métalliques sous forme de chlorure anhydre et/ou d'acétate hydraté. La concentration totale [M²⁺] + [M³⁺] est égale à 0.2 mol.L⁻¹ (n_{M2+} = 0.1 mmol, n_{M3+} = 0.1 mmol) et le volume de liquide (HF et MeOH) a été fixé à 10 mL. Les quantités de HF et NH₄F sont calculées selon la réaction suivante :



En parallèle, la synthèse solvothermale classique est appliquée pour le couple Mn/Fe pendant 48 h à 160°C. Enfin, la préparation par mécanosynthèse pendant 18 h à 600 tr/min à partir d'un mélange équimolaire de MF₂, FeF₃ et NH₄F est conduite pour les combinaisons Mn/Fe et Cu/Fe. A noter que les jarres sont systématiquement manipulées lors de leur fermeture ou de leur ouverture en boîte à gants pour éviter toute réactivité des poudres pulvérulentes avec l'air ambiant.

Pour une plus grande clarté, les phases (NH₄)MnFeF₆ obtenues selon trois types de synthèse différents seront différenciées selon la technique utilisée et auront comme notation MnFe - SM, MnFe - SC et MnFe - MB pour synthèse solvothermale micro-ondes, synthèse solvothermale classique et synthèse par mécanobroyage, respectivement. Quelques caractéristiques concernant les différentes synthèses sont répertoriées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Différentes caractéristiques des phases $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$.

$(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{FeF}_6$	Synthèse	Notation	couleur	Précurseurs M^{2+}/Fe
$(\text{NH}_4)\text{MnFeF}_6$	Solvo. micro-ondes	MnFe - SM	blanche	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$
$(\text{NH}_4)\text{MnFeF}_6$	Solvo. classique	MnFe - SC	blanche	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$
$(\text{NH}_4)\text{MnFeF}_6$	Mécanobroyage	MnFe - MB	blanche	$\text{MnF}_2/\text{FeF}_3$
$(\text{NH}_4)\text{CoFeF}_6$	Solvo. micro-ondes	CoFe	rose	$\text{CoCl}_2/\text{FeCl}_3$
$(\text{NH}_4)\text{NiFeF}_6$	Solvo. micro-ondes	NiFe	verte	$\text{NiCl}_2/\text{FeCl}_3$
$(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6$	Mécanobroyage	CuFe	grise	$\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$

3.2 - Caractérisation structurale des phases $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$

Une première analyse des diagrammes DRX des différents phases solides préparés $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$ montre que le type structural pyrochlore cubique ($Fd\bar{3}m$), pour lequel les cations métalliques occupent le même site cristallographique, est obtenu pour les quatre combinaisons $\text{M}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) (Figure 9). Il faut noter que la combinaison Cu/Fe évolue rapidement vers une phase hydratée qui fera l'objet d'une discussion ultérieure. Une impureté de $(\text{NH}_4)\text{FeF}_4$, observée conjointement avec $(\text{NH}_4)\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$, a été quantifiée par spectrométrie Mössbauer.

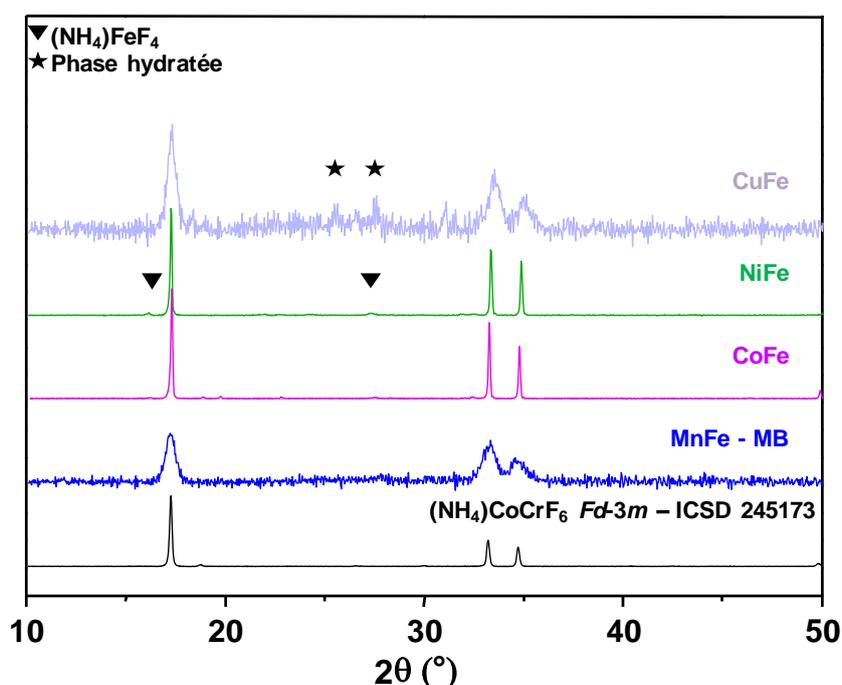


Figure 9 : Diagrammes DRX des phases cubiques $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$ de type pyrochlore ($Fd\bar{3}m$) selon le couple $\text{M}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$).

Si le mécanobroyage conduit au pyrochlore cubique ($Fd\bar{3}m$) pour $(\text{NH}_4)\text{MnFeF}_6$, il est fortuit de constater que d'autres variétés allotropiques, toutes deux de symétrie orthorhombique, apparaissent suivant la méthode de synthèse utilisée (Figure 10). En effet, à 160°C avec un temps court (30 min) de réaction via un chauffage micro-ondes se stabilise le type pyrochlore orthorhombique ($Pnma$) alors qu'un temps long de 48 h en synthèse classique mène à la variété structurale déjà connue de $(\text{NH}_4)\text{MnFeF}_6$ ($Pbcn$) [2].

Afin de réaliser des affinements par la méthode Rietveld, des diagrammes DRX lents sont

enregistrés pour les différentes préparations. Des désordres cationiques ainsi que des impuretés sont considérés lors des affinements structuraux afin d'être en adéquation avec les résultats de spectrométrie Mössbauer. Ces derniers font l'objet d'une discussion au paragraphe suivant. Il faut noter que les positions atomiques des atomes d'hydrogène des cations ammonium ne sont pas introduites dans les affinements.

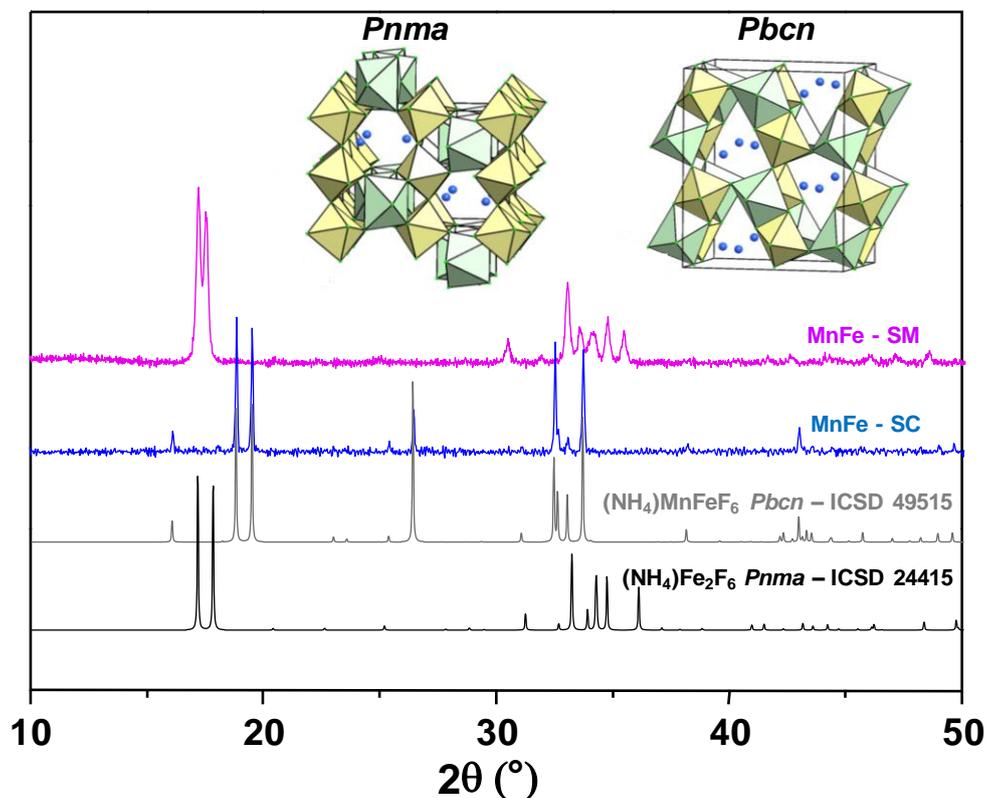


Figure 10 : Diagrammes DRX des deux variétés allotropiques orthorhombiques $(NH_4)MnFeF_6$.

Un affinement Rietveld de qualité est obtenu pour l'échantillon MnFe - SC (*Pbcn*) dont les paramètres de mailles expérimentaux sont similaires à ceux obtenus sur monocristal (ICSD-49515, $a = 7.844(4) \text{ \AA}$, $b = 12.819(8) \text{ \AA}$, $c = 10.582(6) \text{ \AA}$). Toutefois, un léger désordre cationique de 9% de Fe^{3+} sur le site de Mn^{2+} est introduit pour satisfaire aux résultats Mössbauer. Pour pyr-MnFe - SM (*Pnma*), isotype de pyr- $NH_4Fe_2F_6$, un désordre de l'ordre de 30% de Fe^{3+} sur le site du cation divalent est introduit et conduit à de bons facteurs d'accord. Enfin, pour les phases de symétrie cubique ($Fd\bar{3}m$) pour laquelle les cations métalliques sont répartis équitablement sur le même site cristallographique, les affinements Rietveld conduisent également à des bons facteurs de mérite. Pour $(NH_4)NiFeF_6$, une impureté mal cristallisée $(NH_4)FeF_4$, difficilement quantifiable par DRX, est introduite mais ne suffit pas pour obtenir un bon affinement satisfaisant du fait de la présence d'autre(s) impureté(s) non identifiée(s). Enfin, l'utilisation du dôme pour préserver la phase $(NH_4)Cu^{2+}Fe^{3+}F_6$, très réactive à l'air, discutée plus tard, ne permet pas d'obtenir un diagramme DRX de qualité. Un court domaine angulaire 2θ afin d'éliminer la forte contribution structurale du dôme permet toutefois une bonne concordance entre les diagrammes simulé et expérimental. La Figure 11 confirme qu'une corrélation existe entre le volume de maille (pour $Z = 4$) et la somme des rayons

ioniques du couple de cations métalliques de l'ensemble des pyrochlores de formulation $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{M}^{3+}\text{F}_6$ issus de la littérature (Tableau 1). L'ensemble des données cristallographiques, les résultats des affinements Rietveld et les positions atomiques des fluorures d'ammonium $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$ sont répertoriés dans le Tableau 5 et le Tableau 6, et les différents diagrammes DRX à la Figure 12.

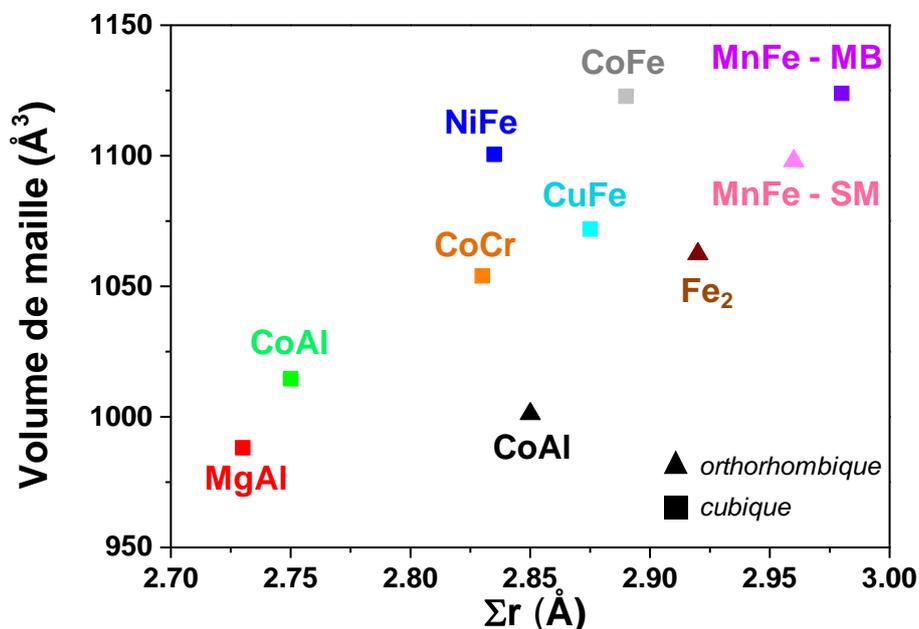


Figure 11 : Variation du volume de maille (pour $Z = 4$) des fluorures $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{M}^{3+}\text{F}_6$ de type pyrochlore en fonction de la somme des rayons ioniques $\Sigma r = r_{\text{M}^{2+}} + r_{\text{M}^{3+}}$.

Tableau 5 : Données cristallographiques des fluorures $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) issues des affinements des diagrammes DRX par la méthode de Rietveld.

	$(\text{NH}_4)\text{MnFeF}_6$	$(\text{NH}_4)\text{MnFeF}_6$	$(\text{NH}_4)\text{MnFeF}_6$	$(\text{NH}_4)\text{CoFeF}_6$	$(\text{NH}_4)\text{NiFeF}_6$	$(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6$
Système	Orthorhombique		Cubique			
Groupe d'espace	<i>Pbcn</i>	<i>Pnma</i>	<i>Fd$\bar{3}m$</i>			
Notation	MnFe - SC	MnFe - SM	MnFe - MB	CoFe	NiFe	CuFe
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	242.8	242.8	242.8	246.8	246.5	251.4
a (Å)	7.836(1)	7.263(1)	10.397(6)	10.394(1)	10.325(1)	10.256(1)
b (Å)	12.815(1)	7.478(1)				
c (Å)	10.601(1)	10.108(1)				
V (Å ³), Z	1064.6(1), 8	549.0(1), 4	1123.9(10), 8	1122.8(1), 8	1100.5(1), 8	1071.9(5), 8
λ (Å)	CoK α	CoK α	CuK α	CoK α	CoK α	CoK α
$\rho_{\text{calc.}}$ (g.cm ⁻³)	3.031	2.938	2.870	2.920	3.015	-
2 θ range (°)	10 – 120	10 – 120	10 – 130	10 – 100	10 – 130	10 – 80
Réflexions uniques	1454	828	112	60	90	64
Paramètres affinés	101	77	40	56	25	24
χ^2	1.25	1.21	1.46	9.71	37.2	2.58
R _p /R _{wp}	0.365/0.182	0.327/0.172	0.419/0.233	0.160/0.114	0.221/0.169	0.141/0.109
R _B /R _F	0.058/0.093	0.042/0.049	0.080/0.048	0.049/0.039	0.100/0.091	0.027/0.019

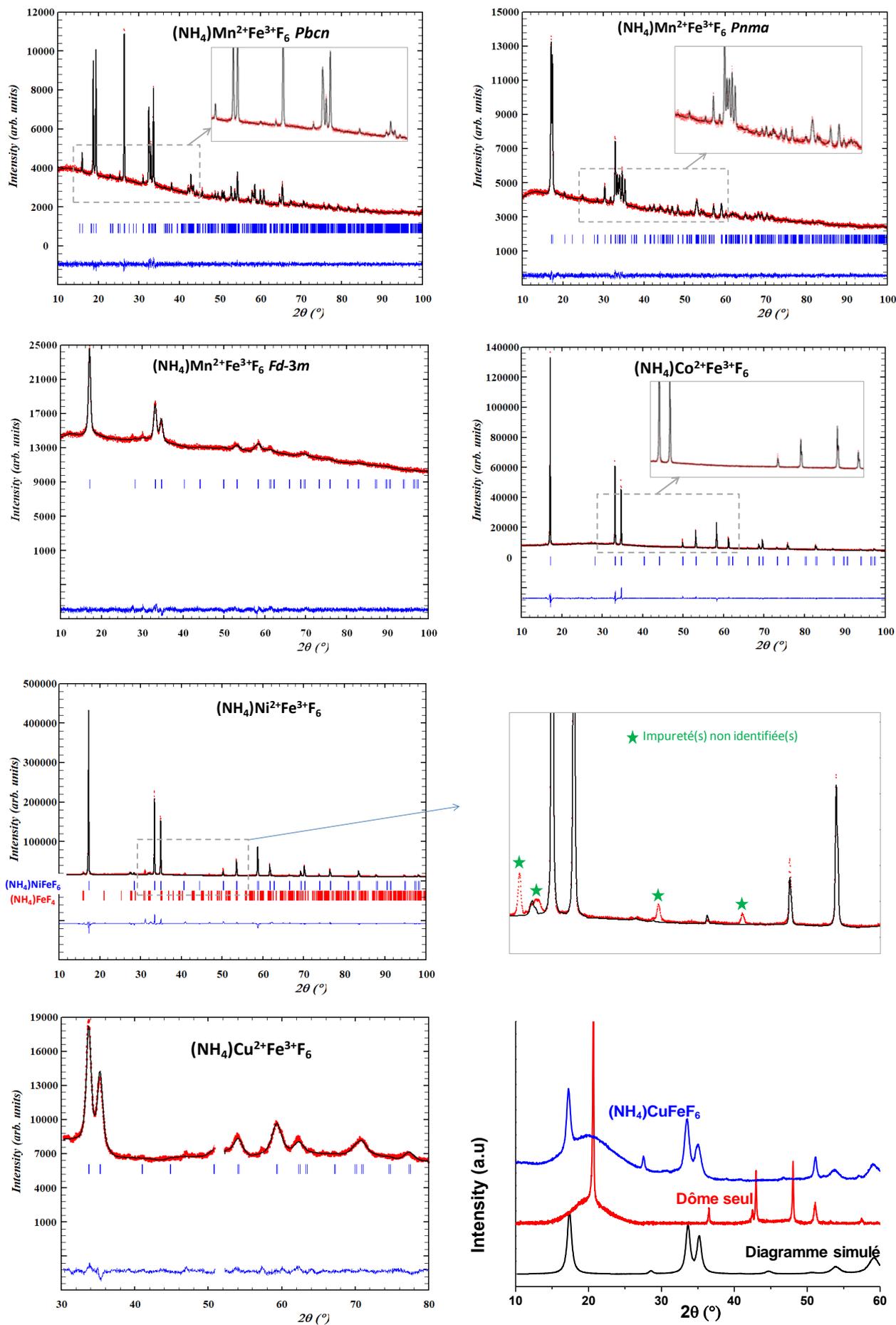


Figure 12 : Affinements Rietveld des diagrammes DRX des fluorures $(NH_4)M^{2+}Fe^{3+}F_6$.

Tableau 6 : Coordonnées atomiques et PDA des fluorures $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$.

Atome	Site	x	y	z	τ	B_{eq} (\AA^2)
MnFe - SC						
Mn ²⁺ (1)	8d	0.2487(20)	-0.1396(7)	0.0781(8)	0.91	2.4(1)
Fe ³⁺ (1)	8d	0.2487(20)	-0.1396(7)	0.0781(8)	0.09	2.4(1)
Fe ³⁺ (2)	8d	0.7453(20)	-0.1421(7)	0.0718(8)	0.91	2.4(1)
Mn ²⁺ (2)	8d	0.7453(20)	-0.1421(7)	0.0718(8)	0.09	2.4(1)
F(1)	8d	0.2190(22)	-0.0854(8)	0.2612(26)	1	3.7(2)
F(2)	8d	0.2817(38)	0.1929(14)	0.1210(15)	1	3.7(2)
F(3)	8d	0.2764(25)	0.0185(15)	0.4968(25)	1	3.7(2)
F(4)	8d	0.0110(46)	-0.1202(11)	0.0391(11)	1	3.7(2)
F(5)	8d	0.7304(51)	0.2075(14)	0.0866(17)	1	3.7(2)
F(6)	8d	0.4643(29)	-0.1542(10)	0.1070(9)	1	3.7(2)
N(1)	4c	0	0.1081(32)	¼	0.5	3.7(2)
N(2)	4c	0	0.4113(29)	¼	0.5	3.7(2)
MnFe - SM						
Fe ³⁺ (1)	4a	0	0	0	0.37	1.9(2)
Mn ²⁺ (1)	4a	0	0	0	0.13	1.9(2)
Fe ³⁺ (2)	4c	0.1983(8)	¼	0.2696(6)	0.37	1.9(2)
Mn ²⁺ (2)	4c	0.1983(8)	¼	0.2696(6)	0.13	1.9(2)
F(1)	4c	-0.0702(20)	¼	0.3456(13)	0.5	3.0(3)
F(2)	4c	0.0736(18)	¼	0.9753(14)	0.5	3.0(3)
F(3)	8d	0.1199(13)	0.4897(14)	0.1663(9)	1	3.0(3)
F(4)	8d	0.7640(11)	0.4322(15)	0.0774(10)	1	3.0(3)
N(1)	4c	-0.0002(24)	¼	0.6143(16)	0.5	3.0(3)
MnFe - MB						
Mn ²⁺ (1)	16c	0	0	0	0.5	1.9(4)
Fe ³⁺ (2)	16c	0	0	0	0.5	1.9(4)
F(1)	48f	0.3345(3)	¼	¼	1	1.6(6)
N(1)	8a	⅜	⅜	⅜	1	1.6(6)
CoFe						
Co ²⁺ (1)	16c	0	0	0	0.5	1.9(1)
Fe ³⁺ (2)	16c	0	0	0	0.5	1.9(1)
F(1)	48f	0.3210(1)	¼	¼	1	4.6(2)
N(1)	8a	⅜	⅜	⅜	1	4.6(2)
NiFe						
Ni ²⁺ (1)	16c	0	0	0	0.5	2.0(1)
Fe ³⁺ (2)	16c	0	0	0	0.5	2.0(1)
F(1)	48f	0.3224(2)	¼	¼	1	3.7(1)
N(1)	8a	⅜	⅜	⅜	1	3.7(1)
CuFe						
Cu ²⁺ (1)	16c	0	0	0	0.5	1.8(1)
Fe ³⁺ (2)	16c	0	0	0	0.5	1.8(1)
F(1)	48f	0.3210(1)	¼	¼	1	3.2(1)
N(1)	8a	⅜	⅜	⅜	1	5.7(1)

3.3 - Analyse MEB

Les images MEB des fluorures $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$ (M = Mn, Co, Ni) montrent des tailles et des morphologies de particules très différentes selon la technique de synthèse utilisée et/ou selon la combinaison de cations métalliques (Figure 13). La synthèse solvothermale classique (MnFe - SC) conduit à des particules sous forme de bâtonnets de grande taille (10 μm) alors qu'un chauffage

micro-ondes, plus court en temps de synthèse, mène à des particules de plus petite taille ($1\ \mu\text{m}$) pour CoFe et NiFe et encore plus petites pour MnFe - SM. Alors que des distributions de tailles plutôt uniformes sont observées pour les préparations des fluorures obtenus par les voies solvothermales, celle obtenue par mécanosynthèse (MnFe - MB) est très inhomogène avec la présence de particules de tailles variées qui se regroupent en amas de particules.

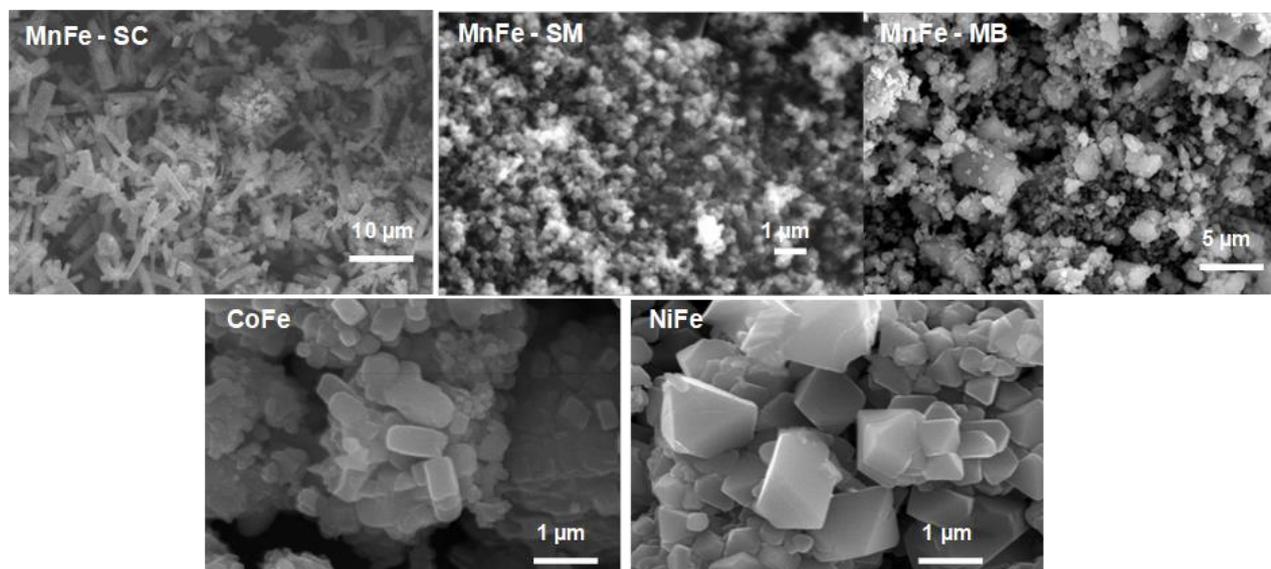


Figure 13 : Images MEB des fluorures $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$.

3.4 - Spectroscopie Mössbauer des fluorures $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$)

3.4.1 - Fluorures de type pyrochlore cubique

La Figure 14 et le Tableau 7 regroupent les spectres mesurés et les valeurs affinées des paramètres hyperfins associés pour les fluorures d'ammonium $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{FeF}_6$ adoptant la structure pyrochlore cubique dans le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ où un seul site cristallographique 16c est occupé par les cations 3d. Le spectre de $(\text{NH}_4)\text{MnFeF}_6$ synthétisé par mécanobroyage peut être expliqué par deux doublets quadripolaires, avec une deuxième composante à 37% résultant donc du désordre cationique confirmé par la largeur de raies élevée visible sur le spectre. Cette largeur de raies augmente pour les phases au cobalt et au nickel. Ces deux spectres sont représentés par une distribution moyenne résultante du désordre cationique important en raison des rayons ioniques des cations Co^{2+} ($0.745\ \text{\AA}$) et Ni^{2+} ($0.69\ \text{\AA}$) se rapprochant de plus en plus de la valeur du rayon ionique de Fe^{3+} ($0.645\ \text{\AA}$). Les valeurs à 77 K restent similaires avec un doublet paramagnétique comme précédemment. Un deuxième doublet paramagnétique pour $(\text{NH}_4)\text{NiFeF}_6$ est identifiable à température ambiante comme étant $(\text{NH}_4)\text{FeF}_4$ et quantifiable à 5% molaire d'après les valeurs de référence [8]. A 77 K, l'impureté n'est plus identifiable et cela peut s'expliquer par une température d'ordre légèrement en dessous de la température de mesure, donnant donc un sextuplet magnétique pas tout à fait formé. En effet, $(\text{NH}_4)\text{FeF}_4$ se trouve sous forme de grains très fins rendant plus difficile l'ordre magnétique et diminuant ainsi sa température d'ordre normalement mesurée à 135 K.

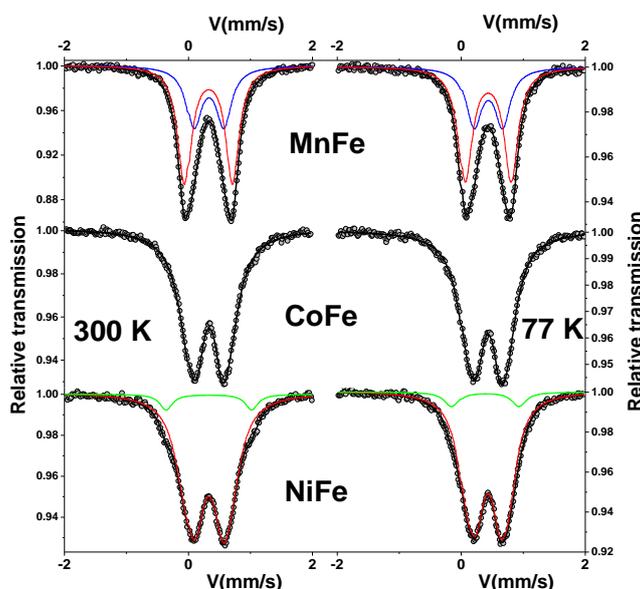


Figure 14 : Spectres ^{57}Fe Mössbauer à 300 K et 77 K des fluorures $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{FeF}_6$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$.

Tableau 7 : Valeurs affinées des paramètres hyperfins pour les fluorures $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{FeF}_6$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$.

		Fe^{n+}	δ	ΔE_Q	τ
$(\text{NH}_4)\text{MnFeF}_6$ - MnFe - MB					
300 K	2 doublets	Fe^{3+}	0.43	0.77	0.63
		Fe^{3+}	0.45	0.44	0.37
			<0.44>	<0.65>	
77 K	2 doublets	Fe^{3+}	0.55	0.75	0.63
		Fe^{3+}	0.55	0.43	0.37
			<0.55>	<0.63>	
$(\text{NH}_4)\text{CoFeF}_6$					
300 K	1 doublet	Fe^{3+}	<0.45>	<0.49>	1
77 K	1 doublet	Fe^{3+}	<0.55>	<0.57>	1
$(\text{NH}_4)\text{NiFeF}_6$					
300 K	2 doublets	Fe^{3+}	<0.45>	<0.47>	0.95
		Fe^{3+}	0.44	1.34	0.05
77 K	1 doublet	Fe^{3+}	<0.54>	<0.47>	0.95
	1 sextuplet	Fe^{3+}	0.54	0.90	0.05

δ (± 0.02), ΔE_Q (± 0.02) sont donnés en $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ et τ (± 0.02).

3.4.2 - Variétés allotropiques $(\text{NH}_4)\text{MnFeF}_6$ obtenues par voies solvothermales

Les spectres mesurés (Figure 15) à 300 K et 77 K ainsi que les valeurs des paramètres hyperfins associées (Tableau 8) pour les deux phases $(\text{NH}_4)\text{MnFeF}_6$ obtenues par voies solvothermales peuvent être décrits par des structures quadripolaires avec deux composantes. Si la composante majoritaire correspond aux sites cristallographiques M^{3+} connus dans ces structures orthorhombiques, la seconde ne peut être attribuée qu'à un désordre cationique $\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sur le site du cation divalent M^{2+} . Pour le composé préparé par synthèse solvothermale classique (MnFe - SC

($Pbcn$)), ce désordre est faible et estimé à 9% molaire. Les données hyperfines obtenues pour les ions Fe^{3+} à 77 K sont en parfait accord avec celles de la littérature où le sextuplet Zeeman mesuré est composé de raies lorentziennes étroites, caractéristiques d'un bon état cristallin. Pour la phase obtenue par synthèse micro-ondes (pyr-MnFe - SM ($Pnma$)), un désordre plus important est mesuré autour de 27% molaire. Les valeurs à 77 K sont similaires, avec de la frustration magnétique au sein de la structure donnant des signatures quadripolaires paramagnétiques et en accord avec les résultats obtenus précédemment pour pyr-MnFe ($Fd\bar{3}m$).

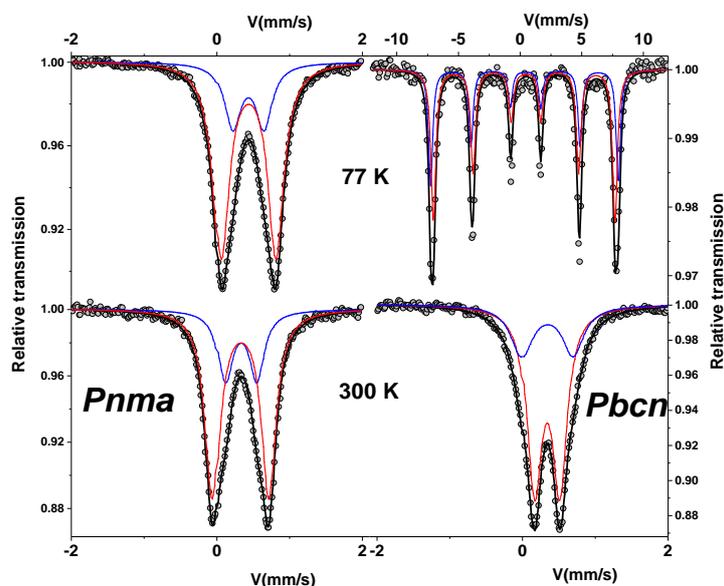


Figure 15 : Spectres ^{57}Fe Mössbauer à 300 K et 77 K des fluorures orthorhombiques $(NH_4)MnFeF_6$: pyr-MnFe - SM ($Pnma$) (gauche) et MnFe - SC ($Pbcn$) (droite).

Tableau 8 : Valeurs affinées des paramètres hyperfins pour les fluorures orthorhombiques $(NH_4)MnFeF_6$ à 300 K et 77 K.

		Fe^{n+}	δ	$\Delta E_Q/2\epsilon$	B_{hf}	τ
$(NH_4)MnFeF_6$ ($Pbcn$) - MnFe - SC						
300 K	2 doublets	Fe^{3+}	0.45	0.43	-	0.09
		Fe^{3+}	0.45	0.76	-	0.91
77 K	2 doublets	Fe^{3+}	0.56	0.01	48	0.09
		Fe^{3+}	0.57	-0.11	46	0.91
$(NH_4)MnFeF_6$ ($Pnma$) - pyr-MnFe - SM						
300 K	2 doublets	Fe^{3+}	0.45	0.43	-	0.27
		Fe^{3+}	0.45	0.76	-	0.73
			<0.45>	<0.67>		
77 K	2 doublets	Fe^{3+}	0.55	0.43	-	0.27
		Fe^{3+}	0.55	0.75	-	0.73
			<0.55>	<0.67>		

δ (± 0.02), ΔE_Q (± 0.02) et 2ϵ (± 0.02) sont donnés en $mm.s^{-1}$, B_{hf} (± 2) en T et τ (± 0.02).

Les études Mössbauer et DRX faites sur les trois variétés allotropiques $(NH_4)MnFeF_6$ montrent que le type structural est gouverné par le désordre cationique Mn^{2+}/Fe^{3+} qui lui-même est influencé par la technique de synthèse utilisée. Le Tableau 9 met en avant les différences cristallographiques

entre les trois formes cristallographiques. A noter que le mécanobroyage des deux phases $(\text{NH}_4)\text{MnFeF}_6$ obtenus par voies solvothermales conduit pour chaque à la phase cubique pyrochlore.

Tableau 9 : Désordre cationique $\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ des trois variétés allotropiques $(\text{NH}_4)\text{MnFeF}_6$ selon la méthode de synthèse.

Notation Synthèse	Désordre cationique	Système cristallin groupe d'espace	ρ (g.cm^{-3})
MnFe - SC Solv. class.	Site 8d (1) : 91% Mn^{2+} , 9% Fe^{3+} Site 8d (2) : 91% Fe^{3+} , 9% Mn^{2+}	Orthorhombique <i>Pbcn</i>	3.031
MnFe - SM Micro-ondes	Site 4a : 74% Fe^{3+} , 26% Mn^{2+} Site 4c : 26% Fe^{3+} , 74% Mn^{2+}	Orthorhombique <i>Pnma</i>	2.938
MnFe - MB Mécanobroyage	Site 16c : 50% Fe^{3+} , 50% Mn^{2+}	Cubique <i>Fd$\bar{3}m$</i>	2.870

3.5 - Etude du comportement thermique de $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$ (M = Mn, Co, Ni)

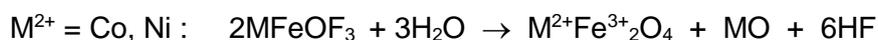
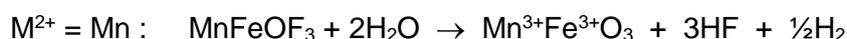
Le comportement thermique par ATG et par thermodiffraction sous air des différents fluorures d'ammonium est étudié pour observer la stabilité thermique de ces phases et/ou d'éventuels intermédiaires amorphes ou cristallisés à plus haute température. L'étude thermogravimétrique met en évidence la stabilité des fluorures métalliques d'ammonium $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$ (M = Mn, Co, Ni) jusqu'à 240°C. Il s'ensuit une perte de masse conséquente qui s'étale jusqu'à 360°C et dont la valeur est compatible avec le départ de fluorure d'ammonium et d'acide fluorhydrique (Tableau 10). Bien qu'on ne puisse pas exclure la formation d'un mélange MF_2 et FeOF , la formation d'un oxyfluorure de formulation proche de $\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{OF}_3$ est considérée selon la réaction suivante :



Tableau 10 : Valeurs des pertes de masse observées par ATG sous air sec et théoriques conduisant à des oxyfluorures de formulation supposée $\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{OF}_3$.

Notation	Formulation	$\Delta m/m_{\text{mesurée}}$ (%)	$\Delta m/m_{\text{théorique}}$ (%)	Oxyfluorure amorphe
MnFe - SC	$(\text{NH}_4)\text{MnFeF}_6$	23.9	24.2	MnFeOF_3
MnFe - SM		25.0	24.2	
MnFe - MB		21.1	24.2	
CoFe	$(\text{NH}_4)\text{CoFeF}_6$	23.5	23.9	CoFeOF_3
NiFe	$(\text{NH}_4)\text{NiFeF}_6$	24.0	23.9	NiFeOF_3

A une température supérieure à 360°C, l'hydrolyse lente du supposé oxyfluorure conduit à la formation d'un oxyde mixte de type hématite MnFeO_3 pour les trois formes $(\text{NH}_4)\text{MnFeF}_6$ (Figure 16) et à un mélange de $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4$ et de M^{2+}O pour les phases à base de Co et Ni selon les réactions :



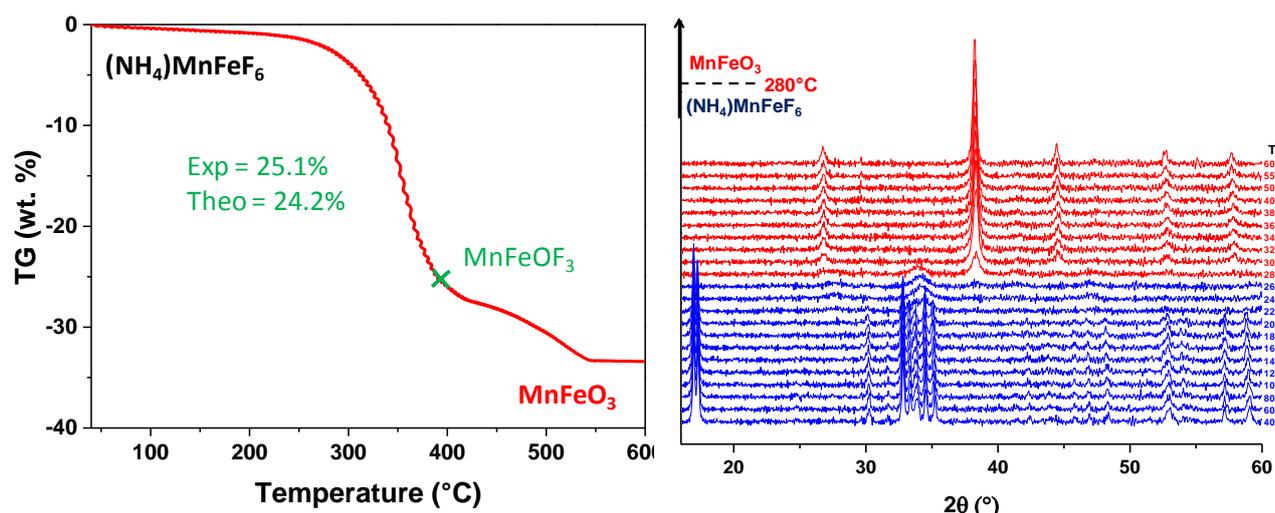


Figure 16 : ATG de MnFe - SM (gauche) et évolution en température des diagrammes DRX (droite) de MnFe - SM sous air sec.

L'évolution thermique du diagramme DRX sous air du fluorure d'ammonium MnFe - SM montre que seuls deux domaines en température sont identifiables : un domaine avec le fluorure ammonium qui s'amorphise vers 260°C puis au-delà, un domaine avec l'oxyde $MnFeO_3$ (Figure 16 droite) cristallise. Il est supposé le même type de comportement thermique pour les autres phases compte tenu de leur similitude en analyse thermogravimétrique. A la différence des fluorures hydratés présentés dans les chapitres précédents, aucun intermédiaire n'est observé lors du chauffage de ces fluorures $(NH_4)M^{2+}Fe^{3+}F_6$ ($M = Mn, Co, Ni$).

3.6 - Caractérisation de $(NH_4)CuFeF_6$ et $(NH_4)CuFeF_6(H_2O)_4 \cdot H_2O$

3.6.1 - Mise en évidence de l'instabilité sous air de $(NH_4)CuFeF_6$

Comme il est mentionné dans la partie précédente, la qualité de l'affinement du diagramme DRX de $(NH_4)CuFeF_6$ reste médiocre malgré l'utilisation d'un porte-échantillon étanche lors de l'enregistrement. Sous air, une hydratation instantanée du composé est constatée, phénomène déjà rencontré pour de nombreux fluorures connus pour leur sensibilité à l'air. Pour mettre en évidence ce caractère hygroscopique, plusieurs techniques complémentaires sont utilisées.

Dans un premier temps, le fluorure d'ammonium $(NH_4)CuFeF_6$ fraîchement synthétisé est suivi par spectroscopie infrarouge après différents temps d'exposition à l'air ambiant. Sans exposition, la signature vibrationnelle de l'ion NH_4^+ est caractérisée par deux domaines d'énergie de vibration, 3200-2800 cm^{-1} et un pic intense vers 1400 cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations d'élongation et de déformation N-H. Pour des temps d'exposition à l'air croissant, une bande massive comprise entre 3000 et 3500 cm^{-1} et un pic autour de 1600 cm^{-1} , attribués respectivement aux modes d'étirement et de déformation des molécules d'eau, apparaissent de plus en plus intenses en seulement 2 h. Cette évolution spectrale permet ainsi de rendre compte de l'hydratation rapide du composé.

En parallèle, une ATG à 60°C sous atmosphère CO_2 humide est conduite afin d'estimer la prise de poids en molécules d'eau en fonction du temps. Au bout de 4 h, un premier gain en masse

de 6.8% concordant avec une molécule d'eau est détecté. Il s'ensuit une seconde prise de masse qui s'effectue en plusieurs étapes ; aucun palier de saturation n'est toutefois observé après 8 h d'enregistrement.

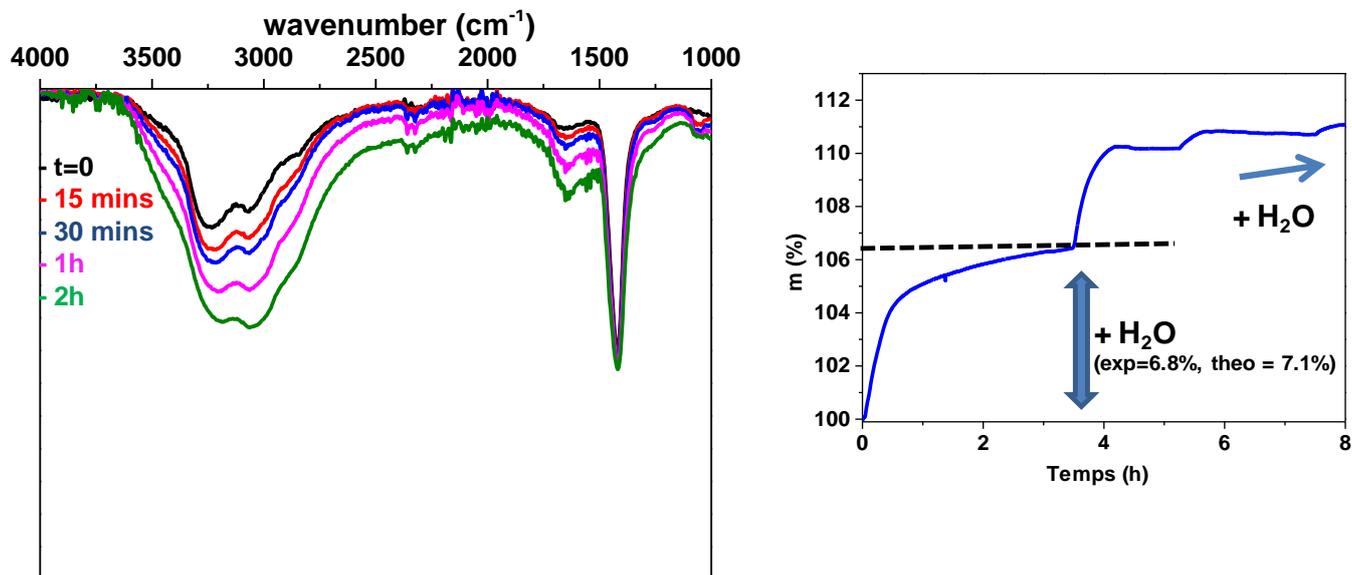


Figure 17 : Evolution des spectres IR en fonction du temps (gauche) et ATG sous CO₂ humide à 60°C (droite) de (NH₄)CuFeF₆.

3.6.2 - Caractérisation structurale de (NH₄)CuFeF₆ et (NH₄)CuFeF₆(H₂O)₄·H₂O

Afin de parvenir à une hydratation complète de (NH₄)CuFeF₆ et pouvoir mieux quantifier le gain en masse de molécules d'eau, l'échantillon est laissé à l'air durant 1 semaine. De manière fortuite, la poudre microcristalline initiale bleue évolue après plusieurs jours vers un solide constitué de cristaux verts de grande taille comme le montrent les clichés MEB (Figure 18). Les cristaux de forme hexagonale peuvent atteindre des tailles de l'ordre du millimètre et sont de bonne qualité cristalline après une observation sous microscope optique.

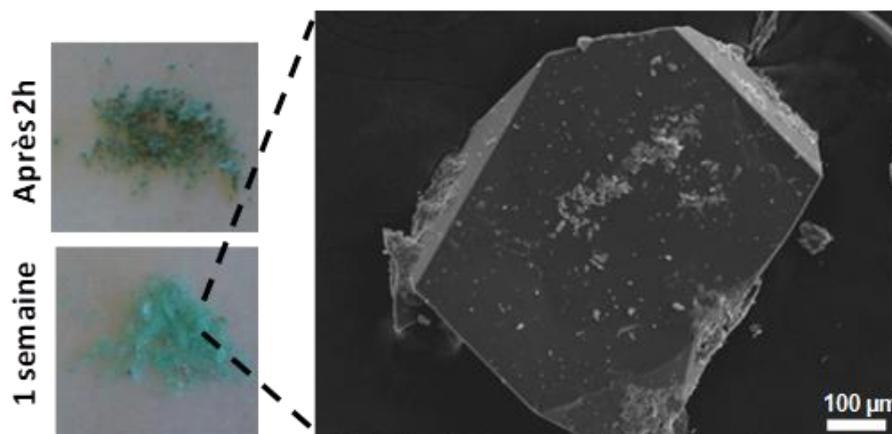


Figure 18: Evolution de la couleur de (NH₄)CuFeF₆ et cliché MEB d'un monocristal obtenu après vieillissement pendant une semaine à l'air ambiant.

Une analyse par DRX sur monocristal est alors conduite. La formulation (NH₄)CuFeF₆(H₂O)₄·H₂O est obtenue après résolution structurale dans le groupe d'espace $P2_1/n$ avec de très bons facteurs

d'accord. A noter que l'ion ammonium et une molécule d'eau occupent le même site cristallographique 4e de manière égale afin de respecter l'électroneutralité du composé. Les atomes d'hydrogène ont été localisés via la carte de fourrier différence ; seules des contraintes de distances ont été imposées. Les données cristallographiques et les positions atomiques sont rassemblées dans le Tableau 11 et le Tableau 12.

La structure de (NH₄)CuFeF₆(H₂O)₄·H₂O peut se décrire à partir de chaînes anioniques *trans* [CuFeF₆(H₂O)₄]⁻ résultant de la connexion d'octaèdres FeF₆ et CuF₂(H₂O)₄ de manière alternée par des sommets communs d'atomes de fluor opposés F(3) (Figure 19 droite). Ces chaînes, orientées selon b, adoptent une conformation en zigzag avec un angle Fe(1)-F(3)-Cu(1) de 136.0(1)° induite par des liaisons intra-chaînes O(1)-H...F(1) alors que les autres atomes d'hydrogène des molécules d'eau de coordination participent aux liaisons inter-chaînes (Figure 19 gauche).

Tableau 11 : Données cristallographiques de (NH₄)CuFeF₆(H₂O)₄·H₂O obtenues par analyse DRX sur monocristal.

Système, Groupe d'espace	Monoclinique, P2 ₁ /n
a (Å)	7.524 (1)
b (Å)	7.863(1)
c (Å)	7.978(1)
β (°)	92.732(1)
V (Å ³)	471.38(3)
Z, ρ _{calc.} (g.cm ⁻³)	2, 2.406
Longueur d'onde (Å) / μ (mm ⁻¹)	MoK _α / 3.891
Domaine 2θ (°)	2.0 – 60.0
Indices min/max	-10 ≤ h ≤ 10 -11 ≤ k ≤ 11 -11 ≤ l ≤ 10
Réflexions mesurées / uniques	11806 / 1381
Paramètres affinés	91
Facteur de qualité de l'affinement	1.268
R ₁ (I > 2σ(I))	0.0472
wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0972
R ₁ (toutes données)	0.0584
wR ₂ (toutes données)	0.1008
Δρ _{min} /Δρ _{max} (e.Å ⁻³)	-1.560/1.214

La structure de (NH₄)CuFeF₆(H₂O)₄·H₂O peut se décrire à partir de chaînes anioniques *trans* [CuFeF₆(H₂O)₄]⁻ résultant de la connexion d'octaèdres FeF₆ et CuF₂(H₂O)₄ de manière alternée par des sommets communs d'atomes de fluor opposés F(3) (Figure 19 droite). Ces chaînes, orientées selon b, adoptent une conformation en zigzag avec un angle Fe(1)-F(3)-Cu(1) de 136.0(1)° induite par des liaisons intra-chaînes O(1)-H...F(1) alors que les autres atomes d'hydrogène des molécules d'eau de coordination participent aux liaisons inter-chaînes (Figure 19). La stabilité du réseau est assurée par des liaisons hydrogène entre les atomes de fluor terminaux ainsi que les molécules d'eau de structure et les cations ammonium statistiquement désordonnés sur le même site (O/N).

L'ensemble des différentes caractéristiques de ces liaisons hydrogène est rassemblé au Tableau 13.

Compte tenu de la formulation de cette nouvelle phase issue de l'hydratation de $(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6$, le mécanisme réactionnel suivant peut être proposé :

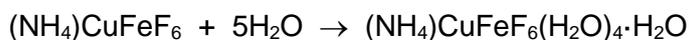


Tableau 12 : Coordonnées atomiques et PDA de $(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Atome	Site	x	y	z	τ	$B_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
$\text{Cu}^{2+}(1)$	2d	1/2	0	0	1	1.5(1)
$\text{Fe}^{3+}(1)$	2b	1/2	1/2	0	1	1.2(1)
F(1)	4e	0.6005(4)	0.5910(3)	0.2102(3)	1	1.9(1)
F(2)	4e	0.2651(4)	0.4973(4)	0.0880(4)	1	2.6(1)
F(3)	4e	0.5450(4)	0.2787(3)	0.0909(3)	1	2.0(1)
O(1)	4e	0.5980(4)	-0.0769(4)	0.2198(4)	1	1.7(1)
H(1)A	4e	0.609(5)	-0.190(2)	0.233(7)	1	2.6(1)
H(1)B	4e	0.701(3)	-0.021(4)	0.238(7)	1	2.6(1)
O(2)	4e	0.2600(4)	0.0002(5)	0.0887(4)	1	2.5(1)
H(2)A	4e	0.193(7)	0.088(5)	0.052(6)	1	3.7(1)
H(2)B	4e	0.258(8)	-0.015(7)	0.200(2)	1	3.7(1)
O	4e	0.5188(6)	0.2524(6)	0.4387(5)	0.5	3.2(1)
N	4e	0.5188(6)	0.2524(6)	0.4387(5)	0.5	3.2(1)
HONA	4e	0.492(12)	0.355(6)	0.481(12)	0.75	4.8(1)
HONB	4e	0.408(3)	0.209(7)	0.427(12)	0.75	4.8(1)
HONC	4e	0.532(13)	0.263(13)	0.328(2)	0.75	4.8(1)
HOND	4e	0.596(7)	0.182(8)	0.494(11)	0.75	4.8(1)

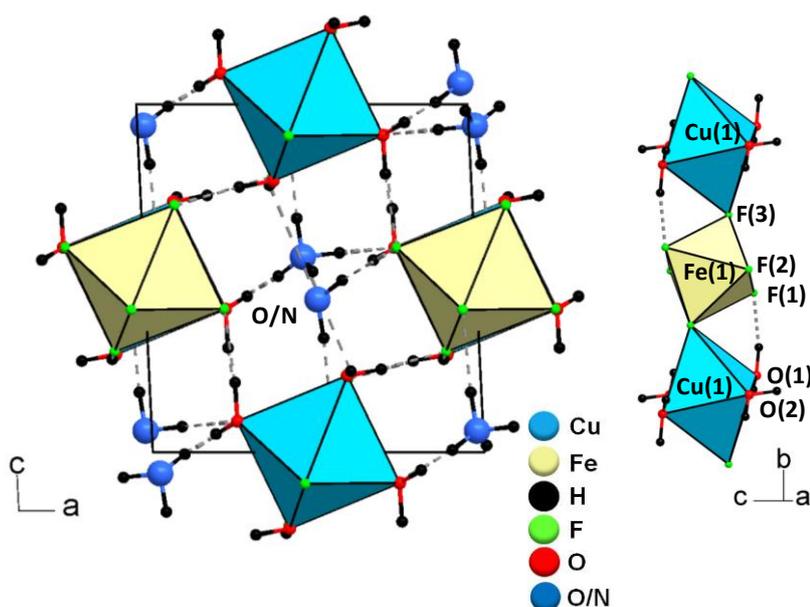


Figure 19 : Projection selon $[010]$ de la structure de $(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (gauche) et vue de la chaîne $[\text{CuFeF}_6(\text{H}_2\text{O})_4]^-$ (droite).

Tableau 13 : Distances $D-H\cdots A$ ($D = N, O$; $A = F, N, O$) et angles $\langle DHA \rangle$ de $(NH_4)CuFeF_6(H_2O)_4 \cdot H_2O$.

D-H (D = N, O)	d(H...A) (Å)	$\langle DHA \rangle$ (°)	d(D-A) (Å)	A = F, N, O
O(1)-H(1)A	1.732	165.3	2.612	F(1)
O(1)-H(1)B	1.765	175.6	2.661	F(1)
O(2)-H(2)B	1.711	167.8	2.595	F(2)
O(2)-H(2)A	1.996	168.2	2.882	ONA
O/N-HONA	2.259	124.2	2.864	O(2)
O/N-HONA	2.440	110.5	2.882	O(2)
O/N-HONA	2.625	125.0	3.226	F(1)
O/N-HONB	2.116	150.0	2.930	F(2)
O/N-HOND	2.021	171.8	2.914	F(2)

3.6.3 - Spectrométrie Mössbauer de $(NH_4)CuFeF_6$ et $(NH_4)CuFeF_6(H_2O)_4 \cdot H_2O$

Malgré un solide obtenu inhomogène après hydratation de $(NH_4)CuFeF_6$, plusieurs cristaux de $(NH_4)CuFeF_6(H_2O)_4 \cdot H_2O$ sont séparés de la poudre et isolés sous microscope optique. L'ensemble de ces cristaux a permis de constituer un échantillon pouvant être caractérisé par spectrométrie Mössbauer. En parallèle, $(NH_4)CuFeF_6$ fraîchement synthétisé a été immédiatement placé en boîte à gants et l'acquisition d'un spectre a pu être faite avec un porte-échantillon scellé sous atmosphère inerte (Figure 20 et Tableau 14). Pour $(NH_4)CuFeF_6$, les spectres obtenus à 300 et 77 K peuvent être décrits par une distribution résultant de plusieurs types d'environnement octaédrique autour du fer avec des valeurs moyennes de déplacement isomérique $\delta = \langle 0.45 \rangle$ et de séparation quadripolaire $\Delta E_Q = \langle 0.62 \rangle$. Cette distribution ainsi que la largeur des pics attestent d'un désordre cationique en accord avec la structure pyrochlore de $(NH_4)CuFeF_6$ où les cations métalliques sont statistiquement désordonnés sur un seul site cristallographique dans le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$.

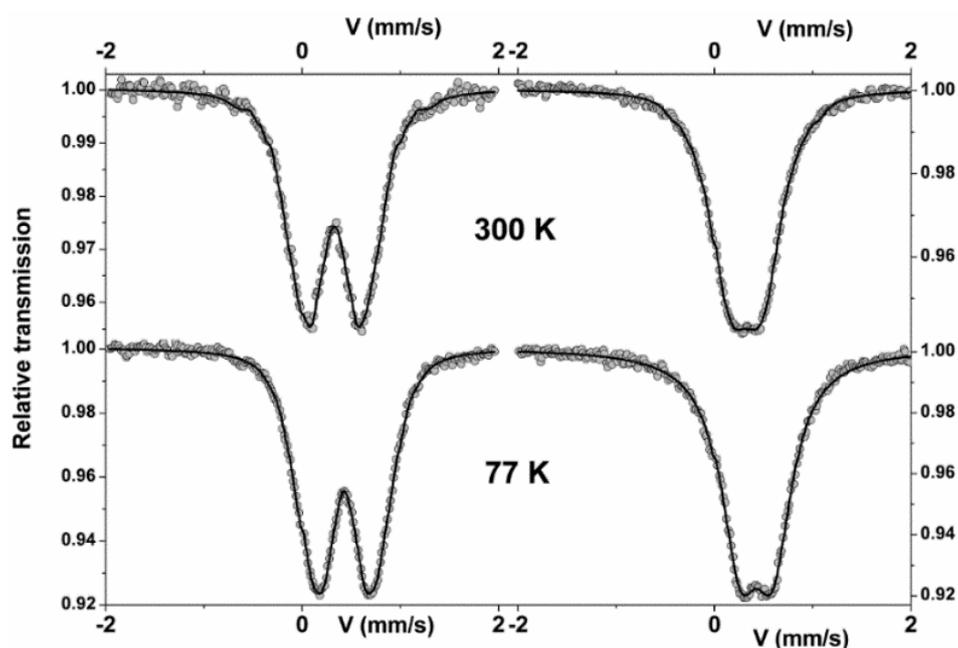


Figure 20 : Spectres ^{57}Fe Mössbauer à 300 K et 77 K de $(NH_4)CuFeF_6$ (gauche) et de $(NH_4)CuFeF_6(H_2O)_4 \cdot H_2O$ (droite).

Lors de l'hydratation de $(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6$ en $(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, un ordre cationique s'installe ; les ions cuivreux et ferriques sont totalement ordonnés et occupent des sites cristallographiques spécifiques. Les spectres à 300 K et 77 K sont alors expliqués par une seule composante quadripolaire à des ions Fe^{3+} paramagnétiques sur un site totalement rempli.

Tableau 14 : Valeurs affinées des paramètres hyperfins des phases $(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6$ et $(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 300 K et 77 K.

			δ	ΔE_Q	τ
$(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6$					
300 K	1 doublet	Fe^{3+}	<0.45>	<0.62>	1
77 K	1 doublet	Fe^{3+}	<0.55>	<0.60>	1
$(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$					
300 K	1 doublet	Fe^{3+}	0.44	0.47	1
77 K	1 doublet	Fe^{3+}	0.54	0.47	1

δ (± 0.02), ΔE_Q (± 0.02) sont donnés en $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$, τ (± 0.02).

3.6.4 - Thermodiffraction d'un mélange $(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6$ et $(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

L'évolution thermique du diagramme DRX présenté à la Figure 21 et réalisé sur un échantillon ayant subi une hydratation partielle à température ambiante pendant 8 h montre l'existence d'un mélange de $(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6$ et $(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. $(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est stable jusqu'à 100°C puis se déshydrate en $(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6$ selon la réaction inverse d'hydratation écrite précédemment :

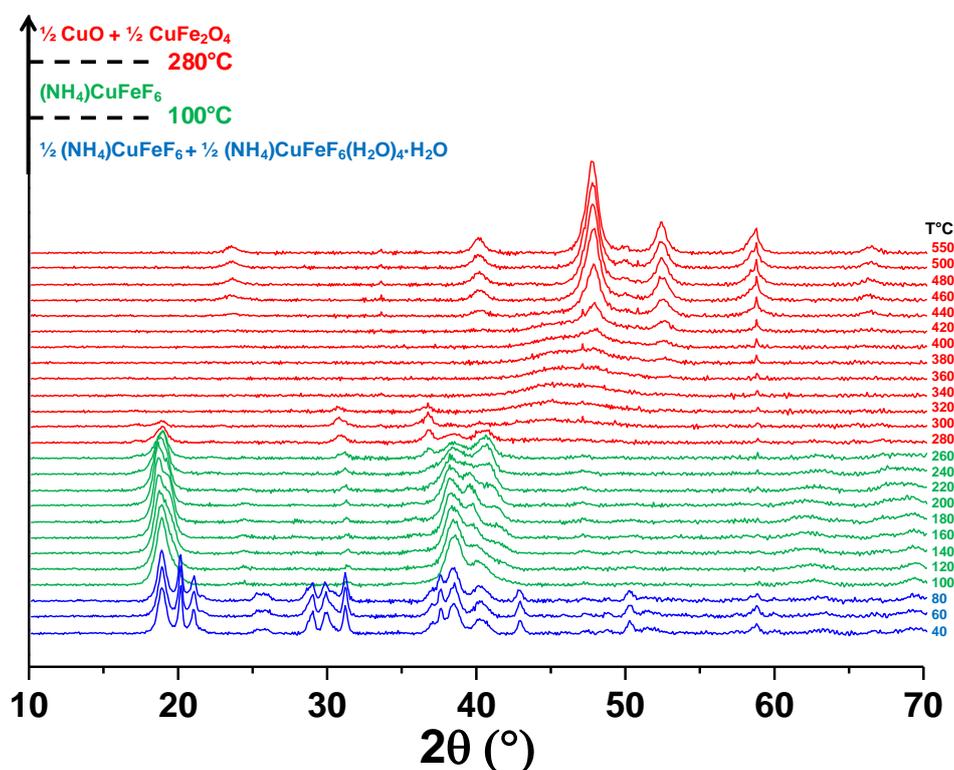
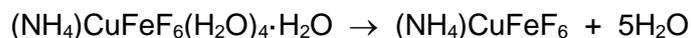


Figure 21 : Evolution thermique du diagramme DRX d'un échantillon de $(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6$ laissé 8 h sous air ambiant.

Si le phénomène d'hydratation du composé $(NH_4)CuFeF_6$ est instantané, la déshydratation de son homologue hydraté est également rapide avec un retour à la structure pyrochlore cubique dès la température de $100^\circ C$. Le comportement de ce fluorure demeure néanmoins atypique notamment pour la réversibilité du phénomène d'hydratation/déshydratation qui conduit à un changement structural radical de la dimension du réseau inorganique, 1D à 3D. $(NH_4)CuFeF_6$ de structure pyrochlore semble maintenu jusqu'à $280^\circ C$ puis s'hydrolyse pour former un mélange d'oxydes CuO et $CuFe_2O_4$ de structure spinelle :



4 - Fluoration sous F_2 des fluorures $(NH_4)M^{2+}Fe^{3+}F_6$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu$)

4.1 - Mise en évidence de l'oxydation topotactique

4.1.1 - Spectroscopie IR et analyse DRX

Les conditions de fluoration appliquées à $(NH_4)Fe_2F_6$, soit à $200^\circ C$ sous F_2 dilué à 10% dans l'azote pendant 1 h, ont été reconduites dans un premier temps à l'ensemble des fluorures d'ammonium $(NH_4)M^{2+}Fe^{3+}F_6$ de type pyrochlore. Afin de vérifier succinctement l'absence d'ion ammonium après fluoration, la spectroscopie IR a été utilisée. Bien que les composés soient hygroscopiques, comme le suggèrent les bandes larges entre 3000 et 3500 cm^{-1} relatives aux modes d'étirement des molécules d'eau, les pics intenses vers 1400 cm^{-1} caractéristiques des vibrations d'élongation N-H de l'ion NH_4^+ disparaissent après fluoration exceptée pour $CuFe$. A noter qu'une température de $400^\circ C$ a été requise pour l'élimination totale des ions ammonium pour $NiFe$. Pour $CuFe$, cette température plus élevée n'a pas permis d'éliminer les ions NH_4^+ .

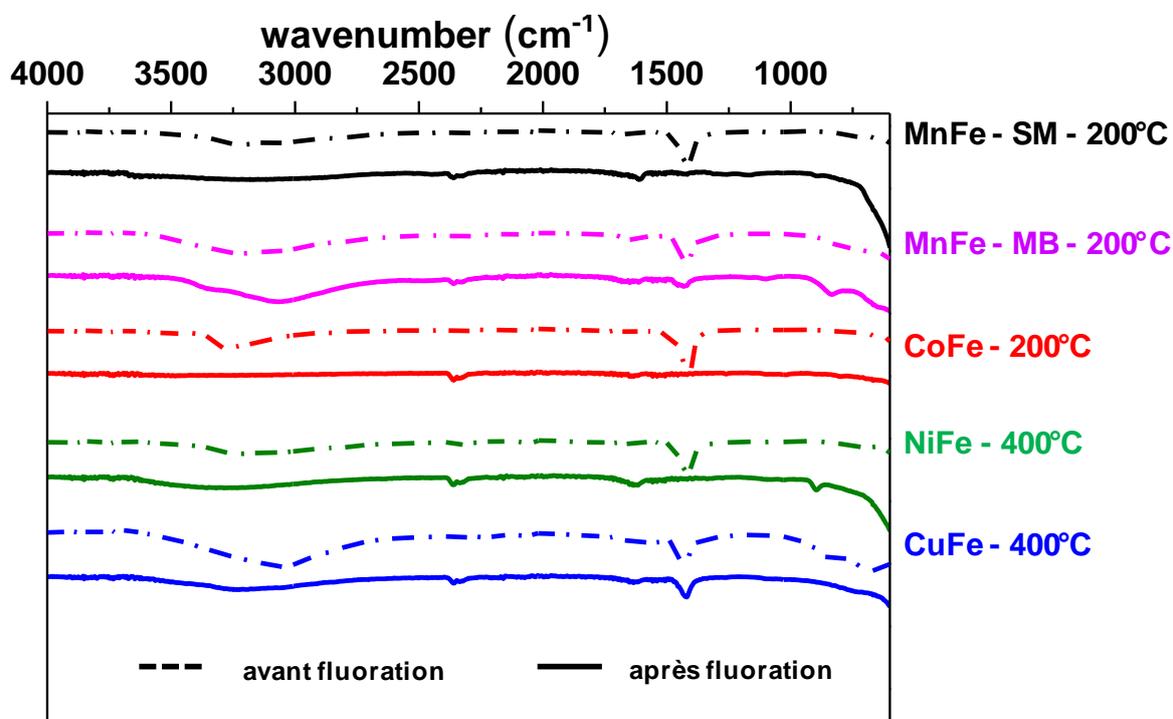


Figure 22 : Spectres IR des phases pyrochlores $(NH_4)M^{2+}Fe^{3+}F_6$ avant et après fluoration sous F_2 .

En parallèle, l'enregistrement des diagrammes DRX a été réalisé sur les poudres qui ont été préalablement introduites dans le porte-échantillon étanche. Quel que soit l'échantillon après fluoration, la structure pyrochlore isotype de pyr-FeF₃ (*Fd* $\bar{3}$ *m*) est maintenue. L'oxydation topotactique de (NH₄)M²⁺Fe³⁺F₆ en M^{3+0.5}Fe^{3+0.5}F₃ semble donc effective pour l'ensemble des phases mise à part celle au cuivre CuFe résistante aux conditions de fluoration appliquées.

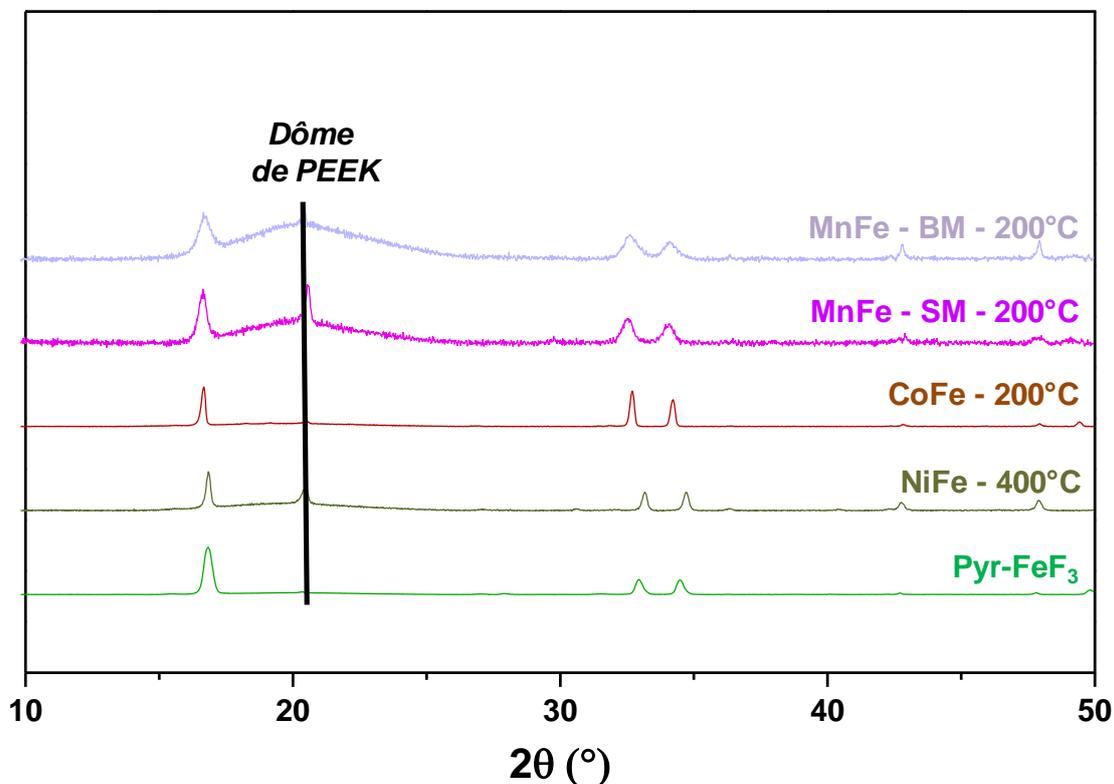


Figure 23 : Diagrammes DRX des phases pyrochlores (NH₄)M²⁺FeF₆ après fluoration.

Il est important également de souligner que des changements de couleur notables apparaissent pour les poudres avant et après fluoration. Les différentes caractéristiques des poudres sont rassemblées dans le Tableau 15. Les couleurs violettes, marron et noire obtenues après fluoration pour MnFe, CoFe et NiFe sont en bon accord avec celles de MnF₃, CoF₃ et NiF₃, suggérant ainsi l'oxydation des ions divalents en ions trivalents.

Tableau 15 : Différentes caractéristiques des phases avant et après fluoration.

Avant fluoration		Après fluoration		
Formulation	Couleur	T (°C)	Formulation	Couleur
(NH ₄)Mn ²⁺ Fe ³⁺ F ₆ (<i>Pnma</i>)	blanche	200	Mn ^{3+0.5} Fe ^{3+0.5} F ₃	violette
(NH ₄)Mn ²⁺ Fe ³⁺ F ₆ (<i>Fd</i> $\bar{3}$ <i>m</i>)	blanche	200	Mn ^{3+0.5} Fe ^{3+0.5} F ₃	violette
(NH ₄)Co ²⁺ Fe ³⁺ F ₆ (<i>Fd</i> $\bar{3}$ <i>m</i>)	rose	200	Co ^{3+0.5} Fe ^{3+0.5} F ₃	marron
(NH ₄)Ni ²⁺ Fe ³⁺ F ₆ (<i>Fd</i> $\bar{3}$ <i>m</i>)	verte	400	Ni ^{3+0.5} Fe ^{3+0.5} F ₃	noire
(NH ₄)Cu ²⁺ Fe ³⁺ F ₆ ·5H ₂ O + (NH ₄)Cu ²⁺ Fe ³⁺ F ₆	bleue	400	(NH ₄)Cu ²⁺ Fe ³⁺ F ₆	grise claire

4.1.2 - ATG sous F₂ des phases (NH₄)M²⁺Fe³⁺F₆ de type pyrochlore

Pour mettre en évidence l'oxydation topotactique, les ATG sous F₂, comprenant une montée de 1 h suivi d'un palier de 1 h à une température nominale de 200°C, ont été réalisées à l'ICMCB. Pour les phases MnFe - (BM/SM) et CoFe, le mécanisme réactionnel s'apparente à celui de (NH₄)Fe₂F₆ pour lequel deux étapes interviennent. Une oxydation du cation divalent en cation trivalent accompagnée de la libération de HF a d'abord lieu puis s'ensuit alors l'élimination de l'espèce NH₃. Les pertes de masse expérimentales correspondant à la formation de fluorures mixtes M²⁺_{0.5}Fe³⁺_{0.5}F₃ satisfont globalement celles attendues théoriquement (Figure 24). Pour la phase NiFe, aucune perte de masse n'est observée dans les conditions d'analyses (200°C, 1 h). Ce résultat est cohérent avec les tests de fluoration précédemment décrits indiquant qu'une température de 400°C est nécessaire pour l'élimination totale des ions ammonium. Le traitement sous F₂ à 200 °C ou 400°C des phases (NH₄)M²⁺Fe³⁺F₆ (M = Mn, Co, Ni) se résume ainsi par les réactions chimiques suivantes :

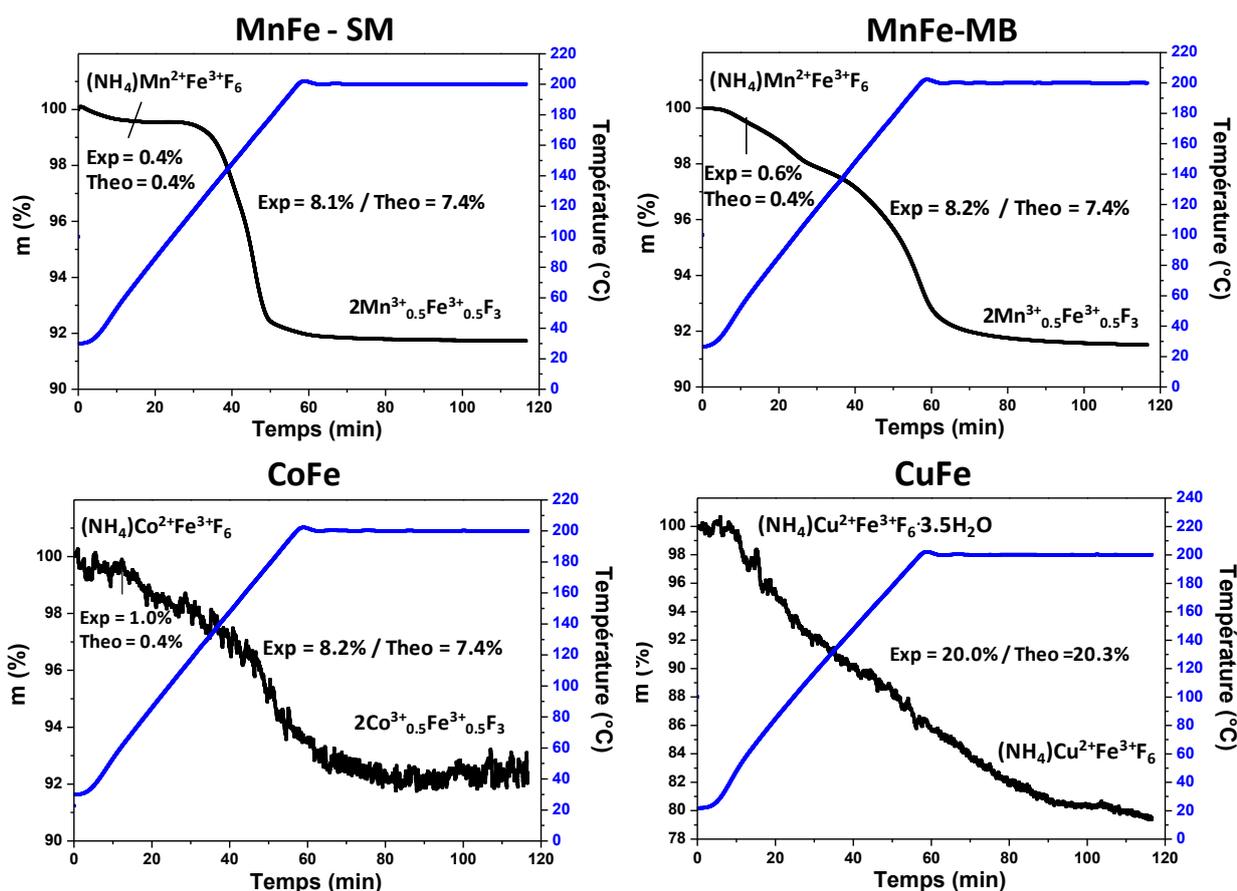
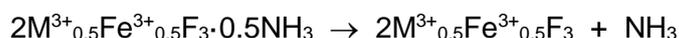
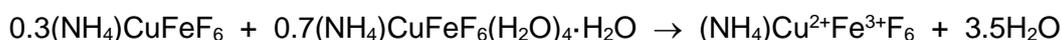


Figure 24 : ATG sous F₂ des pyrochlores (NH₄)M²⁺FeF₆.

Etant donné les résultats de fluoration obtenus pour (NH₄)Cu²⁺Fe³⁺F₆ montrant l'absence de réaction entre l'agent fluorant et le précurseur d'ammonium, aucune perte de masse n'est attendue. Pourtant, la courbe ATG sous F₂ à 200°C de ce fluorure d'ammonium indique une perte de masse

importante de 20% provenant certainement d'un phénomène de déshydratation. Les précautions prises lors de l'envoi de l'échantillon n'ont hélas pas permises d'éviter une hydratation partielle de $(\text{NH}_4)\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$ dont sa nature hygroscopique a été démontrée dans la partie 3.6.1. D'après l'analyse du résidu par DRX, la perte de masse expérimentale conduit à un mélange estimé à 70% en masse de $(\text{NH}_4)\text{CuFeF}_6(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et le restant à son homologue anhydre. La réaction de déshydratation s'écrit alors :



4.1.3 - Analyse des paramètres de mailles par DRX

Les poudres obtenues après la fluoration des phases $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$ ont été analysées par DRX dont les diagrammes sont présentés à la Figure 23. Les enregistrements lents ont été effectués en utilisant le dôme de PEEK pour permettre une protection optimale de ces fluorures anhydres $\text{M}^{3+}_{0.5}\text{Fe}^{3+}_{0.5}\text{F}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) contre l'humidité de l'air. Cependant, la signature DRX du support est telle qu'elle ne permet pas d'effectuer des affinements Rietveld de qualité et seuls des affinements de profil dit Le Bail ont été réalisés. L'ensemble des résultats issus d'affinements en mode *Full Pattern Matching* est listé au Tableau 16. Les volumes de maille des phases $\text{M}^{3+}_{0.5}\text{Fe}^{3+}_{0.5}\text{F}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) en fonction de la somme des rayons cationiques ($r_{\text{M}^{3+}} + r_{\text{Fe}^{3+}}$) sont reportés à la Figure 25. Ils sont également comparés à d'autres phases formulées MX_3 ($\text{M} = \text{cation } 3d, \text{X} = \text{OH}, \text{F}$) de la littérature qui adoptent le type structural pyrochlore : Pyr- FeF_3 [6], un hydroxyfluorure d'aluminium $\text{AlF}_{1.5}(\text{OH})_{1.5}$ de structure cubique [9] et un fluorure de nickel NiF_3 , très instable à l'air, de maille rhomboédrique (angle de 91°) dont les paramètres sont proches d'une maille cubique [10]. A noter que les phases hydratées $\text{MX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de la littérature n'ont pas été considérées pour cette comparaison car la présence de molécules d'eau dans les cavités hexagonales de la structure pyrochlore conduit généralement à une expansion du volume.

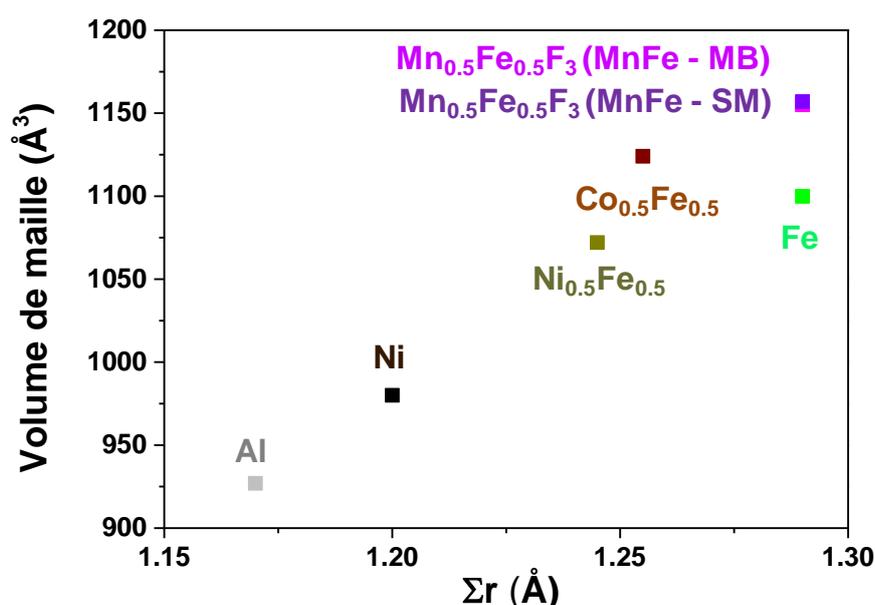


Figure 25 : Variation du volume de maille en fonction de la somme des rayons cationiques M^{3+} des pyrochlores $\text{M}_{0.5}\text{M}'_{0.5}\text{F}_3$.

Tableau 16 : Données cristallographiques obtenues par affinements des diagrammes DRX en mode Full Pattern Matching.

	$Mn_{0.5}Fe_{0.5}F_3$	$Mn_{0.5}Fe_{0.5}F_3$	$Co_{0.5}Fe_{0.5}F_3$	$Ni_{0.5}Fe_{0.5}F_3$
Système, Groupe d'espace	Cubique, $Fd\bar{3}m$			
Notation	MnFe - SM	MnFe - MB	CoFe	NiFe
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	112.39	112.39	114.39	114.26
a (Å)	10.493(3)	10.501(3)	10.397(1)	10.234(1)
V (Å ³), Z	1155.0(6), 8	1157.8(6), 8	1125.3(2), 8	1071.9(2)
Longueur d'onde (Å)	CoK α	CoK α	CoK α	CoK α
2 θ range (°)	10–80	10–80	10–80	10–60
Réflexions uniques	36	36	36	18
Paramètres affinés	58	46	43	36
χ^2	1.70	1.72	6.86	6.61
R _p /R _{wp}	40.5/28.6	29.1/22.1	19.9/12.8	22.9/15.8

4.1.4 - Spectrométrie Mössbauer des pyrochlores $M_{0.5}Fe_{0.5}F_3$ (M = Mn, Co)

La spectrométrie Mössbauer des pyrochlores $M_{0.5}Fe_{0.5}F_3$ (M = Mn, Co) a demandé une préparation des échantillons en boîte à gants sous atmosphère inerte afin d'éviter toute pénétration de l'air dans le porte échantillon.

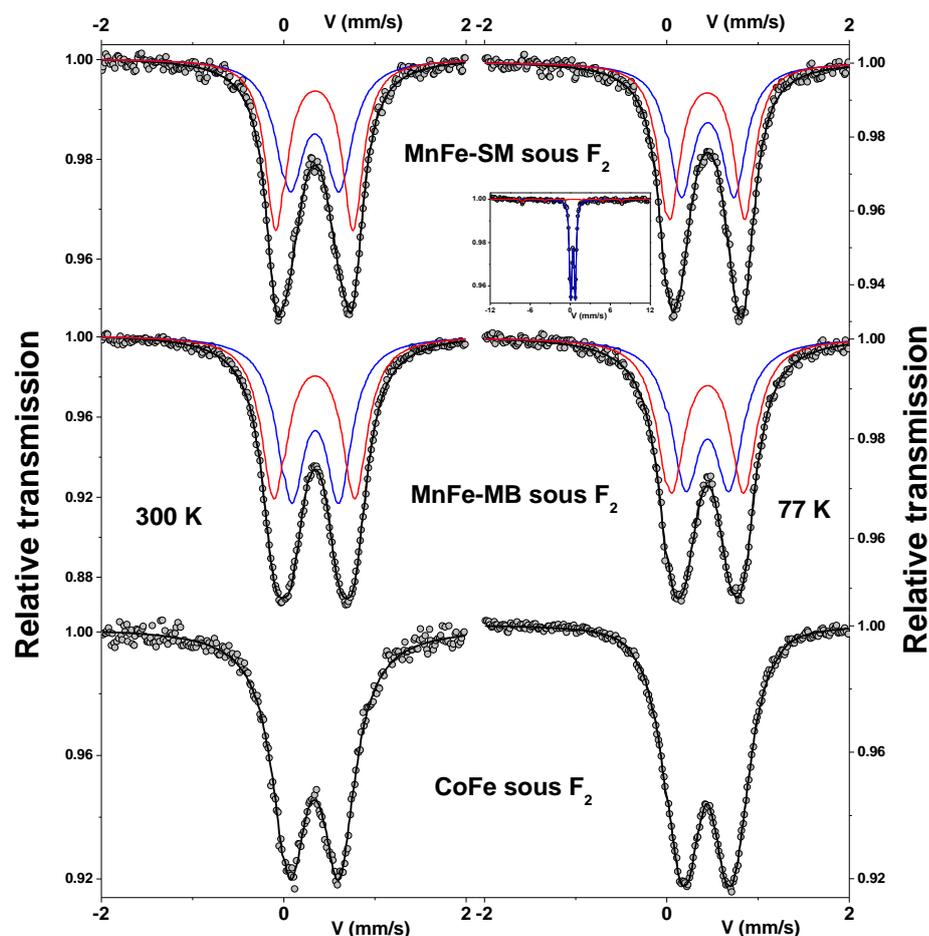


Figure 26 : Spectres ^{57}Fe Mössbauer à 300 K et 77 K des phases $(NH_4)M^{2+}FeF_6$ après fluoration sous F_2 à 200°C.

Tableau 17 : Valeurs affinées des paramètres hyperfins des phases $Mn_{0.5}Fe_{0.5}F_3$ à 300 K et 77 K.

			δ	$\Delta E_Q/2\varepsilon$	B_{hf}	τ
$Mn_{0.5}Fe_{0.5}F_3$ de MnFe - SM						
300 K	2 doublets	Fe^{3+}	0.45	0.54	-	0.51
		Fe^{3+}	0.46	0.83	-	0.49
			<0.45>	<0.69>		
77 K	2 doublets	Fe^{3+}	0.55	0.58	-	0.47
		Fe^{3+}	0.55	0.82	-	0.48
			<0.56>	<0.70>		
	1 sextuplet	Fe^{3+}	0.53	0.37	46.0	0.05
$Mn_{0.5}Fe_{0.5}F_3$ de MnFe - MB						
300 K	2 doublets	Fe^{3+}	0.45	0.52	-	0.50
		Fe^{3+}	0.45	0.87	-	0.50
			<0.45>	<0.69>		
77 K	2 doublets	Fe^{3+}	0.43	0.77	-	0.49
		Fe^{3+}	0.45	0.44	-	0.51
			<0.55>	<0.65>		
$Co_{0.5}Fe_{0.5}F_3$						
300 K	1 doublet	Fe^{3+}	<0.45>	<0.57>	-	1
77 K	1 doublet	Fe^{3+}	<0.55>	<0.56>	-	1

δ (± 0.02), ΔE_Q (± 0.02) et 2ε (± 0.02) sont donnés en $mm.s^{-1}$, B_{hf} (± 2) en T et τ (± 0.02).

Le résultat des affinements est le même pour $Mn_{0.5}Fe_{0.5}F_3$ issus de MnFe - SM et MnFe - MB avec une description pour chaque spectre à partir de deux composantes (Figure 26). Les valeurs de déplacements isométriques sont attribuées à des environnements octaédriques avec six fluors. La présence d'une seconde composante est le résultat du désordre cationique comme lors de l'étude des deux précurseurs MnFe - SM et MnFe - MB (voir paragraphe 3.4 -). Cependant, la proportion des composantes se rapprochent plus de 50/50 (Tableau 17) comparée à ceux des précurseurs, mettant en évidence un désordre plus important au sein de la structure. Ce désordre est confirmé par l'augmentation des valeurs moyennes de la séparation quadripolaire à 300 K et 77 K. Pour MnFe - SM la moyenne passe de <0.67>/<0.67> $mm.s^{-1}$ à <0.69>/<0.70> $mm.s^{-1}$ en accord avec le passage de la structure orthorhombique ($Pnma$) à celle cubique ($Fd\bar{3}m$). Pour parfaitement décrire le spectre, une composante magnétique peut être ajoutée à la mesure faite à 12 $mm.s^{-1}$, décrivant une impureté magnétique. Elle peut provenir d'une transition structurale du pyr- $Mn_{0.5}Fe_{0.5}F_3$ vers une variété HTB- $Mn_{0.5}Fe_{0.5}F_3$ avec la température pendant l'oxydation topotactique ; les valeurs obtenues étant proches de celles de HTB- FeF_3 . Cette impureté non-visible par DRX est quantifiée à 5% molaire. Pour MnFe - MB, la modification du ratio des deux composantes permet de conclure sur un désordre plus important qui est dû au mélange cationique Mn^{3+}/Fe^{3+} (0.645 Å) dont les rayons sont similaires contrairement à celui de Mn^{2+} auparavant (0.83 Å). Les valeurs moyennes de la séparation quadripolaire à 300 K et 77 K augmentent aussi avec un passage de <0.65>/<0.63> $mm.s^{-1}$ à <0.69>/<0.65> $mm.s^{-1}$. A la même température de fluoration (200°C),

l'oxydation topotactique semble plus efficace pour MnFe - MB de structure cubique ($Fd\bar{3}m$). MnFe - SM de structure orthorhombique ($Pnma$) subit une démixtion avec une seconde phase toutefois minoritaire. Le désordre structural présent au sein du précurseur $(NH_4)MnFeF_6$ pourrait avoir éventuellement un impact sur l'obtention d'un pyrochlore pur $Mn_{0.5}Fe_{0.5}F_3$. Pour CoFe, le spectre Mössbauer reste très proche de celui obtenu avant fluoration. A nouveau, le désordre structural est décrit par une distribution de composantes attribuées à la présence d'environnements variés de seconds voisins M^{3+} . La planéité de la ligne de base du spectre élimine la présence d'impureté.

4.2 - Cas particulier de la fluoration de $(NH_4)MnFeF_6$ ($Pbcn$)

4.2.1 - Mise en évidence de l'oxydation des ions Mn^{2+} en Mn^{3+}

La structure de $(NH_4)MnFeF_6$ (MnFe - SC) résolue dans le groupe d'espace $Pbcn$ développe un réseau 3D possédant des canaux à section quasi-triangulaire (Figure 1 droite). Avec une méthodologie similaire aux phases de type pyrochlore, des essais de fluoration ont été réalisés. Après un premier essai sans succès à 200°C, une température de 300°C sous F_2 a conduit à une élimination des ions ammonium comme l'attestent les spectres IR de la phase avant et après fluoration avec la disparition du pic intense à 1400 cm^{-1} caractéristique de NH_4^+ (Figure 27). Une variation de couleur du blanc au violet de la poudre, analogue à celles observées pour les deux autres phases MnFe, s'opère et confirme ainsi le changement de degré d'oxydation des ions Mn^{2+} en Mn^{3+} .

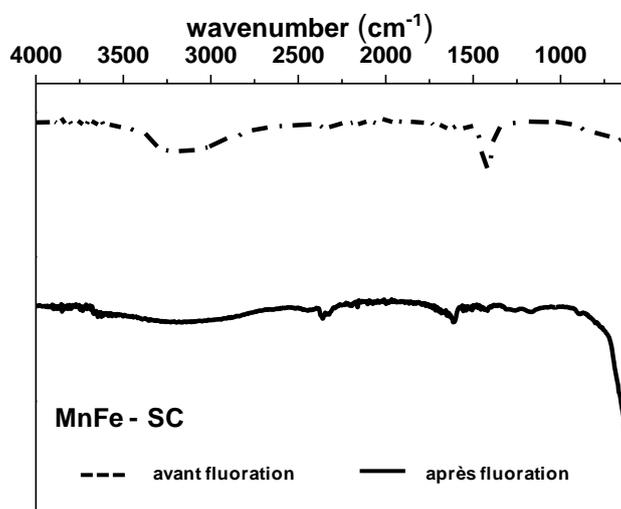


Figure 27 : Spectres IR de MnFe - SC avant et après fluoration sous F_2 .

4.2.2 - Analyse DRX et spectrométrie Mössbauer

Le diagramme DRX obtenu par enregistrement classique ne laisse apparaître que les pics de diffraction du dôme (Figure 28). Un enregistrement plus long laisse apparaître des pics de diffraction pouvant correspondre à une structure de type HTB- FeF_3 . Un affinement reste cependant difficile de par la contribution du dôme supérieure à celle de la phase de faible cristallinité. Il est aussi difficile de conclure sur la possible substitution du fer par le manganèse en comparant les paramètres de

maille obtenus pour HTB-FeF₃ car les rayons ioniques des deux cations sont identiques (0.645 Å).

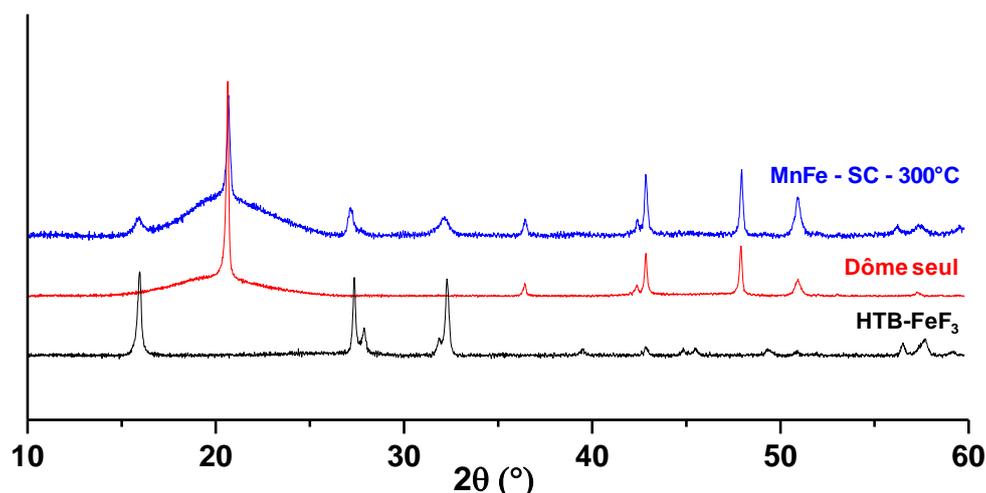


Figure 28 : Diagrammes DRX de MnFe-SC après fluoration à 300°C.

L'analyse Mössbauer apporte l'information manquante en mettant en évidence des environnements totalement différents comparés à ceux avant fluoration. Les spectres obtenus aux deux températures ne sont pas explicables avec un simple doublet, une distribution avec plusieurs composantes a dû être utilisée à l'instar des composés fortement désordonnés (Figure 29).

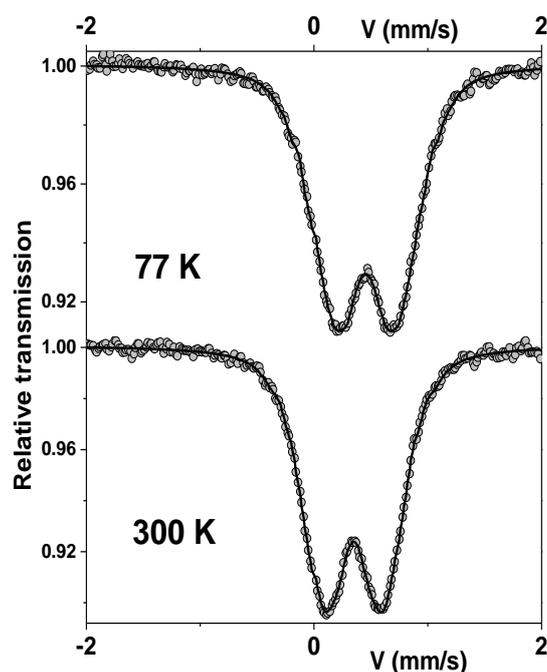


Figure 29 : Spectres ⁵⁷Fe Mössbauer à 300 K et 77 K de MnFe - SC après fluoration à 300°C.

Les valeurs des déplacements isomériques correspondent toutes à un environnement fluoré ($<0.46>$ mm.s⁻¹), mais les différentes composantes sont le résultat d'une possibilité fer/manganèse comme voisin premier créant un désordre cationique. Ce résultat est confirmé à 77 K avec uniquement une distribution de composantes paramagnétiques, différente du sextuplet Zeeman obtenu avant fluoration. La structure est donc complètement différente après fluoration, mais l'oxydation topotactique de MnFe-SC n'a pas eu lieu. La structure HTB obtenue rend tout de même

le matériau intéressant avec ses tunnels 1D comme cathode potentielle en configuration LIB.

Tableau 18 : Valeurs affinées des paramètres hyperfins à 300 K et 77 K de MnFe - SC après fluoration à 300°C.

			δ	ΔE_Q
MnFe - SC après fluoration à 300°C				
300 K	1 doublet	Fe^{3+}	<0.46>	<0.50>
77 K	1 doublet	Fe^{3+}	<0.56>	<0.54>

δ (± 0.02), ΔE_Q (± 0.02) sont donnés en $mm.s^{-1}$, τ (± 0.02).

5 - Conclusion

Dans ce chapitre, de nouveaux fluorures d'ammonium de formulation $(NH_4)M^{2+}Fe^{3+}F_6$ ont été préparés par différentes techniques de synthèse : voie solvothermale classique ou assistée par chauffage micro-ondes et voie solide par mécanobroyage. L'analyse structurale par DRX sur poudre a permis d'établir les structures des différents composés $(NH_4)M^{2+}Fe^{3+}F_6$. A noter que sur les trois phases de même formulation $(NH_4)MnFeF_6$, deux sont inédites. La spectrométrie Mössbauer ^{57}Fe a mis en évidence le désordre cationique sur les différents sites cristallographiques. L'hydratation rapide de $(NH_4)CuFeF_6$ a conduit à une nouvelle structure correspondant à une forme hydratée $(NH_4)CuFeF_6(H_2O)_4 \cdot H_2O$. Une analyse des comportements thermiques par ATG-SM sous air puis sous F_2 des fluorures d'ammonium $(NH_4)MFeF_6$ de type pyrochlore en collaboration avec l'ICMCB a permis de confirmer que la réaction d'oxydation topotactique se déroule en deux étapes : oxydation du cation divalent puis retrait de l'ion ammonium des cavités. Ces conditions de fluoration ont abouti à la mise en évidence de nouveaux pyrochlores $M^{3+}_{0.5}Fe_{0.5}F_3$. La fluoration à 300°C de la forme orthorhombique ($Pbcn$) de $(NH_4)MnFeF_6$ conduit également à une oxydation mais non topotactique avec la formation d'une phase de type HTB. Compte tenu de la sensibilité à l'air de ces nouveaux fluorures, un dôme de protection en PEEK rendant difficile leur caractérisation structurale a été utilisé. Cependant, l'étude Mössbauer fine des pyrochlores $M_{0.5}Fe_{0.5}F_3$ a mis en évidence une augmentation du désordre cationique après fluoration.

Ce travail prouve que l'oxydation topotactique est une voie de synthèse à privilégier pour obtenir des fluorures mixtes de type pyrochlore $M_{0.5}Fe_{0.5}F_3$ avec des cavités libres de tout cation alcalin ou ammonium. Ces résultats significatifs offrent pour ce type de matériaux de réelles perspectives d'applications dans des domaines comme l'énergie ou la catalyse selon le duo de cations métalliques choisi.

6 - Références

- [1] T. Fleischer; R. Hoppe, "Zur kenntnis der RbNiCrF₆-familie [1,2,3]: Neue fluoride A^IM^{II}M^{III}F₆ (A^I = Cs,Rb; M^{II} = Mg,Ni,Cu,Zn; und M^{III} = Al,V,Fe,Co,Ni)", *J. Fluorine Chem.* **19** (1982) 529-552. doi:10.1016/S0022-1139(00)83152-8.
- [2] M. Leblanc; G. Ferey; Y. Calage; R. De Pape, "Crystal structure and magnetic properties of a new form of NH₄MnFeF₆", *J. Solid State Chem.* **47** (1983) 24-29. doi:10.1016/0022-4596(83)90036-1.
- [3] R. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Crystallogr. Sect. A* **32** (1976) 751-767. doi:10.1107/S0567739476001551.
- [4] M. A. Subramanian; W. J. Marshall; R. D. Hoffmann; A. W. Sleight, "Synthesis and structure of some M-II/M-III mixed fluorides with pyrochlore and weberite related structures", *Z.Naturforsch.(B)* **61** (2006) 808-812. doi:10.1002/chin.200641006.
- [5] M. A. Subramanian; W. J. Marshall; R. L. Harlow, "NH₄CoAlF₆: A pyrochlore-related phase existing in both ordered and disordered forms", *Mater. Res. Bull.* **31** (1996) 585-591. doi:10.1016/0025-5408(96)00055-4.
- [6] R. De Pape; G. Ferey, "A new form of FeF₃ with the pyrochlore structure : Soft chemistry synthesis, crystal structure, thermal transitions and structural correlations with the other forms of FeF₃", *Mater. Res. Bull.* **21** (1986) 971-978. doi:10.1016/0025-5408(86)90134-0.
- [7] D. Delbegue, "Accumulateur lithium-ion à cathode de fluorures de métaux de transition", Thèse Université de Clermont-Ferrand (2017).
- [8] F. Ménéil; A. Tressaud; R. Sabatier; G. Le Flem, "Etude magnetique et par spectroscopie Mössbauer de NH₄FeF₄", *Mater. Res. Bull.* **12** (1977) 983-988. doi:10.1016/0025-5408(77)90022-8.
- [9] J. L. Fourquet; M. Riviere; A. Le Bail; M. Nygrens; J. Grins, "ChemInform Abstract: Crystal Structure and Protonic Conductivity of Pyrochlore Phases Al₂((OH)_{1-x}F_x)₆·H₂O and Al₂((OH)_{1-x}F_x)₆ (x ≈ 0.5)", *ChemInform* **20** (1989). doi:10.1002/chin.198937006.
- [10] B. Zemva; K. Lutar; L. Chacon; M. Fele-Beuermann; J. Allman; C. Shen; N. Bartlett, "Thermodynamically Unstable Fluorides of Nickel: NiF₄ and NiF₃ Syntheses and Some Properties", *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 10025-10034. doi:10.1021/ja00145a013.

CONCLUSION GENERALE

PERSPECTIVES

Ce travail de thèse s'est orienté vers la synthèse et la caractérisation de matériaux fluorés, candidats potentiels pour des matériaux actifs d'électrode positive de batteries LIB plus performants. Pour être viable, un tel matériau se doit d'avoir un élément à couple redox de potentiel élevé, une grande stabilité et capacité d'insertion de cations alcalins, une bonne conductivité électronique, un coût faible et être éco-compatible.

L'étude bibliographique exhaustive prouve que les fluorures pourraient être de réels candidats en tant que matériaux actifs de prochaine génération car ils remplissent une bonne partie des critères précités, plus spécifiquement en termes de potentiel grâce à l'électronégativité élevée du fluor. Cependant, leur nature isolante constitue le principal frein à leur développement. Il a été mis en évidence que certaines modifications influencent favorablement les performances :

- ajout de carbone sous différentes formes pour obtenir un matériau composite conducteur électronique,
- nanostructuration des matériaux fluorés,
- utilisation d'un composite matériau actif/électrolyte polymère pour une excellente cyclabilité et des capacités préservées (référéncé récemment [1]) grâce à la plasticité du polymère qui évite les pertes de contact induites par les variations de volume lors des réactions de conversion en particulier,
- mixités anionique, avec des atomes d'oxygène, et cationique, avec des cations métalliques d'éléments de transition, pour réduire le caractère isolant des fluorures.

Abondant, peu cher et accepté environnementalement, le fer est un élément de choix pour préparer de nouveaux matériaux fluorés à valences anionique et/ou cationique mixtes. Prouvé récemment, la méthodologie de synthèse en deux étapes, élaboration des précurseurs suivie d'un traitement thermique, a été appliquée. Des structures comportant des feuillets de type Hexagonal Tungsten Bronze (HTB) ont été sélectionnées en raison du caractère microporeux associé à sa présence dans les deux variétés allotropiques du trifluorure de fer FeF_3 , HTB et pyrochlore. Il est espéré que cette porosité soit favorable à l'insertion des ions lithium.

Les fluorures de fer hydratés, $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$, ont été obtenus par la voie solvothermale assistée par chauffage micro-onde. Grâce à des temps de synthèse réduits, une exploration des rapports molaires a permis d'identifier les proportions optimales pour atteindre la pureté phasique confirmée par analyse structurale des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre et par spectrométrie ^{57}Fe Mössbauer. L'analyse approfondie des comportements thermiques sous air de ces deux fluorures hydratés a conduit à mettre en évidence deux intermédiaires lacunaires de formulation générale $\text{Fe}^{3+}\text{F}_{3-2x}\text{O}_x\Box_x$ ($x = 0.25$ et 0.17) issus d'une étape de déshydratation concomitante avec une réaction d'oxydation des ions Fe^{2+} en Fe^{3+} . Ces oxyfluorures lacunaires se sont révélés métastables et ainsi, se transforment rapidement sous atmosphère ambiante en deux hydroxyfluorures de fer stables de formulation $\text{Fe}^{3+}\text{F}_{3-2x}(\text{OH})_{2x}$ ($x = 0.25$ et 0.17) et de structures pyrochlore et HTB, respectivement. L'évaluation des propriétés électrochimiques de ces deux hydroxyfluorures de fer en configuration LIB indique des capacités réversibles après

plusieurs cycles relativement similaires de 100 à 110 mAh.g⁻¹ correspondant à 0.5Li⁺. La perte de capacité au premier cycle, de l'ordre de 0.2Li⁺, a été attribuée à un changement structural. Le suivi *in situ* par DRX montre que l'hydroxyfluorure de type pyrochlore s'amorphise alors que celui de type HTB se transforme en une phase de type ReO₃. Il est surprenant de constater que les taux d'insertion de lithium relatif aux changements de structure coïncident avec le nombre de molécules d'eau insérées au sein des cavités. L'ensemble de ces résultats a fait l'objet d'un article publié en 2019 dans la revue *Chemistry of Materials* [2].

A la lumière des résultats positifs obtenus au Chapitre 1, la stratégie de synthèse en deux étapes a été étendue aux hydrates de mêmes formulations à base de fer(III) et de cations bivalents de métaux de transition 3d. Une série de deux familles de précurseurs a été préparée M²⁺Fe⁺³₂F₈(H₂O)₂ et M²⁺Fe⁺³F₅(H₂O)₂ (M = Mn, Co, Ni, Cu) et leur décomposition thermique sous air a conduit à de nouveaux oxyfluorures amorphes de formulation M²⁺Fe³⁺₂F_{8-2x}O_x et M²⁺Fe³⁺F_{5-2x}O_x. Les structures de l'ensemble des hydrates ont été précisées par diffraction des rayons X sur poudre ou monocristal avec pour certains la présence d'inversions et/ou de substitutions cationiques identifiées par spectrométrie Mössbauer. Les formulations des amorphes oxyfluorés ont été établies sur la base de la première perte de masse observée en ATG-SM reliée à un départ conjoint de molécules d'eau et HF. L'étude par microscopies MEB et MET a confirmé leur homogénéité et leur état amorphe ainsi qu'un phénomène de porosité auto-générée lors de la libération rapide des molécules gazeuses H₂O et HF. A l'image des propriétés électrochimiques des fluorures de fer hydratés, les capacités d'insertion du lithium des hydrates mixtes se révèlent faible au regard des capacités théoriques en raison probablement de la présence des molécules d'eau bloquant la diffusion du lithium. Par contre, à l'exception d'une des phases au nickel, tous les intermédiaires oxyfluorés présentent des capacités résiduelles significatives avec pour l'intermédiaire au cuivre CuFe₂F₆O une capacité de décharge élevée de 310 mAh.g⁻¹ au premier cycle liée à la réduction des ions Fe³⁺ en Fe²⁺ suivie de la conversion métallique des ions Cu²⁺. Une perte de capacité observée pour les cycles suivants est sans doute reliée à la dissolution du cuivre métallique dans l'électrolyte liquide. L'ensemble des résultats de ces 2 familles d'oxyfluorures amorphes mixtes a été publié en 2019 dans la revue *Journal of Physical Chemistry C* [3].

Le dernier chapitre de ce travail est consacré à la synthèse de nouveaux fluorures mixtes de structure pyrochlore M^{3+0.5}Fe^{3+0.5}F₃ (M = Mn, Co) par oxydation topotactique de précurseurs d'ammonium fluorés à cations mixtes (NH₄)M²⁺Fe³⁺F₆ de structure pyrochlore. Ces derniers ont été préparés par différentes méthodes (synthèse solvothermale éventuellement assistée par chauffage micro-ondes et mécanobroyage) puis étudiés par DRX sur poudre pour déterminer les paramètres cristallographiques des nouvelles phases et d'éventuelles distorsions de la structure cubique. Le désordre cationique pour les phases MnFe, CoFe, NiFe et CuFe de groupe d'espace *Fd $\bar{3}m$* , inhérent à la structure pyrochlore cubique, est confirmé par spectrométrie Mössbauer. Les analyses ATG sous F₂, effectuées à l'ICMCB, ont permis de déterminer les conditions de fluoration effectives et de comprendre les réactions mises en jeu. Ces expériences ont permis de concevoir les premiers tests

sur le nouveau dispositif de fluoration automatisé de notre laboratoire. La réaction du fluor moléculaire avec les phases $(\text{NH}_4)\text{MnFeF}_6$ de structure pyrochlore a démontré que la version cubique désordonnée au niveau cationique subit une oxydation topotactique parfaite alors que la version orthorhombique ordonnée de type BaNb_2O_6 subit une légère démixture. L'évolution des paramètres de maille obtenue pour les phases pyrochlores $\text{M}^{3+}_{0.5}\text{Fe}^{3+}_{0.5}\text{F}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$) est en accord avec celle de la somme des rayons cationiques. La fluoration à 300°C de $(\text{NH}_4)\text{MnFeF}_6$ sortant de la série des pyrochlores de par sa structure différente a permis d'obtenir une phase $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{F}_3$ de structure HTB. La sensibilité à l'hydrolyse de ces nouveaux composés rend difficile leur caractérisation structurale, en dépit de l'utilisation de dômes de protection lors des enregistrements DRX. L'étude Mössbauer a permis de mettre en évidence un désordre plus important après fluoration, confirmant le groupe d'espace cubique du pyrochlore avec un seul site cationique.

Pour résumer, l'ensemble de ce travail a permis d'accéder à une large palette de nouveaux matériaux fluorés grâce à l'application d'une stratégie gagnante de synthèse en deux étapes : élaboration d'un précurseur puis traitement thermique adéquat. L'objectif consistant à tester de nouvelles phases en tant que composés actifs d'électrodes positives pour batteries à ions lithium a été réalisé pour les hydroxyfluorures cristallisés $\text{Fe}^{3+}\text{F}_{3-2x}(\text{OH})_{2x}$ ($x = 0.25$ et 0.17) et les oxyfluorures amorphes $\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{F}_{8-2x}\text{O}_x$ et $\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_{5-2x}\text{O}_x$ avec des propriétés dignes d'intérêt.

En perspectives, comme l'indique l'article de Duttine *et al.* [4], la présence de lacunes dans les oxyfluorures métalliques serait un atout pour les performances électrochimiques des matériaux de cathode par augmentation du taux d'insertion des ions Li^+ . Pour nos deux hydroxyfluorures de fer $\text{Fe}^{3+}\text{F}_{3-2x}(\text{OH})_{2x}$ ($x = 0.25$ et 0.17), il est espéré qu'un dégazage sous vide poussé à une température autour de 250°C devrait permettre la stabilisation des équivalents lacunaires. En parallèle, des analyses PDF couplées à la spectroscopie Mössbauer devront être réalisées afin de confirmer la présence de lacunes. Cette perspective pourra être étendue aux oxyfluorures amorphes, dont la structure à courte distance pourrait être déterminée afin de comprendre pourquoi les performances sont exaltées après déshydratation. Une optimisation de la taille des précurseurs avec d'autres techniques de synthèse voire une nanostructuration seront envisagées afin de permettre l'obtention de performances accrues en électrochimie. L'utilisation d'un électrolyte polymère lors de la mise en forme de la batterie pourrait aussi éviter la dissolution du cuivre métallique et ainsi garder ces performances remarquables au cours du cyclage [1]. Enfin, l'étude de la structure fine des pyrochlores mixtes formés par oxydation topotactique n'a pu être conduite à cause de leur extrême sensibilité à l'air. Des conditions de fluoration poussées devraient permettre l'élaboration du pyrochlore au cuivre Cu^{3+} atypique. La caractérisation électrochimique complète de ces matériaux pourra faire ressortir l'impact des cations 3d autres que Fe^{3+} introduits dans la structure pyr- FeF_3 . Les oxydations topotactiques ont permis de démontrer l'efficacité du dispositif de fluoration réalisé

au Mans et de nouveaux candidats (oxy)fluorés pourront être testés par réaction solide/gaz avec des agents fluorants différents.

Références

- [1] Q. Huang; K. Turcheniuk; X. Ren; A. Magasinski; A.-Y. Song; Y. Xiao; D. Kim; G. Yushin, "Cycle stability of conversion-type iron fluoride lithium battery cathode at elevated temperatures in polymer electrolyte composites", *Nature materials* (2019). doi:10.1038/s41563-019-0472-7.
- [2] K. Lemoine; L. Zhang; D. Dambournet; J.-M. Greneche; A. Hémon-Ribaud; M. Leblanc; O. J. Borkiewicz; J.-M. Tarascon; V. Maisonneuve; J. Lhoste, "Synthesis by Thermal Decomposition of Two Iron Hydroxyfluorides: Structural Effects of Li insertion", *Chem. Mater.* (2019). doi:10.1021/acs.chemmater.9b01252.
- [3] K. Lemoine; L. Zhang; J.-M. Grenèche; A. Hémon-Ribaud; M. Leblanc; A. Guet; C. Galven; J.-M. Tarascon; V. Maisonneuve; J. Lhoste, "New Amorphous Iron-Based Oxyfluorides as Cathode Materials for High-Capacity Lithium-Ion Batteries", *Journal of Physical Chemistry C* **123** (2019) 21386-21394. doi:10.1021/acs.jpcc.9b06055.
- [4] M. Duttine; D. Dambournet; N. Penin; D. Carlier; L. Bourgeois; A. Wattiaux; K. W. Chapman; P. J. Chupas; H. Groult; E. Durand; A. Demourgues, "Tailoring the Composition of a Mixed Anion Iron-Based Fluoride Compound: Evidence for Anionic Vacancy and Electrochemical Performance in Lithium Cells", *Chem. Mater.* **26** (2014) 4190-4199. doi:10.1021/cm501396n.

ANNEXES

ANNEXE I

Méthodes de synthèse et de caractérisation

1 - Méthodes de synthèse

1.1 - Synthèse hydro(solvo)thermale

La technique hydro(solvo)thermale sub-critique se caractérise par des conditions de pression (pression autogène de l'ordre de 10 à 30 bars selon le solvant) et de température (180 à 220°C) inférieures à P_c et T_c (pression et température critiques). Deux types de chauffage peuvent être considérés. Le premier, classique, avec un chauffage en étuve. Le deuxième utilisant un rayonnement micro-ondes, est original.

1.1.1 - Chauffage micro-ondes

1.1.1.1 - Principe

Lorsqu'un solide ou liquide est soumis à une radiation micro-onde, deux mécanismes résultants de l'interaction entre l'onde et le matériau sont à l'origine du chauffage :

- la rotation des dipôles qui concerne les molécules ou entités possédant un moment dipolaire. Ces espèces, soumises au champ électrique alternatif, tentent de s'aligner avec celui-ci par rotation. Ces mouvements induisent de la chaleur par friction moléculaire par chauffage diélectrique. Le changement d'orientation des dipôles s'effectue selon un temps critique t_c . Si la durée du changement d'orientation t du champ électrique est supérieure ou égale à t_c , les dipôles s'alignent sans difficulté avec le champ électrique. Il en découle une faible énergie transmise au milieu environnant. Dans le cas contraire ($t < t_c$), un retard à l'alignement des dipôles intervient. Le matériau absorbe alors une partie du rayonnement micro-onde et le transforme en chaleur. Les grandeurs physiques gouvernant ce processus sont la constante diélectrique ϵ' et les pertes diélectriques ϵ'' , qui régissent l'efficacité de la conversion de l'absorption des micro-ondes. Ces deux grandeurs qui, rassemblées, constituent la permittivité ϵ globale du matériau, représentent, respectivement, la polarisation et la friction. La constante diélectrique ϵ' , traduit la faculté du diélectrique à se polariser, autrement dit à s'orienter dans le sens du champ électrique. La friction se manifeste par le léger retard pris par les matériaux polarisés pour s'orienter après l'application du champ électrique. Ce déphasage est représenté par l'angle de perte $\tan\delta$ avec $\epsilon'' = \epsilon' \cdot \tan\delta$.

- la conduction ionique, liée à la présence d'ions dans le milieu réactionnel. Ces particules chargées, soumises à la radiation micro-onde, se déplacent sous l'influence du champ. Les déplacements et les collisions induites par ce dernier induisent une énergie cinétique convertie en chaleur, c'est le chauffage par conduction.

1.1.1.2 - Appareillage

Le four micro-onde CEM MARS 5 (Figure 1, gauche) permet la régulation, soit de la température, soit de la pression, dans l'un des réacteurs. Un logiciel SynergyPrep permet de programmer les profils de température requis et d'avoir une traçabilité des paramètres expérimentaux (température, pression et puissance) en fonction du temps pour chaque

manipulation. La puissance nominale est de 1600 W. Les réacteurs en Téflon® (50mL) sont de type XP-1500Plus et résistent à des pressions de 55 bars à une température de 300°C (Figure 1, droite).

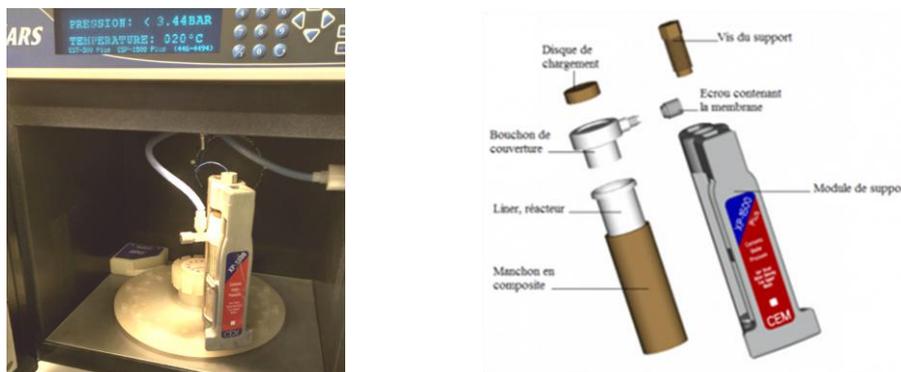


Figure 1 : Four micro-ondes CEM Mars 5 (gauche) et réacteur XP-1500Plus (droite).

1.1.1.3 - Mode opératoire

Généralement, les solides sont introduits en premier lieu dans le réacteur Téflon. Puis, HF_{aq} et le solvant, sont ajoutés. Le réacteur est alors placé dans un étrier et fixé sur le carrousel du four micro-onde. Après l'étape de chauffage, les produits de réaction sont lavés à l'éthanol puis séchés à l'air à température ambiante.

1.1.2 - Chauffage en Autoclave

1.1.2.1 - Principe

Le chauffage du mélange réactionnel est effectué dans un four classique. La synthèse en autoclave aboutit généralement à des phases similaires à celles obtenues par micro-ondes. Il faut toutefois observer une augmentation fréquente de la taille des particules menant parfois à des monocristaux. Ce type de synthèse, qui permet ainsi d'obtenir des composés de haute cristallinité, peut donc être complémentaire à la synthèse micro-ondes pour son apport à la détermination structurale.

1.1.2.2 - Appareillage

Les réacteurs en Téflon® ont une contenance de 25 mL et leur taux de remplissage doit être inférieur à 50%. Le corps en Téflon est placé dans un autoclave en acier inoxydable de type Parr (Figure 2 gauche). L'ensemble est chauffé dans un four ThermoScientific Heratherm OMH60 (Figure 2 droite). Un programmateur permet de contrôler la vitesse de montée et de descente en température ainsi que le temps de palier, qui peut atteindre plusieurs jours.

1.1.2.3 - Mode opératoire

Les réactifs et le solvant sont introduits dans le corps en Téflon puis placés dans l'autoclave. A l'ouverture, les produits de réaction sont d'abord lavés à l'éthanol, avant d'être séchés. Après chaque utilisation, chaque réacteur est nettoyé à l'eau et dans un bain d'acide nitrique dilué porté à

ébullition; ils sont alors rincés à l'eau déminéralisée et séchés à l'étuve.

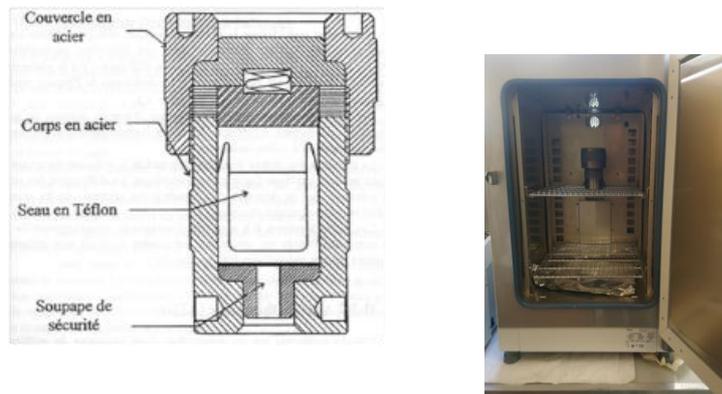


Figure 2 : Schéma d'une autoclave Parr (gauche) et four Heratherm OMH60 (droite).

1.2 - Broyage planétaire ou mécanosynthèse

1.2.1 - Principe

Le broyage planétaire permet de synthétiser des oxydes, des alliages métalliques ou des solutions solides, à partir d'éléments purs sous forme de poudre, ou de minimiser la taille des particules grâce à l'apport d'une énergie mécanique. Dans ce type de broyeur, les jarres tournent en sens opposé au plateau sur lequel elles se trouvent (Figure 3). Cette double rotation engendre, en fonction du rapport force centripète / force centrifuge, deux phénomènes :

- Des chocs (bille-bille et bille-paroi) qui créent des fractures au sein des grains.
- Des frictions (bille-paroi) qui tendent à souder les grains. On parle alors d'un procédé fracture/soudure idéal pour synthétiser des matériaux nanostructurés. L'énergie mise en jeu lors du broyage dépend de nombreux paramètres, l'impact des plus déterminants étant :

- Vitesse de rotation,
- Rapport masse échantillon/masse billes (variant de 1/6 à 1/26),
- Le temps de broyage,
- La nature des billes,
- L'atmosphère et la température.



Figure 3 : Jarre en oxyde de zirconium (gauche), image du broyeur planétaire (droite).

1.2.2 - Appareillage

Les poudres microcristallines ont été broyées mécaniquement dans un broyeur planétaire de marque FRITSCHE pulverisette 7. Cet appareil a l'avantage de pouvoir faire varier plusieurs paramètres : la vitesse jusqu'à $1100 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$, le temps de pause, le nombre de cycles rotation/pause et le choix d'une inversion de rotation à chaque cycle. Il est aussi possible de choisir le matériau des jarres et le nombre de billes (agate (SiO_2) ou oxyde de zirconium (ZrO_2)). Ces matériaux sont connus pour leur grande résistance à l'abrasion.

1.2.3 - Mode opératoire

Le remplissage des jarres s'effectue, dans notre cas, en boîte à gants, sous atmosphère contrôlée, pour éviter au maximum l'adsorption de groupements OH ou l'hydratation des fluorures utilisés. A la masse de réactifs, pesée au préalable, est ajoutée la quantité de billes suffisante pour le volume de poudre, et un joint torique est installé en refermant les jarres. Ces dernières sont alors déposées et bloquées dans le broyeur planétaire pour subir les cycles de broyage. Les jarres doivent être de la même masse pour assurer l'homogénéité du broyage. La récupération de la poudre obtenue se déroule également en boîte à gants.

2 - Techniques de caractérisation

2.1 - Diffraction de rayons X

Le principe de la diffraction est basé sur l'interaction d'un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ avec la phase cristalline qui conduit à la diffusion élastique d'un rayonnement en phase et de même longueur d'onde que le rayonnement incident dans des directions discrètes et parfaitement définies de l'espace. Ces directions sont caractéristiques de la structure cristallographique du composé. Pour une famille de plans réticulaires (hkl), la condition de diffraction est donnée par la relation de Bragg : $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$. Lorsque la méthode de dispersion angulaire (λ fixe et θ variable) est utilisée expérimentalement, les deux techniques de diffraction les plus employées sont :

- la diffraction sur monocristal qui permet la mesure de chacune des intensités diffractées ; elle est utilisée pour la détermination structurale de nouveaux composés,

- la diffraction sur poudre, généralement employée pour l'identification de phases cristallisées, mais qui peut également servir pour l'affinement et la détermination de structure en l'absence de monocristaux.

2.1.1 - Diffraction de rayons X sur monocristal

2.1.1.1 - Appareillage

L'appareil utilisé est un diffractomètre Bruker APEX II Quazar, piloté à l'aide du programme APEX II (Figure 4 gauche). Le cristal, placé sur un micro-loop et installé sur une tête goniométrique, est mobile selon trois axes de rotation (ω , χ et ϕ) et les intensités diffractées sont relevées grâce au détecteur mobile en θ . La source de rayons X est constituée par une anticathode au molybdène ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$) et le rayonnement est filtré par un monochromateur à lame de graphite. Les enregistrements s'effectuent à la température ambiante ou à 150K à l'aide d'un système de refroidissement à l'azote liquide Oxford.

2.1.1.2 - Mode opératoire

Cette technique nécessite l'obtention de monocristaux de taille micrométrique. Pour les sélectionner, un microscope optique Olympus SZH est utilisé ; selon la symétrie du cristal, une extinction nette et uniforme doit être obtenue entre polariseurs croisés. Une fois sélectionné, le monocristal est collé sur un "micro-loop" à l'aide d'une graisse puis placé sur la tête goniométrique. Après centrage, l'enregistrement des intensités peut alors être effectué.

2.1.2 - Enregistrement des intensités diffractées

Les opérations à réaliser pour effectuer un enregistrement sont les suivantes :

- centrage du cristal,
- recherche aléatoire lente de réflexions pour la détermination de la maille cristalline,
- détermination précise de la matrice d'orientation,
- affinement des paramètres de maille,
- choix du mode d'enregistrement,
- choix du temps de mesure par image.

2.1.3 - Détermination et affinement de structure

L'enregistrement des intensités I_{hkl} est réalisé à l'aide du programme Bruker SMART [1], inclus dans le logiciel APEX2. L'indexation et intégration des pics de diffraction est faite par le programme SAINT [2]. Le programme SADABS [3] est ensuite utilisé pour la mise à l'échelle des intensités intégrées des réflexions équivalentes. Les phénomènes d'absorption peuvent être pris en compte dans la correction des intensités. De ce fait, une correction d'absorption MULTISCAN est appliquée.

Les structures ont été déterminées à l'aide des programmes de résolution de structure SHELX selon la méthode suivante :

- affinement des coordonnées et des paramètres de déplacement quadratique moyen $\langle u(k)^2 \rangle$

des atomes par le programme SHELXL-97 et SHELXL-2014 [4,5]. Une carte de Fourier ou Fourier différence est ensuite obtenue et permet la localisation des atomes plus légers.

- les atomes d'hydrogène des ligands organiques sont fixés par l'intermédiaire de la commande HFIX tandis que les atomes d'hydrogène de l'eau sont localisés à l'aide de cartes de Fourier.

- répétition de la séquence affinements-carte de Fourier différence jusqu'à l'obtention d'un résidu faible de densité électronique. Les ions présentant un nombre d'électrons voisins (oxygène-fluor) sont distingués à partir de critères de distances (Tables de Shannon[6]).

- affinement des paramètres de déplacement atomique (PDA) anisotrope U_{ij} définis à partir du facteur de température anisotrope d'un modèle harmonique :

$$T = \exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})]$$

- correction d'extinction secondaire :

$$F_{\text{corrigé}} = F \times k \left[1 + 0.001 \times x \times F^2 \times \frac{\lambda^3}{\sin(2\theta)} \right]$$

où k représente le facteur d'échelle et x est affiné

- application d'un schéma de pondération :

$$w = q/[\sigma^2 \times F^2 + (a \times P)^2 + (b \times P) + d + e \times \sin(\theta)] \text{ où } P = \frac{1}{3} \times \max(\text{entre } 0 \text{ et } F^2) + \frac{2}{3} \times F^2$$

Le contrôle de l'accord entre les facteurs de structure calculés F_{calc} et observés F_{obs} est quantifié à l'aide des facteurs de confiance :

- facteur R_1 basé sur les facteurs de structure F :

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}||}{\sum_{hkl} |F_{\text{obs}}|}$$

- facteur wR_2 basé sur F^2 :

$$wR_2 = \left(\frac{\sum_{hkl} w(F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{calc}}^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_{\text{obs}}^2)^2} \right)^{1/2} \text{ où } w \text{ représente le facteur de pondération}$$

Les paramètres de déplacement atomique isotrope B_{iso} et équivalent $B_{\text{éq}}$ sont définis par les relations :

$$B_{\text{iso}} = 8\pi^2 \langle u^2(k) \rangle$$

$$B_{\text{éq}} = \left(\frac{8\pi^2}{3} \right) [U_{11} + U_{22} + U_{33} + U_{12} \cos \gamma + U_{13} \cos \beta + U_{23} \cos \alpha]$$

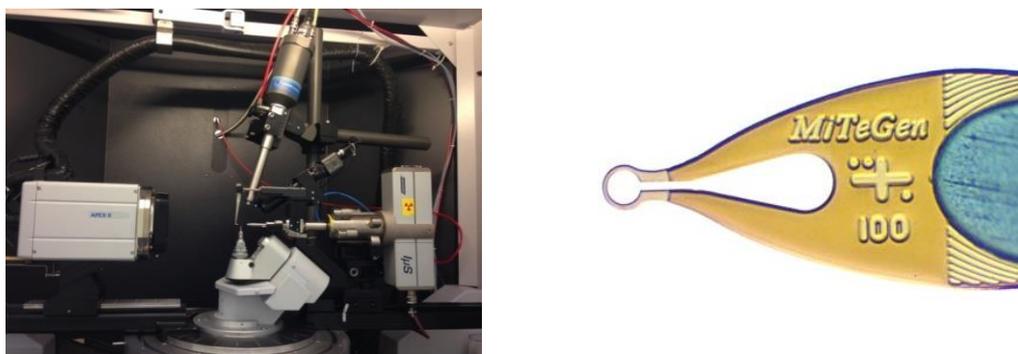


Figure 4 : Diffractomètre monocristal Bruker APEX II Quazar (gauche) et micro-loop MiTeGen (droite).

2.1.4 - Diffraction de rayons X sur poudre

2.1.4.1 - Appareillage

Les poudres microcristallines sont identifiées par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (Figure 5, gauche), qui dispose d'un montage Bragg-Brentano dans la configuration θ - θ (Figure 5, droite). L'échantillon est horizontal et immobile. Le tube de rayons X et le détecteur tournent symétriquement d'un angle θ , ce qui permet de respecter la condition de diffraction. La longueur d'onde utilisée est généralement celle du cuivre $K\alpha_1/K\alpha_2$ (1.540560/1.544390 Å, rapport d'intensité $I_{\alpha_2}/I_{\alpha_1} \approx 0.5$). Une anti-cathode au cobalt a également été utilisée pour éviter la fluorescence X des composés à base de cobalt ou de fer (1.789190/1.792900 Å, rapport d'intensité $I_{\alpha_2}/I_{\alpha_1} \approx 0.5$). Le diffractomètre est muni d'un détecteur linéaire et est piloté par le système X'Pert data collector. Les diagrammes de diffraction obtenus sont exploités par le logiciel EVA et analysés à l'aide des bases de données cristallographiques PDF4+ et PDF4orga pour l'identification des composés connus présents dans l'échantillon.

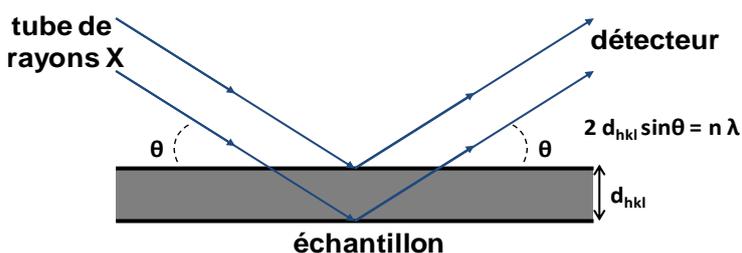


Figure 5 : Diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (gauche), montage Bragg-Brentano (droite).

2.1.4.2 - Mode opératoire

Généralement, les diagrammes de diffraction de "routine" et "lent" sont enregistrés dans les domaines angulaires respectifs 10 - 60° (pas de comptage 0.03°) et 10 - 100° (pas de comptage 0.013°) en 2θ . Les temps d'acquisition sont respectivement d'environ 12 min et 4 heures. Pour une analyse de routine ou une recherche de maille, la poudre broyée est écrasée sur une plaque de

verre dépoli. Pour des affinements Rietveld, elle est saupoudrée à l'aide d'un tamis sur une plaque de verre. Une fois les diagrammes de rayons X, on peut les simuler afin de déterminer la structure cristalline du composé. L'approximation la plus utilisée est celle des moindres carrés, qui consiste à ajuster le diagramme expérimental avec un diagramme calculé, en utilisant la fonction suivante :

$$S = \sum_{i=1}^n \omega_i (y_{i,obs} - y_{i,calculé})^2$$

Avec ω_i l'inverse de la variance au carré, $y_{i,obs}$ l'intensité observée (expérimentale) et $y_{i,calculé}$ l'intensité calculée (simulée).

La simulation du diagramme de rayons X se réalise par affinements de différents paramètres, que l'on peut classer en trois familles :

- Les paramètres structuraux, qui comprennent les paramètres de maille, les positions atomiques, le taux d'occupation des atomes dans les sites cristallographiques et les facteurs d'agitation thermique
- Les paramètres de profil des raies, c'est-à-dire le facteur d'échelle et la forme des raies
- Les paramètres d'enregistrement : décalage de zéro et bruit de fond

Les structures ont été affinées selon un ajustement global, c'est-à-dire en prenant en compte toute une plage 2θ . La méthode utilisée est celle de Rietveld [7], qui compare les valeurs y_{obs} avec les valeurs $y_{calculé}$ selon la formule suivante :

$$y_{i,calculé} = y_{bck} + S \sum_k L_k \times F_k^2 \times \Omega_{ik} \times (2\theta_i - 2\theta_k) \times A_k \times P_k$$

Avec y_{bck} l'intensité du bruit de fond, S le facteur d'échelle, L_k le facteur de Lorentz-polarisation, F_k le facteur de structure qui dépend de l'atome considéré et du coefficient d'agitation thermique, Ω_{ik} la fonction de profil, A_k la fonction d'asymétrie et P_k la fonction qui traduit l'orientation préférentielle.

Au cours des affinements, y_{bck} a été estimé par interpolation linéaire entre des points sélectionnés. La fonction de profil Ω_{ik} est de type pseudo-Voigt, qui s'exprime de la manière suivante :

$$\Omega_{i,k} = \eta \times L(2\theta) + (1 - \eta) \times G(2\theta)$$

Avec $L(2\theta) = \frac{2}{H\pi} \left[1 + \frac{4}{H^2} \times (2\theta - 2\theta_0)^2 \right]^{-1}$ et $G(2\theta) = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-\frac{4 \ln 2}{H} \times (2\theta - 2\theta_0)^2}$

H étant la largeur à mi-hauteur définie par la loi de Caglioti, qui s'exprime selon la formule:

$$H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W}$$

Les affinements de Rietveld, sont réalisés à partir du logiciel FULLPROF [8].

Enfin, plusieurs paramètres sont calculés traduisant de la qualité de l'affinement. Les facteurs les plus utilisés sont les suivants :

- Le facteur de profil R_p (%) : $R_p = 100 \frac{\sum(|y_i - y_{i,calculé}|)}{\sum y_i}$

- Le facteur de profil pondéré (%) : $R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum \omega_i (y_i - y_{i,calculé})^2}{\sum \omega_i y_i^2}}$

- Le facteur de reliabilité espéré (%) : $R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{N-P}{\sum \omega_i y_i^2}}$ avec N le nombre de points de mesures et P le nombre de paramètres affinés

- Le « goodness-of-fit » : $\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2$

- Le facteur de Bragg (%) : $R_{Bragg} = 100 \frac{\sum |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum I_{obs}}$, I_{obs} l'intensité observée et I_{calc} l'intensité calculée associée à la réflexion

Pour certains composés, un premier affinement des diagrammes par la méthode de Le Bail a été réalisé [9]. Cette méthode est similaire à la méthode de Rietveld dans le principe (ajustement global du diagramme), mais ne nécessite pas de prendre en compte le facteur de structure. Autrement dit, les atomes ainsi que leurs positions dans la maille n'interviennent pas dans le calcul. Cette méthode permet de déterminer avec précision les paramètres de mailles ainsi que le profil des raies, utilisé comme point de départ d'un affinement Rietveld.

2.2 - Thermodiffraction des rayons X

2.2.1 - Principe

Le diffractomètre de poudre est équipé d'une chambre en température qui permet de suivre l'évolution structurale d'un échantillon par diffraction des rayons X en fonction de la température. Il est ainsi possible d'observer l'apparition de nouvelles phases, leur domaine d'existence. Dans certains cas favorables, les diagrammes réalisées en température pourront être utilisés pour une détermination structurale.

2.2.2 - Appareillage

La chambre à haute température est de type Anton Parr HTK 1200 (Figure 6). Diverses atmosphères, argon ou air, dans la large gamme de température (25-1200°C) sont possibles. Le porte échantillon est en alumine.



Figure 6 : Four Anton Parr HTK 1200.

2.2.3 - Mode opératoire

Le solide est placé et aplani de manière homogène sur le porte échantillon. Une plaque de platine intermédiaire peut être introduite dans le porte échantillon afin de réduire la quantité de poudre nécessaire. Des diagrammes de diffraction rapides, tous les 20°C dans le domaine angulaire 10-60°, suffisent généralement pour observer le comportement thermique des phases intermédiaires.

2.3 - Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG)

2.3.1 - Principe

La variation de masse d'un produit, soumis à un régime de température variable, est mesurée. Elle rend compte de réactions chimiques telles que la décomposition, la désorption, l'oxydation. Les appareils commercialisés sont souvent basés sur un mécanisme à fléau qui consiste à mesurer la force nécessaire pour maintenir le fléau horizontal lors de la variation de masse de l'échantillon. Cette force est estimée par le courant électrique circulant dans la bobine d'un moteur électromagnétique.

2.3.2 - Appareillage

Deux appareils ont été utilisés. Le premier, de type STA449 F3 Jupiter® de Netzsch (Figure 7, gauche) en configuration thermogravimétrie muni d'un spectromètre de masse QMS 403C, permet d'étudier le comportement des échantillons en température tout en analysant la nature des gaz émis lors de la décomposition de l'échantillon par spectrométrie de masse. Les mesures ont été réalisées sous différentes atmosphères, dans la plage de température de 40°C à 600°C à une vitesse de montée de 2°C/min. Une analyse sans échantillon est acquise dans les mêmes conditions, et est systématiquement soustraite des thermogrammes afin de les corriger de la poussée d'Archimède.



Figure 7 : Analyseurs STA449 de Netzsch (gauche), Seteram TG-DTA 92 (droite).

Le deuxième appareil disponible est un analyseur thermogravimétrique Setaram TG-DTA 92 (Figure 7, droite). Il se compose d'un four permettant de gérer la température, d'un thermocouple et d'une balance à fléau auquel est suspendu l'échantillon dans un creuset en platine. L'ensemble est couplé à un ordinateur qui assure le pilotage et permet le traitement des données.

2.3.3 - Mode opératoire

La nacelle est tarée dans les conditions de l'expérience (atmosphère, ...). L'échantillon à analyser est broyé puis introduit dans la nacelle pour obtenir une masse comprise entre 10 et 20 mg. Différents gaz peuvent être utilisés selon la nature des phases considérées : vide, Ar, air, N₂, CO₂ et O₂. La gamme de température s'étale entre la température ambiante et 900°C pour des vitesses de montée de 1 à 5°C.min⁻¹.

2.4 - Spectrométrie ⁵⁷Fe Mössbauer

2.4.1 - Principe

Lorsqu'un photon γ est émis par la désexcitation d'un niveau nucléaire excité E_{ex} vers un niveau fondamental d'énergie E_f , il induit la transition opposée à un noyau absorbant du même isotope (état fondamental vers état excité). Ce phénomène, appelé résonance nucléaire, peut être perturbé par deux facteurs :

- l'effet de recul: lors de l'émission du photon γ le noyau émetteur recule avec une énergie E_r . Ainsi, l'énergie du photon émis n'est plus E_0 mais plutôt $E_0 - |E_r|$. D'autre part, le noyau adsorbeur recule lors de l'absorption et l'énergie du photon absorbé est $E_0 + |E_r|$.

- l'élargissement Doppler: cet effet est dû à l'agitation thermique des noyaux. Etant donné qu'il y a conservation de la quantité de mouvement et d'énergie, $E = E_0 - E_r + D$ (où $D = k.v.\cos\beta/c$, avec une vitesse initiale non nulle, aléatoire en grandeur et en direction β). Le décalage Doppler est proportionnel à la vitesse du noyau selon la direction d'émission du photon γ . En raison du caractère aléatoire de v et β , un élargissement des raies d'émission est observé. L'absorption résonante devient importante lorsque E_r devient très faible et que les noyaux sont insérés dans un réseau

solide, car les phénomènes d'émission et d'absorption s'effectuent sans recul des noyaux ni effet thermique donnant ainsi origine à l'effet Mössbauer. L'intensité des raies Mössbauer est reliée au coefficient f , ou facteur de Lamb-Mössbauer, qui correspond à la fraction d'oscillateurs pour lesquels la transition nucléaire s'effectue sans recul. Compte tenu du fait que l'effet Mössbauer est observable lorsque le noyau est figé dans une matrice, ce type d'analyse est restreint à des échantillons solides ou des solutions gelées. Une autre limitation de la technique concerne les noyaux analysables. En effet, l'absorption résonante sans recul n'est pas réalisable pour tous les éléments du tableau périodique car il faut, d'une part, que l'émission s'effectue avec une très grande fraction sans recul (coefficient f élevé) et, d'autre part, que le rayonnement soit monochromatique. De l'analyse des données, trois types d'interactions hyperfines (Figure 8) peuvent être déduites :

- le déplacement isomérique ou effet de taille (δ/IS en mm.s^{-1}) : résulte du déplacement au cours de la transition des niveaux nucléaires par rapport à leurs valeurs théoriques. La taille des noyaux ainsi que leur densité électronique interviennent dans ce facteur. L'état de valence de l'atome Mössbauer peut être déterminé grâce à la valeur du déplacement isomérique δ .

- la séparation quadripolaire ou effet de forme du noyau (ΔEQ en mm.s^{-1}) : traduit l'interaction des moments quadripolaires Q des noyaux et du gradient de champ électrique généré par les charges extérieures au noyau. Le gradient de champ est issu de deux contributions principales, la distribution anisotrope dans la couche de valence de l'atome Mössbauer et la charge des ions entourant l'atome sonde en symétrie non cubique. Lorsqu'un gradient électrique existe, une levée partielle de la dégénérescence des niveaux excités est observée. Cela se traduit par l'apparition d'autant de sous-niveaux que de valeurs absolues du nombre quantique m_l ($2l+1$).

- l'effet d'interaction magnétique hyperfine : l'origine des interactions magnétiques est due au couplage entre le champ magnétique effectif vu par le noyau et le moment magnétique nucléaire. Le champ magnétique entourant le noyau peut être décomposé en deux champs, le champ hyperfin (B_{hf}) et le champ extérieur. L'action d'un champ magnétique mène à une complète levée de la dégénérescence pour le niveau excité aussi bien que pour le niveau fondamental, dégénérés en quatre et deux sous-niveaux respectivement. Pour le noyau ^{57}Fe la dégénérescence des niveaux est totalement levée et huit transitions sont possibles, selon la théorie de Zeeman, cependant deux d'entre elles sont interdites par la règle de sélection ($\Delta m = 0 \pm 1$). Le spectre présente la forme d'un sextuplet, l'écart entre les raies externes traduisant la valeur du champ hyperfin (mm.s^{-1}).

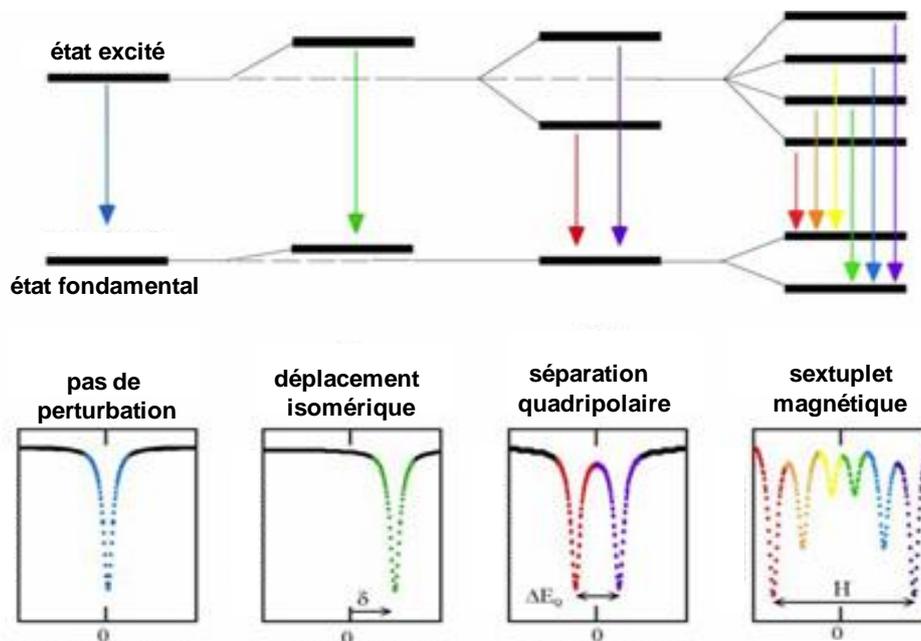


Figure 8 : Interactions électriques et magnétiques pour un noyau de ^{57}Fe .

2.4.2 - Appareillage

Les études ont été effectuées sur un spectromètre Mössbauer en géométrie de transmission, constitué d'une source $\gamma^{57}\text{Co/Rh}$ 925 MBq montée sur un module d'accélération constante et d'un détecteur. Les mesures ont été effectuées à 300 K et 77 K à l'aide d'un cryostat.

2.4.3 - Mode opératoire

Les échantillons contenant environ 5 mg Fe/cm^2 sont disposés sur un porte-échantillon sous forme d'une fine couche. Lorsque la quantité d'échantillon disponible ne permet pas d'atteindre les 5 mg Fe.cm^{-2} , le faisceau est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un masque en plomb. Pour les échantillons sensibles à l'air ambiant, une préparation en boîte à gants est effectuée en scellant le porte-échantillon grâce à de la colle Araldite. L'exploitation des données est effectuée avec le programme MOSFIT [10], en intégrant les composantes quadripolaires avec des profils Lorentziens. La référence pour la valeur des déplacements isomériques et magnétiques est celle de $\alpha\text{-Fe}$ à 300 K, et la vitesse calibrée grâce à une feuille de fer métallique.

2.5 - Fonction de distribution par paire (Pair Distribution Function ou PDF)

2.5.1 - Principe

La fonction de distribution par paire, ou PDF en abrégé, également notée $G(r)$, est une fonction spatiale réelle de probabilité de trouver des paires d'atomes séparés par la distance r , dans le matériau. C'est une technique puissante capable de sonder à la fois la gamme de distances locales (faible r) et intermédiaires (élevée r) entre les différents atomes. Contrairement à la diffusion de Bragg qui ne donne que des informations sur la distance moyenne, l'analyse PDF est capable de déterminer la structure locale des matériaux amorphes (verres et même liquides) et des matériaux cristallins très désordonnés (nanomatériaux).

2.5.2 - Appareillage

Les mesures de diffusion des rayons X ont été effectuées à la ligne de lumière 11-ID-B de la source de photons avancée du laboratoire national d'Argonne. Des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 0.2114 \text{ \AA}$ ont été utilisés en association avec un détecteur de zone à base de silicium amorphe. Celui-ci collecte des données à des valeurs élevées de transfert de moment $Q \sim 22 \text{ \AA}^{-1}$. Les données de diffraction à une dimension ont été obtenues en intégrant les images de diffraction dans fit2D. Après corrections (bruit de fond et diffusion Compton), les fonctions de distribution de paires ont été extraites à l'aide du logiciel PDFgetX2 [11]. L'affinement PDF des données a été réalisée avec PDFgui [12].

2.5.3 - Mode opératoire

Pour l'analyse de la fonction de distribution par paire (PDF), les échantillons ont été chargés à l'intérieur d'un capillaire en Kapton® en boîte à gants et scellés avant les mesures.

2.6 - Microscopies électroniques

2.6.1 - Principe

La microscopie électronique est basée sur les interactions entre les électrons et la matière. Le rayonnement incident peut traverser l'échantillon ou être réémis. Lorsqu'une partie du faisceau d'électrons incidents est absorbée par la matière, les rayonnements réémis sont d'énergie moindre et peuvent être de différents types : électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger et Rayons X. A la sortie de l'échantillon trois types d'électrons sont distingués : les électrons transmis n'ayant pas interagi avec l'échantillon, les électrons diffusés élastiquement qui résultent de l'interaction des électrons incidents avec les atomes de l'échantillon, les électrons diffusés inélastiquement qui proviennent de l'interaction des électrons incidents avec les cortèges électroniques des atomes de l'échantillon (Figure 9).

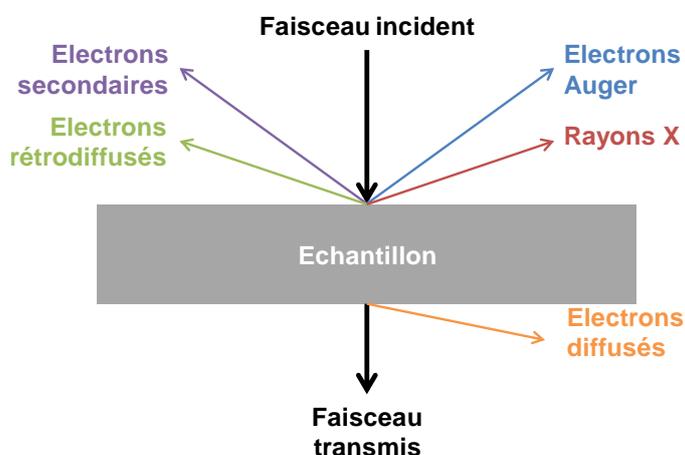


Figure 9 : Schéma des différentes interactions électron-matière

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'imager l'échantillon par la détection des électrons secondaires pour la topographie. Certains microscopes disposent d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés pour l'imagerie de contraste. Il est possible également de procéder par microscopie électronique à une analyse chimique quantitative localisée de la surface d'un échantillon par Energie Dispersive de rayons X (EDX). Pour des caractérisations fines de particules dont la taille est de l'ordre de quelques nanomètres, la microscopie électronique à transmission est utilisée afin d'avoir une résolution suffisante. Avec l'utilisation d'un faisceau d'électrons dont la longueur d'onde est environ 100 000 fois plus petite que celle de la lumière, une résolution de l'ordre de l'angström dans certaines conditions est atteinte.

2.6.2 - Microscopie électronique à balayage (MEB)

2.6.2.1 - Appareillage

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été effectués avec un microscope JEOL, JSM 6510 LV équipé d'un spectromètre EDS OXFORD permettant l'analyse chimique à l'aide du logiciel Aztec (Figure 10).



Figure 10 : MEB Jeol JSM6510 LV.

2.6.2.2 - Mode opératoire

L'échantillon à analyser est positionné sur un scotch double face en carbone graphite collé sur un porte-échantillon. Ce dernier est fixé sur une platine mobile permettant le déplacement de l'échantillon dans les trois directions de l'espace. Une fois celui-ci fixé, un vide secondaire est réalisé dans l'appareil; le faisceau d'électrons peut alors être envoyé sur l'échantillon.

2.6.3 - Microscopie électronique à transmission (MET)

2.6.3.1 - Appareillage

Le MET JEOL 2100, installé en 2012 et utilisé au sein du laboratoire (Figure 11) fonctionne à 200 kV et est équipé d'une sonde pour la microanalyse X qui permet de réaliser simultanément l'analyse chimique de l'échantillon observé. La source d'électrons, appelée canon à électrons, est un monocristal LaB₆ taillé en pointe, chauffé à environ 1500°C et soumis à une forte différence de potentiel (200kV). Le faisceau d'électrons est ensuite focalisé sur l'échantillon par deux lentilles qui

constituent le système condenseur. Une zone très petite de l'échantillon est ainsi éclairée (environ $1 \mu\text{m}^2$). Deux modes sont alors possibles. Le mode image permet d'observer les cristallites de l'échantillon, de repérer leur forme, leur taille exacte et la présence possible de zone amorphe. Le mode diffraction permet d'étudier le réseau réciproque et d'accéder aux paramètres de maille, à la symétrie et au symbole d'extinction.



Figure 11 : Microscope électronique à transmission JEOL 2100.

2.6.3.2 - Mode opératoire

Pour préparer l'échantillon à étudier, une très faible quantité de poudre (quelques milligrammes) est mise en suspension dans l'éthanol absolu. Une goutte de cette solution est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe troué et, après évaporation du solvant, la grille est introduite dans le microscope.

2.7 - Mesures de surface spécifique par BET

2.7.1 - Principe

La mesure de la surface spécifique repose sur l'adsorption d'un gaz à basse température à la surface de l'échantillon. Cette technique fait appel à la théorie Brunauer, Emmet et Teller développée en 1938 qui définit l'adsorption physique des gaz sur un solide. Dans le cas qui nous intéresse, le gaz utilisé est le diazote. Par connaissance de la quantité de diazote adsorbé par l'échantillon et la masse de poudre introduite, il est possible de déterminer la surface spécifique exprimée en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Cette technique permet également d'obtenir la taille des particules, du moment que l'on connaît leur morphologie, ou à défaut en supposant des parfaites sphères.

2.7.2 - Appareillage

Les analyses BET ont été réalisées à l'aide d'un TriStar II 3020 de la société Micrometrics permettant de mesurer trois échantillons simultanément (Figure 12).

2.7.2.1 - Mode opératoire

Avant toute mesure, la présence de potentiels contaminants adsorbés à la surface est évitée en utilisant un système de dégazeur en ligne sous vide et chauffé VacPrep 061 de la même société. La masse du produit analysée introduite correspond à celle dégazée.



Figure 12 : Dégazeur BacPrep 061 et TriStar II 3020.

2.7.3 - Caractérisations électrochimiques

2.7.4 - Principe

Les propriétés électrochimiques ont été obtenues en mode galvanostatique. Cette technique consiste à imposer un courant d'intensité I constant et à suivre l'évolution de la tension de la pile en fonction du temps. La décharge galvanostatique induit une réduction de l'électrode de travail et une mesure de la variation temporelle de son potentiel par rapport à l'électrode de référence (Li^+/Li) est enregistrée.

2.7.5 - Appareillage

Toutes les parties de la cellule ont été séchées pendant plusieurs heures à 55°C avant d'être assemblées en boîte à gants sous argon. Les électrodes positives et négatives ont été séparées par une ou plusieurs feuilles de membranes en fibres de verre (Whatman) imbibées d'électrolyte. Sauf spécification contraire, le Li métallique a été utilisé comme électrode négative en étalant un petit morceau de métal sur un collecteur de courant en acier inoxydable. Les tests électrochimiques de routine ont été réalisés à l'aide d'électrodes de type Swagelok (Figure 13).

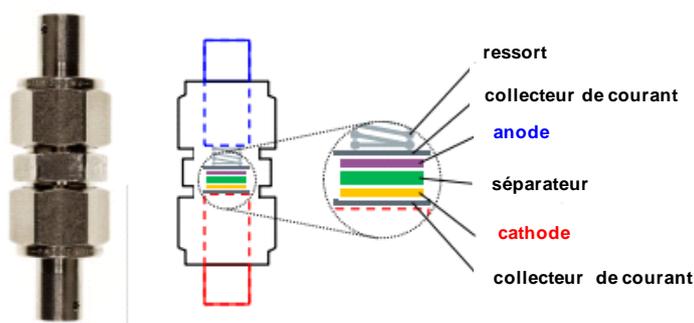


Figure 13 : Schéma de la cellule Swagelok utilisée (inspiré de Leriche [13]).

La cellule utilisée pour les études de diffraction des rayons X *in-situ* (Figure 14) a été développée au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS) à Amiens, France, par Leriche *et al* [13]. Elle est équipée d'une fenêtre en béryllium qui n'absorbe pas les rayons X. La cellule a été utilisée en mode réflexion et le matériau actif est placé sur la fenêtre en béryllium. Pour éviter l'oxydation de Be au-dessus de 3.5 V, une feuille d'aluminium de 3 µm a été insérée entre le Be et le matériau actif.

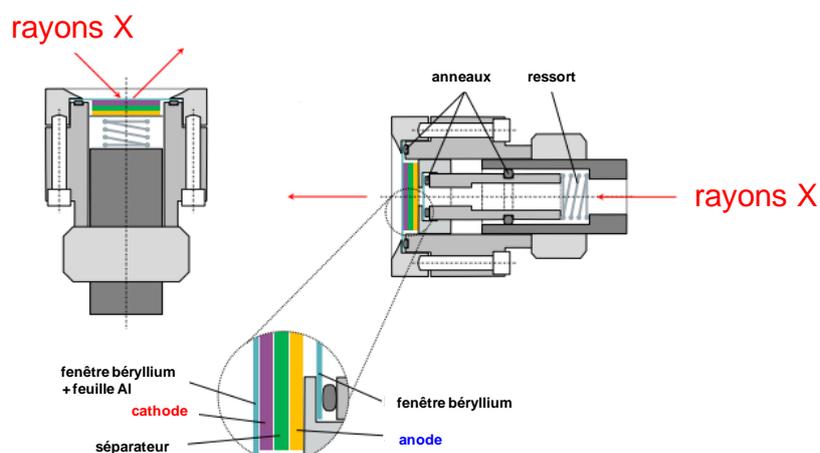


Figure 14 : Schéma de la cellule *in-situ* pour la diffraction des rayons X.

2.7.6 - Mode opératoire

Tous les tests électrochimiques ont été réalisés avec un potentiostat / galvanostat VMP3 (BioLogic Science Instruments). La caractérisation électrochimique standard a été réalisée en mode galvanostatique, avec un courant constant appliqué entre les électrodes. Le courant a été choisi pour correspondre à un taux de cyclage défini pour un matériau donné. Typiquement, les cellules ont été cyclées à C/20, ce qui signifie que 1 Li⁺ est échangé entre les deux électrodes sur 20h. La caractérisation *in-situ* en diffraction des rayons X se fait dans les mêmes conditions avec un enregistrement lent (4h) mesuré toutes les heures.

ANNEXE II

Propriétés électrochimiques des matériaux fluorés utilisés comme électrodes positives dans les batteries Li- et Na-ion

Ce tableau rassemble les principales performances électrochimiques des matériaux fluorés étudiés dans le Chapitre 1 en tant qu'électrode positive en configuration LIB et NIB avec les méthodes d'élaboration et les caractéristiques morphologiques correspondantes.

Formulation	Synthèse	Forme, taille	Capacité théor. (mAh.g ⁻¹)	Capacité réelle		Capacité. finale		Références
				1 ^{er} cycle	Potentiel (V)	(mAh.g ⁻¹)	cycles	
<i>OD</i>								
Cryolite								
α -Li ₃ FeF ₆ /C	Précipitation	Microparticules	140	116	4.5-2.0	90	20	[14]
α -Li ₃ FeF ₆ /C	Mécanobroyage	Nano (<50 nm)	140	100	4.5-2.0	-	-	[15,16]
β -Li ₃ FeF ₆ /C	Mécanobroyage	Nano (<50 nm)	140	80	4.5-2.0	-	-	[16]
α -Li ₃ FeF ₆ /C	Précipitation	Nano (<20 nm)	140	140	4.0-2.0	120	30	[17]
α -Li ₃ FeF ₆ /C	Sol-gel	Aiguilles (13 nm)	140	110	4.5-2.0	70	100	[18]
α -Li ₃ FeF ₆ /CNT	Mécanobroyage	Nano (100-300 nm)	140	120	4.5-2.0	75	50	[19]
α -Li ₃ VF ₆ /C	Solvo. micro-ondes	Microparticules	144	110	4.5-2.0	-	-	[20]
α -Li ₃ Fe _{0.5} V _{0.5} F ₆ /C			142	90	4.5-2.0	-	-	
β -Li ₃ VF ₆ /C			144	50	4.5-2.0	-	-	
β -Li ₃ VF ₆ /C	Précipitation	Nano (<20 nm)	144	144	4.5-2.0	100	10	[21]
α -Li ₃ CrF ₆ /C	Sol-gel	Microparticules	143	111	4.5-1.5	80	10	[22]
β -Li ₃ CrF ₆ /C		Microparticules	143	106	4.5-1.5	90	10	
Na ₃ FeF ₆ /CNT	Précipitation	Nano (500 nm)	112	428	4.5-1.0	297	60	[23]
Na ₃ FeF ₆ /C	NIB	Mécanobroyage	Nano (100 nm)	112	4.25-0.5	60	20	[24]
	LIB					200		
Na ₃ VOF ₅ /C	Solvothermale	Microparticules	151	103	4.5-0.5	-	-	[25]
1D								
FeF₃(H₂O)₂·H₂O								
FeF ₃ (H ₂ O) ₂ ·H ₂ O/C	Précipitation	Nano (100 nm)	342	115	4.5-2.0	115	10	[26]
FeF ₃ (H ₂ O) ₂ ·H ₂ O /C	Précipitation	Microparticules	342	342	4.5-1.0	111	35	[27,28]
Na₂MnF₅								
Na ₂ MnF ₅ /C	Précipitation	Microparticules	137	103	4.5-0.5	50	2	[29]
SVO-SVOF								
Ag ₂ V ₄ O ₁₁ (SVO)	Solide	Microparticules	315	270	3.5-1.0	-	-	[30]
Ag ₄ V ₂ O ₆ F ₂ (SVOF)	Hydrothermale	Microparticules	250	250	3.5-0.5	-	-	[31]
Ag ₄ V ₂ O ₆ F ₂ (SVOF)	Précipitation	Nano (0.5 μ m)	250	168	3.5-0.5	-	-	[32]
AgNa(VO ₂ F ₂) ₂	NIB LIB	Hydrothermale	Microparticules	432	3.5-0.5	-	-	[33]
NaVF ₄ /C	Solvothermale	Microparticules	179	-	-	-	-	[25]
NaMnF ₄ /C	Déshydratation	Microparticules	174	-	-	-	-	[29]

NaFeF ₄ /C	Solvothermale	Microparticules	173	12	4.5-2.8	10	3	[34]
2D								
Chiolite								
Na ₅ V ₃ F ₁₄	Solvothermale	Microparticules	255	-	-	-	-	[25]
Na ₅ Ti ₃ O ₃ F ₁₁	Solvothermale	Microparticules	260	-	-	-	-	
3D								
Rutile								
FeF ₂ /CNT	Solide	Microparticules	571	350	4.5-1.0	300	50	[35]
FeF ₂ /C	Solide	Nano (10-20 nm)	571	350	4.2-1.2	217	50	[36]
FeF ₂ /C	Décomposition	Nano (100 nm)	571	180	4.5-1.0	150	200	[37]
FeF ₂ @CM-K3	Fluoruration	Microparticules	571	600	4.4-1.4	400	10	[38]
FeF ₂ /C	Décomposition	Microparticules	571	400	4.5-1.5	300	1000	[39]
FeF ₂ /CNT/SPE	Solide	Nano (10-20 nm)	571	700	4.0-1.0	450	100	[40]
FeF ₂ /C (NIB)	Précipitation	Nano (10-20 nm)	571	600	4.4-1.4	400	10	[41]
FeF ₂ /C (NIB)	Décomposition	Microparticules	571	190	3.5-1.0	70	6	[42]
FeF ₂ -rGO-PAA (NIB)	Précipitation	Nano (10-20 nm)	571	175	4.5-1.5	115	200	[43]
NiF ₂ /C	Mécanobroyage	Nanoparticules	554	1000	4.0-0.5	200	10	[44]
NiF ₂	PLD	-	750	1000	3.0-0.0	500	10	[45]
Fe _{1-x} Ni _x F ₂ /MWCNT	Précipitation	Nano (100 nm)	554	600	4.0-1.0	200	50	[46]
CoF ₂	PLD	-	553	600	3.5-0.0	160	8	[47]
CuF ₂ /C	Mécanobroyage	Nano (500 nm)	528	420	3.5-2.0	-	-	[48]
CuF ₂ /C	Solvothermale	Nano (50-100 nm)	528	350	4.5-2.0	40	3	[49]
Cu _y Fe _{1-y} F ₂ /C	Mécanobroyage	Nanoparticules	528	600	4.0-1.0	500	10	[50]
FeOF	Solide	Microparticules	885	410	4.5-1.5	260	60	[51]
FeOF	<i>Roll quenching</i>	Nanoparticules	885	900	4.0-0.7	420	10	[52]
FeOF	Solvothermale	Nanobâtonnets (<1 μm)	885	360	4.0-1.0	250	40	[53]
FeOF-PEDOT	Solvothermale	Nanobâtonnets (<1 μm)	885	650	4.2-1.2	400	150	[54]
FeOF-PEDOT	Solvothermale	Nanobâtonnets (<1 μm)	885	210	3.8-2.0	210	10	[55]
FeOF/FeF ₃ /C	Mécanobroyage	Nanoparticules	-	400	4.5-1.5	200	50	[56]
FeOF/rGO	Solvothermale	Nano (500 nm)	885	460	4.5-1.5	327	100	[57]
FeOF cubique	Mécanobroyage	Nanoparticules	885	225	4.8-1.5	250	30	[58]
FeO _{0.7} F _{1.3} /C (NIB)	Précipitation	Nano (20 nm)	885	500	4.0-1.0	350	50	[59]
FeOF (NIB)	Hydrothermale	Nano (50 nm)	885	450	4.0-1.2	400	100	[60]

Annexes

FeOF (NIB)	SPP	Nano (50 nm)	885	250	4.0-1.2	250	100	[61]	
FeOF/GCL (NIB)	Hydrothermale	Nano (50 nm)	885	450	4.0-1.2	400	100	[62]	
FeOF/rGO (NIB)	Solvothermale	Nano (100 nm)	885	250	4.0-1.2	250	100	[63]	
Co _{0.1} Fe _{0.9} OF	Solvothermale	Nano (50-100 nm)	885	450	4.0-1.2	400	100	[64]	
Dirutile									
LiMnF ₄	Précipitation	Nano (20 nm)	194	170	4.5-2.0	-	-	[65]	
Trirutile									
LiFe ₂ F ₆ /C	Mécanobroyage	Nanoparticules	112	126	4.5-2.0	110	20	[66]	
Li _{1.2} Fe ₂ F ₆ /C	Mécanobroyage	Nanoparticules	134	155	4.5-2.0	140	25	[67]	
LiMgFeF ₆ /C	Sol-gel	Nano (100-200 nm)	133	90	4.5-2.0	110	20	[68]	
LiNiFeF ₆ /C	Sol-gel	Nano (100-200 nm)	110	100	4.5-2.0	88	20	[69]	
Li ₂ TiF ₆ /C	Atomisation	Nano (500 nm)	152	110	4.5-2.0	80	16	[70]	
Colquiriite									
LiCaFeF ₆ /C	Solide	Microparticules	140	112	4.5-2.0	95	20	[71]	
Na₂SiF₆									
LiMnFeF ₆ /C	Sol-gel	Nano (100-200 nm)	119	100	4.5-2.0	80	10	[72]	
Spinnelle inverse									
Li ₂ NiF ₄ /C	Sol-gel	Microparticules	357	750	3.8-0.6	31	20	[73]	
Li ₂ NiF ₄ -PEDOT	Solvothermale	Microparticules	357	550	3.8-0.5	350	40	[74]	
MnO-LiPF ₆	<i>In situ</i>	-	-	-	4.5-1.5	300	2	[75,76]	
BiF₃/BiOF									
BiF ₃ /C	Mécanobroyage	Nanoparticules	302	225	4.5-2.0	200	15	[77,78]	
BiOF/C	Mécanobroyage	Nanoparticules	330	180	4.5-2.0	100	5	[79]	
BiO _{0.5} F/C	Mécanobroyage	Nanoparticules	315	250	4.5-2.0	187	3	[80]	
Weberite									
Na ₂ Fe ₂ F ₇ /C	Solvothermale	Nano (500 nm)	185	60	4.0-2.5	58	2	[34]	
Perovskite									
NaFeF ₃ /C	Mécanobroyage	Nanoparticules	195	125	4.0-1.5	100	20	[81]	
NaFeF ₃ /C	Précipitation	Nano (500 nm)	195	253	4.0-1.5	-	-	[82]	
NaFeF ₃ /C	<i>Roll quenching</i>	Nano (50 nm)	195	200	4.5-1.5	-	-	[83]	
NaFeF ₃ /C	Mécanobroyage	Nanoparticules	195	200	4.5-1.5	-	-	[84]	
NaFeF ₃ /C	Mécanobroyage	Nanoparticules	195	175	4.3-2.0	110	20	[85]	
NaFeF ₃ /C	NIB	Solvo. micro-ondes	Nano (500 nm)	195	150	4.0-2.0	140	60	[86]
	LIB				200		200		

NaFeF ₃ /C	NIB	Solvothermale	Nano (200 nm)	195	150	4.5-1.5	75	60	[87]
	LIB				190		100		
KFeF ₃ /C		Précipitation	Nano (100 nm)	180	170	4.5-2.0	100	10	[88]
KFeF ₃ /C		Mécanobroyage	Nanoparticules	180	120	4.3-2.0	80	10	[89]
AgCuF ₃ /C		Mécanobroyage	Nanoparticules	117	264	4.0-2.0	-	-	[90]
FeF ₃ /C		Mécanobroyage	Nanoparticules	237	200	4.5-2.5	150	50	[91,92,93]
FeF ₃ /C		<i>In situ</i>	Nanoparticules	237	400	4.5-2.5	300	12	[94]
FeF ₃		PLD	-	237	1200	4.0-0.0	750	30	[95]
FeF ₃ /C	LIB	Mécanobroyage	Nanoparticules	237	210	4.0-1.5	150	40	[96]
	NIB				150		90	10	
FeF ₃ /graphène		Précipitation	Nano (200 nm)	237	210	4.2-1.5	100	50	[97]
Fe _{1-x} Ti _x F ₃ /C		Hydrothermale	Nanoparticules	237	220	4.5-2.5	200	30	[98]
CoF ₃ /C		Fluoration	Nano (50 nm)	225	1000	4.5-2.5	400	14	[99]
TiF ₃ /C		Mécanobroyage	Nanoparticules	237	790	4.0-0.5	300	12	[93-100]
AlF ₃ /C		Mécanobroyage	Nanoparticules	237	790	4.0-0.5	300	12	[101]
VO ₂ F/C		Haute pression	Microparticules	500	410	4.0-0.0	200	14	[102,103]
VO ₂ F/C		Mécanobroyage	Nanoparticules	500	450	4.0-1.5	200	14	[104]
VO ₂ F/graphène		Mécanobroyage	Nanoparticules	500	250	4.5-2.0	150	50	[105]
Li ₂ VO ₂ F/C		Mécanobroyage	Nanoparticules	500	310	4.0-1.5	250	14	[106]
Li ₂ VO ₂ F/C		Mécanobroyage	Nanoparticules	500	300	4.2-1.2	220	20	[107]
Li ₂ V _{1-x} Cr _x O ₂ F/C		Mécanobroyage	Nanoparticules	500	350	4.8-1.3	245	60	[108,109]
TiOF ₂ /C		Fluoration	Microparticules	400	225	3.8-1.2	180	30	[110]
HTB									
FeF ₃ ·0.33H ₂ O/C		Solvothermale	Microparticules	225	150	4.5-1.6	130	30	[111]
FeF ₃ ·0.33H ₂ O/C		Solvothermale	Microparticules	225	160	4.5-1.6	140	100	[112,113,114]
FeF ₃ ·0.33H ₂ O/SWNT	LIB	Solvothermale	Nano (20 nm)	225	150	4.5-1.7	140	100	[115]
	NIB				130		4.0-1.2	74	
FeF ₃ ·0.33H ₂ O/C		Précipitation	Microparticules	225	187	4.5-2.0	172	50	[116]
FeF ₃ ·0.33H ₂ O/CNT		Précipitation	Nano (50-100 nm)	225	234	4.5-1.8	193	50	[117]
FeF ₃ ·0.33H ₂ O/3D-OMC (NIB)		Solvothermale	Microparticules	225	396	4.0-1.0	225	100	[118]
FeF ₃ ·0.33H ₂ O/Ag/SP		Précipitation	Microparticules	225	168	4.5-2.0	128	50	[119]
FeF _{2.2} O _{0.4} □ _{0.4}		Dégradation	Microparticules	225	180	4.2-2.0	110	10	[120,121,122]
FeF _{2.67} (OH) _{0.33}		Dégradation	Microparticules	225	170	4.5-2.0	110	10	[123]
Fe _{1-x} Ti _x F ₃ ·0.33H ₂ O/C		Précipitation	Nano (100 nm)	225	450	4.5-1.5	300	50	[124,125]

Annexes

$\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{F}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{AB}$	Hydrothermale	Microparticules	225	450	4.5-1.5	190	100	[126]	
$\text{Mn-FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$	Hydrothermale	Microparticules	225	284	4.5-1.5	258	50	[127]	
$\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/3\text{D-OMC (NIB)}$	Solvothermale	Nanoparticules	225	396	4.0-1.0	225	100	[128]	
Pyrochlore									
$\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}/\text{C}$	LIB	Précipitation	Nano (200 nm)	221	140	4.5-1.7	120	50	[129]
	NIB					4.0-0.8	125		
$\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}/\text{SWNT}$	Précipitation	Microparticules	221	190	4.5-1.7	180	10	[130]	
$\text{Fe}_{1.9}\text{F}_{4.75} \cdot 0.95\text{H}_2\text{O}/\text{C}$	Solvo. micro-ondes	Nano (20 nm)	221	300	4.5-1.6	125	100	[131]	
$\text{Fe}_{1.9}\text{F}_{4.75} \cdot 0.95\text{H}_2\text{O}/\text{C}$	Solvothermale	Microparticules	221	380	4.5-1.6	200	10	[132]	
$\text{FeF}_{2.5} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}/\text{MWNT}$	Solvothermale	Nano (200 nm)	221	330	4.5-1.5	150	100	[133]	
$\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{C (NIB)}$	Solvo. micro-ondes	Microparticules	221	190	4.0-1.0	150	30	[134]	
$\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{MWCNT (NIB)}$	Solvo. micro-ondes	Nano (20 nm)	221	190	4.0-1.0	110	50	[135]	
$\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}/\text{rGO (NIB)}$	Précipitation	Nano (200 nm)	221	249	4.0-1.0	164	100	[136]	
$\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{rGO (NIB)}$	Précipitation	Nano (500 nm)	221	185	4.5-1.7	118	200	[137]	
$\text{Fe}_{1.9}\text{F}_{4.75} \cdot 0.95\text{H}_2\text{O}/\text{C}$	Solvo. micro-ondes	Nano (20 nm)	221	300	4.5-1.6	125	100	[138]	
$\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}/\text{MWNT (NIB)}$	Solvothermale	Nano (300 nm)	221	190	4.5-1.5	160	100	[139]	
$\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}/\text{rGO}$	Solvothermale	Nano (5 nm)	221	223	4.5-2.0	145	100	[140]	
$\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}/\text{graphène}$	Solvothermale	Nano (600 nm)	221	200	4.0-2.0	100	50	[141]	
$\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{F}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}/\text{C}$	Solvothermale	Nano (200 nm)	221	227	4.5-1.8	150	200	[142]	
$\text{Cr}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{rGO (NIB)}$	Solvothermale	Nano (500 nm)	221	357	4.0-1.0	160	100	[143]	
TTB									
$\text{K}_{0.5}\text{FeF}_3/\text{C}$	Mécánobroyage	Nano (100 nm)	201	270	4.5-1.5	110	35	[144]	

Références

- [1] Bruker-Nonius. SMART in APEX2 programs suite version 2.1-0. Bruker AXS Inc., Wisconsin, USA (2006).
- [2] Bruker-Nonius. SAINT version 7.23A. Bruker AXS Inc., Wisconsin, USA (2005).
- [3] G.M. Sheldrick, SADABS version 2.03. Bruker AXS Inc., Wisconsin, USA (2002).
- [4] G.M. Sheldrick, "SHELXL-97", Program for crystal structure determination, Göttingen Univ., Germany (1997).
- [5] G.M. Sheldrick, "SHELXL-2014", Program for crystal structure determination, Göttingen Univ., Germany (2014).
- [6] R. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Crystallogr. Sect. A* **32** (1976) 751-767. doi:10.1107/S0567739476001551.
- [7] H. M. Rietveld, "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement", *Acta Crystallogr.* **22** (1967) 151-152. doi:10.1107/S0365110X67000234.
- [8] J. Rodriguez-Carvajal, "FULLPROF", LLB (CEA-CNRS), v3.5d (1998).
- [9] A. Le Bail; H. Duroy; J. L. Fourquet, "Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction", *Mater. Res. Bull.* **23** (1988) 447-452. doi:10.1016/0025-5408(88)90019-0.
- [10] J. M. Greneche; J. Linares; F. Varret; Y. Laligant; G. Ferey, "Mössbauer spectroscopy of the magnetic behaviour of the frustrated series AFeF₅(H₂O)₂: A = Mn, Fe, Co, Ni", *J. Magn. Magn. Mater.* **73** (1988) 115-122. doi:https://doi.org/10.1016/0304-8853(88)90177-1.
- [11] X. Qiu; J. W. Thompson; S. J. L. Billinge, "PDFgetX2: a GUI-driven program to obtain the pair distribution function from X-ray powder diffraction data", *J. Appl. Crystallogr.* **37** (2004) 678. doi:10.1107/S0021889804011744.
- [12] C. L. Farrow; P. Juhas; J. W. Liu; D. Bryndin; E. S. Božin; J. Bloch; T. Proffen; S. J. L. Billinge, "PDFfit2 and PDFgui: computer programs for studying nanostructure in crystals", *J. Phys.: Condens. Matter* **19** (2007) 335219. doi:10.1088/0953-8984/19/33/335219.
- [13] J. B. Leriche; S. Hamelet; J. Shu; M. Morcrette; C. Masquelier; G. Ouvrard; M. Zerrouki; P. Soudan; S. Belin; E. Elkaïm; F. Baudalet, "An Electrochemical Cell for Operando Study of Lithium Batteries Using Synchrotron Radiation", *J. Electrochem. Soc.* **157** (2010) A606-A610. doi:10.1149/1.3355977.
- [14] I. D. Gocheva; Y. Kamimura; T. Doi; S. Okada; J. i. Yamaki; T. Nishida, "Direct synthesis of Cryolite type Li₃FeF₆ and its characterization as positive electrode in Li cell", *Eng. Sciences Reports, Kyushu Univ.* **31(1)** (2009) 7-11.
- [15] E. Gonzalo; A. Kuhn; F. García-Alvarado, "On the room temperature synthesis of monoclinic Li₃FeF₆: A new cathode material for rechargeable lithium batteries", *J. Power Sources* **195** (2010) 4990-4996. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.02.040.
- [16] E. Gonzalo; A. Kuhn; F. Garcia-Alvarado, "A Comparative Study of α - and β -Li₃FeF₆: Structure and Electrochemical Behavior", *ECS Transactions* **25** (2010) 9-18. doi:10.1149/1.3301807.
- [17] A. Basa; E. Gonzalo; A. Kuhn; F. García-Alvarado, "Reaching the full capacity of the electrode material Li₃FeF₆ by decreasing the particle size to nanoscale", *J. Power Sources* **197** (2012) 260-266. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.09.048.
- [18] G. Lieser; M. Schroeder; H. Geßwein; V. Winkler; S. Glatthaar; M. Yavuz; J. R. Binder, "Sol-gel processing and electrochemical characterization of monoclinic Li₃FeF₆", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **71** (2014) 50-59. doi:10.1007/s10971-014-3329-1.
- [19] Y. L. Shi; S. B. Sun; J. J. Liu; Y. L. Cui; Q. C. Zhuang; X. B. Chen, "Enhanced charge storage of Li₃FeF₆ with carbon nanotubes for lithium-ion batteries", *RSC Adv.* **6** (2016) 113283-113288. doi:10.1039/c6ra23941b.
- [20] I. Gocheva; K. Chihara; S. Okada; J.-i. Yamaki, Synthesis and properties of Li₃MF₆ (M= V, Cr, Fe) as positive electrode material for rechargeable batteries, *Electrode Materials à Arcachon, France* (2011).
- [21] A. Basa; E. Gonzalo; A. Kuhn; F. García-Alvarado, "Facile synthesis of β -Li₃VF₆: A new electrochemically active lithium insertion material", *J. Power Sources* **207** (2012) 160-165. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.148.
- [22] G. Lieser; V. Winkler; H. Gesswein; L. de Biasi; S. Glatthaar; M. J. Hoffmann; H. Ehrenberg; J. R. Binder, "Electrochemical characterization of monoclinic and orthorhombic Li₃CrF₆ as positive electrodes in lithium-ion batteries synthesized by a sol-gel process with environmentally benign chemicals", *J. Power Sources* **294**

(2015) 444-451. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.06.036.

[23] S. Sun; Y. Shi; S. Bian; Q. Zhuang; M. Liu; Y. Cui, "Enhanced charge storage of Na_3FeF_6 with carbon nanotubes for lithium-ion batteries", *Solid State Ionics* **312** (2017) 61-66. doi: 10.1016/j.ssi.2017.10.010.

[24] R. A. Shakoor; S. Y. Lim; H. Kim; K.-W. Nam; J. K. Kang; K. Kang; J. W. Choi, "Mechanochemical synthesis and electrochemical behavior of Na_3FeF_6 in sodium and lithium batteries", *Solid State Ionics* **218** (2012) 35-40. doi:10.1016/j.ssi.2012.05.002.

[25] J. Nava-Avendaño; J. A. Ayllón; C. Frontera; J. Oró-Solé; M. Estruga; E. Molins; M. R. Palacín, "Low temperature synthesis and characterization of Na–M–(O)–F phases with M=Ti, V", *J. Solid State Chem.* **226** (2015) 286-294. doi:10.1016/j.jssc.2015.03.006.

[26] C. Wu; X. X. Li; F. Wu; Y. Bai; M. Z. Chen; Y. Zhong, "Composite $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ Cathode Material for Lithium Ion Battery", *Advanced Materials Research* **391-392** (2012) 1090-1094. doi:10.4028/391-392.1090.

[27] L. Liu; H. Guo; M. Zhou; Q. Wei; Z. Yang; H. Shu; X. Yang; J. Tan; Z. Yan; X. Wang, "A comparison among $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ and FeF_3 cathode materials for lithium ion batteries: Structural, electrochemical, and mechanism studies", *J. Power Sources* **238** (2013) 501-515. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.04.077.

[28] Y.-L. Shi; N. Wu; M.-F. Shen; Y.-L. Cui; L. Jiang; Y.-H. Qiang; Q.-C. Zhuang, "Electrochemical Behavior of Iron(III) Fluoride Trihydrate as a Cathode in Lithium-Ion Batteries", *ChemElectroChem* **1** (2014) 645-654. doi:10.1002/celec.201300069.

[29] J. Nava-Avendaño; M. E. Arroyo-de Dompablo; C. Frontera; J. A. Ayllón; M. R. Palacín, "Study of sodium manganese fluorides as positive electrodes for Na-ion batteries", *Solid State Ionics* **278** (2015) 106-113. doi:10.1016/j.ssi.2015.05.023.

[30] A. M. Crespi; S. K. Somdahl; C. L. Schmidt; P. M. Skarstad, "Evolution of power sources for implantable cardioverter defibrillators", *J. Power Sources* **96** (2001) 33-38. doi:10.1016/S0378-7753(01)00499-2.

[31] E. M. Sorensen; H. K. Izumi; J. T. Vaughey; C. L. Stern; K. R. Poeppelmeier, " $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{F}_2$: An Electrochemically Active and High Silver Density Phase", *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 6347-6352. doi:10.1021/ja050150f.

[32] T. A. Albrecht; F. Sauvage; V. Bodenez; J.-M. Tarascon; K. R. Poeppelmeier, "Room Temperature Synthesis of the Larger Power, High Silver Density Cathode Material $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{F}_2$ for Implantable Cardioverter Defibrillators", *Chem. Mater.* **21** (2009) 3017-3020. doi:10.1021/cm900905e.

[33] M. D. Donakowski; A. Görne; J. T. Vaughey; K. R. Poeppelmeier, " $\text{AgNa}(\text{VO}_2\text{F}_2)_2$: A Trioxovanadium Fluoride with Unconventional Electrochemical Properties", *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 9898-9906. doi:10.1021/ja404189t.

[34] U. K. Dey; N. Barman; S. Ghosh; S. Sarkar; S. C. Peter; P. Senguttuvan, "Topochemical Bottom-Up Synthesis of 2D- and 3D-Sodium Iron Fluoride Frameworks", *Chem. Mater.* **31** (2019) 295-299. doi:10.1021/acs.chemmater.8b04010.

[35] J. Zhou; D. Zhang; X. Zhang; H. Song; X. Chen, "Carbon-Nanotube-Encapsulated FeF_2 Nanorods for High-Performance Lithium-Ion Cathode Materials", *ACS Applied Materials & Interfaces* **6** (2014) 21223-21229. doi:10.1021/am506236n.

[36] Y. Zhang; L. Wang; J. Li; L. Wen; X. He, "A one-pot approach towards FeF_2 -carbon core-shell composite and its application in lithium ion batteries", *J. Alloys Compd.* **606** (2014) 226-230. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.036.

[37] W. Gu; A. Magasinski; B. Zdyrko; G. Yushin, "Metal Fluorides Nanoconfined in Carbon Nanopores as Reversible High Capacity Cathodes for Li and Li-Ion Rechargeable Batteries: FeF_2 as an Example", *Adv. Energy Mater.* **5** (2015) 1-7. doi:10.1002/aenm.201401148.

[38] H. Song; H. Cui; C. Wang, "Extremely high-rate capacity and stable cycling of a highly ordered nanostructured carbon- FeF_2 battery cathode", *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 22377-22384. doi:10.1039/C5TA06297G.

[39] W. Gu; O. Borodin; B. Zdyrko; H.-T. Lin; H. Kim; N. Nitta; J. Huang; A. Magasinski; Z. Milicev; G. Berdichevsky; G. Yushin, "Lithium-Iron Fluoride Battery with In Situ Surface Protection", *Adv. Funct. Mater.* **26** (2016) 1507-1516. doi:10.1002/adfm.201504848.

[40] Q. Huang; K. Turcheniuk; X. Ren; A. Magasinski; A.-Y. Song; Y. Xiao; D. Kim; G. Yushin, "Cycle stability of conversion-type iron fluoride lithium battery cathode at elevated temperatures in polymer electrolyte composites", *Nature materials* (2019). doi:10.1038/s41563-019-0472-7.

[41] K. He; Y. N. Zhou; P. Gao; L. P. Wang; N. Pereira; G. G. Amatucci; K. W. Nam; X. Q. Yang; Y. M. Zhu; F.

- Wang; D. Su, "Sodiation via Heterogeneous Disproportionation in FeF₂ Electrodes for Sodium-Ion Batteries", *Acs Nano* **8** (2014) 7251-7259. doi:10.1021/nn502284y.
- [42] C. P. Guntlin; T. Zund; K. V. Kravchyk; M. Worle; M. I. Bodnarchuk; M. V. Kovalenko, "Nanocrystalline FeF₃ and MF₂ (M = Fe, Co, and Mn) from metal trifluoroacetates and their Li(Na)-ion storage properties", *J. Mater. Chem. A* **5** (2017) 7383-7393. doi:10.1039/C7TA00862G.
- [43] D. Ni; W. Sun; C. Lu; Z. Wang; J. Qiao; H. Cai; C. Liu; K. Sun, "Improved rate and cycling performance of FeF₂-rGO hybrid cathode with poly (acrylic acid) binder for sodium ion batteries", *J. Power Sources* **413** (2019) 449-458. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.12.040.
- [44] Y. L. Shi; M. F. Shen; S. D. Xu; X. Y. Qiu; L. Jiang; Y. H. Qiang; Q. C. Zhuang; S. G. Sun, "Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of the Electronic and Ionic Transport Properties of NiF₂/C Composites", *Int. J. Electrochem. Sci.* **6** (2011) 3399-3415. doi:10.1.1.654.9750
- [45] H. Zhang; Y.-N. Zhou; Q. Sun; Z.-W. Fu, "Nanostructured nickel fluoride thin film as a new Li storage material", *Solid State Sciences* **10** (2008) 1166-1172. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2007.12.019.
- [46] Q. Huang; T. P. Pollard; X. Ren; D. Kim; A. Magasinski; O. Borodin; G. Yushin, "Fading Mechanisms and Voltage Hysteresis in FeF₂-NiF₂ Solid Solution Cathodes for Lithium and Lithium-Ion Batteries", *Small* **15** (2019) 1804670. doi:10.1002/smll.201804670.
- [47] Z.-W. Fu; C.-L. Li; W.-Y. Liu; J. Ma; Y. Wang; Q.-Z. Qin, "Electrochemical Reaction of Lithium with Cobalt Fluoride Thin Film Electrode", *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) E50-E55. doi:10.1149/1.1839512.
- [48] F. Badway; A. N. Mansour; N. Pereira; J. F. Al-Sharab; F. Cosandey; I. Plitz; G. G. Amatucci, "Structure and Electrochemistry of Copper Fluoride Nanocomposites Utilizing Mixed Conducting Matrices", *Chem. Mater.* **19** (2007) 4129-4141. doi:10.1021/cm070421g.
- [49] T. Krahl; F. M. Winkelmann; A. Martin; N. Pinna; E. Kemnitz, "Novel Synthesis of Anhydrous and Hydroxylated CuF₂ Nanoparticles and Their Potential for Lithium Ion Batteries", *Chem.-Eur. J.* **24** (2018) 7177-7187. doi:10.1002/chem.201800207.
- [50] F. Wang; S.-W. Kim; D.-H. Seo; K. Kang; L. Wang; D. Su; J. J. Vajo; J. Wang; J. Graetz, "Ternary metal fluorides as high-energy cathodes with low cycling hysteresis", *Nature Communications* **6** (2015) 6668. doi:10.1038/ncomms7668.
- [51] N. Pereira; F. Badway; M. Wartelsky; S. Gunn; G. G. Amatucci, "Iron Oxyfluorides as High Capacity Cathode Materials for Lithium Batteries", *J. Electrochem. Soc.* **156** (2009) A407-A416. doi:10.1149/1.3106132.
- [52] A. Kitajou; H. Komatsu; R. Nagano; S. Okada, "Synthesis of FeOF using roll-quenching method and the cathode properties for lithium-ion battery", *J. Power Sources* **243** (2013) 494-498. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.06.053.
- [53] S.-W. Kim; N. Pereira; N. A. Chernova; F. Omenya; P. Gao; M. S. Whittingham; G. G. Amatucci; D. Su; F. Wang, "Structure Stabilization by Mixed Anions in Oxyfluoride Cathodes for High-Energy Lithium Batteries", *ACS Nano* **9** (2015) 10076-10084. doi:10.1021/acsnano.5b03643.
- [54] X. Fan; C. Luo; J. Lamb; Y. Zhu; K. Xu; C. Wang, "PEDOT Encapsulated FeOF Nanorod Cathodes for High Energy Lithium-Ion Batteries", *Nano Lett.* **15** (2015) 7650-7656. doi:10.1021/acs.nanolett.5b03601.
- [55] L.-P. Wang; T.-S. Wang; X.-D. Zhang; J.-Y. Liang; L. Jiang; Y.-X. Yin; Y.-G. Guo; C.-R. Wang, "Iron oxyfluorides as lithium-free cathode materials for solid-state Li metal batteries", *J. Mater. Chem. A* **5** (2017) 18464-18468. doi:10.1039/C7TA05138G.
- [56] W. Li; Y. Li; M. Fang; X. Yao; T. Li; M. Shui; J. Shu, "The facile in situ preparation and characterization of C/FeOF/FeF₃ nanocomposites as LIB cathode materials", *Ionics* **24** (2017) 1561-1569. doi:10.1007/s11581-017-2334-0.
- [57] J. Zhai; Z. Lei; K. Sun, "3D Starfish-Like FeOF on Graphene Sheets: Engineered Synthesis and Lithium Storage Performance", *Chemistry – A European Journal* (2019) 1-8. doi:10.1002/chem.201900948.
- [58] S. K. Jung; I. Hwang; S. P. Cho; K. Oh; K. Ku; I. R. Choi; K. Kang, "New Iron-Based Intercalation Host for Lithium-Ion Batteries", *Chem. Mater.* **30** (2018) 1956-1964. doi:10.1021/acs.chemmater.7b05017.
- [59] Y.-N. Zhou; M. Sina; N. Pereira; X. Yu; G. G. Amatucci; X.-Q. Yang; F. Cosandey; K.-W. Nam, "FeO_{0.7}F_{1.3}/C Nanocomposite as a High-Capacity Cathode Material for Sodium-Ion Batteries", *Adv. Funct. Mater.* **25** (2015) 696-703. doi:10.1002/adfm.201403241.
- [60] J. Zhu; D. Deng, "Wet-Chemical Synthesis of Phase-Pure FeOF Nanorods as High-Capacity Cathodes for Sodium-Ion Batteries", *Angewandte Chemie-International Edition* **54** (2015) 3079-3083. doi:10.1002/anie.201410572.

- [61] S. Y. Fu; Y. Z. Li; W. Chu; Y. M. Yang; D. G. Tong; Q. Le Zeng, "Mesoporous amorphous FeOF nanococoons for high-rate and long-life rechargeable sodium-ion batteries", *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 16716-16727. doi:10.1039/C5TA04288G.
- [62] M. A. Yanuar; J. Kim, "FeOF nanoparticles wrapped by graphitic carbon layers prepared from Fe-MIL-88B as a cathode material for sodium-ion batteries", *Carbon* **149** (2019) 483-491. doi: 0.1016/j.carbon.2019.04.081.
- [63] M. Park; J.-H. Shim; H. Kim; H. Park; N. Kim; J. Kim, "FeOF ellipsoidal nanoparticles anchored on reduced graphene oxides as a cathode material for sodium-ion batteries", *J. Power Sources* **396** (2018) 551-558. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.06.071.
- [64] X. Fan; E. Hu; X. Ji; Y. Zhu; F. Han; S. Hwang; J. Liu; S. Bak; Z. Ma; T. Gao; S.-C. Liou; J. Bai; X.-Q. Yang; Y. Mo; K. Xu; D. Su; C. Wang, "High energy-density and reversibility of iron fluoride cathode enabled via an intercalation-extrusion reaction", *Nature Communications* **9** (2018) 1-12. doi:10.1038/s41467-018-04476-2.
- [65] N. Twu; X. Li; C. Moore; G. Ceder, "Synthesis and Lithiation Mechanisms of Dirutile and Rutile LiMnF₄: Two New Conversion Cathode Materials", *J. Electrochem. Soc.* **160** (2013) A1944-A1951. doi:10.1149/2.022311jes.
- [66] P. Liao; J. Li; J. R. Dahn, "Lithium Intercalation in LiFe₂F₆ and LiMgFeF₆ Disordered Trirutile-Type Phases", *J. Electrochem. Soc.* **157** (2010) A355-A361. doi:10.1149/1.3294788.
- [67] G. Lieser; C. Dräger; L. de Biasi; S. Indris; H. Geßwein; S. Glatthaar; M. J. Hoffmann; H. Ehrenberg; J. R. Binder, "Direct synthesis of trirutile-type LiMgFeF₆ and its electrochemical characterization as positive electrode in lithium-ion batteries", *J. Power Sources* **274** (2015) 1200-1207. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.10.151.
- [68] G. Lieser; C. Dräger; M. Schroeder; S. Indris; L. de Biasi; H. Geßwein; S. Glatthaar; H. Ehrenberg; J. R. Binder, "Sol-Gel Based Synthesis of LiNiFeF₆ and Its Electrochemical Characterization", *J. Electrochem. Soc.* **161** (2014) A1071-A1077. doi:10.1149/2.070406jes.
- [69] L. de Biasi; G. Lieser; J. Rana; S. Indris; C. Dräger; S. Glatthaar; R. Monig; H. Ehrenberg; G. Schumacher; J. R. Binder; Ge, "Unravelling the mechanism of lithium insertion into and extraction from trirutile-type LiNiFeF₆ cathode material for Li-ion batteries", *CrystEngComm* **17** (2015) 6163-6174. doi:10.1039/C5CE00989H.
- [70] I. D. Gocheva; Takayuki; S. Okada; J.-i. Yamaki, "Electrochemical Properties of Trirutile-type Li₂TiF₆ as Cathode Active Material in Li-ion Batteries", *Electrochemistry* **78** (2010) 471-474. doi:10.5796/electrochemistry.78.471.
- [71] L. de Biasi; G. Lieser; C. Dräger; S. Indris; J. Rana; G. Schumacher; R. Mönig; H. Ehrenberg; J. R. Binder; H. Geßwein, "LiCaFeF₆: A zero-strain cathode material for use in Li-ion batteries", *J. Power Sources* **362** (2017) 192-201. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.07.007.
- [72] G. Lieser; L. de Biasi; H. Gesswein; S. Indris; C. Dräger; M. Schroeder; S. Glatthaar; H. Ehrenberg; J. R. Binder, "Electrochemical Characterization of LiMnFeF₆ for Use as Positive Electrode in Lithium-Ion Batteries", *J. Electrochem. Soc.* **161** (2014) A1869-A1876. doi:10.1149/2.0651412jes.
- [73] G. Lieser; L. de Biasi; M. Scheuermann; V. Winkler; S. Eisenhardt; S. Glatthaar; S. Indris; H. Geßwein; M. J. Hoffmann; H. Ehrenberg; J. R. Binder, "Sol-Gel Processing and Electrochemical Conversion of Inverse Spinel-Type Li₂NiF₄", *J. Electrochem. Soc.* **162** (2015) A679-A686. doi:10.1149/2.0591504jes.
- [74] M. Zhang, "Fabrication of Li₂NiF₄-PEDOT nanocomposites as conversion cathodes for lithium-ion batteries", *J. Alloys Compd.* **723** (2017) 139-145. doi:10.1016/j.jallcom.2017.06.212.
- [75] L. T. Zhang; G. H. Chen; E. J. Berg; J. M. Tarascon, "Triggering the In Situ Electrochemical Formation of High Capacity Cathode Material from MnO", *Adv. Energy Mater.* **7** (2017) 1-6. doi:10.1002/aenm.201602200.
- [76] L. T. Zhang; D. Dambournet; A. Iadecola; D. Batuk; O. J. Borkiewicz; K. M. Wiaderek; E. Salager; M. H. Shao; G. H. Chen; J. M. Tarascon, "Origin of the High Capacity Manganese-Based Oxyfluoride Electrodes for Rechargeable Batteries", *Chem. Mater.* **30** (2018) 5362-5372. doi:10.1021/acs.chemmater.8b02182.
- [77] M. Bervas; F. Badway; L. C. Klein; G. G. Amatucci, "Bismuth Fluoride Nanocomposite as a Positive Electrode Material for Rechargeable Lithium Batteries", *Electrochem. Solid-State Lett.* **8** (2005) a179. doi:10.1149/1.1861040.
- [78] M. Bervas; A. N. Mansour; W. S. Yoon; J. F. Al-Sharab; F. Badway; F. Cosandey; L. C. Klein; G. G. Amatucci, "Investigation of the Lithiation and Delithiation Conversion Mechanisms of Bismuth Fluoride Nanocomposites", *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) a799-a808. doi:10.1149/1.2167951.
- [79] M. Bervas; L. C. Klein; G. G. Amatucci, "Reversible Conversion Reactions with Lithium in Bismuth Oxyfluoride Nanocomposites", *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A159-A170. doi:10.1149/1.2133712.

- [80] M. Bervas; B. Yakshinskiy; L. C. Klein; G. G. Amatucci, "Soft-Chemistry Synthesis and Characterization of Bismuth Oxyfluorides and Ammonium Bismuth Fluorides", *J. Am. Ceram. Soc.* **89** (2006) 645-651. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00721.x.
- [81] I. D. Gocheva; M. Nishijima; T. Doi; S. Okada; J.-i. Yamaki; T. Nishida, "Mechanochemical synthesis of NaMF₃ (M=Fe, Mn, Ni) and their electrochemical properties as positive electrode materials for sodium batteries", *J. Power Sources* **187** (2009) 247-252. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.10.110.
- [82] Y. Yamada; T. Doi; I. Tanaka; S. Okada; J.-i. Yamaki, "Liquid-phase synthesis of highly dispersed NaFeF₃ particles and their electrochemical properties for sodium-ion batteries", *J. Power Sources* **196** (2011) 4837-4841. doi:https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.060.
- [83] N. Dimov; A. Nishimura; K. Chihara; A. Kitajou; I. D. Gocheva; S. Okada, "Transition metal NaMF₃ compounds as model systems for studying the feasibility of ternary Li-M-F and Na-M-F single phases as cathodes for lithium-ion and sodium-ion batteries", *Electrochim. Acta* **110** (2013) 214-220. doi:10.1016/j.electacta.2013.05.103.
- [84] A. Kitajou; H. Komatsu; K. Chihara; I. D. Gocheva; S. Okada; J.-i. Yamaki, "Novel synthesis and electrochemical properties of perovskite-type NaFeF₃ for a sodium-ion battery", *J. Power Sources* **198** (2012) 389-392. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.09.064.
- [85] A. Kitajou; Y. Ishado; T. Yamashita; H. Momida; T. Oguchi; S. Okada, "Cathode Properties of Perovskite-type NaMF₃ (M=Fe, Mn, and Co) Prepared by Mechanical Ball Milling for Sodium-ion Battery", *Electrochim. Acta* **245** (2017) 424-429. doi:10.1016/j.electacta.2017.05.153.
- [86] A. Martin; M.-L. Doublet; E. Kemnitz; N. Pinna, "Reversible Sodium and Lithium Insertion in Iron Fluoride Perovskites", *Adv. Funct. Mater.* **28** (2018) 1802057. doi:10.1002/adfm.201802057.
- [87] K. V. Kravchuk; T. Zünd; M. Wörle; M. V. Kovalenko; M. I. Bodnarchuk, "NaFeF₃ Nanoplates as Low-Cost Sodium and Lithium Cathode Materials for Stationary Energy Storage", *Chem. Mater.* **30** (2018) 1825-1829. doi:10.1021/acs.chemmater.7b04743.
- [88] D. Cao; C. Yin; D. Shi; Z. Fu; J. Zhang; C. Li, "Cubic Perovskite Fluoride as Open Framework Cathode for Na-Ion Batteries", *Adv. Funct. Mater.* **27** (2017) 1701130. doi:10.1002/adfm.201701130.
- [89] T. Yi; W. Chen; L. Cheng; R. D. Bayliss; F. Lin; M. R. Plews; D. Nordlund; M. M. Doeff; K. A. Persson; J. Cabana, "Investigating the Intercalation Chemistry of Alkali Ions in Fluoride Perovskites", *Chem. Mater* **29** (2017) 1561-1568. doi:10.1021/acs.chemmater.6b04181.
- [90] W. Tong; G. G. Amatucci, "Silver copper fluoride: A novel perovskite cathode for lithium batteries", *J. Power Sources* **362** (2017) 86-91. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.07.008.
- [91] F. Badway; F. Cosandey; N. Pereira; G. G. Amatucci, "Carbon Metal Fluoride Nanocomposites: High-Capacity Reversible Metal Fluoride Conversion Materials as Rechargeable Positive Electrodes for Li Batteries", *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) A1209-A1218. doi:10.1149/1.1602454.
- [92] I. Plitz; F. Badway; J. Al-Sharab; A. DuPasquier; F. Cosandey; G. G. Amatucci, "Structure and Electrochemistry of Carbon-Metal Fluoride Nanocomposites Fabricated by Solid-State Redox Conversion Reaction", *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) A307-A315. doi:10.1149/1.1842035.
- [93] A. Kitajou; I. Tanaka; Y. Tanaka; E. Kobayashi; H. Setoyama; T. Okajima; S. Okada, "Discharge and Charge Reaction of Perovskite-type MF₃ (M = Fe and Ti) Cathodes for Lithium-ion Batteries", *Electrochemistry* **85** (2017) 472-477. doi:10.5796/electrochemistry.85.472.
- [94] I. D. Gocheva; M. Nishijima; T. Doi; S. Okada; J.-i. Yamaki; T. Nishida, "Mechanochemical synthesis of NaMF₃ (M=Fe, Mn, Ni) and their electrochemical properties as positive electrode materials for sodium batteries", *J. Power Sources* **187** (2009) 247-252. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.10.110.
- [95] Y. Makimura; A. Rougier; J.-M. Tarascon, "Pulsed laser deposited iron fluoride thin films for lithium-ion batteries", *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 4587-4592. doi:10.1016/j.apsusc.2005.06.043.
- [96] M. Nishijima; I. D. Gocheva; S. Okada; T. Doi; J.-i. Yamaki; T. Nishida, "Cathode properties of metal trifluorides in Li and Na secondary batteries", *J. Power Sources* **190** (2009) 558-562. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.01.051.
- [97] T. Bao; H. Zhong; H. Zheng; H. Zhan; Y. Zhou, "One-pot synthesis of FeF₃/graphene composite for sodium secondary batteries", *Mater. Lett.* **158** (2015) 21-24. doi:10.1016/j.matlet.2015.05.041.
- [98] Y. Bai; X. Zhou; Z. Jia; C. Wu; L. Yang; M. Chen; H. Zhao; F. Wu; G. Liu, "Understanding the combined effects of microcrystal growth and band gap reduction for Fe_(1-x)Ti_xF₃ nanocomposites as cathode materials for lithium-ion batteries", *Nano Energy* **17** (2015) 140-151. doi:10.1016/j.nanoen.2015.08.006.

- [99] H. Groult; S. Neveu; S. Leclerc; A. G. Porras-Gutierrez; C. M. Julien; A. Tressaud; E. Durand; N. Penin; C. Labrugere, "Nano-CoF₃ prepared by direct fluorination with F₂ gas: Application as electrode material in Li-ion battery", *J. Fluorine Chem.* **196** (2017) 117-127. doi:10.1016/j.jfluchem.2016.10.003.
- [100] A. Kitajou; K. Eguchi; Y. Ishado; H. Setoyama; T. Okajima; S. Okada, "Electrochemical properties of titanium fluoride with high rate capability for lithium-ion batteries", *J. Power Sources* **419** (2019) 1-5. doi:10.1016/j.jpowsour.2019.02.056.
- [101] N. Owen; Q. Zhang, "Investigations of aluminum fluoride as a new cathode material for lithium-ion batteries", *J. Appl. Electrochem.* **47** (2017) 417-431. doi:10.1007/s10800-017-1049-2.
- [102] J. C. Pérez-Flores; R. Villamor; D. Ávila-Brandé; J. M. Gallardo Amores; E. Morán; A. Kuhn; F. García-Alvarado, "VO₂F: a new transition metal oxyfluoride with high specific capacity for Li ion batteries", *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 20508-20515. doi:10.1039/C5TA05434F.
- [103] X. Wang; Y.-C. Lin; H. Zhou; F. Omenya; I.-H. Chu; K. Karki; S. Sallis; J. Rana; L. F. J. Piper; N. A. Chernova; S. P. Ong; M. S. Whittingham, "Structural Changes in a High-Energy Density VO₂F Cathode upon Heating and Li Cycling", *ACS Applied Energy Materials* **1** (2018) 4514-4521. doi:10.1021/acsaem.8b00473.
- [104] R. Chen; E. Maawad; M. Knapp; S. Ren; P. Beran; R. Witter; R. Hempelmann, "Lithiation-driven structural transition of VO₂F into disordered rock-salt Li_xVO₂F", *RSC Adv.* **6** (2016) 65112-65118. doi:10.1039/C6RA14276A.
- [105] M. A. Cambaz; B. P. Vinayan; O. Clemens; A. R. Munnangi; V. S. K. Chakravadhanula; C. Kübel; M. Fichtner, "Vanadium Oxyfluoride/Few-Layer Graphene Composite as a High-Performance Cathode Material for Lithium Batteries", *Inorg. Chem.* **55** (2016) 3789-3796. doi:10.1021/acs.inorgchem.5b02687.
- [106] X. Wang; Y. Huang; D. Ji; F. Omenya; K. Karki; S. Sallis; L. F. J. Piper; K. M. Wiaderek; K. W. Chapman; N. A. Chernova; M. S. Whittingham, "Structure Evolution and Thermal Stability of High-Energy-Density Li-Ion Battery Cathode Li₂VO₂F", *J. Electrochem. Soc.* **164** (2017) A1552-A1558. doi:10.1149/2.1071707jes.
- [107] S. Ren; R. Chen; E. Maawad; O. Dolotko; A. A. Guda; V. Shapovalov; D. Wang; H. Hahn; M. Fichtner, "Improved Voltage and Cycling for Li⁺ Intercalation in High-Capacity Disordered Oxyfluoride Cathodes", *Advanced Science* **2** (2015) 1500128. doi:10.1002/advs.201500128.
- [108] R. Chen; E. Maawad; M. Knapp; S. Ren; P. Beran; R. Witter; R. Hempelmann, "Lithiation-driven structural transition of VO₂F into disordered rock-salt Li_xVO₂F", *RSC Adv.* **6** (2016) 65112-65118. doi:10.1039/C6RA14276A.
- [109] R. Chen; S. Ren; X. Mu; E. Maawad; S. Zander; R. Hempelmann; H. Hahn, "High-Performance Low-Temperature Li⁺ Intercalation in Disordered Rock-Salt Li-Cr-V Oxyfluorides", *ChemElectroChem* **3** (2016) 892-895. doi:10.1002/celec.201600033.
- [110] S. Ren; R. Chen; E. Maawad; O. Dolotko; A. A. Guda; V. Shapovalov; D. Wang; H. Hahn; M. Fichtner, "Improved Voltage and Cycling for Li⁺ Intercalation in High-Capacity Disordered Oxyfluoride Cathodes", *Advanced Science* **2** (2015) 1500128. doi:10.1002/advs.201500128.
- [111] H. Zhang; Y.-N. Zhou; Q. Sun; Z.-W. Fu, "Nanostructured nickel fluoride thin film as a new Li storage material", *Solid State Sciences* **10** (2008) 1166-1172. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2007.12.019.
- [112] W. Wu; X. Wang; X. Wang; G. B. Wang; S. Y. Yang; J. L. Wei; N. Li, "Studies on preparation and electrochemical performances of FeF₃(H₂O)_{0.33} cathode material for the application of lithium rechargeable battery", *Nano Express* **39** (2008) 1824-1827.
- [113] C. L. Li; L. Gu; S. Tsukimoto; P. A. van Aken; J. Maier, "Low-Temperature Ionic-Liquid-Based Synthesis of Nanostructured Iron-Based Fluoride Cathodes for Lithium Batteries", *Adv. Mater.* **22** (2010) 3650-3654. doi:10.1002/adma.201000535.
- [114] C. L. Li; L. Gu; J. W. Tong; S. Tsukimoto; J. Maier, "A Mesoporous Iron-Based Fluoride Cathode of Tunnel Structure for Rechargeable Lithium Batteries", *Adv. Funct. Mater.* **21** (2011) 1391-1397. doi:10.1002/adfm.201002213.
- [115] C. Li; C. Yin; X. Mu; J. Maier, "Top-Down Synthesis of Open Framework Fluoride for Lithium and Sodium Batteries", *Chem. Mater.* **25** (2013) 962-969. doi:10.1021/cm304127c..
- [116] Y. Bai; X. Zhou; C. Zhan; L. Ma; Y. Yuan; C. Wu; M. Chen; G. Chen; Q. Ni; F. Wu; R. Shahbazian-Yassar; T. Wu; J. Lu; K. Amine, "3D Hierarchical nano-flake/micro-flower iron fluoride with hydration water induced tunnels for secondary lithium battery cathodes", *Nano Energy* **32** (2017) 10-18. doi:10.1016/j.nanoen.2016.12.017.
- [117] L. Lu; S. Li; J. Li; L. Lan; Y. Lu; S. Xu; S. Huang; C. Pan; F. Zhao, "High-Performance Cathode Material of FeF₃·0.33H₂O Modified with Carbon Nanotubes and Graphene for Lithium-Ion Batteries", *Nanoscale*

Research Letters **14** (2019) 100. doi:10.1186/s11671-019-2925-y.

[118] R. Zhang; X. Wang; X. Wang; M. Liu; S. Wei; Y. Wang; H. Hu, "Iron Fluoride Packaged into 3D Order Mesoporous Carbons as High-Performance Sodium-Ion Battery Cathode Material", *J. Electrochem. Soc.* **165** (2018) A89-A96. doi:10.1149/2.0421802jes.

[119] Y. Li; X. Zhou; Y. Bai; G. Chen; Z. Wang; H. Li; F. Wu; C. Wu, "Building an Electronic Bridge via Ag Decoration To Enhance Kinetics of Iron Fluoride Cathode in Lithium-Ion Batteries", *ACS Applied Materials & Interfaces* **9** (2017) 19852-19860. doi:10.1021/acsami.7b03980.

[120] M. Duttine; D. Dambournet; N. Penin; D. Carlier; L. Bourgeois; A. Wattiaux; K. W. Chapman; P. J. Chupas; H. Groult; E. Durand; A. Demourgues, "Tailoring the Composition of a Mixed Anion Iron-Based Fluoride Compound: Evidence for Anionic Vacancy and Electrochemical Performance in Lithium Cells", *Chem. Mater.* **26** (2014) 4190-4199. doi:10.1021/cm501396n.

[121] D. Dambournet; K. W. Chapman; M. Duttine; O. Borkiewicz; P. J. Chupas; H. Groult, "Lithium Insertion Mechanism in Iron-Based Oxyfluorides with Anionic Vacancies Probed by PDF Analysis", *ChemistryOpen* (2015) 443-447. doi:10.1002/open.201500031.

[122] M. Burbano; M. Duttine; B. J. Morgan; O. J. Borkiewicz; K. W. Chapman; A. Wattiaux; A. Demourgues; H. Groult; M. Salanne; D. Dambournet, "Impact of Anion Vacancies on the Local and Electronic Structures of Iron-Based Oxyfluoride Electrodes", *J. Phys. Chem. Lett.* **10** (2019) 107-112. doi:10.1021/acs.jpcclett.8b03503.

[123] K. Lemoine; L. Zhang; D. Dambournet; J.-M. Greneche; A. Hémon-Ribaud; M. Leblanc; O. J. Borkiewicz; J.-M. Tarascon; V. Maisonneuve; J. Lhoste, "Synthesis by Thermal Decomposition of Two Iron Hydroxyfluorides: Structural Effects of Li insertion", *Chem. Mater.* (2019). doi:10.1021/acs.chemmater.9b01252.

[124] S. Wei; X. Wang; R. Yu; R. Zhang; M. Liu; Z. Yang; H. Hu, "Ti-doped $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{F}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ nanocomposite as an ultrahigh rate capability cathode materials of lithium ion batteries", *J. Alloys Compd.* **702** (2017) 372-380. doi:10.1016/j.jallcom.2017.01.240.

[125] Z. Yang; Z. Zhang; Y. Yuan; Y. Huang; X. Wang; X. Chen; S. Wei, "First-principles study of Ti doping in $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ ", *Current Applied Physics* **16** (2016) 905-913. doi:10.1016/j.cap.2016.05.010.

[126] J. Ding; X. Zhou; H. Wang; J. Yang; Y. Gao; J. Tang, "Mn-Doped $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{F}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ Cathodes for Li-Ion Batteries: First-Principles Calculations and Experimental Study", *ACS Applied Materials & Interfaces* **11** (2019) 3852-3860. doi:10.1021/acsami.8b17069.

[127] Y. Lu; S. Huang; Z. Zhang; X. Huang; L. Lan; L. Lu; S. Li; J. Li; C. Pan; F. Zhao, "Mn-doped $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ with enhanced electrochemical performance as cathode materials for lithium-ion batteries", *Ionics* (2019) 1-8. doi:10.1007/s11581-019-03094-2.

[128] F. Wang; S.-W. Kim; D.-H. Seo; K. Kang; L. Wang; D. Su; J. J. Vajo; J. Wang; J. Graetz, "Ternary metal fluorides as high-energy cathodes with low cycling hysteresis", *Nature Communications* **6** (2015) 6668. doi:10.1038/ncomms7668.

[129] C. Li; C. Yin; L. Gu; R. E. Dinnebier; X. Mu; P. A. van Aken; J. Maier, "An $\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ Polytype: A Microporous Framework Compound with Intersecting Tunnels for Li and Na Batteries", *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 11425-11428. doi:10.1021/ja402061q.

[130] C. Li; X. Mu; P. A. van Aken; J. Maier, "A High-Capacity Cathode for Lithium Batteries Consisting of Porous Microspheres of Highly Amorphized Iron Fluoride Densified from Its Open Parent Phase", *Adv. Energy Mater.* **3** (2013) 113-119. doi:10.1002/aenm.201200209.

[131] Y. Lu; Z. Wen; K. Rui; X. Wu; Y. Cui, "Worm-like mesoporous structured iron-based fluoride: Facile preparation and application as cathodes for rechargeable lithium ion batteries", *J. Power Sources* **244** (2013) 306-311. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.01.035.

[132] Y. Lu; Z. Wen; J. Jin; K. Rui; X. Wu, "Hierarchical mesoporous iron-based fluoride with partially hollow structure: facile preparation and high performance as cathode material for rechargeable lithium ion batteries", *PCCP* **16** (2014) 8556-8562. doi:10.1039/C4CP00568F.

[133] S. Wei; X. Wang; R. Zhang; H. Hu; Y. Shen; J. Liu, "Preparation and performance of spherical $\text{FeF}_{2.5} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ nanoparticles wrapped by MWCNTs as cathode material of lithium ion batteries", *RSC Adv.* **6** (2016) 97759-97769. doi:10.1039/C6RA20314K.

[134] M. Jiang; X. Wang; Y. Shen; H. Hu; Y. Fu; X. Yang, "New iron-based fluoride cathode material synthesized by non-aqueous ionic liquid for rechargeable sodium ion batteries", *Electrochim. Acta* **186** (2015) 7-15. doi:10.1016/j.electacta.2015.10.159.

[135] M. Jiang; X. Wang; H. Hu; S. Wei; Y. Fu; Y. Shen, "In situ growth and performance of spherical $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

- nanoparticles in multi-walled carbon nanotube network matrix as cathode material for sodium ion batteries", *J. Power Sources* **316** (2016) 170-175. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.03.007.
- [136] G. Ali; S. H. Oh; S. Y. Kim; J. Y. Kim; B. W. Cho; K. Y. Chung, "An open-framework iron fluoride and reduced graphene oxide nanocomposite as a high-capacity cathode material for Na-ion batteries", *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 10258-10266. doi:10.1039/C5TA00643K.
- [137] M. Jiang; X. Wang; S. Wei; Y. Shen; H. Hu, "An ionic-liquid-assisted approach to synthesize a reduced graphene oxide loading iron-based fluoride as a cathode material for sodium-ion batteries", *J. Alloys Compd.* **670** (2016) 362-368. doi:10.1016/j.jallcom.2016.01.248.
- [138] X. Li; Y. Zhang; Y. Meng; G. Tan; J. Ou; Y. Wang; Q. Zhao; H. Yuan; D. Xiao, "Three-Dimensional Nanocomposite of Iron-Based Fluoride Loaded in N-Doped Porous Carbon as a High-Performance Cathode for Rechargeable Li-Ion Batteries", *ChemElectroChem* **4** (2017) 1856-1862. doi:10.1002/celec.201700259.
- [139] G. Ali; J.-H. Lee; B. W. Cho; K.-W. Nam; D. Ahn; W. Chang; S. H. Oh; K. Y. Chung, "Probing the Sodiation-Desodiation Reactions in Nano-sized Iron Fluoride Cathode", *Electrochim. Acta* **191** (2016) 307-316. doi:10.1016/j.electacta.2016.01.080.
- [140] G. Ali; J. H. Lee; W. Chang; B. W. Cho; H. G. Jung; K. W. Nam; K. Y. Chung, "Lithium intercalation mechanism into $\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ as a highly stable composite cathode material", *Scientific Reports* **7** (2017) 8. doi:10.1038/srep42237.
- [141] R. S. Rao; V. Pralong; U. V. Varadaraju, "Facile synthesis and lithium reversible insertion on iron hydrated trifluorides $\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ", *Mater. Lett.* **170** (2016) 130-134. doi:10.1016/j.matlet.2016.02.008.
- [142] G. Ali; G. Rahman; K. Y. Chung, "Cobalt-doped pyrochlore-structured iron fluoride as a highly stable cathode material for lithium-ion batteries", *Electrochim. Acta* **238** (2017) 49-55. doi:10.1016/j.electacta.2017.04.006.
- [143] M. Liu; X. Wang; S. Wei; H. Hu; R. Zhang; L. Liu, "Cr-doped $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with open framework structure as a high performance cathode material of sodium-ion batteries", *Electrochim. Acta* **269** (2018) 479-489. doi:10.1016/j.electacta.2018.02.159.
- [144] Y. Han; J. Hu; C. Yin; Y. Zhang; J. Xie; D. Yin; C. Li, "Iron-based fluorides of tetragonal tungsten bronze structure as potential cathodes for Na-ion batteries", *J. Mater. Chem. A* **4** (2016) 7382-7389. doi:10.1039/C6TA02061E.

Titre : Nouveaux matériaux fluorés d'électrodes positives à cations 3d mixtes pour batteries à ions lithium : élaboration, caractérisation structurale et propriétés électrochimiques

Mots clés : Matériaux fluorés, Décomposition thermique, Electrode positive, Batteries Li-ion

Résumé : Ce travail concerne l'application d'une stratégie de synthèse en deux étapes pour préparer de nouveaux matériaux fluorés à base de fer dans l'objectif de les tester en tant que composé actif d'électrodes positives pour batteries à ions lithium : élaboration d'un précurseur suivie d'un traitement thermique adéquat. L'étude porte dans un premier temps sur les fluorures hydratés 3D à valence mixte de fer, $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ de structure weberite inverse et $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$. Par traitement thermique sous air, deux hydroxyfluorures sont stabilisés, $\text{FeF}_{2.5}(\text{OH})_{0.5}$ de structure pyrochlore et $\text{FeF}_{2.66}(\text{OH})_{0.34}$ de structure HTB respectivement. L'étude de leur comportement électrochimique montre d'excellentes capacités $\approx 170 \text{ mAh.g}^{-1}$ (2-4 V).

Afin d'étudier l'impact de la nature des cations 3d sur les performances, les hydrates équivalents à cations mixtes, $\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{M} = \text{Mn, Ni}$) et $\text{M}^{2+}\text{M}^{3+}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{M}^{2+} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$; $\text{M}^{3+} = \text{V, Fe}$), ont été synthétisés en milieu solvothermal dans une seconde partie. Des intermédiaires amorphes oxyfluorés apparaissent lors de la dégradation thermique sous air avec en particulier $\text{CuFe}_2\text{F}_6\text{O}$, obtenu à partir de $\text{CuFe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$, qui présente une capacité remarquable de 310 mAh.g^{-1} (2-4 V). Enfin, des fluorures d'ammonium à cations mixtes $\text{NH}_4\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$ ($\text{M} = \text{Mn, Co, Ni, Cu}$), obtenus par mécanosynthèse et voie solvothermale, ont conduit aux premiers fluorures à cations mixtes trivalents $\text{M}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{F}_3$ ($\text{M} = \text{Mn, Co, Ni, Cu}$) de structure pyrochlore par oxydation topotactique sous fluor moléculaire F_2 en température.

Title : New mixed 3d cation fluorinated materials as positive electrodes for lithium-ions batteries : elaboration, structural characterization and electrochemical properties

Keywords: Fluorinated materials, Thermal decomposition, Positive electrode, Li-ion battery

Abstract: This work presents an innovative synthetic strategy to develop new fluorinated iron-based materials as positive electrodes for Li-ion batteries. This two-step elaboration method consists in the preparation of fluorinated precursors followed by an appropriate thermal treatment. The study initially focuses on tridimensional mixed valence iron fluorides, $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ with the inverse weberite structural type and $\text{Fe}_3\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$. The calcination under air leads to the formation of two new hydroxyfluorides, $\text{FeF}_{2.5}(\text{OH})_{0.5}$ and $\text{FeF}_{2.66}(\text{OH})_{0.34}$ with pyrochlore and HTB structural types, respectively, which present excellent electrochemical capacities $\approx 170 \text{ mAh.g}^{-1}$ (2-4 V).

In a second part, the 3d-cation effect on oxyfluorides performances is evaluated from equivalent mixed metal cation hydrates, $\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{M} = \text{Mn, Ni}$) and $\text{M}^{2+}\text{M}^{3+}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{M}^{2+} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$, $\text{M}^{3+} = \text{V, Fe}$), synthesized solvothermally. Their thermal degradation under air reveals amorphous oxyfluorinated intermediates and among them, $\text{CuFe}_2\text{F}_6\text{O}$, obtained from $\text{CuFe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$, with an remarkable capacity of 310 mAh.g^{-1} (2-4 V). In the last part, mixed ammonium fluorides $(\text{NH}_4)\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$ ($\text{M} = \text{Mn, Co, Ni, Cu}$) are synthesized using mechanochemical and solvothermal routes. Their thermal topotactic oxidation under molecular fluorine F_2 leads to the first trivalent mixed-cation fluorides $\text{M}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{F}_3$ ($\text{M} = \text{Mn, Co, Ni, Cu}$) with pyrochlore type structure.