



HAL
open science

Synthèse de cathodes multimétalliques fluorées pour batteries Lithium métal

Fabien Eveillard

► **To cite this version:**

Fabien Eveillard. Synthèse de cathodes multimétalliques fluorées pour batteries Lithium métal. Matériaux. Université Clermont Auvergne, 2021. Français. ⟨NNT : 2021UCFAC081⟩. ⟨tel-03663452⟩

HAL Id: tel-03663452

<https://theses.hal.science/tel-03663452v1>

Submitted on 10 May 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

Université Clermont Auvergne

École doctorale des Sciences Fondamentales

U.F.R Sciences et Technologies

Institut de Chimie de Clermont Ferrand

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Clermont Auvergne

Spécialité : Chimie des matériaux, nanomatériaux et procédés

Par Eveillard Fabien

Ingénieur diplômé de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie,
Biologie et Physique de Bordeaux

Synthèse de cathodes multimétalliques fluorées pour batteries Lithium métal

Soutenue publiquement le 3 Décembre 2021

| | |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Président de jury : | M. Pierre RABU, Directeur de recherche, IPCMS |
| Rapporteurs : | Mme Fannie ALLOIN, Directrice de recherche, LEPMI Mme Liliane GUERLOU DEMOURGUES, Professeur, ENSCBP |
| Directrice de thèse : | Mme Katia GUERIN ARAUJO DA SILVA, Maître de conférences, ICCF |
| Co- Directeur de thèse : | M. Fabrice LEROUX, Directeur de recherche, ICCF |
| Co-Encadrant de thèse : | M. Nicolas BATISSE, Maître de conférences, ICCF |
| Invités : | Mme Stéphanie BELIN, Ingénieur de recherche, SYNCHROTRON Soleil, St Aubin Mme Diane DELBEGUE, Ingénieur, CNES, Toulouse |

Remerciements

Ce projet a pu voir le jour grâce à la participation du Centre National des Etudes Spatiales : je remercie chaleureusement Diane Delbègue de m'avoir choisi pour le mener mais aussi pour sa disponibilité et ses conseils pertinents notamment dans l'étape de rédaction.

Merci également aux membres du jury d'avoir accepté d'évaluer la qualité de ce projet de recherche. Je remercie monsieur Rabu d'avoir rapidement montré de l'intérêt pour corriger mes recherches. Je remercie également madame Alloin, que j'ai pu côtoyer lors des projets de collaboration avec le LEPMI, d'avoir accepté de faire partie du jury. Merci à madame Guerlou-Demourgues, que j'ai eu la chance d'avoir en cours à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Biologie et Physique de Bordeaux, pour sa participation.

Mes remerciements les plus sincères à Katia Guérin Araujo Da Silva pour m'avoir soutenu tout au long de cette thèse, pour sa bienveillance et sa disponibilité notamment dans les moments de doute. J'ai également beaucoup apprécié l'implication de Fabrice Leroux et Nicolas Batisse dans le suivi et les discussions riches que nous avons pu avoir pendant toute la durée de ce projet. Je remercie également les autres permanents de MI de l'Institut de Chimie pour leur sympathie et leur accueil.

Merci à Stéphanie Belin pour avoir accepté mon invitation pour assister à l'achèvement de cette thèse. Je remercie également les techniciens et ingénieurs de recherche qui ont aidé sur différents points spécifiques de la thèse dont Andrea Zitolo du Synchrotron, Rodolphe Thirouard, Joël Cellier, Nathalie Gaillard de l'ICCF et Mhammed Benbakkar du LMV. Une pensée toute particulière pour Anne Marie Gélinaud dont j'ai particulièrement apprécié la compagnie lors des séances de mesures à 2MaTech. Merci également à Arnaud Dalle d'avoir pris le relais.

Quelques notes plus personnelles sur la thèse et son déroulement : je ne remercie pas la crise sanitaire pour m'avoir coupé dans l'élan de reprise avec le confinement proclamé en catastrophe en 2e année. Je ne remercie pas non plus les coupures électriques plus ou moins imprévisibles qui n'ont pas facilitées la tâche d'accumulation des données électrochimiques. De ce point de vue, j'ai une pensée toute particulière pour les 1001 piles boutons que j'ai pu monter et qui ont été plus ou moins de bonne volonté pour m'aider dans l'obtention de résultats probants. Pour le côté positif, je remercie mon ancien PC d'avoir tenu suffisamment longtemps pour éviter la catastrophe au moment de la rédaction et le nouveau PC d'avoir pris le relais efficacement. Merci également aux logiciels Paint et Office 365 pour la mise en forme sans encombre du manuscrit malgré les figures à la qualité un peu aléatoire. La musique a également énormément aidé pour la concentration donc merci aux œuvres de Fantasia 2000, Hans Zimmer et Carpenter Brut pour le soutien mental.

Retour aux remerciements personnels : je ne vous ai pas oublié, collègues du labo !

Je remercie donc toutes celles et tous ceux qui m'ont accueilli à mes débuts de "pépète" notamment Elodie D. qui a pris le temps de m'initier à l'électrochimie expérimentale faite à l'ICCF. Merci à Imen, Sara, Hani, Charlotte, Maryline, Paul, Michaël, Martial pour m'avoir accueilli dans le laboratoire. Petite pensée aux camarades de Bad-Hit notamment Tomy, Anthony, Abdel, Jérémy, Mounder et Victor.

Je remercie Marius pour son aide dans le projet. Une grande gratitude à Oumaïma pour avoir mis en place le protocole de mesures avec électrolyte polymère après un acharnement et une détermination qui méritent l'admiration ! Mes remerciements également à Marian, Nicolas D. et Benoît avec qui j'ai passé de très bons moments. Merci également à Yohan que j'ai particulièrement apprécié de former en fin de thèse et à qui je souhaite le meilleur pour trouver sa voie. Je remercie chaleureusement JC, Loélia, Florestan et Olivier pour le soutien moral apporté via les longues discussions écrites lors des confinements et les sorties et qui m'ont beaucoup aidé à tenir bon : merci également pour les cadeaux hors du commun que j'ai particulièrement apprécié !

Mes remerciements les plus sincères également à Marie (coucou Mamy !) pour son dévouement infini et que j'ai particulièrement appréciée surtout dans les derniers jours avant la soutenance mais aussi à Nicolas S (coucou Bébé !). Merci également à Louise, Aïssatou et Sébastien pour les moments passés au labo mais aussi à l'extérieur !

Et enfin, une pensée toute particulière à toutes les personnes qui ont cru en moi, famille et ami(e)s, et qui ont contribué à mon parcours d'une manière ou d'une autre par leur soutien. Je tiens particulièrement à exprimer ma gratitude à Quentin Loiseleux pour la recommandation qu'il a pu donner de ma candidature pour le projet et dont le soutien moral a également été essentiel pendant ces trois ans.

"If you go looking for a PhD, get the whole thing. Half is worse than none at all" (Maeve Millay, Westworld)

Table des abréviations

ASSB : Batteries tout solide

ATG MS : Analyse ThermoGravimétrique couplée Spectrométrie de Masse

BPA : Bleus de Prusse Analogues

CV : Voltammétrie cyclique

DPR : Distribution Pseudo Radiale

DRX : Diffraction des Rayons X

EDX : Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

EXAFS : Spectre d'absorption des rayons X loin du seuil

HDL : Hydroxydes Doubles Lamellaires

HS : Haut Spin

HTB FeF₃ : FeF₃ de structure Bronze Hexagonal de Tungstène

ICP AES: Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif

ICSD : Inorganic Crystal Structure Database

LiTFSI : Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

LS : Bas Spin

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MMTF : Fluoration de Gabarits Multi Métalliques

MOF : Gabarits organométalliques

MWCNT : Nanotubes de carbone Multi Parois

NCA : Matériaux de cathode de formule générale Li(Ni_xCo_yAl_z)O₂

NMC : Matériaux de cathode de formule générale Li(Ni_xMn_yCo_z)O₂

ODL : Oxydes Doubles Lamellaires

PEO : Poly(Ethylene Oxide)

PC : Carbonate de Propylène

PVDF : Polyfluorure de vinylidène

Pyr FeF₃ : FeF₃ de structure Pyrochlore

r-FeF₃ : FeF₃ de structure rhomboédrique

RT : Température Ambiante

SPE : Electrolyte solide polymère

XANES : Spectre d'Absorption des rayons X proche du seuil (Near Edge)

XAS : Spectroscopie d'Absorption des rayons X

Sommaire

Sommaire

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Introduction générale | p.1 |
| Chapitre 1 : Etude bibliographique | p.7 |
| Préambule | p.9 |
| Batteries tout solide | p.10 |
| Les métaux fluorés | p.19 |
| Généralités | p.19 |
| FeF ₃ , FeF ₂ , CuF ₂ , MnF ₂ et MnF ₃ | p.22 |
| Composés multimétalliques fluorés M ₁ M ₂ F _y | p.30 |
| Bleus de Prusse et Bleus de Prusse Analogues (BP/BPAs) | p.33 |
| Structure, méthodes de synthèse et morphologie | p.33 |
| Hydratation et évolution thermique | p.37 |
| Fluoration des BPA | p.40 |
| Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) | p.43 |
| Généralités | p.43 |
| Comportement thermique des HDL | p.46 |
| Introduction du fluor dans les HDL | p.49 |
| Conclusion sur la Fluoration de Gabarits MultiMétalliques dans la littérature (MMTF) | p.51 |
| Conclusion sur l'étude bibliographique et cheminement de la thèse | p.52 |
| Chapitre 2 : Propriétés électrochimiques des fluorures multimétalliques préparés par cobroyage et compatibilité avec les électrolytes solides | p.55 |
| Préambule | p.57 |
| Caractérisations structurales des fluorures de références | p.59 |
| Etude préliminaire : utilisation d'un électrolyte polymère PEO-LiTFSI | p.64 |
| Différences d'activité redox de FeF ₃ en électrolyte liquide organique PC LiClO ₄ 1M et en électrolyte polymère PEO-LiTFSI | p.64 |
| Caractérisation de l'inertie électrochimique de l'électrolyte polymère | p.69 |
| Apport de l'utilisation de matériaux multimétalliques fluorés comme cathodes en batteries tout solide | p.71 |
| Etude du cobroyage CuF ₂ /FeF ₃ | p.71 |
| Etude du cobroyage CuF ₂ /FeF ₂ | p.76 |
| Imprégnation des matériaux de cathode et étude de cyclages des fluorures en batteries tout solide (ASSB) | p.83 |
| Conclusion | p.87 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Chapitre 3 : Préparation de gabarits de Bleus de Prusse, fluoration gaz-solide et caractérisations physicochimiques et électrochimiques | p.89 |
| Préambule | p.91 |
| Synthèse de BP/BPAs multimétalliques | p.92 |
| Synthèse de FeBP, CuBPA et MnBPA à partir de mélanges binaires | p.95 |
| Synthèse de composés BP/BPA à partir de mélanges ternaires Mn(II)Fe(II)Fe(III) | p.102 |
| Synthèse de composés BP/BPA à partir de mélanges ternaires Cu(II)Mn(II)Fe(III) | p.109 |
| Synthèse de composés BP/BPA à partir de mélanges ternaires Cu(II)Fe(II)Fe(III) | p.115 |
| Synthèse de composés BP/BPA à partir de mélanges quaternaires Fe(II)Mn(II)Cu(II)Fe(III) | p.119 |
| Conclusion sur la formation de BP/BPA | p.120 |
| Évolution thermique des BP/BPAs et fluoration | p.121 |
| Évolution thermique des précurseurs non fluorés | p.121 |
| Fluoration des produits de mélanges binaires | p.135 |
| Fluoration de CuBPA | p.144 |
| Propriétés électrochimiques de CuBPA fluorés | p.157 |
| Conclusion générale sur les Bleus de Prusse et leur fluoration | p.165 |
| Chapitre 4 : Fluoration de Gabarits Multi Métalliques appliquée aux Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) | p.167 |
| Préambule | p.169 |
| Synthèse du précurseur HDL | p.170 |
| Synthèse de l'HDL (Cu _{1,5} Mg _{1,5}) ^{II} (Al _{0,5} Fe ₁) ^{III} | p.172 |
| Synthèse de l'HDL (Cu _{1,5} Mg ₁) ^{II} (Al _{0,25} Fe ₁) ^{III} | p.175 |
| Synthèse de l'HDL (Cu _{1,5} Mg _{0,5}) ^{II} (Fe ₁) ^{III} | p.177 |
| Caractéristiques de l'HDL retenu | p.178 |
| Conclusion sur la préparation du précurseur HDL | p.184 |
| Evolution thermique du précurseur HDL et fluoration | p.185 |
| Evolution thermique du précurseur non fluoré | p.185 |
| Fluoration de l'HDL | p.189 |
| Propriétés électrochimiques d'HDL fluorés | p.200 |
| Etude du mécanisme | p.200 |
| Cathodes pré-imprégnées et cyclages longues durées | p.210 |
| Conclusion sur la fluoration d'un composé de type HDL | p.214 |
| Conclusion | p.216 |
| Conclusion générale | p.219 |
| Références | p.227 |
| Annexes | p.239 |

Introduction générale

Cette thèse s'inscrit dans la continuité d'un partenariat entre l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand et le Centre National des Etudes Spatiales dans le but de développer des batteries plus performantes pour les missions spatiales. En effet, pour assurer leur bon déroulement, celles-ci sont dépendantes de l'énergie électrique. Les conditions spatiales induisent que cette énergie soit produite et stockée de manière autonome notamment pour les missions d'exploration et les satellites. Le stockage d'énergie électrique est électrochimique, d'où le besoin de perfectionnement permanent des batteries utilisées. Celles-ci doivent répondre à différentes exigences. En effet, après le lancement, les satellites ne sont jamais rechargés en combustible (ergols), l'autonomie est donc nécessaire pour toute la durée de la mission allant jusqu'à la désorbitation. Celle-ci peut être de plus de 15 ans pour un satellite géostationnaire ou pour une sonde d'exploration planétaire. Il faut également noter l'impossibilité de toute réparation ou entretien pendant cette période. Les contraintes et exigences auxquelles sont soumises les satellites interdisent généralement l'emploi d'équipements développés pour un usage terrestre ou aéronautique, notamment en raison de spécificités comme la gravité zéro, le vide, les variations de température (entre -100 °C et +70 °C) ou encore les contraintes mécaniques comme les vibrations et les chocs (notamment lors du lancement). Il est donc important de prendre en compte toutes ces contraintes lors de la conception de nouveaux systèmes de stockage électrochimique.

En plus des contraintes précédemment énoncées, l'accumulateur doit pouvoir également délivrer la même quantité d'énergie sur 1400 cycles (un cycle correspond à la décharge de la batterie suivie de sa recharge) pour un satellite géostationnaire (pour 15 ans de mission) et 25000 cycles pour une batterie d'un satellite d'observation (5 ans de mission). Pour connaître la fiabilité de ces systèmes, des essais sur plusieurs années sont faits en laboratoire dans des situations représentatives des conditions d'utilisation en vol afin d'étudier la quantité d'énergie délivrée en fonction du nombre de cycles.

Actuellement, les accumulateurs lithium ion dominent le marché pour les applications spatiales en raison des améliorations de performances qu'ils offrent par rapport aux batteries de type Nickel Cadmium (NiCd) par exemple. Les batteries lithium ion permettent d'atteindre des densités d'énergie massique de l'ordre de 200 Wh/kg de batterie contre 50 Wh/kg pour NiCd, expliquant l'intérêt grandissant pour ce type de technologie. Pour franchir un nouveau cap dans le développement de batteries à hautes densités d'énergie, l'utilisation de lithium métallique en tant qu'anode est à privilégier, la capacité spécifique théorique (c'est-à-dire la quantité d'électrons stockable de manière réversible par la batterie) de ce matériau étant 10 fois supérieure à celle du graphite actuellement utilisé.

Dans les batteries lithium ion actuelles, les électrolytes de routine sont des électrolytes liquides organiques à base de sels lithiés dissous dans des solvants carbonatés. Cependant, ce système électrochimique prohibe l'utilisation stable et sûre de lithium métallique en tant qu'anode. En effet, l'emploi de ces électrolytes liquides organiques couplé à une anode de lithium métallique se traduit par l'apparition d'excroissances à la surface de l'anode appelées dendrites au cours du cyclage. Ce phénomène provoque l'apparition de courts circuits et une dégradation rapide de la batterie, voire son inflammation.

Pour le développement d'une anode de lithium métallique, il est donc nécessaire d'empêcher l'apparition de ces dendrites. Les recherches se concentrent sur l'élaboration de nouveaux types d'électrolytes menant au développement d'une nouvelle technologie de batteries au lithium : les batteries tout solide (All Solid State Batteries). Le principe des batteries tout solide repose sur l'utilisation d'électrolytes solides sous la forme d'un polymère ou d'un matériau céramique qui par exemple par sa résistance mécanique et une meilleure séparation des ions Li^+ en raison de l'absence de solvatation, inhibe fortement le phénomène de dendrites. Le développement de ces électrolytes et de ces batteries pourrait ainsi permettre l'utilisation stable de lithium métallique en anode et des gains de performances.

Un autre avantage de l'emploi de lithium métallique en tant qu'anode est l'élargissement du choix du matériau de cathode. En effet, les batteries lithium ion reposent sur la sélection de cathodes lithiées pour empêcher l'apparition de dendrites et assurer un cyclage stable. Récemment, il est apparu que le développement de cathodes lithiées ne permettait plus d'augmenter de façon significative les densités d'énergie massique et volumique. En stabilisant le cyclage d'une anode de lithium métallique dans les batteries tout solide, il est possible de considérer son association avec une cathode non lithiée aux propriétés électrochimiques plus intéressantes.

Parmi ces cathodes non lithiées, nous nous sommes intéressés aux métaux fluorés : ces matériaux possèdent des densités d'énergie massique théoriques deux fois plus importantes (supérieures à 500 mAh/g) que celles atteintes avec les cathodes lithiées actuelles (environ 200 mAh/g pour les $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$) au niveau du matériau, aboutissant à une seconde étape d'optimisation des batteries lithium pour les applications spatiales. En effet, les batteries tout solide offrent la possibilité de coupler des matériaux de cathode et d'anode à hautes densités d'énergie grâce à l'utilisation d'un électrolyte solide. Parmi les métaux fluorés, le FeF_3 et sa synthèse par fluoration gaz solide de différents précurseurs a précédemment fait l'objet d'une thèse menée par Diane Delbègue à l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand en collaboration avec le Centre National des Etudes Spatiales¹. Celle-ci constitue une base de travail par l'étude électrochimique de FeF_3 qu'elle comporte.

En effet, FeF_3 est particulièrement intéressant pour sa capacité théorique supérieure (712 mAh/g pour 3 électrons échangés). La possibilité d'améliorer ses performances électrochimiques en le mixant avec d'autres métaux fluorés intéressants comme CuF_2 pour son potentiel redox élevé et MnF_2 pour sa cyclabilité a été explorée dans cette thèse. Un mix énergétique polyvalent et aux propriétés électrochimiques améliorées par rapport à FeF_3 seul pourrait ainsi être formé. Cette étape passe par le développement d'une méthode de préparation de fluorures multimétalliques basés sur les centres redox correspondants {Cu ; Fe ; Mn}. Dans le but d'obtenir ce type de composés, la voie usuelle identifiée dans la littérature est le cobroyage mécanique. Cependant, cette technique de préparation n'est pas pertinente en termes de quantités synthétisables et d'efficacité à l'échelle industrielle. Pour permettre une préparation plus applicative de ces matériaux multimétalliques fluorés, une technique inédite basée sur la fluoration gaz solide mise en œuvre à l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand a été développée : la Fluoration de Gabarits MultiMétalliques (MultiMetallic Template Fluorination).

Les gabarits sont des familles de matériaux dont la structure cristalline multimétallique, le mécanisme d'évolution thermique mais aussi la versatilité de composition synthétisable sont utilisés comme support pour obtenir une large variété de produits après fluoration. En modifiant les conditions de synthèse du gabarit, nous pouvons assurer un contrôle sur la formation du produit de fluoration souhaité comme sa composition par exemple et ses propriétés structurales. De même, par la caractérisation et la compréhension du mécanisme d'évolution thermique, il est possible de sélectionner des températures de traitement thermique afin de réguler la structure du matériau après fluoration. Cette technique versatile permet ainsi une modulation des propriétés électrochimiques de la cathode multimétallique fluorée par modification du précurseur non fluoré. Deux types de gabarits ont été privilégiés dans cette étude : les Bleus de Prusse et Analogues (BPA) et les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL).

Ces deux types de familles de matériaux ont plusieurs caractéristiques communes qui les rendent attrayantes pour le développement de la technique MMTF. Ils présentent tous deux une grande variété de composition stabilisable notamment avec les centres métalliques souhaités Cu, Fe et Mn. De plus, ils possèdent une structure ouverte qui facilite la diffusion et la réaction avec le fluor gazeux. Ils sont également tous deux synthétisables en grande quantité par coprécipitation, méthode de synthèse simple à mettre en œuvre. Enfin, leurs mécanismes d'évolution thermique sont découpés en différentes étapes de transformation permettant dans la littérature d'obtenir des oxydes aux propriétés structurales inédites par calcination sous air : cette caractéristique est vraisemblablement valorisable également sous fluor et valide le choix porté sur les BPA et les HDL.

Dans un premier temps, une étude bibliographique est présentée pour donner l'état de l'art sur les différents éléments développés dans cette thèse. Un aperçu sur les batteries tout solide et leur fonctionnement permet de comprendre les fondements de ces dispositifs et les axes de développement nécessaires à leur conception. Les propriétés électrochimiques de métaux fluorés d'intérêt sont également reportées, notamment les avantages et inconvénients de l'utilisation de ces matériaux en tant que cathodes dans des batteries lithium. La pertinence des matériaux multimétalliques fluorés de ce point de vue est relevée. Les caractéristiques des deux familles de gabarits sélectionnées sont ensuite recueillies pour commenter la pertinence de cette sélection de matériaux vis-à-vis de la fluoration gaz solide.

Le chapitre 2 se concentre sur la caractérisation des propriétés électrochimiques de métaux fluorés commerciaux en présence d'un électrolyte solide polymère dont les caractéristiques seront régulièrement commentées et sont présentées en Annexe 3. Ce chapitre permet d'évaluer le gain de performance et de stabilité apporté par le remplacement des électrolytes liquides organiques conventionnels par un électrolyte solide lors de l'utilisation de matériaux fluorés en cathode pour batteries lithium. L'apport de la formation de cathodes multimétalliques fluorées sur les propriétés électrochimiques par rapport aux métaux fluorés simples est également commenté par une étude comparative des comportements électrochimiques de ces matériaux mais aussi de ceux de matériaux multimétalliques issus de leur cobroyage. Une technique d'imprégnation des cathodes par

l'électrolyte polymère choisi est également mise en place afin d'améliorer la cyclabilité des matériaux en batteries tout solide.

Les Bleus de Prusse et Analogues sont ensuite étudiés en chapitre 3. Une grande variété de composition est synthétisée afin de caractériser la modulation des ratios métalliques offerte par ces gabarits. En effet, cette variété de composition sera directement reliée à la maîtrise des propriétés électrochimiques des cathodes multimétalliques fluorées obtenus, ces propriétés étant dépendantes des ratios de centres métalliques redox. Les structures locales des produits obtenus sont notamment caractérisées par Spectroscopie d'Absorption aux rayons X (XAS) menée au Synchrotron SOLEIL. La technique de Fluoration de Gabarits MultiMétalliques (MMTF) est ensuite élaborée : elle repose sur l'étude du mécanisme d'évolution thermique du gabarit par Analyses ThermoGravimétriques couplées à de la Spectrométrie de Masse (ATG MS) afin de sélectionner différents types de traitements thermiques qui accompagnent ensuite la fluoration. Les produits de fluoration des Bleus de Prusse et Analogues ainsi obtenus sont ensuite caractérisés structuralement et électrochimiquement, notamment par cyclage galvanostatique toujours en présence de l'électrolyte polymère retenu afin de révéler leur potentialité en batteries tout solide.

Le dernier chapitre de ce manuscrit est consacré aux Hydroxydes Doubles Lamellaires : l'idée développée dans celui-ci est d'évaluer la possibilité de transposer la méthode MMTF établie sur les Bleus de Prusse à un autre type de gabarits possédant des propriétés structurales communes comme une grande variété de composition et une structure ouverte. Différentes compositions d'HDL sont synthétisées : les structures cristallines des produits sont caractérisées par Diffraction des Rayons X. Un HDL de composition métallique théorique similaire au Bleu de Prusse Analogue cuivré dans le chapitre 3 est ensuite retenu pour fluoration. Le programme de fluoration est adapté en conséquence de l'étude de son mécanisme d'évolution thermique. Les propriétés électrochimiques des produits de fluoration obtenus sont ensuite caractérisées notamment par voltammétrie cyclique et comparées aux produits fluorés des autres chapitres.

Un bilan est dressé sur les différentes étapes d'amélioration de la densité d'énergie proposées dans ce travail en fin de manuscrit. Des perspectives de recherche en vue de poursuivre le développement de batteries tout solide utilisant des cathodes multimétalliques fluorées sont également reportées.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Préambule

Pour permettre une amélioration constante de la durée et de la portée des missions spatiales, l'autonomie énergétique des engins spatiaux est primordiale. Les batteries sont des composants incontournables et stratégiques de ces missions : en effet, elles sont essentielles pour assurer un fonctionnement continu des appareils électroniques embarqués notamment lors des phases d'éclipse où les panneaux photovoltaïques sont incapables de fournir l'énergie requise. Cependant, la minimisation de leur encombrement et l'amélioration constante de leurs performances sont primordiales. La conception des batteries pour les missions spatiales requiert donc une densité d'énergie maximale.

L'optimisation de la taille des batteries passe notamment par une augmentation de la densité d'énergie massique et volumique liées au choix des matériaux d'anode et de cathode. L'utilisation d'une anode de lithium métallique pourrait permettre une amélioration notable des performances au pôle anodique. Le choix d'un tel matériau d'anode est cependant conditionné à l'emploi d'électrolytes solides et au développement de Batteries tout solide (ASSB) dont le principe sera détaillé dans ce chapitre.

La densité d'énergie peut également être améliorée par l'exploration de nouveaux matériaux de cathode. En permettant l'utilisation d'une anode de lithium métallique, des matériaux de cathode non lithiés peuvent être considérés pour applications dans les batteries tout solide. Les métaux fluorés sont des candidats pertinents d'après leurs caractéristiques électrochimiques comme nous le verrons dans cette étude bibliographique. La préparation de matériaux multimétalliques fluorés est explorée comme une voie d'amélioration des propriétés électrochimiques de ces fluorures. Ces derniers peuvent être obtenus par exemple par cobroyage mécanique de plusieurs métaux fluorés simples mais nous nous sommes intéressés plus spécifiquement dans cette thèse à leur préparation par fluoration de gabarits multimétalliques. La notion de gabarits renvoie à l'utilisation de ces produits aux structures multimétalliques ouvertes et avec une grande variété de composition stabilisable dans le but d'obtenir des produits multimétalliques fluorés de différentes natures après fluoration. Le contrôle de leur structure et composition lors de la synthèse offre donc un contrôle sur tout le processus de fluoration qui s'ensuivra et sur la formation du produit fluoré souhaité. Deux types de gabarits sont considérés dans cette étude : les Bleus de Prusse et Analogues (BP/BPAs) et les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL).

Dans ce chapitre, un aperçu de l'utilisation d'électrolytes solides dans la littérature est donné. Un état de l'art sur les performances électrochimiques de différents matériaux fluorés mais aussi de matériaux multimétalliques fluorés sont ensuite proposés. Enfin, les propriétés structurales et d'évolution thermique des familles de matériaux sélectionnées sont caractérisées d'après la littérature pour évaluer les bénéfices apportés par la fluoration de ces matériaux pour l'élaboration de produits multimétalliques fluorés.

I. Batteries tout solide

Les batteries sont des dispositifs électrochimiques permettant de stocker l'énergie électrique sous forme chimique afin de la restituer lors des périodes d'utilisation d'objets électroniques où une alimentation est nécessaire. Il existe plusieurs technologies de batteries comme celles au Plomb ou au Nickel Cadmium, mais la plus répandue et utilisée actuellement est la batterie au lithium. Le principe d'une batterie au lithium est schématisé en Figure 1 :

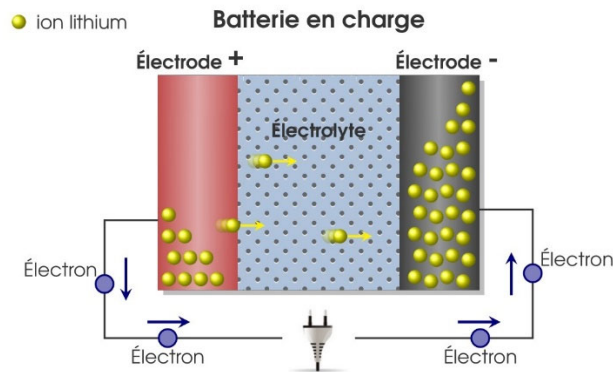


Figure 1 : Schéma du principe de fonctionnement d'une batterie au lithium

Dans une batterie au lithium, un des deux pôles constitue la source d'ions lithium. Lors de la décharge, les ions lithium transitent de l'anode à la cathode via l'électrolyte et inversement lors de la charge. Dans le même temps, les électrons produits circulent par le circuit électrique externe dans le même sens (pôle - vers pôle + en décharge et inversement en charge). Selon le type de batterie, Li métal ou Li-ion, l'un ou les deux pôles sont constitués d'un matériau dit d'insertion qui permet d'incorporer des ions lithium au sein de sa structure de manière réversible.

Le lithium est très largement utilisé dans les batteries car il combine plusieurs caractéristiques essentielles pour leur conception : le potentiel le plus bas de tous les éléments connus (-3,04 Volts vs électrode standard à hydrogène ESH), une densité d'énergie volumique et une densité d'énergie massique très élevées puisque le lithium possède un des rayons ioniques les plus petits parmi les ions monochargés et qu'il est un métal léger avec une masse volumique de $0,53 \text{ g.cm}^{-3}$. Il permet ainsi la conception de batteries délivrant une tension importante sur plusieurs cycles et moins encombrantes que d'autres batteries comme celles au Nickel Cadmium à performances similaires².

Ce gain de performance répond au cahier des charges de l'utilisation d'une batterie en applications spatiales. En effet, si des contraintes environnementales, de sécurité et d'entretien sont également présentes, c'est bien l'amélioration continue de la densité d'énergie qui est visée par le Centre National des Etudes Spatiales (CNES) pour l'élaboration de batteries de nouvelle génération pour ses missions. La minimisation de la masse et de la taille des dispositifs y est primordiale. Ils sont également soumis à des régimes d'exploitation

exceptionnels et intenses, par exemple 15 cycles de charge/décharge par jour pour une mission en orbite basse.

Si les performances en batteries ont grandement augmenté avec l'apparition des batteries au lithium, une limitation technologique a été atteinte depuis quelques années notamment en raison du choix du lithium ion. En effet, les batteries dites lithium métal présentent un inconvénient majeur mis au jour dès les années 1970, quand le lithium métallique était utilisé tel quel en tant qu'anode. Les limites de son utilisation apparaissent rapidement sous la forme d'excroissances de lithium à l'anode créées au cours du cyclage appelées dendrites (Figure 2(a) : vue *in situ* au Microscope Electronique à Balayage (MEB)) qui peuvent mener à la détérioration voire l'explosion du dispositif.

Ces dendrites grandissent au cours du cyclage et finissent par créer un chemin de conduction entre les deux pôles, provoquant un court-circuit et dégradant fortement la batterie³. A la place, la technologie Li-ion fut élaborée et perfectionnée : le schéma de fonctionnement de cette batterie dite Rocking Chair est présenté en Figure 2(b). Ce système Rocking chair permet d'éviter le problème de dendrites par l'utilisation d'une cathode lithiée généralement en combinaison avec une anode de graphite. La comparaison des capacités (= quantité d'électrons pouvant être stockée de manière réversible par la batterie) des matériaux d'anode pour les batteries lithium ion et lithium métal est présentée en Figure 3.

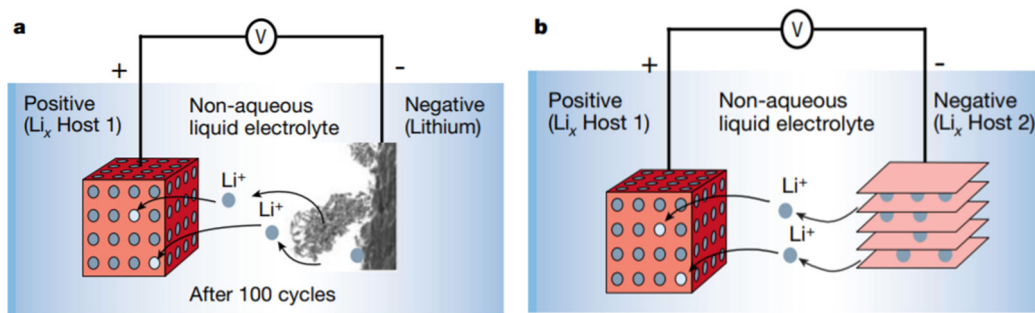


Figure 2: Schéma de fonctionnement d'une batterie Li-métal (a) et d'une batterie Li-ion Rocking Chair (b)³

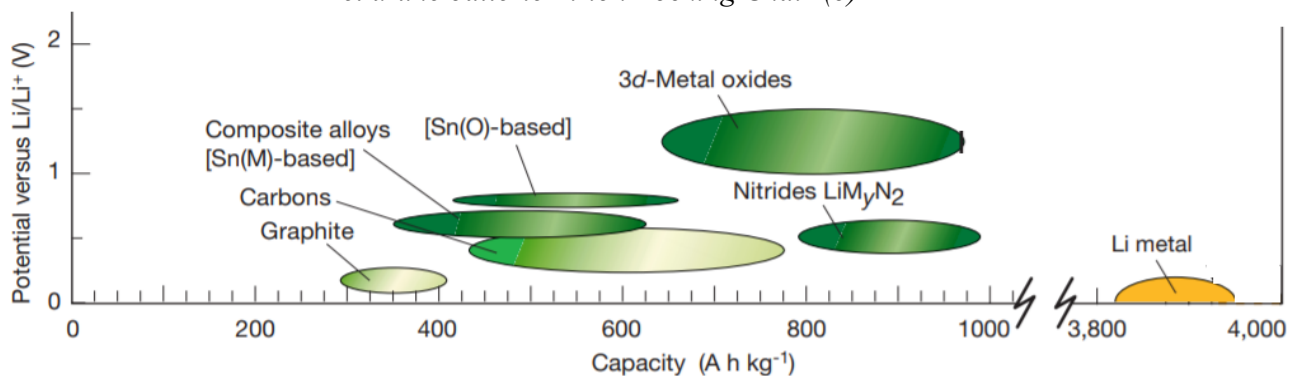


Figure 3: Comparaison des capacités de matériaux d'anode pour le Li-ion (vert) et le Li métal (jaune)³

L'utilisation de batteries au lithium métallique permettrait donc un gain en capacité considérable mais leur développement est particulièrement complexe en raison de ce phénomène de croissance de dendrites. Celui-ci est lié à l'utilisation d'électrolytes organiques liquides dans lesquels la formation de dendrites est rapide ce qui empêche toute utilisation de lithium métallique en anode. Ces électrolytes sont également hautement inflammables et volatils. Enfin, la fenêtre de potentiel exploitable est limitée aux hauts potentiels car le lithium y est très réactif et des réactions de décomposition électrolytique peuvent se produire.

Récemment, la recherche sur les batteries Lithium métal a repris de l'importance grâce à l'utilisation d'électrolytes solides capables de remplacer les électrolytes liquides organiques et permettant la conception de batteries tout solide dites All Solid State Batteries (ASSB). L'amélioration principale apportée par l'utilisation d'ASSB est l'emploi de lithium métallique en anode permis par la tenue mécanique des électrolytes solides et ayant pour effet de fortement inhiber la croissance des dendrites de lithium. Ces dispositifs présentent également d'autres avantages comme une sécurité accrue en évitant le problème de surréactivité du lithium par l'amélioration de la stabilité chimique et électrochimique par exemple. Les batteries tout solide permettraient donc l'exploitation de batteries au lithium métallique tout en améliorant sensiblement la sûreté et la stabilité des dispositifs par rapport aux batteries lithium ion.

Nous proposons ici des stratégies générales de composition d'un électrolyte solide d'après l'état de l'art, notamment les électrolytes composites constitués de polymères hôte imprégnés de sels lithiés dits électrolytes solides polymères (Solid Polymer Electrolytes SPE). D'autres types d'électrolytes solides⁴ existent mais les électrolytes solides tout inorganiques (Inorganic Solid Electrolytes ISEs) présentent des problèmes importants de formations d'interfaces tandis que les électrolytes organiques de type gel (Gel Polymer Electrolytes GPEs) posent des problèmes de propriétés mécaniques. Les électrolytes solides polymères (Solid Polymer Electrolytes SPEs) possèdent des conductivités faibles comme schématisé en Figure 4 mais leur conductivité ionique peut être améliorée par l'ajout d'additifs.

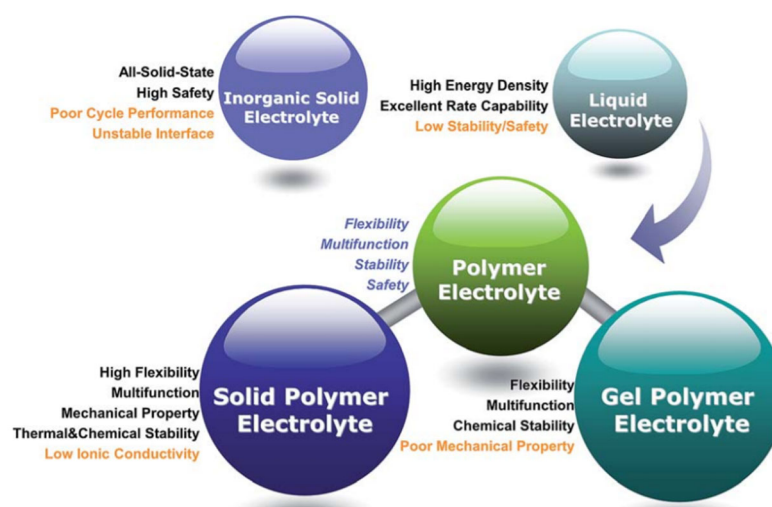


Figure 4 : Illustration schématisée des différents types d'électrolytes, leurs avantages et inconvénients⁴

Nous présentons dans la suite de cette partie quelques stratégies identifiées dans la littérature pour formuler ces SPEs mais aussi augmenter leur conductivité ionique. Le but est d'obtenir un électrolyte qui remplit le cahier des charges suivant pour remplacer efficacement les électrolytes liquides dans les batteries à ions lithium⁵:

- Conductivité ionique au moins supérieure ou égale à 10^{-4} S.cm⁻¹
- Nombre de transfert ionique proche de 1, c'est-à-dire un transport efficace des charges
- Stabilité thermique, chimique et électrochimique
- Robustesse mécanique
- Compatibilité chimique et électrochimique avec les matériaux d'électrodes

En se basant sur ces critères, plusieurs polymères ont été identifiés comme candidats pour l'élaboration d'un tel électrolyte solide polymère. Leurs monomères ainsi que leurs températures de transition vitreuse et de fusion sont présentés dans le **Tableau I**.

Tableau I : Différents polymères hôtes pour électrolytes solides et leurs caractéristiques⁵

| Polymer host point | Repeat unit | Glass transition temperature T_g (°C) | Melting T_m (°C) |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|--------------------|
| Poly(ethylene oxide) | $-(CH_2CH_2O)_n-$ | -64 | 65 |
| Poly(propylene oxide) | $-(CH(CH_3)CH_2O)_n-$ | -60 | — ^a |
| Poly(dimethylsiloxane) | $-[SiO(CH_3)_2]_n-$ | -127 | -40 |
| Poly(acrylonitrile) | $-(CH_2CH(CN))_n-$ | 125 | 317 |
| Poly(methyl methacrylate) | $-(CH_2C(CH_3)(COOCH_3))_n-$ | 105 | — ^a |
| Poly(vinyl chloride) | $-(CH_2CHCl)_n-$ | 82 | — ^a |
| Poly(vinylidene fluoride) | $-(CH_2CF_2)_n-$ | -40 | 171 |
| Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) | $-(CH_2CF_2)_n-[CF_2CF(CF_3)]_m-$ | -65 | 135 |

^a Amorphous polymer.

La membrane d'électrolyte polymère est préparée en complexant ou dissolvant des sels lithiés comme le Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) ou le Perchlorate de Lithium (LiClO₄) dans des polymères hôtes comme le Poly(Ethylene Oxide) PEO ou le Poly(Propylene Oxide) PPO. Le polymère est généralement dissous dans un solvant organique pour être coulé sous forme de membrane. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation : une attention particulière est donnée à l'élimination des bulles d'air et/ou des cavités lors de cette étape pour optimiser son intégrité et ses propriétés mécaniques/électrochimiques.

Le principal polymère hôte envisagé est le PEO : celui-ci a une toxicité faible et complexe facilement les sels lithiés pour obtenir un électrolyte polymère⁴. L'unité de répétition d'oxyde d'éthylène permet d'obtenir un nombre donneur élevé favorisant les interactions avec Li^+ et une bonne flexibilité de chaînes. De plus il peut transporter de manière efficace les ions Li^+ par un mécanisme intra et interchaînes illustré en Figure 5.

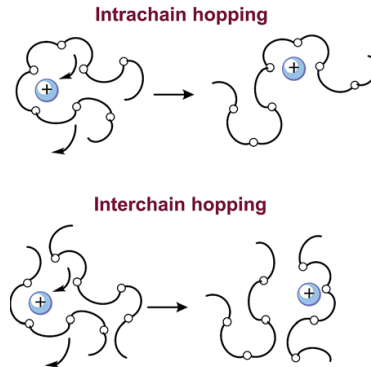


Figure 5 : Mécanisme de transport des ions dans le PEO ⁴

Un compromis est cependant à faire entre optimisation de la conductivité et celle des performances mécaniques : en effet, la phase amorphe du PEO est celle qui conduit le plus efficacement puisque les chaînes y sont flexibles mais la phase cristalline assure la tenue mécanique du polymère. La température de fonctionnement a donc un fort impact sur les électrolytes polymères solides : la conductivité du PEO varie entre 10^{-8} et $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ pour des températures entre 40 et 80 °C, faisant de l'application à température ambiante un cas complexe⁶. Des mesures ont été relevées à 60 et 80 °C sur une batterie utilisant un électrolyte solide pour ces deux températures et des régimes de décharge différents : elles sont présentées en Figure 6. Les performances des électrolytes polymères décroissent très rapidement avec la vitesse de décharge croissante même pour des températures relativement élevées car la mobilité des chaînes est insuffisante pour assurer un transport efficace des ions jusqu'aux électrodes. **Nomenclature C/x ou D/x pour les densités de courant dans la littérature = cyclage du matériau en x heures entre des bornes de tension choisies. Exemple : Régime D = Cyclage en 1 heure.**

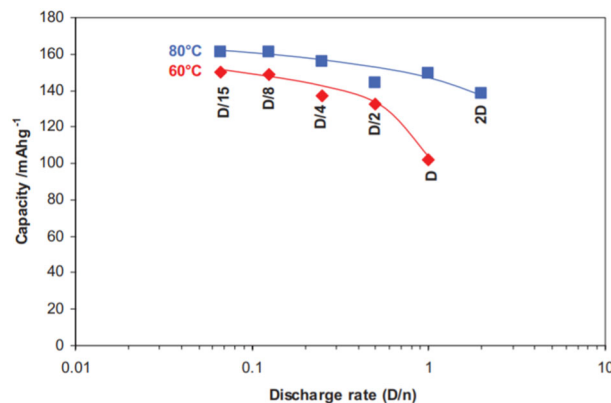


Figure 6: Capacité en décharge selon le régime de décharge et la température d'une batterie utilisant un électrolyte polymère à base de PEO
Matériau de cathode : LiFePO_4 (Capacité théorique : 170 mAh.g^{-1}) ⁶

Une des stratégies envisageables pour augmenter la mobilité des ions est l'utilisation d'électrolytes polymères composites, c'est-à-dire l'ajout de charges électrochimiquement actives ou inactives dans le SPE formulé pour agir sur différents paramètres physicochimiques. L'ajout de plastifiants liquides a par exemple pour effet d'abaisser la température de fusion et faciliter la formation des domaines amorphes mais cela aboutit aussi à une perte importante des propriétés mécaniques ainsi qu'une incompatibilité chimique avec l'électrode de lithium. Des problèmes de sécurité et de cyclabilité apparaissent et expliquent que l'ajout de plastifiants liquides soit assez délicat en pratique⁴.

Des particules inorganiques peuvent également être ajoutées au polymère. Ces ajouts vont notamment avoir pour effet d'empêcher la cristallisation du PEO en favorisant les domaines amorphes, augmentant ainsi du même coup la conductivité du polymère. La préparation de composites avec ces particules est simple puisqu'il suffit de les disperser dans le mélange de préparation avant l'élaboration de la membrane. Nous présentons dans le **Tableau II** quelques résultats de conductivité d'électrolytes polymères composites avec charges :

Tableau II : Résumé de quelques travaux sur des composites polymères imprégnés de sels/céramiques⁷

| Year | Polymer electrolyte ingredients | Ionic conductivity (S/cm) | Electrochemical windows | Battery configuration |
|------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------|
| 2007 | PEO-LiCF ₃ SO ₃ | 10 ⁻⁷ (25 °C) | - | - |
| 2015 | PEO-LiCF ₃ SO ₃ -Al ₂ O ₃ | 10 ⁻⁵ (25 °C) | - | - |
| 2000 | PEO-LiCF ₃ SO ₃ -γ-LiAlO ₂ | 2.9 × 10 ⁻⁶ (30 °C) | - | - |
| | PEO-LiBF ₄ -γ-LiAlO ₂ | 3 × 10 ⁻⁷ (30 °C) | - | - |
| | PEO-LiClO ₄ -TiO ₂ | 2.3 × 10 ⁻⁵ (30 °C) | - | - |
| | PEO-LiClO ₄ - Al ₂ O ₃ | 1 × 10 ⁻⁵ (30 °C) | - | - |
| 2010 | PEO-LiClO ₄ -8% ZnAl ₂ O ₄ | 10 ⁻⁵ (25 °C) | - | LiFePO ₄ /Li |
| 1999 | PEO-LiTFSI-5% SiO ₂ | 1.4 × 10 ⁻⁴ (25 °C) | - | - |
| | PEO-LiClO ₄ -8% SiO ₂ | 9.5 × 10 ⁻⁵ (25 °C) | - | - |
| 2013 | PEO-PVDF-LiClO ₄ -2% silica aerogel | 7.49 × 10 ⁻⁵ (30 °C) | - | - |
| 2005 | PUA-LiTFSI-SiO ₂ | 1.1 × 10 ⁻⁴ (60 °C) | 4.5 V | Li _{0.33} MnO ₂ /Li |
| 2005 | PEO-10% LiClO ₄ | 1.03 × 10 ⁻⁵ (30 °C) | - | - |
| | PEO-10%LiClO ₄ -5% TiO ₂ | 1.40 × 10 ⁻⁴ (30 °C) | - | - |
| 2014 | PEO-LiCF ₃ SO ₃ -10%TiO ₂ | 4.9 × 10 ⁻⁵ (30 °C) | - | - |

Nous remarquons donc que l'ajout de particules céramiques augmente la conductivité de quelques ordres de grandeur en augmentant le pourcentage de phase amorphe conductrice. Malgré cela, les performances souhaitées ne sont toujours pas atteintes pour une application industrielle notamment à température ambiante.

D'autres techniques comme le recours à des polymères réticulés ou greffés⁴ ou à des copolymères⁶ peuvent permettre d'augmenter la conductivité en inhibant le phénomène de cristallisation tout en conservant des propriétés mécaniques correctes mais l'objectif est encore loin d'être atteint car beaucoup de verrous technologiques subsistent.

A ces verrous technologiques, plusieurs voies de recherche sont à privilégier pour développer des électrolytes solides ⁷ :

- Créer un électrolyte polymère avec un nombre de transport de 1 pour le lithium et capable d'immobiliser les anions
- Augmenter la conductivité ionique à température ambiante et à basse température pour permettre une utilisation dans le spatial
- Favoriser une méthode d'auto assemblage pour préparer l'électrolyte polymère avec une structure optimisée pour la diffusion des espèces chargées
- Développer des méthodes in situ pour caractériser la croissance des dendrites de lithium et caractériser l'état de l'interface pendant le cyclage
- Optimiser le contact entre les électrodes et l'électrolyte
- Baisser l'impédance surfacique pour faciliter le transport ionique et permettre une utilisation à différents régimes de puissance de l'électrolyte

Vis-à-vis des problèmes de contact entre le matériau actif et l'électrolyte solide pouvant émerger, les interfaces étant bien plus complexes à former sur la totalité du matériau actif que dans le cas des électrolytes liquides, l'utilisation de cathodes composites intégrant directement une proportion d'électrolyte est essentielle. Cette solution technologique et ses apports aux performances de la batterie ont notamment été explorés par Zeng et al.⁸ sur un matériau LiFePO_4 . Le principe est schématisé en Figure 7.

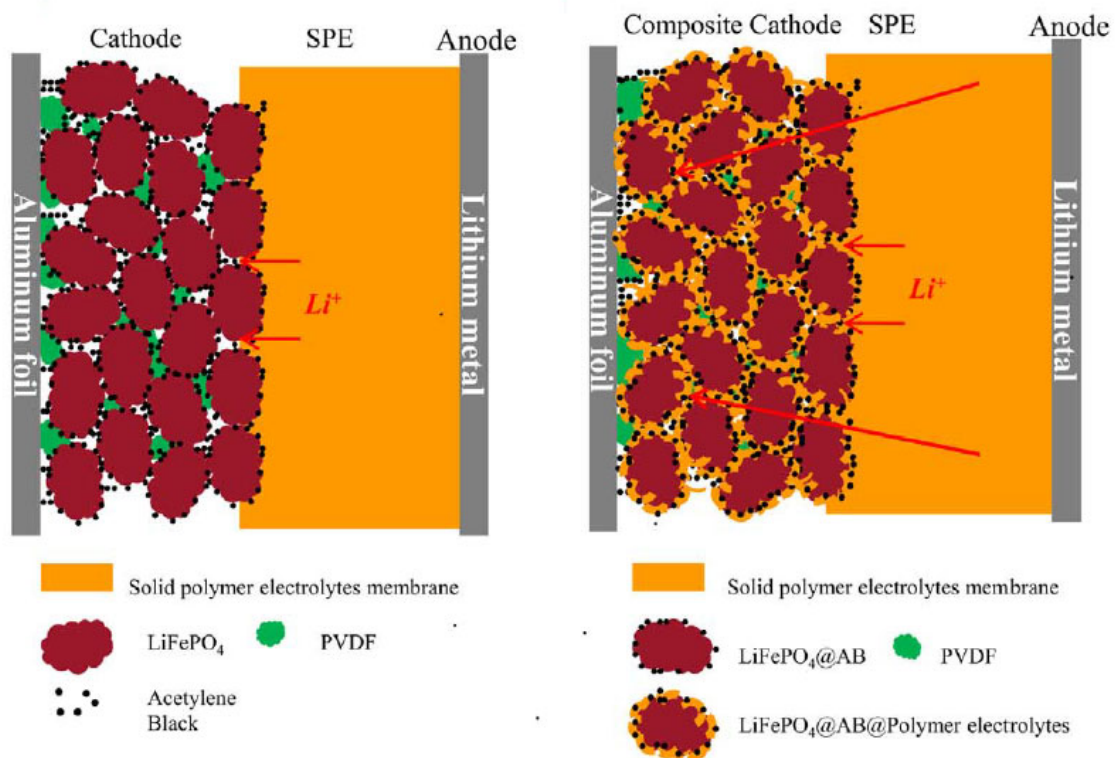


Figure 7 : Schéma d'une batterie solide utilisant un électrolyte solide polymère avec une cathode classiquement formulée (gauche) et une cathode préimprégnée (droite) ⁸

Dans le dispositif présenté à gauche sans imprégnation de la cathode par le SPE, les chemins de diffusion des ions lithium sont limités en raison de l'absence d'électrolyte autour de la totalité du matériau actif (= le matériau stockant les électrons de manière réversible par réaction redox). En effet, ces chemins de diffusion se limitent aux particules de matériau actif directement en contact avec l'électrolyte polymère, c'est-à-dire la surface de la cathode.

L'imprégnation peut se faire de différentes manières et a pour objectif de développer le contact entre particules de matériau actif et électrolyte solide pour assurer une conduction ionique dans l'ensemble de l'électrode. Dans le cas des travaux de Zeng et al., leur équipe a eu recours à la formation d'un revêtement (coating) à la surface des particules de matériau actif. Le principe est schématisé à droite sur la Figure 7 : ce coating permet une diffusion des ions lithium dans la totalité du matériau actif en créant des chemins de conduction ioniques entre la membrane de SPE et la surface des particules. De plus, en formulant directement l'électrolyte polymère sur les particules de matériau de cathode, il est possible de diminuer les tensions à l'interface et donc de minimiser les problèmes d'impédance surfacique⁸. Les performances comparées entre un système sans imprégnation (gauche) et avec imprégnation (droite) sont présentées en Figure 8 et permettent de confirmer l'importance de ce processus pour la conception de batteries tout solide.

(Nomenclature C/x ou D/x pour les densités de courant dans la littérature = cyclage du matériau en x heures sur bornes choisies. Exemple : Régime 2C = Cyclage en 30 minutes).

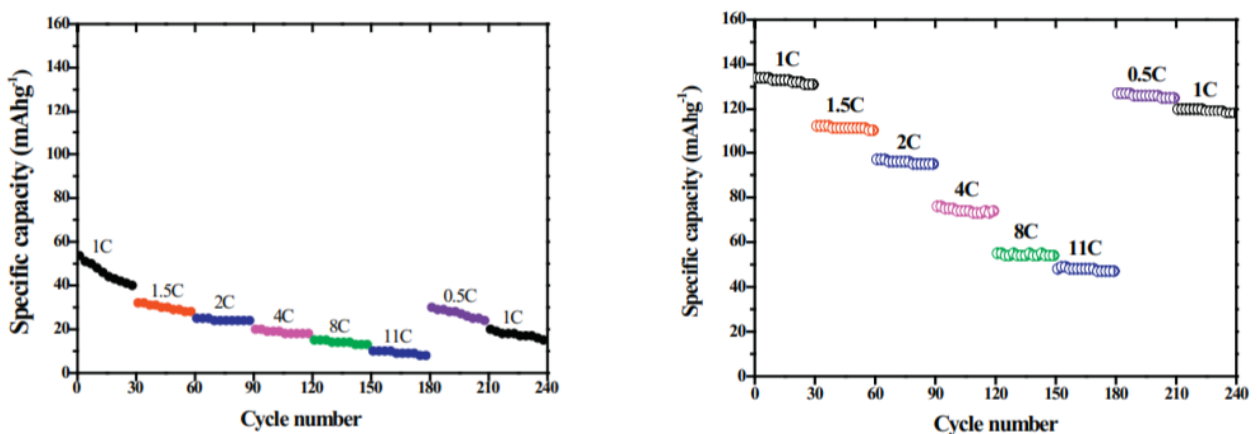


Figure 8 : Performances à différents régimes de courant d'un matériau LiFePO_4 sans imprégnation (gauche) et avec préimprégnation par un électrolyte polymère (droite)⁸

Si l'utilisation d'électrolytes solides pourrait permettre l'emploi de lithium métallique en anode et une hausse des performances au pôle anodique, la limitation principale immédiate en termes de performances demeure le matériau de cathode. Ce problème est toutefois directement relié au choix du lithium ion dans les batteries actuelles qui oblige à utiliser une cathode lithiée comme source d'ions lithium. Ainsi, il est possible d'envisager de nouveaux matériaux de cathode non lithiés si nous parvenons à les intégrer dans une batterie Li-métal type ASSB. Nous nous sommes donc intéressés aux métaux fluorés, famille de matériaux qui combinent fonctionnement à hauts potentiels et capacités importantes.

II. Les métaux fluorés

a. Généralités

Les métaux fluorés présentent plusieurs avantages : en raison de la nature de la liaison métal fluor, les potentiels de réaction redox de ces composés avec le lithium sont suffisamment élevés pour qu'ils puissent être envisagés en tant que matériaux de cathode en batteries lithium ($> 2,5$ V vs Li^+/Li). De plus, ces composés sont des composés dits de conversion capables d'échanges multiélectroniques lors desquels le métal de transition est réduit jusqu'à son degré d'oxydation 0⁹. Quelques valeurs théoriques de capacités et densités d'énergie massique de fluorures sont données dans le **Tableau III**.

Tableau III: Caractéristiques théoriques de quelques métaux fluorés et de cathodes d'insertion⁹

| Cathode | Potentiel redox (en V vs Li^+/Li) et nombre d'électrons échangés au cours du processus redox | Capacité spécifique (mAh/g) | Energie Spécifique (Wh/kg) |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| FeF_3 | 2,74 (3 e ⁻) | 712 | 1 951 |
| MnF_3 | 2,65 (3 e ⁻) | 719 | 1 905 |
| CuF_2 | 3,55 (2 e ⁻) | 528 | 1 874 |
| CoF_2 | 2,86 (2 e ⁻) | 553 | 1 578 |
| NiF_2 | 2,96 (2 e ⁻) | 554 | 1 435 |

A titre de comparaison, des matériaux utilisés récemment dans les batteries lithium comme $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) et $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA) se positionnent autour de 700 - 800 Wh/kg¹⁰ au niveau du matériau actif seul. Les fluorures métalliques ont donc des valeurs de densités d'énergie massique théoriques jusqu'à 3 fois plus élevées que les matériaux d'insertion pour les applications de stockage d'énergie si l'étape de conversion est exploitable, c'est-à-dire si la totalité des électrons peut être échangée de manière réversible.

Mais leur potentialité reste relativement inexplorée car ce sont des isolants électriques présentant une cinétique lente et une polarisation importante entre les processus de décharge et de charge dans les batteries au lithium⁹. De plus, les performances de ces matériaux ne peuvent être correctement exploitées que par ajout d'un agent conducteur suivi d'un cobroyage mécanique avec le métal fluoré dans la plupart des cas. Cela permet d'obtenir des particules suffisamment petites pour permettre la diffusion des électrons mais aussi de former un squelette conducteur autour des particules isolantes pour assurer une bonne conduction électronique jusqu'au collecteur de courant.

Les mesures galvanostatiques suivantes sur un échantillon de FeF_3 et un échantillon cobroyé avec du noir de carbone montrent la nécessité de l'ajout d'un agent conducteur et de la réduction de tailles de particules ¹¹ :

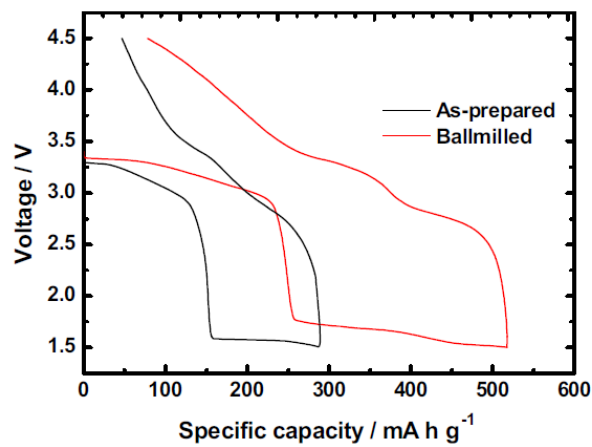


Figure 9: Cycle charge décharge de FeF_3 (courbe noire) et de FeF_3 co broyé avec du noir d'acétylène pendant 1h à 600 rpm (courbe rouge) ¹¹

Ces composés sont également hygroscopiques pour la plupart : ce phénomène est indésirable en électrochimie car l'hydratation a tendance à diminuer les performances en ajoutant de la masse inerte (capacité théorique en intercalation pour $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de 161 mAh/g contre 237 mAh/g pour FeF_3 anhydre). Ces matériaux nécessitent donc des précautions de préparation particulières comme des traitements thermiques si la synthèse a été faite en voie aqueuse par exemple. Dans notre cas, à l'aide de la fluoration gaz solide, dont le dispositif est présenté en Figure 10 et utilisé par exemple dans les travaux de Louvain et al.¹², nous pouvons synthétiser ces composés directement sous forme anhydre à une échelle permettant une exploitation industrielle et nous affranchir alors de ce problème. Les métaux fluorés préparés en voie anhydre par fluoration gaz solide sont donc des matériaux de choix pour les cathodes de batteries lithium et les études sur ces matériaux sont nombreuses.

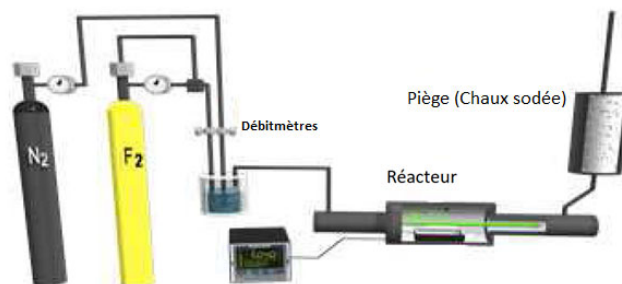


Figure 10 : Schéma du dispositif de fluoration gaz solide utilisé à l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand

Les métaux fluorés font partie des composés dits de conversion : le métal peut être réduit à son degré d'oxydation 0 aboutissant à la formation de particules métalliques et de LiF . Si le mécanisme électrochimique exact est complexe et est encore sujet de recherches et discussions, il a été montré expérimentalement que l'exploitation de l'étape de conversion posait des problèmes de réversibilité et donc de cyclabilité.

En effet, plusieurs équipes de recherche ont remarqué une détérioration rapide de la capacité au cours des cycles lorsque la fenêtre de potentiel permettait la conversion du FeF_3 (qui se produit en dessous de 1,5V), phénomène qui n'est pas aussi important si la limite basse de la fenêtre est placée au-dessus de 2V comme le montrent les mesures suivantes :

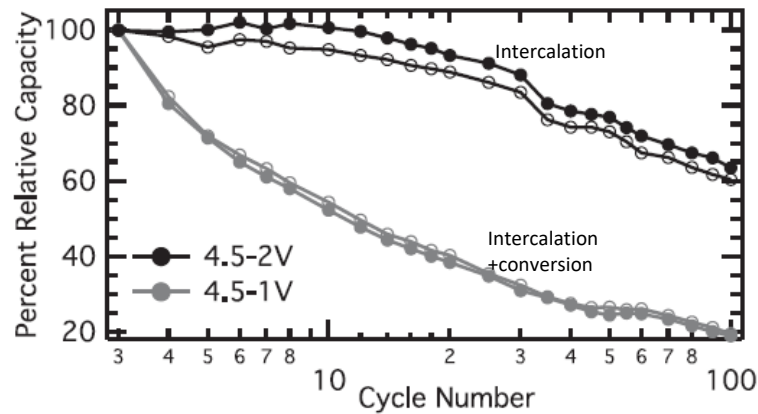


Figure 11: Perte relative de capacité en charge et en décharge d'un échantillon de FeF_3 au cours du cyclage pour deux fenêtres de potentiel¹³

Ce phénomène s'explique a priori de deux façons¹⁴ : d'une part, l'étape de conversion en décharge aboutit à la formation de LiF , composé solide très stable créant une interface solide et isolante qui ralentit les processus électrochimiques. Cette mauvaise cyclabilité s'explique aussi par des changements structuraux importants lors de l'étape de conversion du FeF_3 en fer. Cela aboutit à des déformations importantes et difficiles à reproduire d'un cycle à l'autre ce qui explique la perte rapide de capacité au cours du cyclage¹¹. Nous illustrons ici les problèmes de réversibilité en conversion par le cas du FeF_3 mais il en est de même avec tous les métaux fluorés qui sont des matériaux de conversion.

Pour cette thèse, nous avons choisi de nous concentrer sur 3 éléments de transition : le manganèse, le fer et le cuivre car leurs équivalents fluorés possèdent des propriétés électrochimiques intéressantes comme illustré en **Tableau IV**.

Tableau IV : Valeurs théoriques de capacités, potentiel de réaction et densités d'énergie massique et volumique de différents matériaux fluorés (EMF : ElectroMotive Force)⁹

| | Capacité (mAh/g) et nombre d'électrons échangés | EMF (V) | Densité d'énergie massique (Wh/kg) | Densité d'énergie volumique (Wh/L) |
|----------------|-------------------------------------------------|---------|------------------------------------|------------------------------------|
| CoF_3 | 694 (3 e-) | 3,61 | 2121 | 4211 |
| CrF_3 | 738 (3 e-) | 2,28 | 1412 | 2708 |
| VF_3 | 745 (3 e-) | 1,85 | 1157 | 2096 |
| MnF_2 | 577 (2 e-) | 1,91 | 958 | 2073 |
| MnF_3 | 718 (3 e-) | 2,64 | 1597 | 3003 |
| FeF_2 | 571 (2 e-) | 2,63 | 1307 | 2877 |
| FeF_3 | 713 (3 e-) | 2,73 | 1644 | 3224 |
| CuF_2 | 528 (2 e-) | 3,54 | 1645 | 3797 |

De plus, ces éléments chimiques sont présents en abondance dans la croûte terrestre et présentent moins de danger pour l'environnement et l'Homme que le cobalt, le chrome ou

bien le vanadium¹⁵ en plus d'être économiquement plus intéressants comme résumé dans la Figure 12. Nous présentons dans la suite de cette partie l'état de l'art sur les fluorures analogues de ces centres métalliques : FeF₃, FeF₂, MnF₃, MnF₂ et de CuF₂.

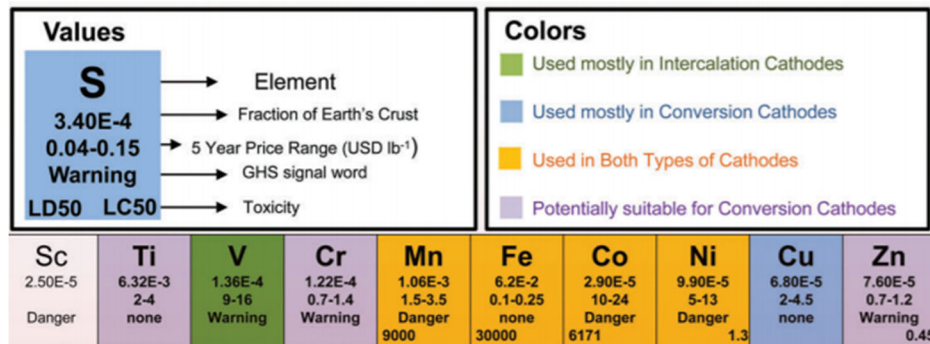
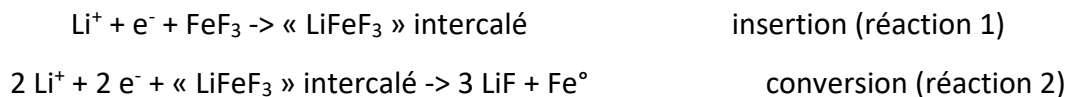


Figure 12 : Abondance des éléments chimiques dans la croûte terrestre, prix moyen et risques pour la santé humaine et l'environnement¹⁵

b. FeF₃, FeF₂, CuF₂, MnF₂ et MnF₃

Le trifluorure de fer FeF₃ est le métal fluoré le plus étudié dans la littérature car il présente de nombreux avantages. En effet, non seulement sa capacité théorique est plus élevée que les matériaux utilisés actuellement (237 mAh/g pour 1 électron et 712 mAh/g pour 3 électrons échangés contre 200 mAh/g pour les matériaux NCA au niveau du matériau actif) comme les autres métaux fluorés, mais le couple rédox Fe(III)/Fe(II) est un couple inoffensif pour l'environnement et facile à exploiter commercialement car très disponible. De plus, il possède une capacité théorique plus élevées que les autres fluorures considérés¹.

Il existe deux types de réactions successives au sein des électrodes de FeF₃, la réaction d'insertion (réaction 1) qui consiste en des intercalations et désintercalations réversibles d'ions lithium sans changement de la structure cristalline par réduction du Fe³⁺ en Fe²⁺ et inversement, ainsi que la réaction de conversion (réaction 2), qui consiste en une réduction du Fe²⁺ en Fe⁰ et entraîne un changement de la structure des matériaux.



Si elle pouvait être stabilisée au cours du cyclage, la capacité de ce matériau pourrait permettre d'atteindre des durées d'utilisation beaucoup plus importantes car la capacité théorique de ce matériau pour l'échange de trois électrons est de 712 mAh/g. Pour ces raisons, FeF₃ constitue un matériau très intéressant et prometteur pour ce type d'applications¹.

Ce mécanisme en deux étapes se caractérise expérimentalement par l'apparition d'un plateau dit « de conversion » autour de 1,5 V comme le montre la Figure 9. Si la séparation entre insertion et conversion est clairement observable dans le profil de décharge, le mécanisme réactionnel ne peut pour autant se limiter à une description en deux étapes : en

effet, les intermédiaires réactionnels du mécanisme sont nombreux et de stœchiométries complexes, dont la stabilisation dépend de plusieurs facteurs.

Une étude par simulation de Doe et al.¹⁶ par exemple a permis d'identifier plusieurs phases $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{F}_z$ susceptibles d'être stabilisées au cours du mécanisme électrochimique. Cette publication constitue ainsi une base de travail pour les études mécanistiques expérimentales qui ont été menées par la suite. Le diagramme ternaire présenté en Figure 13 permet d'identifier ces différents intermédiaires réactionnels potentiels.

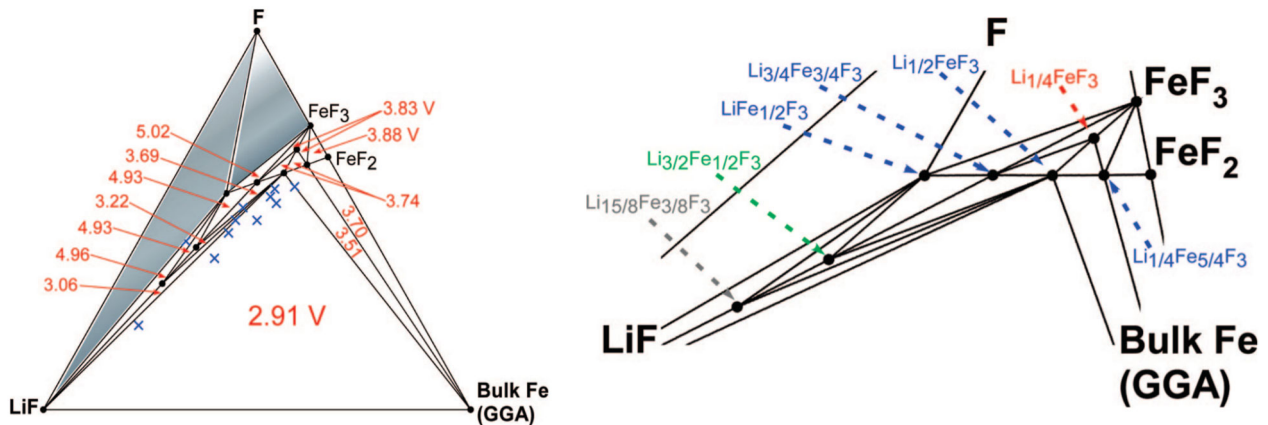


Figure 13 : Diagramme ternaire entre LiF, Fe et F reportant différentes phases thermodynamiquement stabilisables (à gauche), zoom sur quelques phases $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{F}_z$ (à droite)¹⁶

Nous avons réalisé une étude operando par Spectroscopie des Rayons X (XAS)¹⁷ qui a révélé que la nature des phases intermédiaires se formant lors de la lithiation du matériau dépendait de la forme allotropique de FeF_3 (Pyrochlore ou rhomboédrique dans notre étude) comme résumé dans la Figure 14. En effet, dans ces travaux, les stœchiométries des phases Li_xFeF_3 intermédiaires sont différentes et aboutissent à des comportements électrochimiques différents selon la variété allotropique de l'échantillon de départ de FeF_3 utilisé.

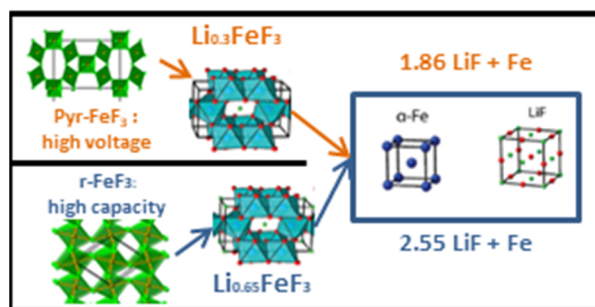


Figure 14 : Résumé des observations faites d'après l'étude XAS operando sur deux échantillons de FeF_3 de forme allotropique différente¹⁷

Une étude plus récente et complète par Hua et al.¹⁸ constitue un nouveau pivot dans la compréhension du mécanisme de FeF_3 mais aussi des fluorures métalliques MF_2 : en effet, ce mécanisme comprend de nombreuses déconstructions/reconstructions de phases intermédiaires impliquant des déplacements atomiques importants. La diffusion des ions métalliques apparaît ainsi comme primordiale pour assurer ces déplacements atomiques complexes. Le mécanisme de lithiation et délithiation de FeF_3 décrit par Hua et al.¹⁸ est résumé dans la Figure 15.

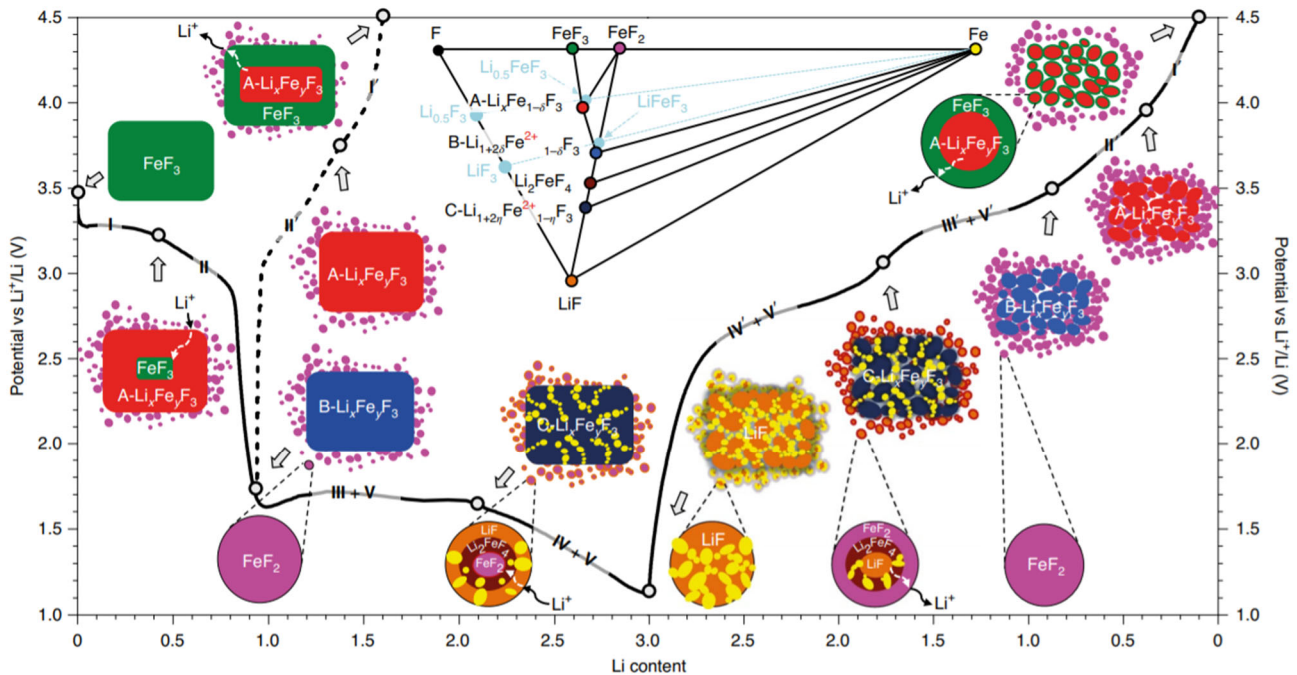


Figure 15 : Schématisation du mécanisme électrochimique et des changements de phases successifs¹⁸

Le mécanisme électrochimique de FeF_3 mais aussi des fluorures en général en charge et en décharge est encore en cours d'exploration et se révèle donc bien plus complexe qu'un simple mécanisme en une ou deux étapes d'insertion et/ou de conversion. Il en est en effet de même pour l'étape de conversion des difluorures comme FeF_2 , CuF_2 et MnF_2 qui ne se résume pas à une transformation de MF_2 en $\text{M} + \text{LiF}$: au contraire, des distributions de phases intermédiaires inhomogènes au sein des particules de matériau actif ont été observées dans cette même étude pour CuF_2 ¹⁸.

Différentes études expérimentales de cyclage sur FeF_3 sont présentes dans la littérature et permettent d'évaluer la pertinence de l'utilisation de ce matériau comme cathode en batteries Lithium. On peut noter par exemple les travaux de Qiu et al.¹⁹ sur des nanoparticules de $\text{FeF}_3 \cdot 0,33 \text{H}_2\text{O}$ (HTB FeF_3 : forme allotropique Hexagonal Tungsten Bronze) greffées sur oxyde de graphite réduit (rGO). Ils ont ainsi obtenu une capacité réversible de 133 mAh/g après 100 cycles à 100 mA/g et des performances nettement améliorées par rapport aux particules seules comme nous pouvons le voir en Figure 16.

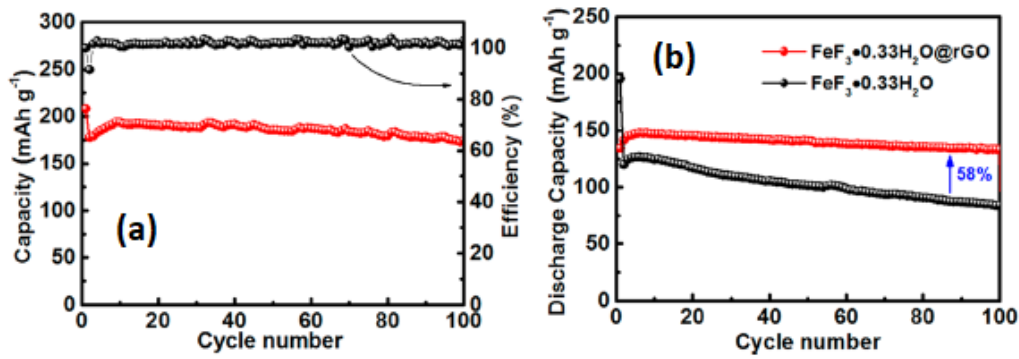


Figure 16: Performances en cyclage du composite $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}/\text{rGO}$
 (a) Cyclage à 100 mA/g et efficacité coulombique associée
 (b) Comparaison des cyclages des particules non greffées et greffées sur rGO à 500 mA/g¹⁹

Ce composite possède donc des propriétés de cyclabilité intéressantes : ces performances peuvent être attribuées à la fois à l'augmentation de conductivité apportée par le rGO mais aussi par la nucléation des nanoparticules de FeF_3 qui se produit de manière contrôlée sur le graphite évitant ainsi l'agglomération des domaines. Le cyclage a été fait uniquement sur l'étape d'intercalation dans cette étude.

Ce résultat peut être comparé aux travaux de Guérin et al.²⁰: le composé FeF_3 est obtenu par fluoration gazeuse de FeSi_2 , permettant d'obtenir une structure poreuse par dégagement de SiF_4 porogène. La fluoration gazeuse a aussi pour avantage d'aboutir à la formation de particules de tailles réduites sans traitement thermique ou mécano-chimique. Le cut-off de décharge a été placé à 2,5 V pour limiter au maximum l'apparition de l'étape de conversion. Une capacité réversible de 95 mAh/g en intercalation a ainsi été obtenue après 116 cycles à C/20 sans ajout d'oxyde de graphite réduit coûteux comme le montre la Figure 17.

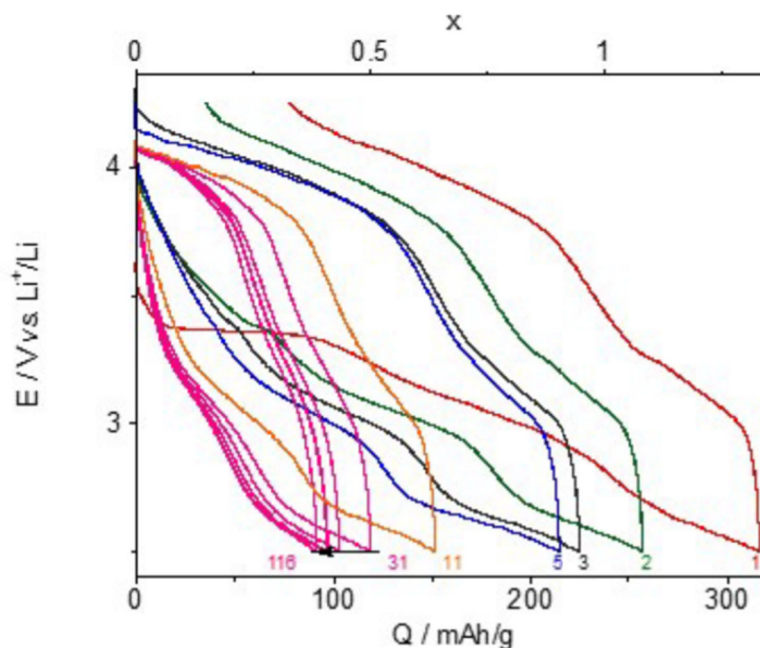


Figure 17: Cyclage de FeF_3 obtenu par fluoration gaz solide de FeSi_2 à 60 °C et à C/20²⁰

Nous pouvons aussi citer les travaux de Fu et al.²¹ sur des composites nanofibres de carbone/FeF₃ souples et cyclés en conversion. La synthèse se réalise par dépôt de carbone sur des fibres d'un précurseur ferrique avant d'être fluorées. Le résultat est un réseau de fibres souples de FeF₃ enrobées de carbone : cette technique permet de prévenir la dissolution des nanoparticules fluorées mais aussi leur agrégation tout en donnant de la souplesse et donc de la tenue mécanique à l'électrode. Une capacité réversible en conversion remarquable de 520 mAh/g a été obtenue après 400 cycles à 100 mA/g. Les résultats détaillés en puissance sont présentés en Figure 18.

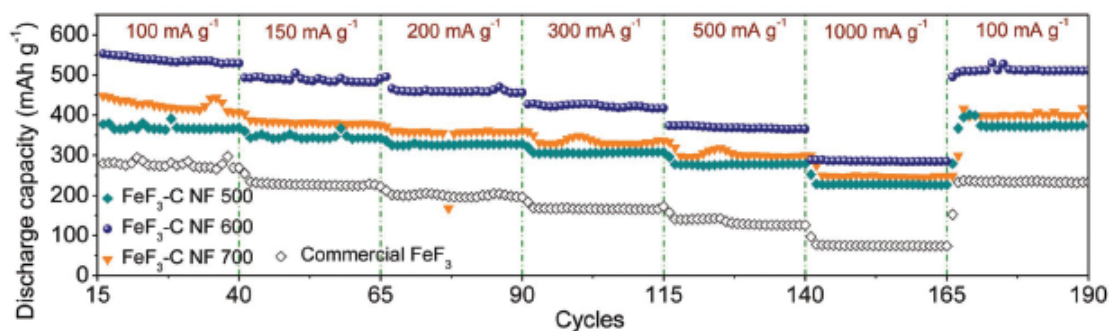


Figure 18: Performances des composites pour différentes températures de carbonisation et comparaison avec du FeF₃ commercial broyé avec du carbone²¹

Enfin, une étude particulièrement intéressante sur des particules de FeF₂ par Huang et al.²² est à relever. Dans celle-ci, les domaines de FeF₂ sont greffés sur des nanotubes de carbones. Ces nanotubes de carbone sont également imprégnés d'électrolyte polymère constitué de PEO/LiTFSI afin de faciliter le contact entre le matériau actif et l'électrolyte polymère. Des résultats de cyclabilité sont présentés en Figure 19 a) pour comparaison entre cyclage dans un électrolyte liquide et cyclage dans un électrolyte polymère EO avec deux ratios molaires entre EO et LiTFSI différents (Pol2 : 20 :1 et Pol4 : 40 :1). En Figure 19 b), les performances avec la cathode composite Pol2 sont comparées avec des résultats en électrolyte liquide sur FeF₂ et FeF₃ dans la littérature.

Cette étude révèle donc le potentiel de l'utilisation du fluorure de fer (II) dans un dispositif type ASSB avec une cyclabilité plus intéressante qu'en électrolyte liquide organique. Cette amélioration de la cyclabilité et du mécanisme provient à la fois de la limitation des effets de dissolution du matériau actif dans l'électrolyte, l'électrolyte polymère étant chimiquement plus inerte, mais aussi de l'effet « tampon » apporté par l'électrolyte polymère lors des variations volumiques du matériau actif. En effet, d'après l'étude de Huang et al.²², l'électrolyte polymère forme une surface élastique à la surface du matériau actif capable d'amortir les changements de volume. L'utilisation de matériaux fluorés avec des électrolytes solides semble donc particulièrement intéressante bien que le sujet soit encore peu exploré dans la littérature : cette étude semble particulièrement prometteuse et pourrait être étendue à d'autres fluorures.

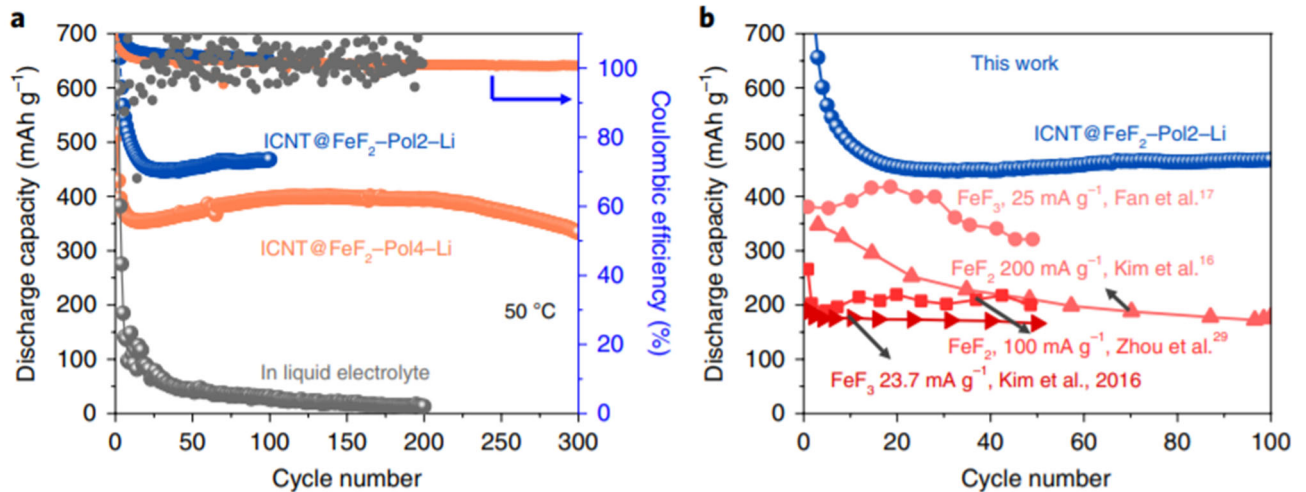


Figure 19 : Rétention de capacité à 50 mA/g et à 50 °C dans différentes conditions d'utilisation de FeF₂ (ICNT : Nanotubes de carbone imprégnés = Cathodes composites) (a) et comparaison avec différents résultats dans la littérature (b)²²

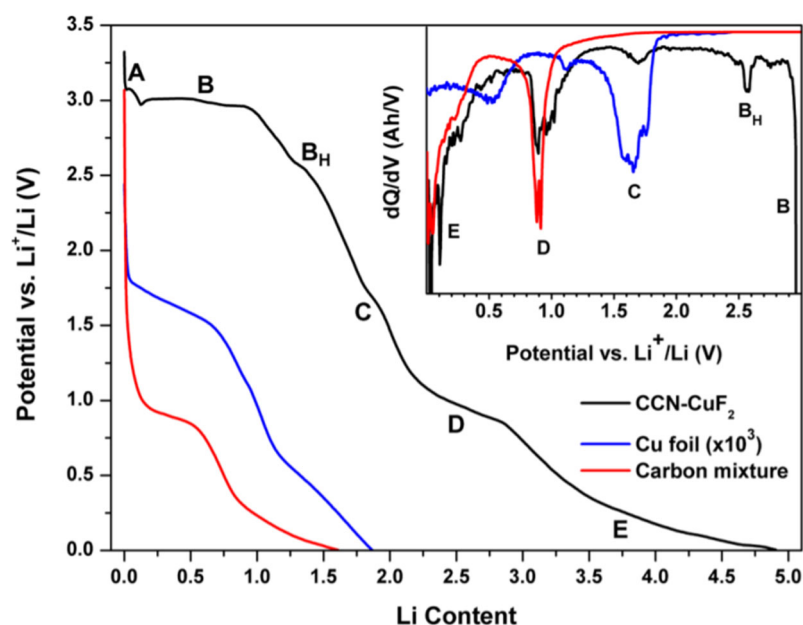
Aucune étude expérimentale sur MnF₃ n'a été trouvée, nous présentons donc quelques études sur MnF₂ et CuF₂ même si ces composés sont moins étudiés que FeF₃. En effet, CuF₂ et MnF₂ présentent un inconvénient majeur par rapport au FeF₃ : ils ne sont pas aussi stables électrochimiquement que celui-ci dans les électrolytes liquides organiques utilisés classiquement. Leur exploitation est donc assez complexe et requiert des mises en forme adaptées.

Wang et al.²³ présente une comparaison des comportements électrochimiques de FeF₂ et de CuF₂. Ils montrent ainsi que lors de la conversion de FeF₂, une nucléation de nanoparticules de fer métallique de moins de 5 nm de diamètre est observée à proximité de la phase LiF conjointement formée en raison d'une faible diffusion du fer. Les nanoparticules de fer sont interconnectées et forment un réseau bicontinu qui permet la conduction locale des électrons à travers la phase LiF isolante. De plus, l'interface formée entre les deux phases est très importante et facilite ainsi le transport ionique pendant la recharge. Ces résultats permettent d'expliquer la réversibilité relativement élevée du lithium dans FeF₂. En revanche pour CuF₂, aucun réseau continu de particules de cuivre n'a été observé. En effet, les particules de cuivre ont tendance à s'agréger pour former des particules entre 5 et 12 nm de diamètre après décharge ce qui complique la reformation de CuF₂ et pourrait expliquer la perte de réversibilité observée.

Hua et al.²⁴ explique l'irréversibilité de CuF₂ par une dissolution d'un intermédiaire réactionnel cuivré dans l'électrolyte provoquant une dégradation progressive de l'électrode. En effet, le mécanisme de charge de Cu en CuF₂ passe par la formation d'un intermédiaire Cu⁺ susceptible de se dissoudre dans les électrolytes liquides organiques. Une partie des ions cuivre est ainsi consommée et empêche la transformation complète du Cu obtenu en fin de décharge en CuF₂ en fin de recharge. De même, la diffusion des ions cuivre est moins élevée ce qui aboutit à la formation de particules plus agglomérées et rejoint le résultat de Wang et

al.²³ mais aussi les conclusions de Hua et al.¹⁸ dans leur étude plus récente sur le composé FeF₃ sur l'importance de la mobilité des ions métalliques.

Le mécanisme électrochimique en première décharge et les événements rédox associés aux différents changements de pente identifiés dans la courbe galvanostatique de cyclage de CuF₂ et sa dérivée sont présentés en Figure 20:



| first discharge | | |
|-----------------|----------------------|--------------------------------------------------------|
| A | 3.3 V ^b | CF _x lithiation |
| B | 3.25 V ^d | CuF ₂ one-step lithiation forming Cu + 2LiF |
| B _H | 2.5 V ^c | reaction of the hydrated CuF ₂ phase |
| C | 1.7 V ^b | electrolyte (mainly DMC) decomposition on Cu surface |
| D | 0.65 V ^b | electrolyte (EC/DMC) decomposition on carbon surface |
| E | 0.4–0 V ^b | reactions related to carbon |

Figure 20 : Décharge galvanostatique d'un échantillon de CuF₂ cobroyé carbone cyclé à C/100 et comparée à la décharge d'un feuillet de cuivre (Rouge) et à un dépôt 100% carbone (Bleu) en demi piles et attributions des événements redox correspondants aux changements de pente et aux pics identifiés dans la dérivée dQ/dV²⁴

Ces mesures mettent en avant la forte réactivité de CuF₂ avec l'électrolyte liquide organique en révélant la présence de nombreuses réactions de décomposition. L'utilisation pratique de CuF₂ seul est donc compromise en l'état. La stabilisation en cyclage de CuF₂ reste un processus complexe et peu d'études de performances et de cyclabilité de ce matériau ont été reportées dans la littérature en raison de son instabilité en électrolyte liquide organique. L'utilisation de CuF₂ avec un électrolyte solide est donc une voie d'exploration particulièrement pertinente mais qui n'a jamais été envisagée dans la littérature à notre connaissance. Cette voie sera explorée dans ce travail.

Pour le manganèse fluoré MnF_2 , plusieurs études de composites avec des matrices carbonées comme des nanotubes de carbone simple ou multi parois ont été publiées²⁵⁻²⁷ tout comme des composites avec des nanobâtonnets de carbone²⁸. Cependant, quelle que soit la mise en forme, le problème principal du MnF_2 est son potentiel de conversion bas comme nous pouvons le voir en Figure 21 et 23 sur ces courbes galvanostatiques tirées des différentes publications citées précédemment ce qui explique pourquoi ce matériau est étudié en tant que matériau d'anode pour les systèmes Li-ion dans les travaux de Zhang et al.²⁷.

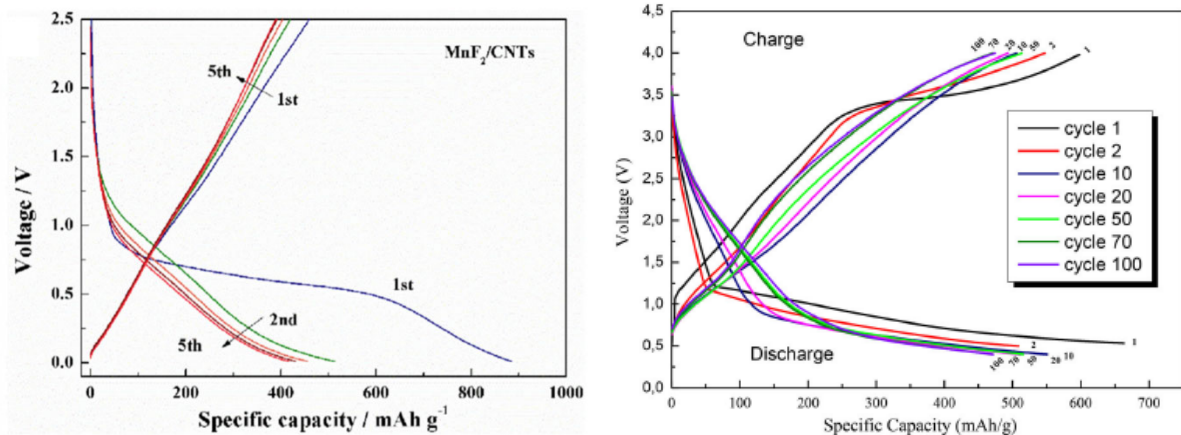


Figure 21 et Figure 22: Cyclages galvanostatiques de MnF_2/C (gauche tirée de référence²⁷ et droite tirée de référence²⁵)

MnF_2 est donc difficilement utilisable seul en tant que cathode en batterie lithium pour des applications à haut potentiel, le potentiel redox étant assez faible et assignant MnF_2 plutôt à des utilisations en tant que matériau d'anode. Il possède néanmoins une bonne cyclabilité par rapport aux autres fluorures.

Une des méthodes pour tirer parti à la fois de la capacité théorique élevée de FeF_3 , du haut potentiel de réaction de CuF_2 et de la réversibilité de MnF_2 est de former des matériaux multimétalliques fluorés utilisant deux ou trois de ces centres métalliques pour combiner les propriétés électrochimiques des fluorures correspondants. Nous présentons quelques exemples de la littérature dans la sous-partie suivante.

c. Composés multimétalliques fluorés $M_1M_2F_y$

Plusieurs travaux traitent de l'intérêt de combiner deux métaux fluorés dans un matériau type $M_1M_2F_y$ (Avec M_1 et M_2 2 métaux de transition). Nous pouvons citer les travaux de Ding et al.²⁹ sur le dopage de FeF_3 par du manganèse. Selon les auteurs, cela a pour effet d'élargir la cavité hexagonale de $FeF_3 \cdot 0,33H_2O$ tout en réduisant la bande interdite et donc en augmentant la conductivité intrinsèque. Un taux expérimental de dopage optimal de 8% molaire de manganèse a ainsi été déterminé : les performances sont présentées en Figure 23.

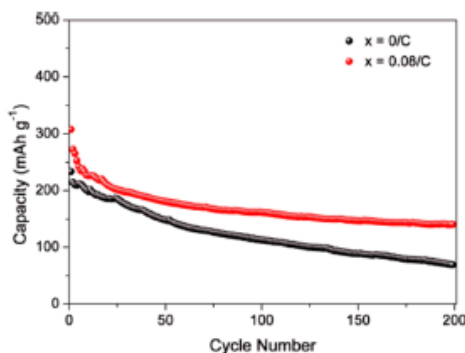


Figure 23: Performances comparées d'un échantillon de $FeF_3 \cdot 0,33 H_2O$ non dopé (noir) et dopé 8% de Mn (rouge)²⁹

L'ajout de manganèse dans un fluorure multimétallique pourrait donc aider à améliorer la cyclabilité du matériau de cathode même si MnF_2 est inactif électrochimiquement dans la fenêtre de potentiel d'exploitation de cette étude. Nous pouvons relever aussi les travaux de Gordon et al.³⁰ sur des particules de métaux fluorés préparées in situ directement sur des nanotubes de carbone par imprégnation de précurseurs puis fluoration. Cette méthode a permis de préparer plusieurs échantillons de MF_2 /Nanotubes de carbone multi parois (MWCNT) mais aussi des mixtes $M_1M_2F_y$ /MWCNT et ainsi combiner les comportements électrochimiques respectifs des différents fluorures simples.

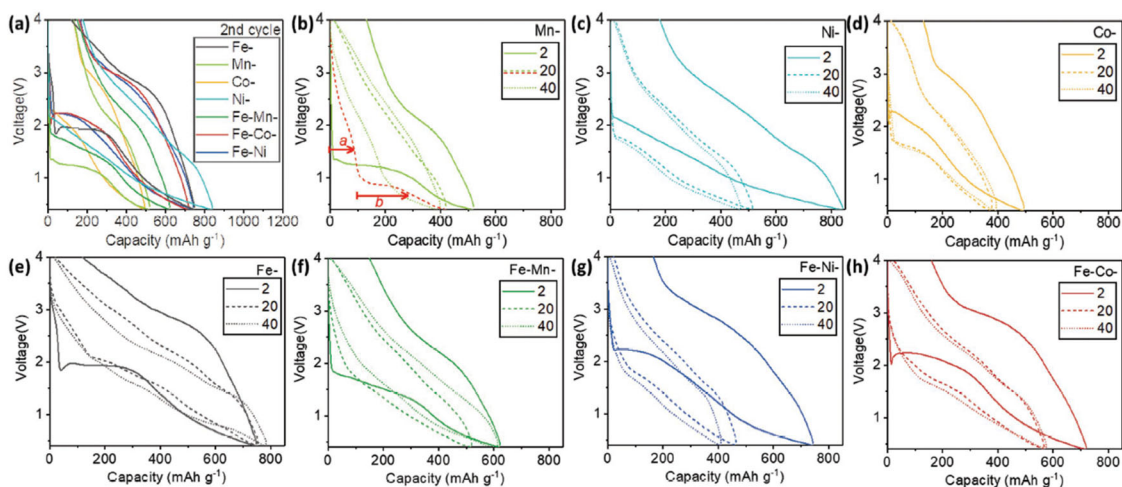


Figure 24: Profils de cyclage comparés (a) et pour les 2^e, 20^e et 40^e cycles pour chaque composition (b-h, densité de courant 140 mA/g, ratio molaire 1/1 entre les deux métaux et ratio massique 1/1 MWCNT/MF₂)³⁰

La combinaison de CuF_2 avec FeF_2 a également été étudiée. Omenya et al.³¹ ont notamment comparé le cyclage galvanostatique sur quelques cycles de CuF_2 et d'un produit $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{F}_2$ préparé par cobroyage mécanique de CuF_2 et FeF_2 . Les résultats sont présentés en Figure 25:

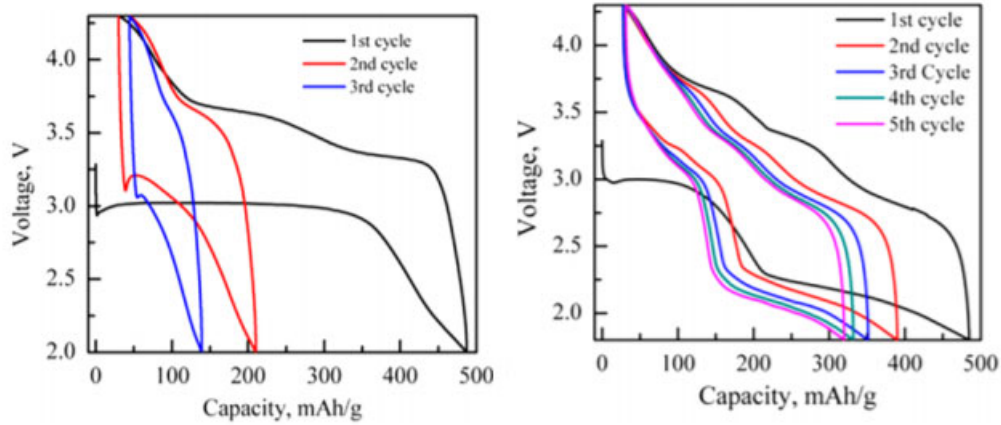


Figure 25 : Cyclage galvanostatique comparé de CuF_2 et de $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{F}_2$ à $C/100$, température ambiante et en électrolyte liquide organique³¹

La formation d'un composé multimétallique fluoré $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{F}_2$ permet donc de coupler les propriétés électrochimiques des deux fluorures simples CuF_2 et FeF_2 , à savoir le haut potentiel de réaction de CuF_2 et la cyclabilité de FeF_2 dans un nouveau matériau de cathode fluoré aux performances électrochimiques intéressantes et ce même en électrolyte liquide organique. Wang et al.³² ont également étudié le comportement électrochimique de $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{F}_2$: ce composite préparé par mécanochimie présente une hystérèse bien plus faible que les difluorures seuls et une rétention de capacité intéressante. La courbe électrochimique combine les profils électrochimiques des deux fluorures et permet d'obtenir une importante capacité réversible autour de 500 mAh/g à une densité de courant de 9,2 mA/g comme montré en Figure 26.

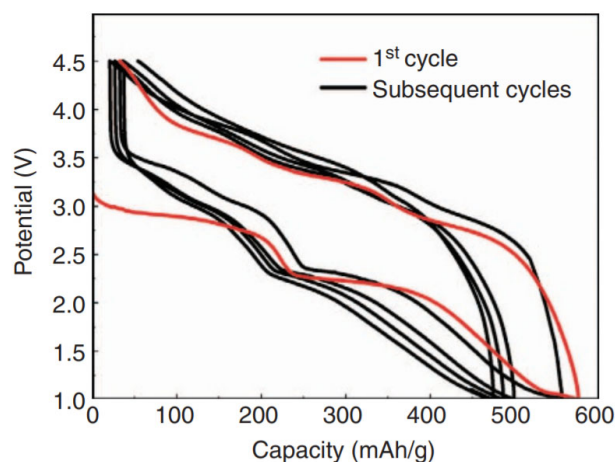


Figure 26 : Cyclage galvanostatique à 9,2 mA/g de $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{F}_2$ (droite)³²

Ces mesures suggèrent qu'après une première décharge où les redox de Fe et Cu sont bien séparés en potentiel, un broyage électrochimique a lieu ce qui aboutit à un profil de cyclage « lissé » présentant une faible hystérèse. Une proposition de mécanisme par Wang et al. est présentée en Figure 27. Un brevet a par ailleurs été déposé auprès du Département de l'Énergie aux États Unis par cette même équipe mais n'a pas été maintenu au-delà de 2017.

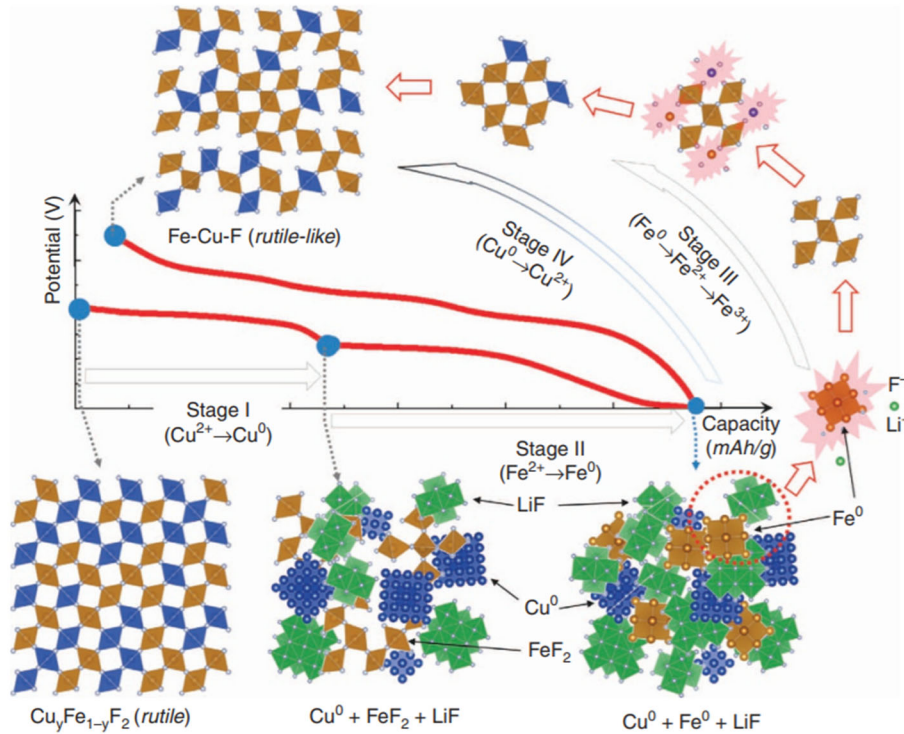


Figure 27: Proposition de mécanisme de décharge/charge de $Cu_yFe_{1-y}F_2$ ³²

D'autres travaux du même type ont été menés sur des dopages au cobalt du fer fluoré par exemple³³⁻³⁵ mais nous ne présentons ici que les fluorures multimétalliques constitués des centres métalliques choisis. Les améliorations de performance sont néanmoins bien présentes pour ces composés par rapport aux fluorures simples.

Par cette revue des métaux fluorés et de leurs applications en batteries lithium, nous pouvons voir que ces composés présentent plusieurs avantages qui pourraient leur permettre de concurrencer les matériaux d'insertion utilisés actuellement. Cependant, plusieurs étapes d'optimisation sont nécessaires : si certaines ont été identifiées comme la réduction de la taille des particules ou l'ajout d'un agent conducteur, les recherches sont encore nécessaires pour résoudre les problèmes de dissolution ou d'irréversibilité du phénomène de conversion en général pour pouvoir exploiter totalement ce mécanisme électrochimique. En ce sens, l'utilisation de fluorures multimétalliques est une solution pertinente pour améliorer les performances des cathodes fluorées.

Dans la littérature explorée, ces matériaux sont formés notamment par cobroyage mécanique de fluorures simples. Cependant, cette méthode de synthèse n'est pas adaptable à une échelle pilote industrielle en termes d'efficacité de la technique pour des synthèses en

grandes quantités. Dans cette étude, nous avons privilégié et exploré la préparation de fluorures multimétalliques par fluoration gaz-solide sur des gabarits multimétalliques sélectionnés sur différents critères. Nous nous sommes donc intéressés aux Bleus de Prusse (BP) et leurs Analogues (BPAs) mais aussi aux Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) en tant que précurseurs pour la fluoration en raison notamment de leurs propriétés intéressantes comme leur versatilité de composition, leur structure ouverte et leur utilisation récurrente pour la formation d'oxydes uniques par calcination sous air, propriété pouvant être valorisée également sous fluor. Les caractéristiques générales mais aussi le mécanisme d'évolution thermique de ces deux familles de matériaux multimétalliques d'après la littérature sont décrites dans les prochaines parties de ce chapitre bibliographique.

III. Bleus de Prusse et Bleus de Prusse Analogues (BP/BPAs)

a. Structure, méthodes de synthèse et morphologie

Les propriétés des gabarits Bleus de Prusse (BP) et leurs Analogues (BPA) d'après la littérature sont explorées dans cette partie. On distingue les Bleus de Prusse dits solubles riches en alcalins de formule générale $A_2Fe(II)[Fe(III)(CN)_6].nH_2O$ (avec A un alcalin) et les Bleus de Prusse dits insolubles pauvres en alcalins de formule $Fe(III)_4[Fe(II)(CN)_6]_3.nH_2O$. Les caractères soluble et insoluble se réfèrent à leur facilité de dispersion dans l'eau et non à une différence de solubilité, les deux étant insolubles dans l'eau. Les Bleus de Prusse Analogues adoptent le même groupe d'espace que le Bleu de Prusse à la différence que l'ion $Fe(II)$ dans le Bleu de Prusse soluble $A_2Fe(II)[Fe(III)(CN)_6].nH_2O$ est remplacé par un autre ion de transition $M(II)$ (M : métal de transition) et que le Bleu de Prusse Analogue insoluble a une structure de type $M(II)_3[Fe(III)(CN)_6]_2.nH_2O$. Les structures cristallines des Bleus de Prusse Analogues, solubles et insolubles, sont présentées en Figure 28 :

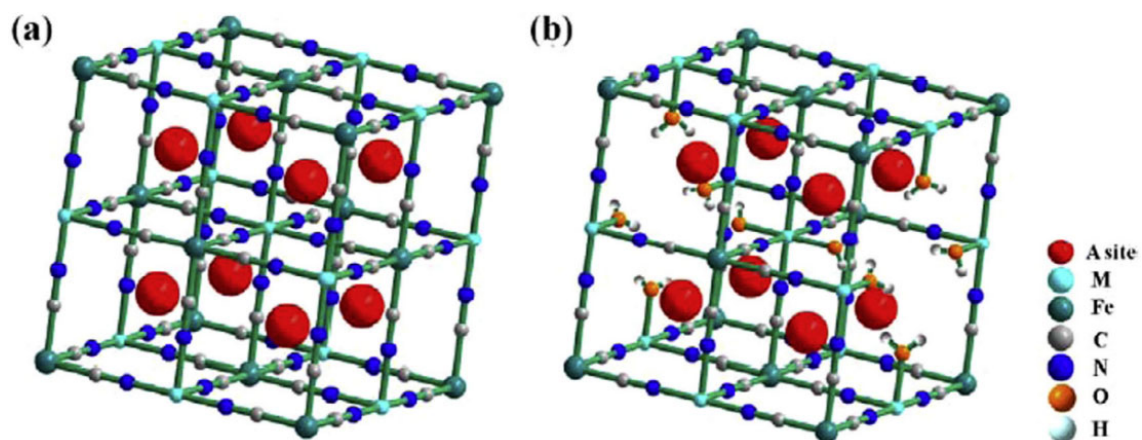


Figure 28: Structure cristalline du Bleu de Prusse analogue soluble (a) et insoluble (b) ³⁶

La structure du Bleu de Prusse soluble ne présente pas de lacunes et intègre des ions alcalins : ce composé peut être converti en Bleu de Prusse insoluble par acidification. Le Bleu de Prusse insoluble est lacunaire et les ions alcalins ne font pas partie de sa structure. La présence d'alcalins comme le potassium pouvant être handicapante pour l'étape de fluoration, aboutissant par exemple à la formation de AF (A ion alcalin tel que du potassium) solide et polluant le produit, nous privilégions par la suite l'étude des Bleus de Prusse $\text{Fe(III)}_4[\text{Fe(II)(CN)}_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et leurs Analogues insolubles $\text{M(II)}_3[\text{Fe(III)(CN)}_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. **Dans la suite de cette étude, les termes « Bleu de Prusse » (BP) et « Bleu de Prusse Analogue » (BPA) se réfèrent aux composés insolubles.**

Les structures de ces deux composés sont présentées en Figure 29.

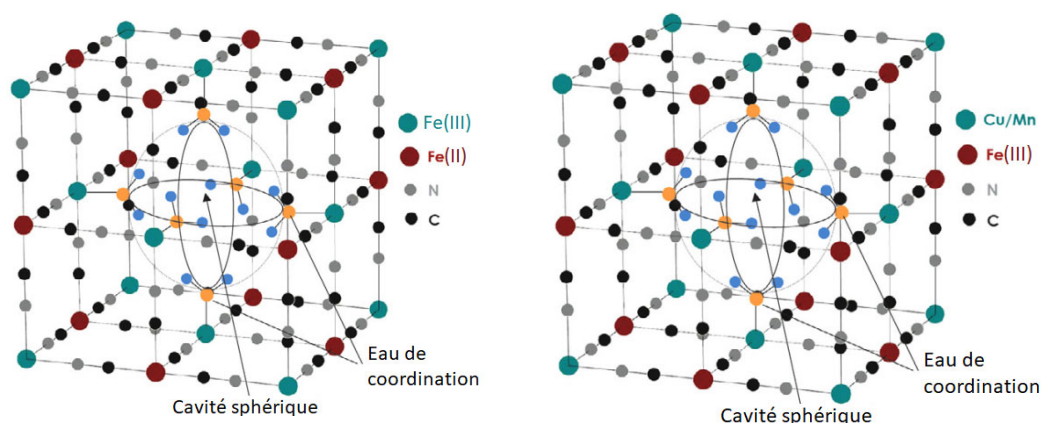


Figure 29: Structure cristalline du Bleu de Prusse (gauche) et Bleu de Prusse analogue (droite) (adapté de Sharma et al.³⁷)

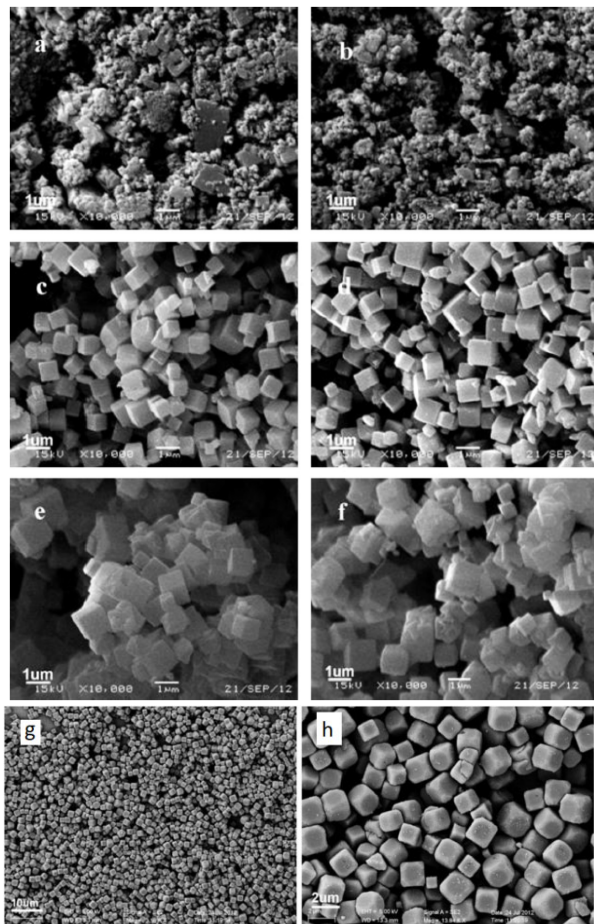
Ainsi, les positions des ions M(II) et Fe(III) sont inversées entre le BP et les BPA. L'environnement moyen de Mn(II) et Cu(II) est $\text{M(II)}\text{N}_4\text{O}_2$ dans MnBPA et CuBPA alors que l'environnement de Fe(II) est $\text{Fe(II)}\text{C}_6$ dans FeBP . De même, l'environnement de Fe(III) est Fe(III)(CN)_6 dans CuBPA et MnBPA alors que celui-ci est $\text{Fe(III)}\text{N}_{4,5}\text{O}_{1,5}$ dans FeBP . Ces différences de chimie de coordination peuvent entraîner des conséquences importantes sur la fluoration. Leur structure cristalline est lacunaire avec un taux de 25% de lacunes pour BP et de 33% pour BPA. Ces lacunes sont issues de l'équilibre des charges dans la structure qui provoquent l'absence de 25% des octaèdres de $[\text{Fe(II)(CN)}_6]^{4-}$ pour BP et de 33% des octaèdres $[\text{Fe(III)(CN)}_6]^{3-}$ pour BPA. Ces lacunes se manifestent par la formation de cavités sphériques délimitées par des molécules d'eau de coordination comme décrit sur la Figure 29. Les BP/BPA sont donc des composés hydratés et adoptent une structure lacunaire ouverte qui peut être particulièrement intéressante pour favoriser la diffusion du fluor au sein de ces produits et ainsi optimiser la réaction de fluoration.

Les BPA ont été étudiés pour différentes applications en raison de leur structure ouverte et de leurs propriétés d'échange de cations : catalyse avancée, transport de médicaments, conversion et stockage de l'énergie, détecteur de fluorescence et dépollution de métaux lourds par exemple^{38,39}.

Il existe beaucoup de BPAs différents selon la substitution métallique opérée : nous nous sommes concentrés sur les composés à base des centres métalliques choisis Fe, Mn et Cu, respectivement le BP $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, le MnBPA $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et le CuBPA $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Il est à noter que nous nous sommes uniquement intéressés aux BP/BPA à base d'hexacyanoferrates dans cette étude mais il existe également des BPA à base d'hexacyanocobaltes⁴⁰ ou même d'hexacyanochromates⁴¹.

La synthèse de ces composés peut se faire de différentes façons mais la voie la plus utilisée est la coprécipitation. Le BPA est préparé à partir d'un mélange de solutions mêlant ligands et centres métalliques, dans notre cas un composé hexacyanoferrate et une solution d'ions de transition. Cependant la réaction étant immédiate, le contrôle de la morphologie avec cette méthode est impossible. Si un contrôle de la morphologie des particules est souhaité, il est nécessaire de rajouter un agent de contrôle comme le PolyVinylPyrrolidone (PVP) qui va permettre d'inhiber et donc ralentir la cinétique de réaction.

L'influence de différents paramètres expérimentaux sur la morphologie de MnBPA formé par coprécipitation a été évaluée³⁸ :



D'après ces expériences, nous constatons que la morphologie des particules est dépendante des conditions expérimentales. Changer le ratio d'éthanol va changer la viscosité du milieu et affecter la croissance des particules comme nous le voyons sur les clichés a et b où les particules sont plus difformes avec un taux d'éthanol plus élevé que dans l'échantillon contrôle dans les clichés g et h. En revanche, changer la température de réaction ne semble pas impacter la morphologie du produit final (clichés c et d). Enfin, nous remarquons que le fait de ne pas ajouter d'agent de contrôle (clichés e et f) aboutit à une morphologie plus agglomérée où les particules élémentaires sont toujours cubiques mais de taille variable et collées les unes aux autres contrairement à l'échantillon en g et h où un agent de contrôle a été utilisé.

Figure 30: Clichés par microscopie électronique à balayage³⁸

a et b) Ratio 2/1 EtOH/H₂O

c et d) Réaction à 70°C

e et f) Sans agent de contrôle (PVP)

g et h) Standard : Ratio 1/1 EtOH/H₂O à RT et avec PVP

La coprécipitation demeure la plus utilisée car elle est la plus simple à mettre en œuvre et aboutit à la formation de particules de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres selon le pH³⁹. Plusieurs équipes de recherche sont parvenues à obtenir des nanoparticules de CuBPA et MnBPA de cette manière^{37,38,42-50}, parfois en deux étapes par formation du composé soluble avec l'alcalin qui est ensuite attaqué à l'acide pour le convertir en composé insoluble associé.

D'autres techniques de synthèse comme la microémulsion, la synthèse par sonochimie, assistée par micro-ondes ou même par électrodéposition permettent également d'obtenir des morphologies et des tailles variées³⁹.

Le contrôle de la morphologie passe majoritairement par l'ajout d'acide : dans le cas du BP étudié par Wang et al.⁵¹, des nanocubes ont été synthétisés par ajout de HCl à un mélange de $K_4[Fe(CN)_6]$ et d'agent de contrôle (PVP). Ces nanocubes ont ensuite été traités par addition contrôlée d'acide chloroplatinique : il a été constaté que les particules changeaient de forme comme observé au microscope électronique à balayage.

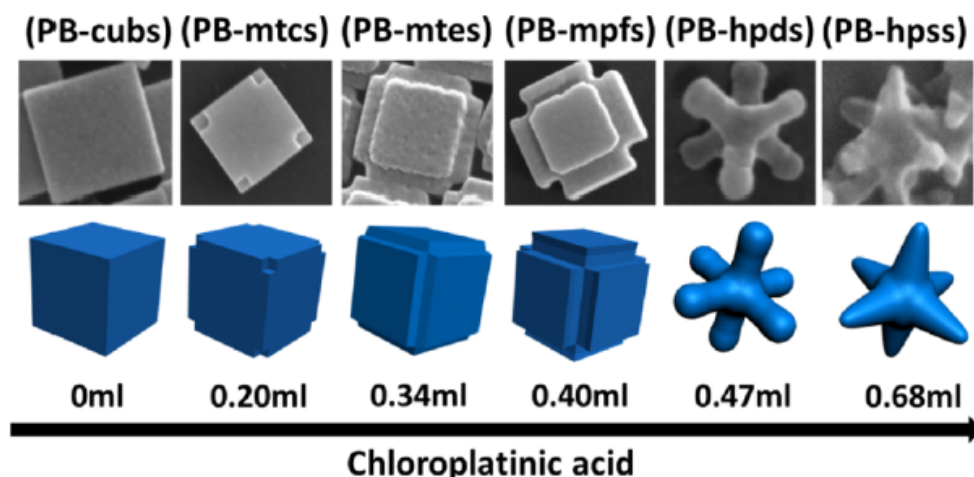


Figure 31: Vues schématiques et au MEB des particules de Bleu de Prusse après ajout progressif d'acide chloroplatinique⁵¹

Les BP/BPA présentent plusieurs caractéristiques favorables à une utilisation en tant que précurseur de fluoration : une structure cubique ouverte facilitant la génération de porosité et la diffusion du fluor, des ligands cyano facilement remplaçables par le fluor et le fait d'intégrer plusieurs métaux différents au sein d'une même structure. Ceux-ci sont de plus facilement synthétisables et, selon la technique utilisée, il est possible d'obtenir une grande variété de formes et de tailles de particules.

Un paramètre important de la fluoration est le traitement thermique appliqué : il convient donc d'étudier le mécanisme d'évolution thermique de ces composés afin de confirmer leur potentiel en tant que précurseurs pour fluoration.

b. Hydratation et évolution thermique

Les BP/BPA sont très utilisés dans la littérature comme précurseurs de calcination notamment pour la formation d'oxydes. En effet, par application d'un traitement thermique, il est possible de convertir ces produits en oxydes de métaux sous air présentant notamment des propriétés de porosité intéressantes pour certaines applications comme la catalyse³⁹. D'autres produits intéressants peuvent être obtenus sous atmosphère inerte comme le montre le schéma en Figure 32⁵². Celui-ci résume différents produits obtenus par calcination de BP/BPA dans la littérature selon la température et l'atmosphère de calcination.

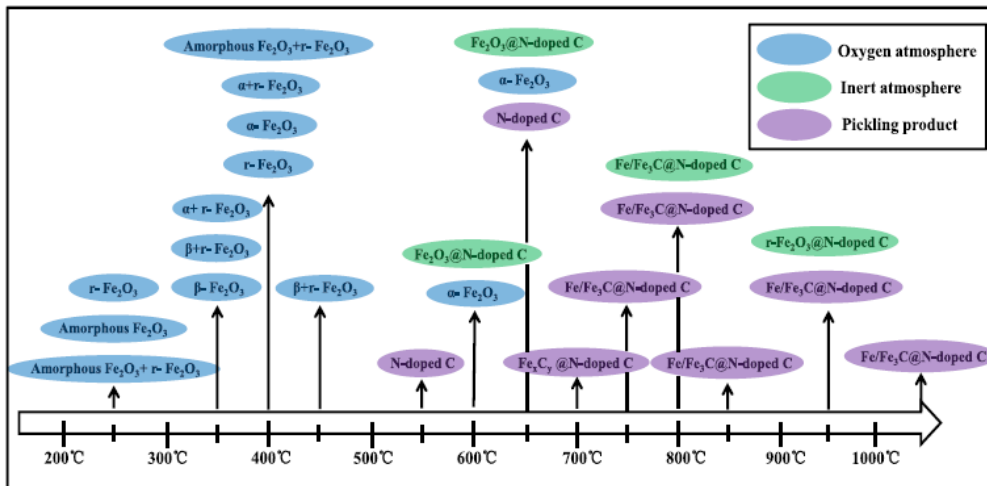


Figure 32 : Résumé de différents produits obtenus par calcination de BP/BPA observés dans la littérature dans différentes atmosphères et à différentes températures⁵²

Plusieurs études portent sur la stabilité thermique des BP et BPA : Martinez-Garcia et al.⁵³ ont montré que le comportement thermique dépend de la composition du BPA. Ainsi, en fonction de l'ion de transition dans $M(II)[Fe(CN)_6]_{2/3}$, différents comportements thermiques sont obtenus comme illustrés ci-dessous pour différents types de BPA :

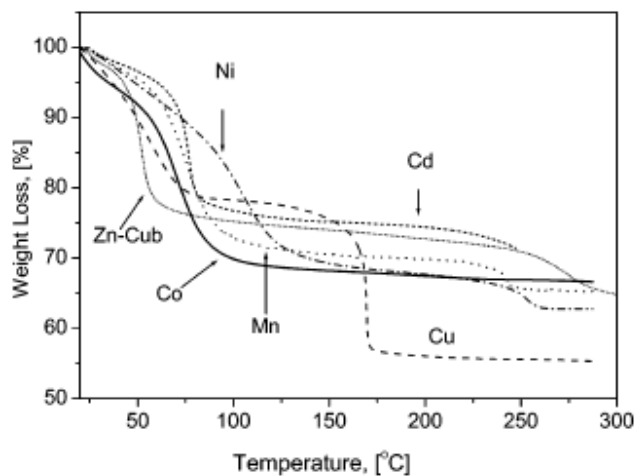


Figure 33 : Analyses thermogravimétriques comparées de différents BPA sous argon⁵³

Akerblom et al.⁵⁴ ont étudié par analyse thermogravimétrique couplée à un spectromètre de masse (ATG MS) un échantillon de CuBPA : cette étude a permis d'obtenir les courbes couplées suivantes.

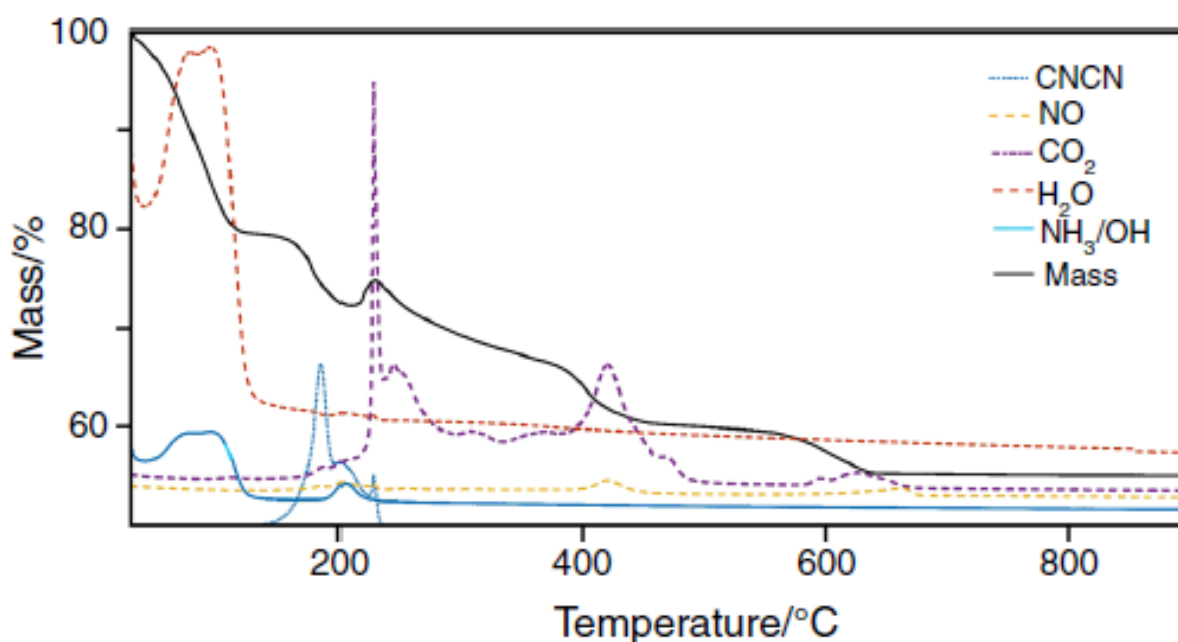


Figure 34: Analyse thermogravimétrique sous air de $K_{2/3}Cu[Fe(CN)_6]_{2/3}$ couplée à de la spectrométrie de masse pour différents gaz⁵⁴

Nous constatons que l'étape pendant laquelle H_2O et OH sont détectés en spectrométrie de masse est séparée des autres étapes d'évolution thermique. Si nous extrapolons ce résultat aux autres BPAs, cette étape est directement reliée au taux d'hydratation du composé. Le reste de la courbe (après le premier plateau au-delà de 170 °C) est plus complexe et n'a pas été exploitée par les auteurs : seuls les produits finaux ont été identifiés. Néanmoins d'après ces relevés et les travaux de Martinez-Garcia et al.⁵³, nous pouvons affirmer qu'une réduction du fer(III) en fer (II) a lieu autour de 200 °C accompagnée d'un pic de production de C_2N_2 en spectrométrie de masse tandis qu'à partir de 220 °C se produit une oxydation avec une légère prise de masse et une forte production de CO_2 . Cette dernière étape semble se prolonger au-delà de 800 °C.

La dynamique des molécules d'eau contenues dans la structure d'un BPA pendant la déshydratation a été étudiée. Ainsi, Sharma et al.⁵⁵ ont déterminé par QENS (Quasi Elastic Neutron Scattering) la répartition des molécules d'eau dans la structure. Selon ces travaux, trois types de molécules d'eau peuvent être distingués : l'eau de coordination placée à la place des azotes dans les lacunes de la maille, l'eau non coordonnée (ou zéolithique) se plaçant dans les cavités sphériques définies dans la sous-partie précédente et l'eau des sites interstitiels (ou adsorbée). L'eau adsorbée et non coordonnée étant plus faiblement liée que l'eau de coordination, selon le composé et la rampe de température, la déshydratation peut donc se produire en 1 ou plusieurs étapes distinctes.

Cette différenciation des types de molécules d'eau lors de la déshydratation est visible dans les travaux de G.-Z. Deng et al.⁴⁴. Des nanocubes et nanosphères de MnBPA ont été synthétisés dans cette étude. Celle-ci met en évidence par analyse thermique que, dans le cas de leurs produits, la perte d'eau se réalisait en 2 temps comme le montrent ces deux courbes d'analyses thermogravimétriques :

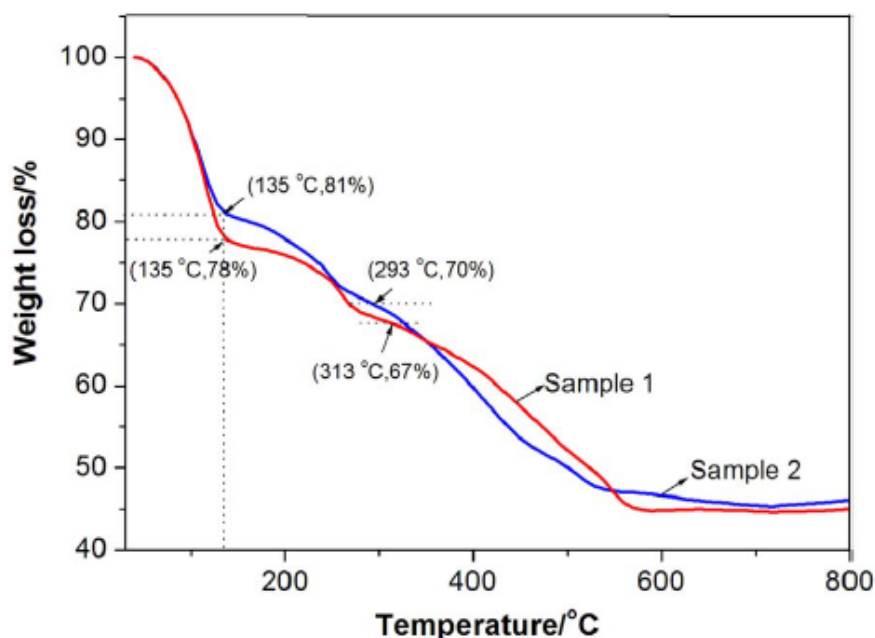


Figure 35: Analyses thermogravimétriques sous air de deux échantillons de MnBPA (10 °C/min)⁴⁴

Une première étape jusqu'à 135 °C correspond à la perte de l'eau adsorbée et zéolithique tandis qu'une seconde étape entre 135 et 300 °C correspond à la perte d'eau de coordination pour une perte totale de masse de 30 % environ ce qui donne un composé de formule $Mn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$. La troisième étape correspond à la transformation totale du produit en oxydes. D'après Martinez-Garcia et al.⁵³, le composé est aussi réduit en un autre composé de formule $Mn_2[Fe(CN)_6] \cdot 8H_2O$ lors de la déshydratation de MnBPA.

Il est à noter que les produits de réaction au-delà de 200 °C environ sont différents selon que l'étude est réalisée sous atmosphère inerte ou sous air : en effet, dans le cas de l'étude sous air, des oxydes sont formés³⁹ alors que sous atmosphère inerte, on observe la formation de particules métalliques et de carbures⁵⁶.

Les différentes publications semblent montrer l'absence de degré d'hydratation unique pour chaque type de BPA : les synthèses semblent donc peu répétables de ce point de vue par coprécipitation. Il est à noter qu'Ojwang et al. ont montré que les CuBPA étaient les BPAs avec les plus faibles degrés d'hydratation⁴³. A partir de toutes ces données notamment sur la déshydratation, nous serons capables de déterminer un programme de fluoration adapté.

c. Fluoration des BPA

Le potentiel d'utilisation de BP et des BPAs en tant que précurseurs pour la fluoration n'est que depuis très récemment exploré : nous pouvons par exemple citer les travaux de Gu et al.⁵⁷ sur un précurseur BPA formé par réaction d'un support zéolitique ZIF 67 (Zeolitic imidazolate framework-67) contenant du cobalt avec $K_3[Fe(CN)_6]$. Le produit obtenu, dénommé ZIF-67@CoFe-PBA, a ensuite été chauffé dans une enceinte réactionnelle à différentes températures sous exposition de NH_4F . Les diffractogrammes X des produits obtenus sont présentés en Figure 36.

Ainsi, dans ces travaux, par modification de la température, une transformation totale du gabarit BPA $K_2CoFe(CN)_6$ en $KFeF_3$ et $KCoF_3$ est observée. Jusqu'à 150 °C, cette étude montre donc la possibilité de maintenir un gabarit multimétallique dont la structure cristalline est très proche du BPA après fluoration, vraisemblablement par substitution partielle des ligands CN^- par F^- . Au contraire, une température élevée favorise une déconstruction de la structure cristalline caractéristique des BPA et aboutit à la formation d'un fluorure mixte biphasique.

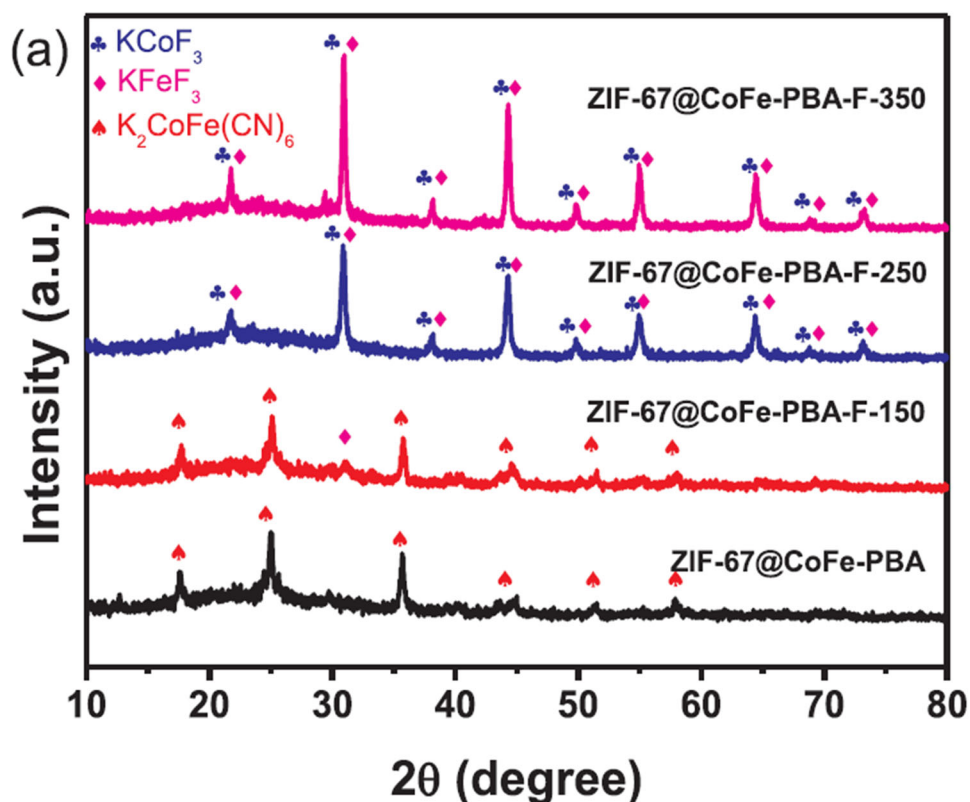


Figure 36 : Diffractogrammes X comparés du précurseur préparé et des produits obtenus après fluoration à différentes températures⁵⁷

Pei et al.⁵⁸ ont étudié les effets de la fluoration par NH_4F sur un précurseur FeCoBPA pour la Réaction d'Evolution de l'Oxygène (OER), le but étant d'obtenir un gabarit le plus poreux possible tout en permettant un maintien au moins partiel de la morphologie cubique de celui-ci. L'étude de l'évolution de la morphologie est présentée en Figure 37.

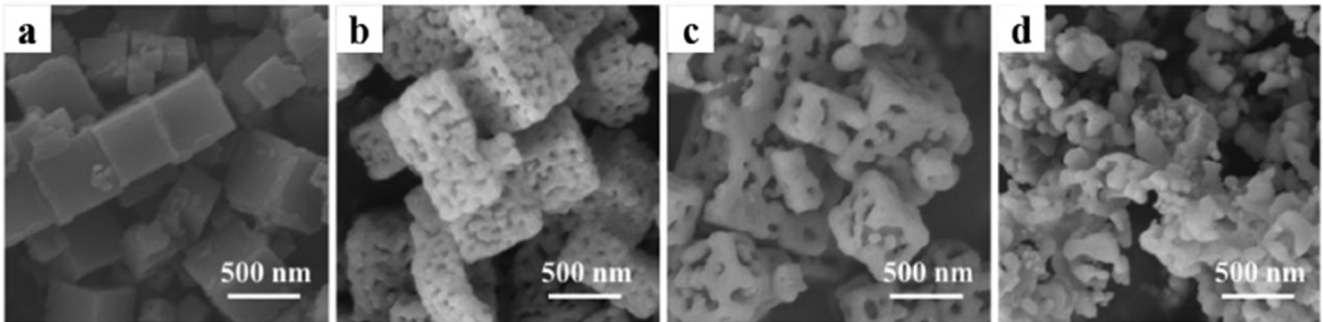


Figure 37 : Vues au Microscope Electronique à Balayage de a) FeCoBPA b) FeCoBPA fluoré à 300 °C c) FeCoBPA fluoré à 400 °C et d) FeCoBPA fluoré à 500 °C⁵⁸

Ainsi, la fluoration permet de conserver la morphologie caractéristique cubique des BPA jusqu'à 400 °C tout en créant de la porosité. Cet effet de génération de porosité pourrait se révéler intéressant dans le cas d'une application électrochimique. A 500 °C cependant, un réseau de particules très agglomérées et une perte de la morphologie cubique est observée. L'évolution de la structure cristalline a également été caractérisée par DRX. La comparaison des diffractogrammes X est présentée en Figure 38.

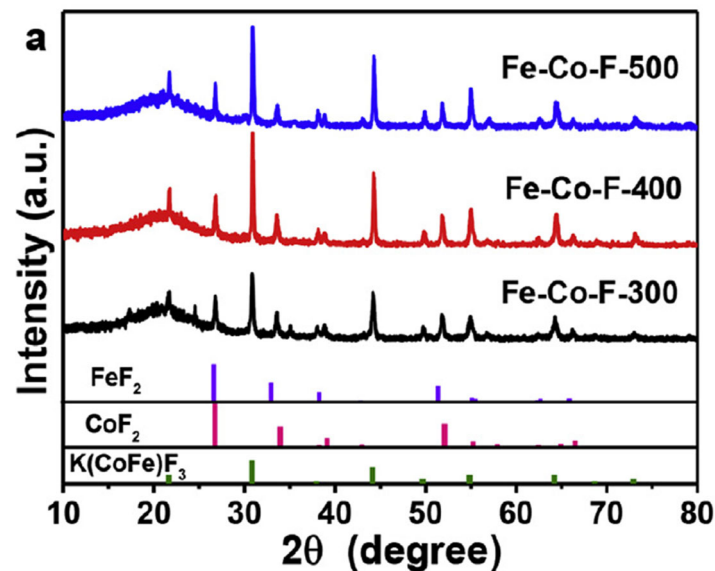


Figure 38 :Diffractogrammes X comparés des produits de fluoration de FeCoBPA⁵⁸

Ainsi, dès 300 °C, les raies de diffraction caractéristiques de la structure du gabarit BPA ne sont plus visibles (Pic principal à $2\theta = 24,8^\circ$), confirmant que la fluoration a un effet important sur la transformation du gabarit si celle-ci est accompagnée d'un traitement thermique intense.

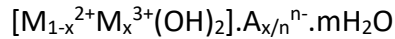
Ces deux études sur la fluoration des BPA mettent en relief des effets différents de la fluoration sur leur structure cristalline selon la température de traitement mais aussi son rôle de générateur de porosité. La fluoration des BPA dans le but d'obtenir des matériaux fluorés aux morphologies et aux structures cristallines variées est donc particulièrement pertinente. Nous anticipons que ce sujet de recherche sera de plus en plus largement étudié dans les années à venir, les effets de la fluoration sur l'amélioration des performances des BPA pour leur utilité dans la Réaction d'Evolution de l'Oxygène (OER) étant privilégiée. Dans cette thèse, nous démontrerons l'intérêt de la fluoration de ces gabarits BPA dans la formulation de matériaux de cathodes.

Cette famille de matériaux répond donc aux critères de sélection pour la formation de matériaux multimétalliques fluorés par fluoration gaz solide (**MultiMetallic Template Fluorination: MMTF**). En effet, il est possible d'intégrer plusieurs ions métalliques au sein d'une même structure stable notamment Mn, Cu et Fe. De plus, leur structure ouverte facilite la diffusion du fluor pour une réaction complète. Ces matériaux développent également une structure poreuse, primordiale pour les matériaux d'électrode pour assurer un bon contact avec l'électrolyte : cette porosité peut de plus être ajustée après fluoration d'après la littérature. Enfin, les ligands cyano CN sont des groupes facilement remplaçables par le fluor ce qui permettrait de former des mélanges de fluorures innovants aux propriétés électrochimiques intéressantes que nous visons dans cette étude. La nature cristalline du produit de fluoration semble par ailleurs pouvoir être modifiée selon la température du traitement, permettant soit de conserver le gabarit BPA avec substitution partielle de CN⁻ par F⁻ soit de promouvoir la conversion totale en fluorures analogues. Il convient donc d'accorder une attention particulière à la température de réaction selon le but recherché comme nous le verrons dans cette thèse.

IV. Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)

a. Généralités

Les HDL sont des composés présentant une structure lamellaire de composition générale :



Avec M^{2+} un cation ou mélange de cations divalents (comme Cu^{2+} , Mg^{2+} ou Fe^{2+}), M^{3+} un cation ou mélange de cations trivalents (comme Al^{3+} ou Fe^{3+}) et A un anion tel que CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , etc... Leur structure dérive de la Brucite de formule $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et se présente sous forme de feuillets dans lesquels une partie des ions Mg^{2+} a été substituée par des cations trivalents : l'excès de charges positives ainsi créé dans la structure des feuillets (on parle de feuillets cationiques) est compensé par l'insertion d'anions dans l'espace entre deux feuillets successifs dit espace interlamellaire. Il est alors possible d'obtenir une grande variété de composition en substituant les cations constituant les feuillets et les anions occupant l'espace interlamellaire selon l'utilisation souhaitée. Tous ces composés forment la famille de matériaux multifonctionnels des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) dont la structure cristalline générale est schématisée ci-dessous en Figure 39 :

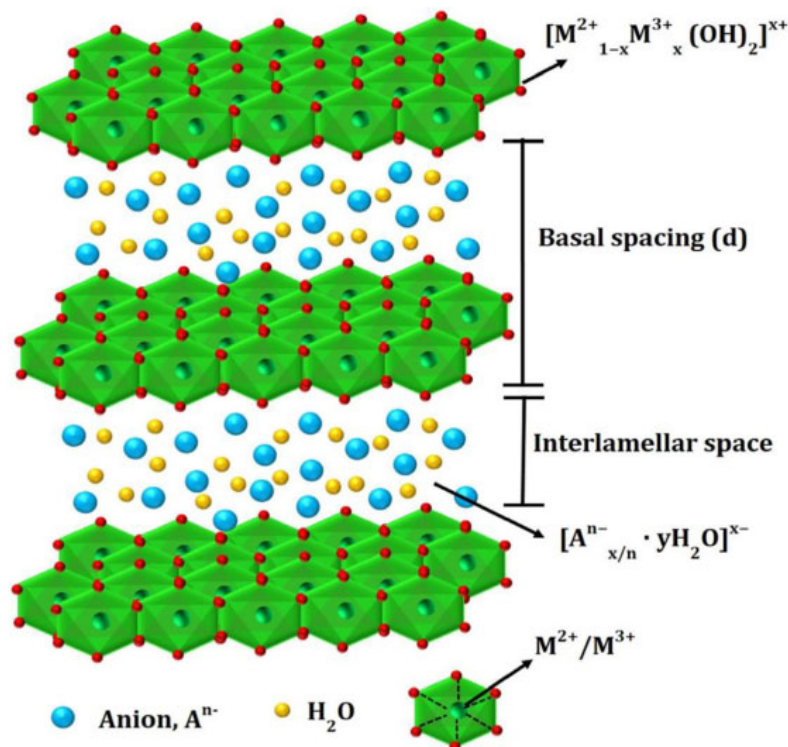


Figure 39 : Structure schématique des HDL⁵⁹

Ces composés sont naturellement hydratés comme le montre la Figure 39. La structure du composé est maintenue grâce à un important réseau de liaisons hydrogène entre ces molécules d'eau, les anions interlamellaires et les feuillets cationiques en plus des interactions électrostatiques entre les cations métalliques, les groupements hydroxydes et les anions

interlamellaires. L'ordre cristallin est bien défini au sein des feuillets tandis que l'espace interlamellaire présente plutôt une distribution désordonnée⁶⁰.

Ces composés sont utilisés dans un grand nombre d'applications comme la catalyse, l'encapsulation de principes actifs⁵⁹ ou même en électrochimie⁶¹ grâce à leur structure ouverte permettant l'intercalation de toutes sortes d'ions ou de molécules dans l'espace interlamellaire. Lors de cette intercalation qui se fait selon un processus topotactique, la structure HDL est maintenue et se réalise sans variations des paramètres cristallins si les rayons ioniques des anions impliqués sont similaires par exemple lors de la substitution dans un HDL chloré de Cl⁻ par OH⁻ ou F⁻⁶². Différents rapports M²⁺/M³⁺ peuvent être envisagés, les plus répandus étant des composés de rapport molaire (3:1), (2:1) ou (3:2). Cette stœchiométrie est modulable lors de la synthèse en variant les proportions de réactifs.

Ces composés peuvent être synthétisés par voie sol gel ou hydrothermale mais la plus répandue est la coprécipitation dont le montage expérimental est schématisé ci-dessous en Figure 40 :

Réaction type de coprécipitation pour un HDL M(II)/M(III) (2:1) :
 (Avec M(II) un ou plusieurs cations divalents (comme Cu²⁺, Mg²⁺ ou Fe²⁺)
 M(III) un ou plusieurs cations trivalents (comme Al³⁺ ou Fe³⁺)
 et A un anion monovalent tel que NO₃⁻, Cl⁻, F⁻, etc...)

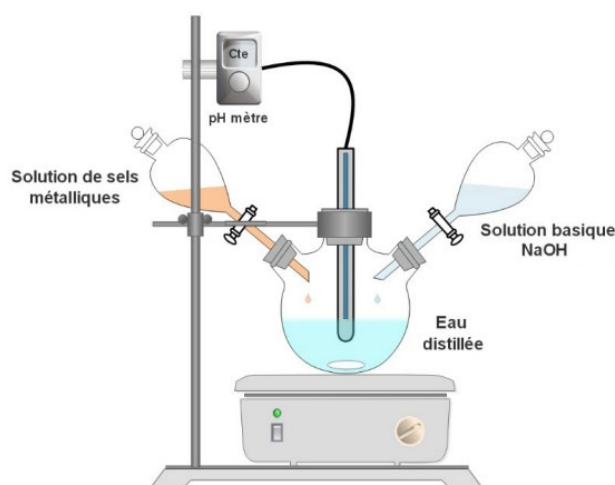
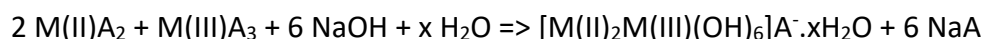
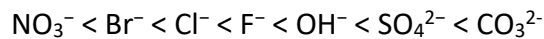


Figure 40 : Schéma du dispositif expérimental de synthèse d'HDL par coprécipitation⁵⁹

La synthèse consiste en un mélange de sels des métaux souhaités dans les proportions désirées en milieu aqueux : ce mélange est placé sous agitation et son pH est régulé par ajout de soude pour être fixé autour d'une valeur oscillante entre pH 7 et 10 classiquement, variant selon les cations et anions qui constituent le mélange réactionnel. La régulation du pH permet d'éviter la formation d'impuretés sous la forme d'hydroxydes M(OH)_x en compétition avec l'HDL désiré⁶³ ou d'autres composés comme la malachite Cu₂(OH)₂CO₃ dans le cas du cuivre⁶⁴.

Cette technique de synthèse a l'avantage d'être facile à mettre en œuvre, est peu coûteuse et est adaptable à l'échelle industrielle.

Le choix des sels de métaux est également très important selon le choix de l'anion interlamellaire souhaité dans l'HDL final. Il convient donc d'adapter les sels de métaux choisis, par exemple des chlorures pour synthétiser un HDL chloré ou des sulfates pour un HDL sulfaté. Il faut également considérer la séquence suivante résumant l'ordre préférentiel d'intercalation de quelques anions dans l'espace interlamellaire, du moins stabilisant au plus stabilisant⁵⁹:



En parallèle du choix des réactifs, il faut donc également apporter une attention toute particulière à l'atmosphère de travail. En effet, les ions carbonate CO_3^{2-} sont les plus stabilisants grâce à leur densité de charge (charge 2- et taille réduite) : ceux-ci peuvent s'intercaler facilement dans l'espace interlamellaire si le milieu réactionnel est en contact avec le CO_2 de l'air ambiant. L'insertion d'ions carbonates produits à partir du CO_2 dissous dans le milieu aqueux dans la structure HDL est alors inévitable et empêche d'obtenir un HDL autre que carbonaté⁶⁰. Les composés HDL se synthétisent donc la plupart du temps sous atmosphère inerte (N_2 ou Ar) pour s'affranchir de l'influence de l'air ambiant et contrôler le processus de synthèse en évitant la formation de carbonates. De même, l'eau utilisée pour la synthèse est distillée plusieurs fois pour éviter la présence de carbonates dans le milieu réactionnel⁶³.

Il est également possible de modifier la morphologie du produit par variation de différents critères expérimentaux : selon la vitesse d'ajout des réactifs et le temps de mûrissement laissé à l'HDL après ajout des réactifs et avant lavage, la cristallinité en sera affectée⁶⁵. Si un contrôle rigoureux de la cristallinité est souhaité, le recours à un post traitement hydrothermal sous pression et chauffage en autoclaves est à privilégier grâce au contrôle qu'il apporte sur la modification des cristallites⁶⁶. La substitution par différents cations métalliques dans la construction des feuilletts influence également la morphologie du produit final. D'après les travaux de Carja et al.⁶⁷, la substitution de Mg^{2+} par Cu^{2+} dans un HDL Mg-Al aboutit à un produit ayant une structure mésoporeuse homogène tandis que la substitution de Mg^{2+} par du Fe^{2+} entraîne la formation d'un produit à la structure plus hétérogène et microporeuse comme nous le voyons sur les clichés MEB en Figure 41.

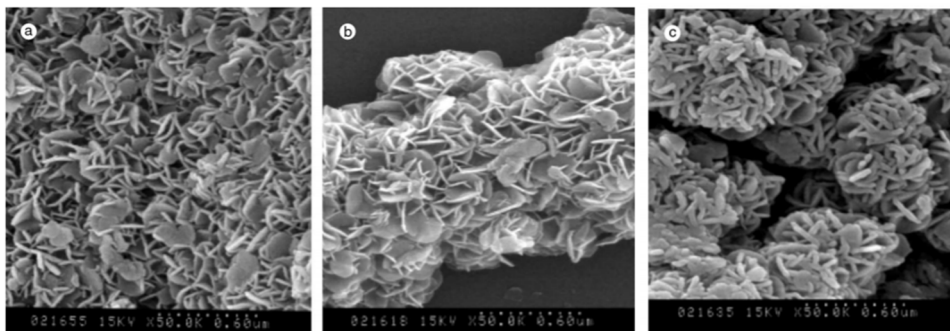


Figure 41 : Clichés de Microscopie Electronique à Balayage sur un échantillon d'HDL Mg Al (a), MgCuAl (b) et MgFeAl (c) ⁶⁷

Au-delà de ces observations morphologiques, des cas de valence mixte pour Fe ont été constatés au sein de certains HDL⁶⁸. L'ajout de cuivre dans les feuillets provoque l'apparition de défauts locaux induits par effets Jahn Teller qui provoquent des distorsions locales de symétrie autour du cuivre⁶⁹ mais aussi des ions qui l'entourent notamment les ions Al³⁺, dont une partie devient tétraédrique dans le cas d'un HDL comportant Cu et Al.⁷⁰ La structure globale de l'HDL est cependant maintenue dans tous les cas d'après les analyses de diffraction aux rayons X des composés mais ces altérations locales de structures peuvent amener des modifications dans la réactivité notamment vis-à-vis de l'intercalation interlamellaire⁶⁹ et dans la réactivité thermique comme nous allons le voir dans la suite de cette étude.

b. Comportement thermique des HDL

Une particularité des HDL est leur comportement thermique caractéristique et notamment une propriété appelée « effet mémoire »⁵⁹ ou « reconstruction » schématisée en Figure 42 :

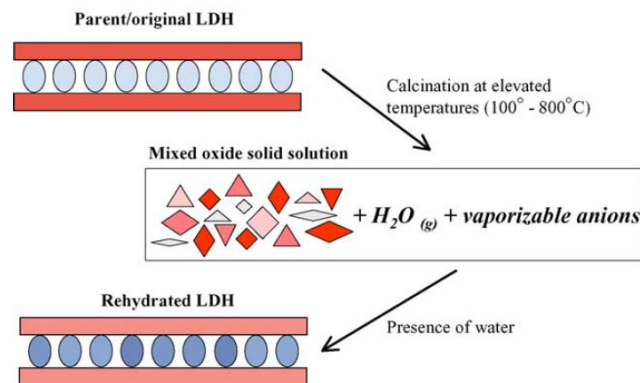


Figure 42 : Schéma de la déconstruction puis reconstruction d'un HDL par « effet mémoire »⁷¹

Lorsque les HDL sont soumis à de fortes températures, ils se décomposent sous forme d'oxydes mixtes voire de solutions solides appelées Oxydes Doubles Lamellaires (ODL). Ces composés ont la particularité de se retransformer en HDL lorsqu'ils sont réhydratés. La réversibilité et la cinétique du processus de reconstruction dépend fortement de la structure originale de l'HDL (caractère stabilisant ou non des cations métalliques mais aussi des anions interlamellaires) et de la température à laquelle le produit a été chauffé^{63,72}. Le mécanisme d'évolution thermique sous air d'un HDL se décline en plusieurs étapes successives dont les gammes de température et la dissociation en étapes distinctes dépendent de la constitution de l'HDL.

Les étapes de décomposition thermique sont successivement⁷³⁻⁷⁵:

- Départ de molécules H₂O interlamellaires + adsorbées à la surface de l'échantillon
- Déshydroxylation partielle du composé et départ d'anions interlamellaires avec perte graduelle de la structure (amorphisation)
- Déshydroxylation totale du composé et élimination totale du reste des anions interlamellaires avec déconstruction complète de la structure HDL ; Formation d'oxydes amorphes
- Cristallisation d'oxydes et notamment de solutions solides spinelles M₁M₂O₄

Ce mécanisme est similaire dans le cas d'une étude sous air et sous N₂ d'après la littérature, seules les températures varient d'un échantillon à l'autre^{76,77}. En général, les pertes de masse jusqu'à 1000 °C sous air représentent entre 40 % et 45 % de la masse de l'échantillon HDL de départ quelle que soit sa nature^{63,75}. Aucune autre perte de masse n'a été observée au-delà de cette température dans les études reportées.

Des structures différentes se forment selon que le composé est placé dans une atmosphère oxydante (Air) ou réductrice (5% H₂ dilué dans N₂) mais aussi selon la composition des feuillettes, comme le montre les **Tableau V** et **Tableau VI** comparant le comportement thermique d'un HDL Cu_{0.6}Mg_{1.4}Al_{1.0} et d'un HDL Cu_{0.6}Mg_{1.4}Fe_{1.0} carbonatés⁷⁸:

Tableau V : Phases formées lors de la décomposition thermique d'un HDL CuMgAl

| HDL CuMgAl : Indexation | | HDL | Cu ₂ O | MgO | MAI ₂ O ₄ | Cu |
|---------------------------|----------------|--------|-------------------|---------|---------------------------------|---------|
| Gamme de température (°C) | Air | 25-350 | 350-900 | | | / |
| | H ₂ | 25-280 | / | 280-900 | 800-900 | 200-900 |

Tableau VI: Phases formées lors de la décomposition thermique d'un HDL CuMgFe

| HDL CuMgFe : Indexation | | HDL | Fe ₂ O ₃ | MAI ₂ O ₄ | MgO | Cu | CuO | Fe _x Mg _{1-x} O | Fe |
|---------------------------|----------------|--------|--------------------------------|---------------------------------|---------|---------|---------|-------------------------------------|---------|
| Gamme de température (°C) | Air | 25-300 | 370-900 | | 300-900 | / | 650-900 | / | / |
| | H ₂ | 25-240 | / | | 280-900 | 350-900 | / | 200-900 | 300-900 |

Nous remarquons que l'HDL CuMgFe est moins stable que l'HDL CuMgAl si nous comparons le domaine d'existence de l'HDL en température (300 contre 350 °C respectivement) : Fe a donc un rôle déstabilisant par rapport à Al. Cette observation rejoint les travaux de Rives et al.⁷⁴ : il constate que la déconstruction de la phase HDL se produit à des températures plus basses lorsqu'au moins un cation oxydable est présent dans la structure des feuillettes que lorsque les deux cations sont non oxydables, c'est-à-dire déjà stabilisés à leur degré d'oxydation le plus élevé. Cette perte de stabilité thermique dans l'HDL CuMgFe pourrait être due à la coexistence de Fe²⁺ et Fe³⁺ à température ambiante dans sa structure. Cette interprétation semble être confortée par l'observation faite en XPS par Rad et al. sur un HDL similaire CuMgFe⁶⁸.

Nous constatons également sur ces tableaux que la coexistence des phases à hautes températures entraîne parfois la formation de solutions solides notamment sous forme de spinelles MA_2O_4 qui combinent 2 ou 3 des métaux de transition composant le matériau. Cette étude a révélé que la présence de carbonates pouvait persister jusqu'à 600 °C sous air d'après les signaux ATG MS exposés en Figure 43 pour les deux échantillons étudiés⁷⁸.

Le signal MS de NO correspond au départ des nitrates de l'espace interlamellaire lorsqu'ils sont présents tandis que le signal MS de CO_2 correspond au départ des carbonates. Le signal H_2O , quant à lui, correspond au départ de l'eau interlamellaire ainsi qu'au départ des groupes hydroxydes lors de la déconstruction de la structure de l'HDL. Ces relevés confirment que la structure HDL est déconstruite à des températures bien plus basses pour CuMgFe que pour CuMgAl en comparant les températures des différents évènements thermiques, notamment le départ des anions interlamellaires s'opérant autour de 370 °C pour l'HDL CuMgFe alors qu'il s'opère jusqu'à 600 °C pour l'HDL CuMgAl.

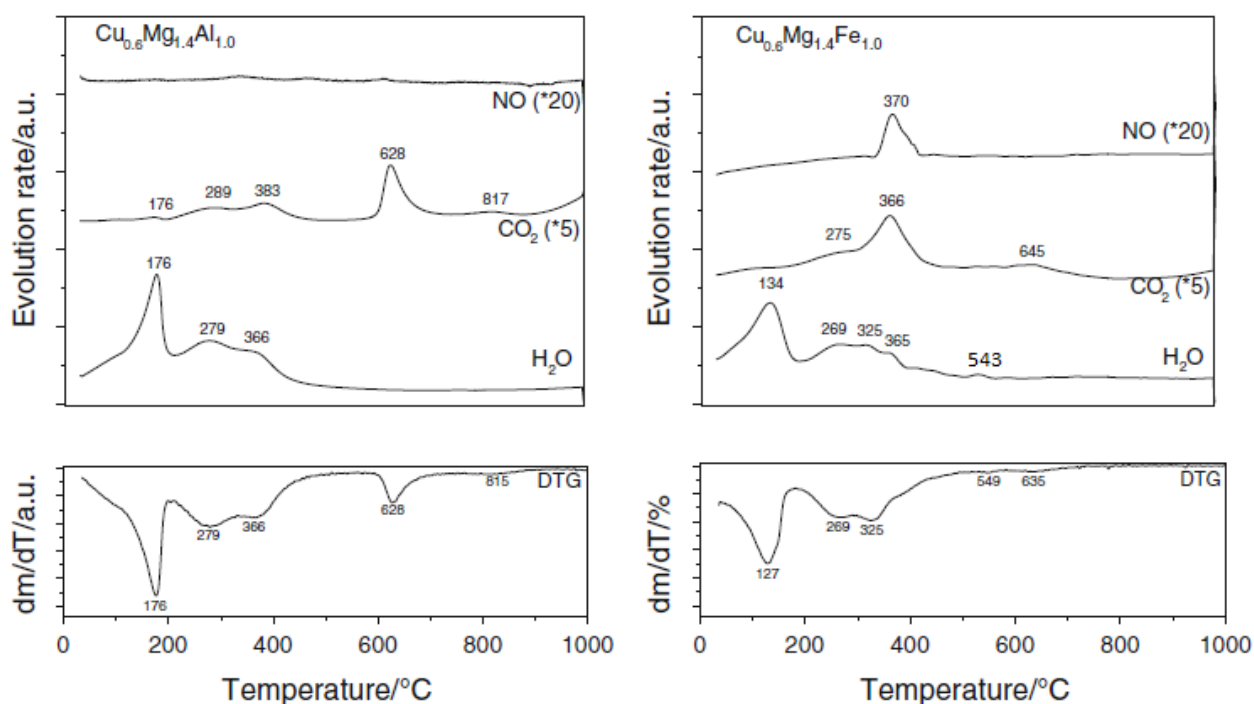


Figure 43 : Signaux MS et dTG enregistrés lors de l'ATG des deux HDL⁷⁸

Dans le cas d'HDL chlorés, un autre comportement est observé : en effet, ces anions interlamellaires ne sont pas directement éliminés sous forme de gaz lors du chauffage. A la place, un phénomène de greffage s'opère lors de la déshydroxylation : lorsque les OH^- des feuillets sont éliminés, les Cl^- quittent l'espace interlamellaire pour prendre leur place⁷². Un schéma de décomposition thermique d'un HDL chloré est proposé par Constantino et al.⁶³ en Figure 44.

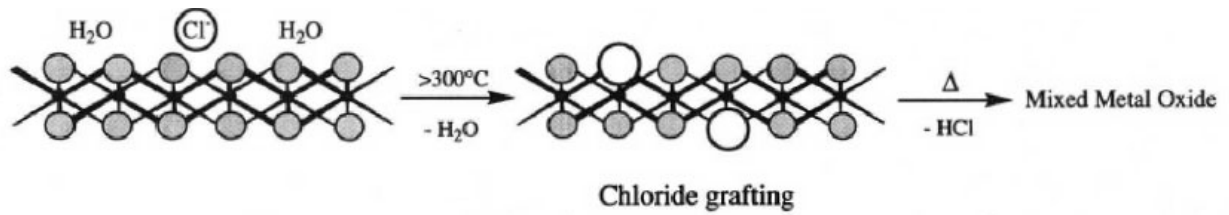


Figure 44 : Proposition du schéma réactionnel d'un HDL chloré lors du chauffage⁶³

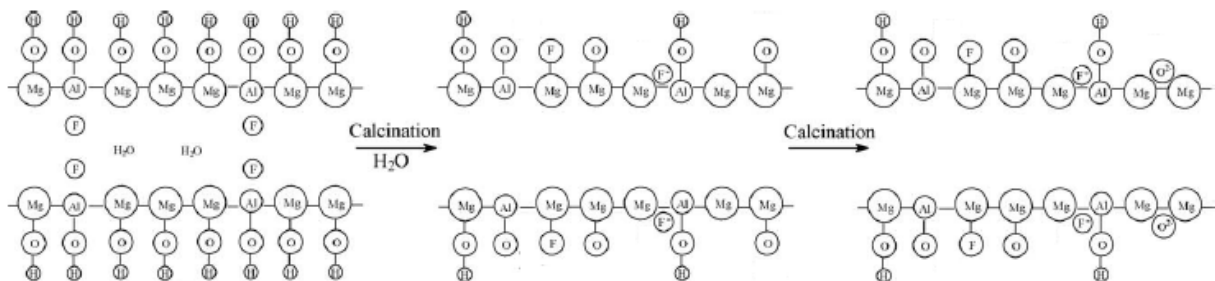
Ce greffage a pour effet d'augmenter la stabilité des ions chlorures malgré la perte de la structure HDL : ils ne sont alors éliminés qu'autour de 800 °C sous air d'après ces travaux. Ce greffage de Cl⁻ facilite la modification de l'environnement de Al constatée précédemment : d'après les travaux de Tichit et al.⁷², les ions aluminium ont alors tendance à perdre leur environnement octaédrique au sein des feuillets pour adopter un environnement tétraédrique dans l'espace interlamellaire. La structure lamellaire est malgré tout maintenue même si une baisse de cristallinité est observée. La création de liaisons M-O-M entre deux feuillets est également observée.

c. Introduction du fluor dans les HDL

Nous pouvons distinguer deux principaux effets de l'ajout de fluor dans les HDL : une insertion topotactique du fluor lorsqu'il est ajouté à température ambiante et une transformation du gabarit HDL lorsque l'ajout de fluor est accompagné d'un traitement thermique. Dans ce deuxième cas, la structure est amenée à changer radicalement : c'est aussi le cas le moins étudié. L'étude des deux méthodes nous apporte des informations sur la réactivité du fluor avec les HDL.

Gao et al.⁷³ ont synthétisé un HDL CuZnAl carbonaté dans un premier temps. L'introduction de fluor a été réalisée dans un second temps en utilisant la reconstruction des HDL : pour cela, il a été chauffé à 500 °C sous N₂ afin de déconstruire la structure HDL pour ensuite la reformer en phase aqueuse en présence de NaF. Le fluor substitue alors une partie des ions carbonates interlamellaires sans altérer la structure HDL. Une augmentation de cristallinité est même constatée lors de la reformation du gabarit. En revanche, l'introduction de ce fluor empêche la précipitation de la totalité de Cu²⁺ dans la nouvelle structure HDL formée et l'apparition d'une phase secondaire de CuO a été observée à température ambiante. Par ailleurs, l'ajout de fluor a permis un gain notable en stabilité thermique du composé par rapport au même HDL carbonaté : cela s'explique par le renforcement des liaisons hydrogènes formées avec les molécules d'eau interlamellaires. Les analyses par Spectrométrie Photoélectronique à rayons X (XPS) sur les HDL calcinés ont également permis de révéler une surface d'échantillon constituée de métaux fluorés. Ces phases de métaux fluorés sont néanmoins trop amorphes et leur épaisseur trop fine pour être identifiées par DRX. Cela signifie qu'un traitement thermique de l'HDL fluoré aboutit à la formation de fluorures analogues au moins en surface de l'échantillon calciné.

Selon les métaux de l'HDL, l'effet semble différent. En effet, dans les travaux de Wu et al.⁷⁶ sur un HDL Mg Al modifié par le fluor et préparé aussi par « reconstruction » en présence de NH_4F , l'apparition d'une phase de MgF_2 autour de 400 °C distinguable par DRX a été constatée. Ils expliquent cette observation en avançant le schéma réactionnel théorique suivant :



Nous retrouvons ici un comportement analogue à ce qui avait été observé pour Cl^- par Constantino et al.⁶³ : lors du départ d'une partie des hydroxydes, les ions F^- interlamellaires prennent leur place dans les feuillets cationiques ou se placent aux environs des ions métalliques, causant la formation d'une phase secondaire MgF_2 constatée en DRX. Une structure lamellaire est cependant conservée et aboutit à la formation d'Oxydes Doubles Lamellaires modifiés localement par du fluor.

Contrairement aux deux travaux précédents, Zhang et al.⁷⁷ ont étudié l'influence de l'introduction de F^- directement dans les feuillets cationiques en introduisant un sel de Na_3AlF_6 dès la précipitation de l'HDL : ils ont constaté par XPS qu'une partie des octaèdres de $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ avaient ainsi été substitués par des octaèdres de AlF_6^{3-} . Cette substitution induit une amorphisation partielle de la structure constatée en DRX. Les hydroxydes et les ions fluorures cohabitent au sein des feuillets cationiques à température ambiante : le fluor a tendance à stabiliser la structure HDL par les liaisons hydrogènes plus intenses qu'il induit avec l'espace interlamellaire. La déshydroxylation accompagnant la déconstruction des feuillets s'effectue alors à des températures plus élevées. La défluoration ne s'effectue, quant à elle, que très tardivement, bien après la déshydroxylation et la décarbonatation. Dans ce cas là aussi, un effet de surface a été constaté, avec un enrichissement en aluminium au détriment du magnésium et possiblement la formation en surface de phases de métaux fluorés.

Pour ce qui est de la fluoration moléculaire d'HDL, Louvain et al.⁷⁹ ont étudié le mécanisme de fluoration d'un HDL de composition $\text{Co}_2\text{FeCl}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dans leur protocole, le fluor est injecté dans le réacteur directement à température ambiante mais aussi à différentes températures. Ils ont constaté que la structure HDL disparaissait du diffractogramme X dès 100 °C sous fluor tandis qu'à partir de 150 °C, une solution solide $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{F}_3$ proche du ratio métallique Co/Fe initial dans l'HDL se formait progressivement. Les diffractogrammes X des produits de fluoration de l'HDL obtenus à différentes températures sont présentés en Figure 46.

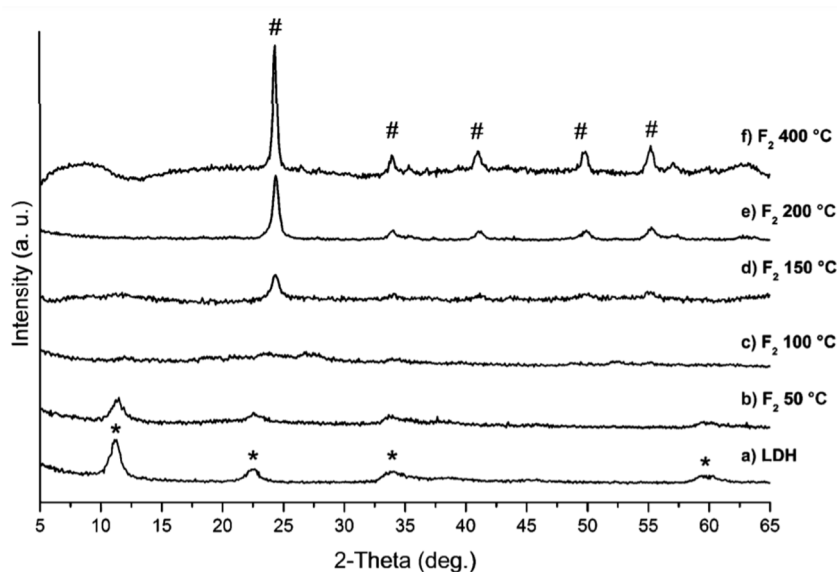


Figure 46 : Diffractogrammes X de l'HDL (LDH) CoFe choisi par Louvain et al.⁷⁹ et des produits issus de sa fluoration à différentes températures
 Les astérisques * correspondent à des raies de diffraction attribuées à la structure HDL tandis que les dièses # correspondent à des raies de diffraction attribuées à la structure de FeF_3 rhomboédrique ($r-FeF_3$)

Ainsi, d'après cette étude bibliographique, la réactivité du fluor moléculaire déstabilise très rapidement la structure HDL avec une hausse de température pour aboutir à la formation des fluorures métalliques correspondants. Une tendance se dégage donc nettement : à température ambiante et faibles températures, le fluor se substitue localement dans la structure HDL tout en permettant de maintenir la structure typique du gabarit. En revanche, à partir d'une certaine température de transition, la formation de fluorures analogues est favorisée et s'accompagne d'une forte baisse de cristallinité de la phase HDL originale.

Conclusion sur la Fluoration de Gabarits MultiMétalliques dans la littérature (MMTF)

D'après la double étude bibliographique des effets de la fluoration sur les HDL et sur les BPA, nous constatons que la fluoration des gabarits multimétalliques est un domaine de recherche très récent. Il est à noter que la fluoration d'autres MOFs⁸⁰⁻⁸² est également étudiée depuis peu. Cette méthode a permis dans les différentes études d'obtenir des morphologies et des structures inédites, en analogie à ce qui était observé pour la formation d'oxydes par exemple par calcination sous air des BPAs. Dans les cas des deux gabarits sélectionnés BPA et HDL, les quelques travaux trouvés sur leur fluoration semble confirmer le rôle crucial du traitement thermique qui l'accompagne, aboutissant à des produits de structures et morphologies variées. La Fluoration de Gabarits MultiMétalliques (MMTF) est donc particulièrement pertinente comme méthode de synthèse pour obtenir des matériaux fluorés inédits, et une attention particulière à la description des mécanismes d'évolution thermique des gabarits sera donnée dans l'étude des deux types de gabarits.

Conclusion sur l'étude bibliographique et cheminement de la thèse

L'amélioration des performances électrochimiques théoriques apportée par l'utilisation d'électrolytes solides permettant le développement de batteries dites ASSB a d'abord été mise en avant. En effet, celles-ci permettraient l'intégration de lithium métallique en tant qu'anode dans un dispositif de stockage électrochimique stable, l'électrolyte solide permettant de fortement inhiber le phénomène de croissance de dendrites de lithium rencontré avec les électrolytes liquides organiques. Le lithium métallique possède une densité d'énergie bien plus intéressante que celle des anodes utilisées actuellement dans les batteries lithium ion comme le graphite. Son emploi en tant qu'anode s'accompagnerait ainsi d'un gain de capacité crucial pour le développement des missions spatiales.

Par ailleurs, l'utilisation de lithium métallique en tant qu'anode dans les ASSB élargit le choix des matériaux de cathode au-delà des cathodes lithiées. Pour les remplacer, nous avons considéré les métaux fluorés pour les échanges multiélectroniques caractéristiques des matériaux de conversion qu'ils offrent. Ces échanges multiélectroniques s'accompagnent de densités d'énergie théoriques bien plus importantes que celles des matériaux de cathode classiquement utilisés comme les NMC ou NCA. Parmi les métaux fluorés, nous pouvons relever CuF_2 pour son haut potentiel redox, FeF_3 pour sa stabilité électrochimique et MnF_2 pour sa cyclabilité.

Afin d'améliorer les propriétés électrochimiques des métaux fluorés, plusieurs équipes de recherche ont exploré l'apport de l'utilisation de matériaux multimétalliques fluorés : les résultats s'annoncent prometteurs avec notamment le dépôt d'un brevet sur la préparation de cathodes fluorées par cobroyage de fluorures. Nous nous sommes donc intéressés dans le Chapitre 2 à l'utilisation de fluorures MF_x et de produits de cobroyage de fluorures $\text{M}(1)\text{F}_x + \text{M}(2)\text{F}_x$ (M, M(1) et M(2) métaux de transition) en tant que cathodes dans les batteries tout solide (ASSB) en évaluant leurs propriétés électrochimiques en présence de lithium métallique en anode et d'un électrolyte solide de type polymère (SPE) commercial PEO/LiTFSI.

Cependant, la technique de préparation des matériaux multimétalliques fluorés par cobroyage mécanique n'est pas envisageable pour la préparation d'une grande quantité de matériau et donc pour une mise à l'échelle de pilote industriel. Nous explorons dans cette thèse une technique alternative dite de Fluoration de Gabarits Multimétalliques (MultiMetallic Template Fluorination MMTF) : celles-ci consistent à utiliser des composés possédant notamment une structure ouverte multimétallique pour la formation de produits fluorés inédits par fluoration gaz solide. Ce raisonnement est formulé en analogie avec la formation d'oxydes inédits par calcination de ce type de précurseurs dans la littérature. Parmi ces familles de précurseurs, nous avons identifié deux familles de matériaux : les Bleus de Prusse et leurs Analogues (BP/BPAs) et les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL). L'étude bibliographique a mis en lumière la grande variété de composition de ces composés mais aussi leur mécanisme d'évolution thermique séparé en étapes successives et de différentes natures : ce dernier peut être exploité en fluoration afin d'établir une stratégie de traitements thermiques accompagnant la réaction et obtenir un large panel de produits fluorés aux propriétés structurales, morphologiques et a priori électrochimiques variées.

Les études des deux types de gabarits sont présentées en Chapitre 3 et Chapitre 4 pour les BP/BPAs et les HDL respectivement : celles-ci suivent le même cheminement. La structure du précurseur est d'abord analysée, puis son mécanisme d'évolution thermique est caractérisé par ATG MS. Une stratégie de traitements thermiques accompagnant la fluoration est alors établie : les produits de fluoration formés sont alors caractérisés structurellement et électrochimiquement, toujours en présence de l'électrolyte solide polymère choisi. La comparaison des propriétés électrochimiques de ces produits avec celles des produits de cobroyage de fluorures permettra de conclure sur la pertinence de la technique MMTF pour la préparation de cathodes multimétalliques fluorées.

Chapitre 2 : Propriétés
électrochimiques des fluorures
multimétalliques préparés par
cobroyage et compatibilité
avec les électrolytes solides

Préambule

En raison de leurs propriétés électrochimiques théoriques, les métaux fluorés MF_x (avec M un métal de transition) apparaissent comme particulièrement pertinents pour remplacer les matériaux de cathode actuels de type LiNi_xMn_yCo_zO₂ (dits matériaux NMC). Ils possèdent notamment des capacités théoriques, c'est-à-dire la quantité d'électrons stockable par le matériau en mAh/g, 2 à 3 fois supérieures à celles des NMC.

Pour permettre l'utilisation de ces produits fluorés non lithiés en tant que matériaux de cathode dans des batteries lithium, il est donc nécessaire de les associer avec une anode lithiée dans les dispositifs électrochimiques. L'utilisation de lithium métallique serait la plus avantageuse du point de vue du gain des performances par rapport aux batteries lithium ion actuelles⁸³. Cependant, l'utilisation de lithium métallique nécessite la conception de batteries à ion lithium de nouvelle génération dites batteries tout solide (ASSB : All Solid State Batteries) utilisant un électrolyte solide qui peut être un composé polymère ou céramique par exemple. Cet électrolyte solide permet de fortement inhiber le phénomène de formation de dendrites de lithium se produisant lors de l'utilisation de lithium métallique et provoquant des courts circuits. Le comportement électrochimique des fluorures en présence d'un électrolyte solide commercial consistant en un polymère contenant un sel de lithium est donc évalué dans ce chapitre. Les caractéristiques du Nanomyte© commercial utilisé sont présentées en Annexe 3.

Cependant, le cyclage des métaux fluorés souffre de différents problèmes comme une hystérèse (= différence de potentiel entre la charge et la décharge) importante mais aussi d'une mauvaise cyclabilité, notamment en raison du processus de conversion induisant une transformation structurale importante de type MF_x + x Li⁺ + x e⁻ ↔ M + x LiF (avec M un métal de transition). Pour améliorer l'utilisation des fluorures en tant que matériaux de cathode en batteries à ion lithium, les propriétés électrochimiques des fluorures individuels sélectionnés CuF₂, FeF₂ et FeF₃ évaluées en batteries sont comparées à celles de deux fluorures multimétalliques issus du cobroyage mécanique de ces fluorures CuF₂/FeF₃ et CuF₂/FeF₂. La préparation de matériaux multimétalliques fluorés apparaît en effet comme un moyen efficace pour améliorer la cyclabilité et réduire l'hystérèse entre charge et décharge typique des fluorures notamment en modérant les variations de volume de particules ayant lieu pendant l'étape de conversion⁸⁴⁻⁸⁶. Le protocole de préparation de ces matériaux par cobroyage mécanique est reproduit d'après une publication de Wang et al.⁸⁶ dont les travaux ont fait l'objet du dépôt d'un brevet. Les informations principales extraites de ces travaux sont résumées en Annexe 8.

Les comportements électrochimiques des fluorures MnF₂ et MnF₃ également évoqués dans l'étude bibliographique ne sont pas étudiés dans cette thèse, leurs utilisations en tant que matériaux de cathode seuls étant moins pertinentes que FeF₂, FeF₃ et CuF₂ en raison de leurs potentiels redox plus faibles. Néanmoins, il pourrait être intéressant d'étudier l'influence d'une faible inclusion de Mn dans une cathode multimétallique fluorée sur sa rétention de capacité par exemple en analogie avec la littérature comme les travaux de Ding et al.⁸⁷ sur un composé FeF₃ dopé Mn.

Les propriétés électrochimiques sont caractérisées par comparaison des profils obtenus en voltammétrie cyclique sur une large gamme de potentiel (0,05 – 4,1 V) à 0,02 mV/s afin de sonder le mécanisme électrochimique. En parallèle, des cyclages galvanostatiques ont également été menés à faible densité de courant (10 mA/g de masse active en réduction, 2 mA/g de masse active en oxydation) sur une plage de potentiel plus restreinte (1 - 4,1 V). Ces deux techniques couplées permettent de décrire le mécanisme électrochimique et étudier l'intérêt des matériaux multimétalliques fluorés en ASSB.

Dans ce chapitre, deux types de dispositifs de mesures électrochimiques sont utilisés et présentés en Annexe 5. Pour les études de propriétés électrochimiques, c'est-à-dire les parties **Etude préliminaire : utilisation d'un électrolyte polymère PEO-LiTFSI** et **Apport de l'utilisation de matériaux multimétalliques fluorés comme cathodes en batteries tout solide**, les cathodes sont constituées de matériau fluoré cobroyé avec du noir de carbone mélangé avec du polyfluorure de vinylidène (PVDF) comme liant solide. Une membrane d'électrolyte polymère Nanomyte© est ensuite utilisée en lieu et place des séparateurs et du réservoir d'électrolyte liquide, les préconisations du fournisseur de la solution commerciale indiquant que l'électrolyte polymère peut efficacement remplacer ces éléments. Des cathodes dites non imprégnées sont ainsi préparées : la surface de contact entre le matériau actif (c'est-à-dire le matériau permettant le stockage des électrons via des réactions redox en charge/décharge dans la fenêtre de potentiel de cyclage) et l'électrolyte polymère se limite à la surface du dépôt de matériau directement en contact avec la membrane. Cependant, ce type de cathodes ne permet pas un cyclage efficace du matériau comme montré dans la littérature par Zeng et al.⁸ (voir chapitre bibliographique, Figure 7). Cette technique sera mise en place dans la partie **Imprégnation des matériaux de cathode et étude de cyclages des fluorures en batteries tout solide (ASSB)** avec le protocole de préparation de cathodes imprégnées présenté en Annexe 5.

Dans un premier temps, les métaux fluorés simples CuF_2 , FeF_2 et FeF_3 ainsi que les produits de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ et $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ sont caractérisés structuralement pour identifier les éventuels changements de structures pouvant survenir lors de la formation de ces composés multimétalliques fluorés.

Cette étude structurale est suivie d'une étude électrochimique préliminaire sur certains aspects spécifiques des dispositifs électrochimiques utilisés dans le reste de cette thèse. Les différences d'activité redox et de mécanisme entre un électrolyte liquide organique classique et un électrolyte polymère commercial constitué d'Oxyde de Poly(Ethylène) (PEO) contenant un sel de Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) pour un même matériau de cathode fluoré sont évaluées. Le caractère électrochimiquement inerte de la membrane polymère dans les conditions de cyclage utilisées est également étudié afin d'identifier une éventuelle réaction redox due à la membrane en fonctionnement dans le dispositif de mesures utilisé.

Les différences de mécanisme électrochimique entre fluorures individuels et produits de cobroyage mécanique sont ensuite mises en lumière. Une étude de cyclabilité utilisant des cathodes imprégnées par l'électrolyte polymère est présentée en fin de chapitre afin d'évaluer l'amélioration des performances électrochimiques apportée par ce processus d'imprégnation

mais aussi par l'utilisation de fluorures multimétalliques par rapport aux fluorures individuels. Cette étude électrochimique des différents métaux fluorés simples de référence CuF_2 , FeF_2 et FeF_3 et de leurs produits de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ et $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ sera utilisée régulièrement dans les chapitres suivants pour comparaison électrochimique : les descriptions de leurs comportements électrochimiques serviront en effet pour identifier et commenter les mécanismes électrochimiques des différents matériaux multimétalliques fluorés qui seront formés par fluoration gaz solide dans les chapitres 3 et 4.

I. Caractérisations structurales des fluorures de références

Les trois métaux fluorés simples FeF_2 , CuF_2 et FeF_3 ont d'abord été caractérisés structuralement par Diffraction des Rayons X (DRX). Ce sont également ces produits qui sont utilisés pour la préparation des fluorures mixtes $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ et $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ par cobroyage mécanique. Les produits FeF_2 et CuF_2 sont issus de références commerciales fournies par Sigma Aldrich® (pureté 98 %) et utilisés directement pour les caractérisations structurales, électrochimiques et la synthèse par cobroyage. Ces deux produits n'existent que sous une forme allotropique : les comparaisons des diffractogrammes X obtenus sur les poudres telles que fournies avec les diffractogrammes X de structures références issues de la base de données cristallographiques Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) sont présentées en Figure 47. L'échantillon de FeF_3 utilisé dans cette thèse est synthétisé avec le protocole présenté dans les travaux de Guérin et al.⁸⁸ par fluoration gaz solide de FeSi_2 (Alfa Aesar® Pureté 99,9%). Le diffractogramme X du produit obtenu est comparé à un diffractogramme X référence de FeF_3 rhomboédrique (r- FeF_3) issu de la base de données ICSD sur la Figure 47.

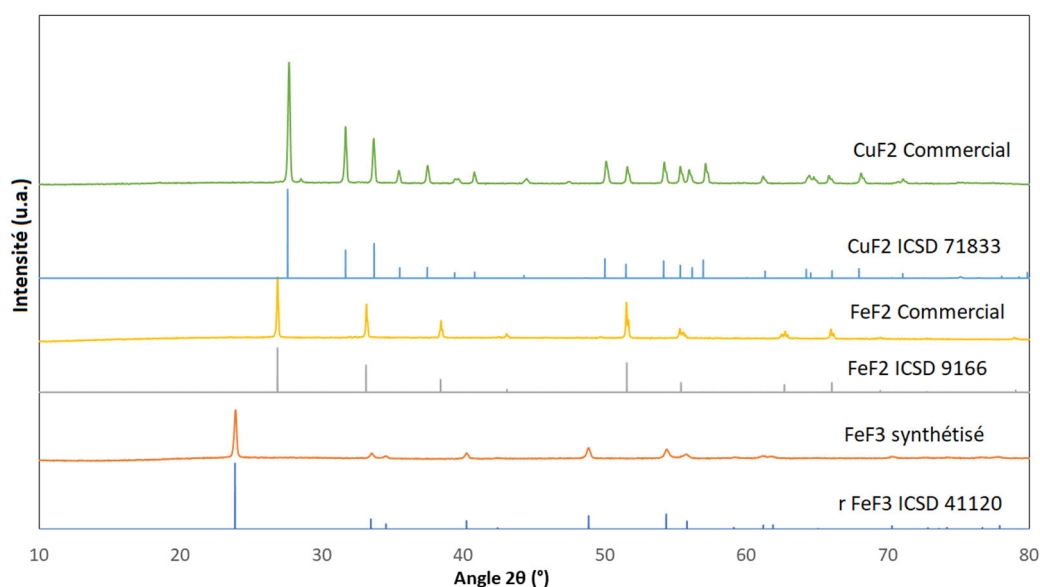


Figure 47 : Diffractogramme X des produits CuF_2 et FeF_2 commerciaux utilisés et du produit FeF_3 synthétisé d'après Guérin et al.⁸⁸ Comparaison avec le diffractogramme X référence de chaque produit extrait de la base de données ICSD

Pour les trois produits, toutes les raies de diffraction peuvent être indexées au diffractogramme X théorique correspondant issu de la base de données ICSD avec un taux élevé de cristallisation d'après le rapport bruit/signal particulièrement faible. Pour l'échantillon de FeF_3 , la forme allotropique rhomboédrique $r\text{-FeF}_3$ est très largement obtenue dans la phase cristallisée du produit de synthèse : ce résultat correspond à ce qui est obtenu dans la publication de référence⁸⁸.

Les produits de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ et $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ ont ensuite été préparés par cobroyage mécanique d'après le protocole développé dans les travaux de Wang et al.⁸⁶ pour l'élaboration d'un composé $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{F}_2$. Ce protocole ainsi que quelques informations liées à cette publication sont présentés en Annexe 8. La stœchiométrie molaire choisie $\text{CuF}_2/\text{FeF}_x$ est fixée à 3/2 pour les deux produits de cobroyage pour permettre une comparaison directe des comportements électrochimiques de ces produits avec ceux des produits de fluoration du Bleu de Prusse Analogue cuivré (CuBPA) qui seront étudiés dans le chapitre 3.

Dans un premier temps, le matériau multimétallique fluoré étudié est un matériau issu du cobroyage mécanique de 3 équivalents de CuF_2 et de 2 équivalents de $r\text{-FeF}_3$. Le cobroyage est fait sous atmosphère d'argon pour éviter une hydratation/hydrolyse du mélange de fluorures et le produit est stocké en boîte à gants. Les diffractogrammes X comparés de CuF_2 , de FeF_3 rhomboédrique $r\text{-FeF}_3$ (**appelé ultérieurement FeF_3 , seule cette forme allotropique de FeF_3 étant étudiée dans ce chapitre**) et du produit de cobroyage 3 CuF_2 / 2 $r\text{-FeF}_3$ (**appelé ultérieurement Cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$**) sont présentés en Figure 48. Les plans (hkl) principaux de la structure de $r\text{-FeF}_3$ et de la structure de CuF_2 d'après ICSD et identifiés dans le diffractogramme X du produit de cobroyage sont également indiqués en bleu et en orange respectivement.

Les intensités du diffractogramme X du produit de cobroyage sont bien plus faibles que celles des diffractogrammes associés aux deux fluorures simples le constituant, confirmant une perte de cristallinité due au processus de cobroyage planétaire. Les tailles moyennes des cristallites pour chaque produit sont calculées d'après la loi de Scherrer décrite en Annexe 1 et sont résumées dans le **Tableau VII**. Les calculs ont été faits sur le pic (012) de FeF_3 et (011) de CuF_2 .

Cette perte de cristallinité explique également la présence de pics plus larges et moins bien définis. D'après ces mesures, la structure cristalline du produit de cobroyage présente à la fois des pics de diffraction propres à la structure de FeF_3 notamment le pic de plus forte intensité indexé à cette structure à $2\theta = 23^\circ$ mais aussi des pics de diffraction propres à la structure de CuF_2 dont le pic de plus forte intensité indexé à cette structure à $2\theta = 28^\circ$. Ces observations tendent à confirmer la formation d'un produit biphasique avec une séparation des domaines de CuF_2 et $r\text{-FeF}_3$ du fait des importantes différences de structures cristallines ne permettant pas la formation d'une solution solide, en tout cas par cobroyage mécanique.

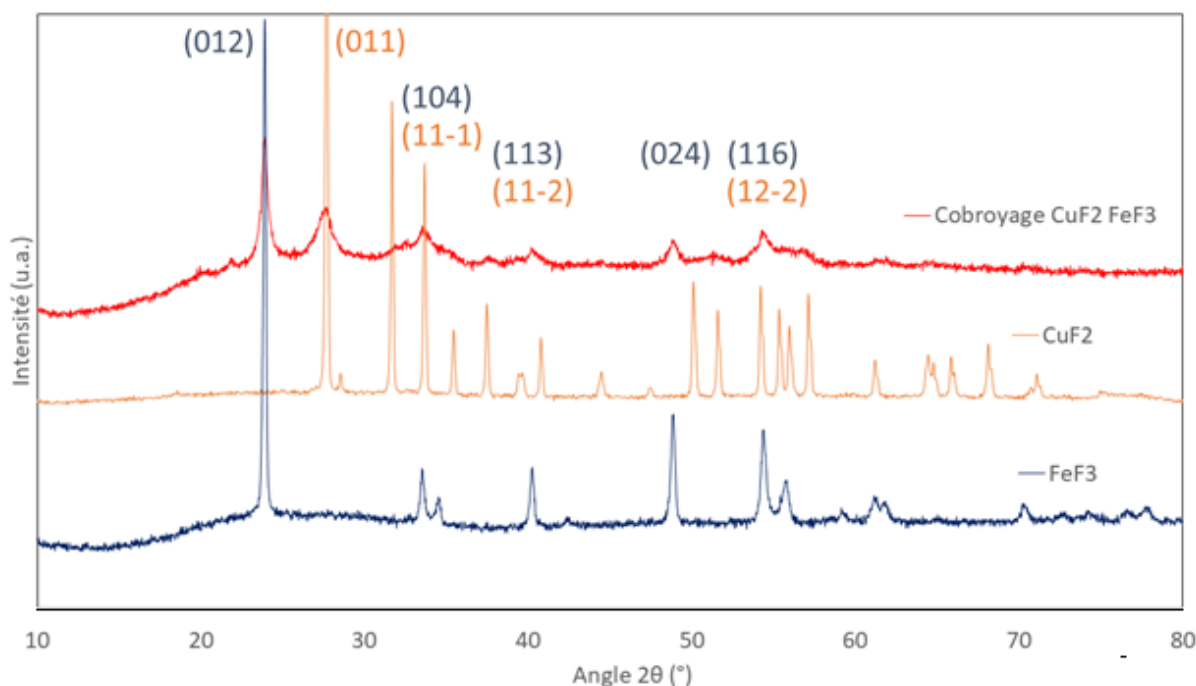


Figure 48 : Diffractogrammes X comparés de CuF_2 , FeF_3 ($r\text{-FeF}_3$) et du produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ ($3 \text{ CuF}_2 / 2 \text{ FeF}_3$) Les plans (hkl) de la structure $r\text{-FeF}_3$ identifiés dans le diffractogramme X du produit de cobroyage sont indiqués en bleu foncé tandis que ceux de la structure CuF_2 sont indiqués en orange

Tableau VII : Taille moyenne des cristallites d'après la loi de Scherrer dans les métaux fluorés simples utilisés et dans le produit de leur cobroyage $3 \text{ CuF}_2/2 \text{ FeF}_3$

| | FeF_3 (012) | CuF_2 (011) | Cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ | |
|--------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------------|----------------|
| | | | FeF_3 | CuF_2 |
| Taille moyenne de cristallites d'après loi de Scherrer | 45,4 nm | 49,3 nm | 18,3 nm | 9,4 nm |

Le produit de cobroyage issu du cobroyage mécanique de CuF_2 et FeF_2 a ensuite été étudié. Celui est issu d'un cobroyage des métaux fluorés simples $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ dans des proportions 3/2 pour comparaison avec le produit de cobroyage précédent $3 \text{ CuF}_2/2 \text{ FeF}_3$. Les diffractogrammes X comparés de CuF_2 , FeF_2 et du produit de cobroyage $3 \text{ CuF}_2 / 2 \text{ FeF}_2$ (**appelé Cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ dans la suite**) sont présentés en Figure 49. Comme pour le composé précédent, une amorphisation du produit de cobroyage par rapport aux fluorures individuels est observée d'après la baisse de l'intensité, un élargissement des pics ainsi qu'un rapport bruit/signal plus important. La taille moyenne des cristallites calculée pour chaque produit d'après la loi de Scherrer sont résumées dans le **Tableau VIII**.

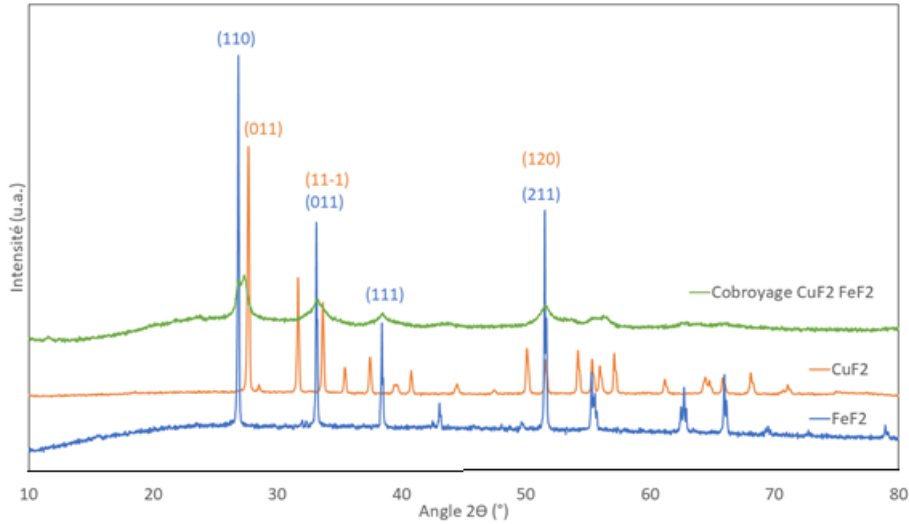


Figure 49 : Diffractogrammes X comparés de CuF_2 , FeF_2 et du produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ ($3 \text{ CuF}_2 / 2 \text{ FeF}_2$) Les plans (hkl) de la structure FeF_2 sont indiqués en bleu tandis que ceux de la structure CuF_2 sont indiqués en orange

Tableau VIII : Taille moyenne des cristallites d’après la loi de Scherrer dans les métaux fluorés simples utilisés et dans le produit de leur cobroyage $3 \text{ CuF}_2/2 \text{ FeF}_2$

| | FeF_2 (110) | CuF_2 (011) | Cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ |
|--------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| Taille moyenne de cristallites d’après loi de Scherrer | 66,8 nm | 49,3 nm | 9,4 nm |

Pour l’indexation des pics, les structures de CuF_2 et FeF_2 sont relativement proches comme en témoignent des motifs de diffraction avec des pics communs à $2\theta = 28, 33$ et 52° notamment. Pour le produit de cobroyage, le premier pic à $2\theta = 27^\circ$ environ est traité comme un unique pic pour le calcul : cependant, un léger dédoublement est en réalité observé comme exposé dans le zoom sur la comparaison des diffractogrammes X de la Figure 49 entre 25 et $28,5^\circ$ exposé en Figure 50. Un léger dédoublement du premier pic est donc observé à 27° mais le motif de diffraction du produit de cobroyage semble suggérer une grande intimité entre les deux phases CuF_2 et FeF_2 avec l’apparition d’une solution solide adoptant le groupe d’espace de FeF_2 . Ces caractéristiques structurales semblent confirmer un mélange intime des phases plus marqué pour ce produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ que pour le produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$, avec l’adoption d’un groupe d’espace unique pour le produit résultant.

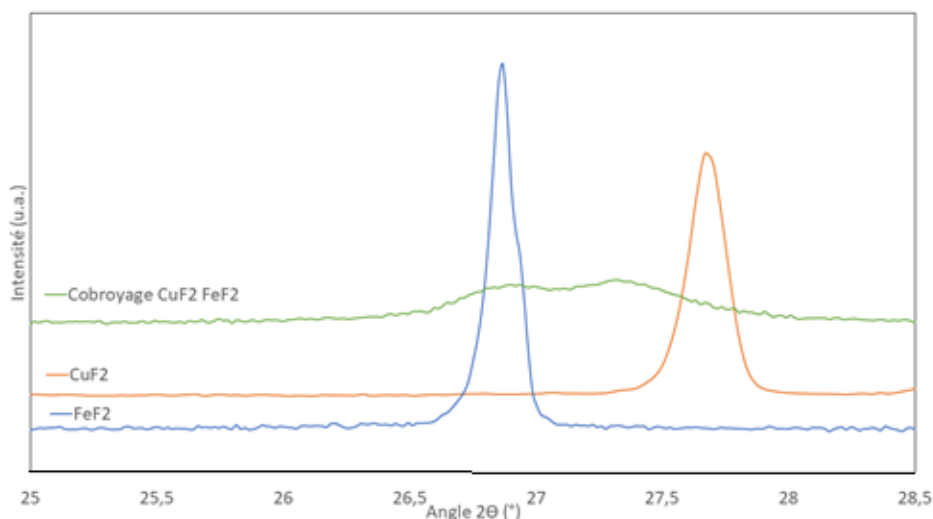


Figure 50 : Zoom sur la comparaison des diffractogrammes X de CuF_2 , FeF_2 et du produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ ($3 \text{ CuF}_2 / 2 \text{ FeF}_2$)

La formation des deux produits de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ et $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ semblent donc procéder différemment. Les structures cristallines de CuF_2 et $\alpha\text{-FeF}_3$ étant trop différentes, un produit biphasique avec des domaines de phases distincts et amorphisés par rapport aux métaux fluorés simples utilisés pour sa formation est obtenu.

Au contraire, les structures de FeF_2 et CuF_2 présentent des similitudes : ces compatibilités de structures aboutissent à la formation d'un produit ayant un comportement proche d'une solution solide. La structure cristalline de ce produit semble en effet adopter la structure de FeF_2 dans laquelle une substitution topo chimique de Fe(II) par Cu(II) est opérée. L'influence de cette différence structurale biphasique/solution solide sur le mécanisme électrochimique sera évaluée dans ce chapitre par comparaison du produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ et $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$.

Avant d'étudier les comportements électrochimiques des matériaux fluorés en présence de l'électrolyte polymère, les différences d'activité redox entre un électrolyte liquide organique et l'électrolyte polymère choisi sont étudiées sur un même produit fluoré. L'activité redox de la membrane d'électrolyte seule est également caractérisée afin de s'assurer de son caractère électrochimique inerte dans les conditions de mesure utilisées.

II. Etude préliminaire : utilisation d'un électrolyte polymère PEO-LiTFSI

a) Différences d'activité redox de FeF_3 en électrolyte liquide organique PC LiClO_4 1M et en électrolyte polymère PEO-LiTFSI

Dans un premier temps, les signatures électrochimiques du produit FeF_3 en présence d'un électrolyte liquide organique et d'un électrolyte polymère sont comparées. L'électrolyte liquide organique est préparé au laboratoire par dissolution d'un sel de LiClO_4 anhydre dans du Carbonate de Propylène (PC) en concentration 1M (PC LiClO_4 1M). L'électrolyte polymère Nanomyte© fourni par NEI Corporation™ utilisé est principalement constitué d'Oxyde de Poly(Ethylène) (PEO) imprégné d'un sel de Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI). La particularité de cette solution commerciale est que le polymère est amorphe à température ambiante contrairement à un mélange pur PEO/LiTFSI vraisemblablement grâce à l'ajout de différents additifs dont la nature n'est pas renseignée par le fournisseur. Ce caractère amorphe prononcé permet une meilleure mobilité des chaînes de PEO et d'augmenter la conductivité ionique du produit pour atteindre $5 \cdot 10^{-5}$ S/cm à température ambiante d'après le fournisseur, ce qui est 1 à 2 ordres de grandeur supérieurs aux électrolytes n'utilisant que du PEO et du LiTFSI d'après la littérature⁸⁹. Les caractéristiques mises à disposition par le fournisseur sur cette solution commerciale sont disponibles en Annexe 3.

Néanmoins, cette conductivité reste trop faible pour permettre un cyclage optimal de l'ensemble du matériau actif : **tous les cyclages présentés dans la thèse sont donc effectués à 60 °C** afin de compenser les problèmes de conductivité à la fois liés au caractère isolant des fluorures mais aussi à la faible conductivité de l'électrolyte polymère utilisé. La cellule électrochimique assemblée avec électrolyte liquide organique PC LiClO_4 1M est également cyclée à 60 °C pour comparaison.

Les voltammogrammes obtenus avec les deux cellules électrochimiques sont présentés en Figure 51. Le montage de ces cellules et les conditions expérimentales utilisées pour les cyclages sont présentés en Annexe 5. Les densités de courant ont été déterminées en divisant le courant mesuré par le potentiostat par la masse de matériau actif (**c'est-à-dire de matériau électrochimiquement actif dans la fenêtre de potentiel étudiée, ici de FeF_3 contenue dans la cathode formulée et exprimées en mA/g de masse active**). Les densités de courant relevées pour la cellule assemblée avec l'électrolyte polymère sont de l'ordre de cinq fois plus faibles que celles relevées pour la cellule assemblée avec l'électrolyte liquide organique. Pour faciliter la lecture et la comparaison des événements redox, les deux voltammogrammes sont « artificiellement » adaptés à une échelle verticale commune. Des zones de potentiel sont identifiées en rouge et les différences dans l'allure générale (densité de courant exclue) des deux voltammogrammes dans ces zones sont répertoriées dans le **Tableau IX**.

Les événements redox associés à chaque zone sont déterminés en correspondance avec les travaux de Hua et al.^{90,91} : certains pics des voltammogrammes peuvent en effet être

indexés à des étapes redox du cyclage de FeF₃ tandis que d'autres pics correspondent à des décompositions électrolytiques ou des réactions secondaires.

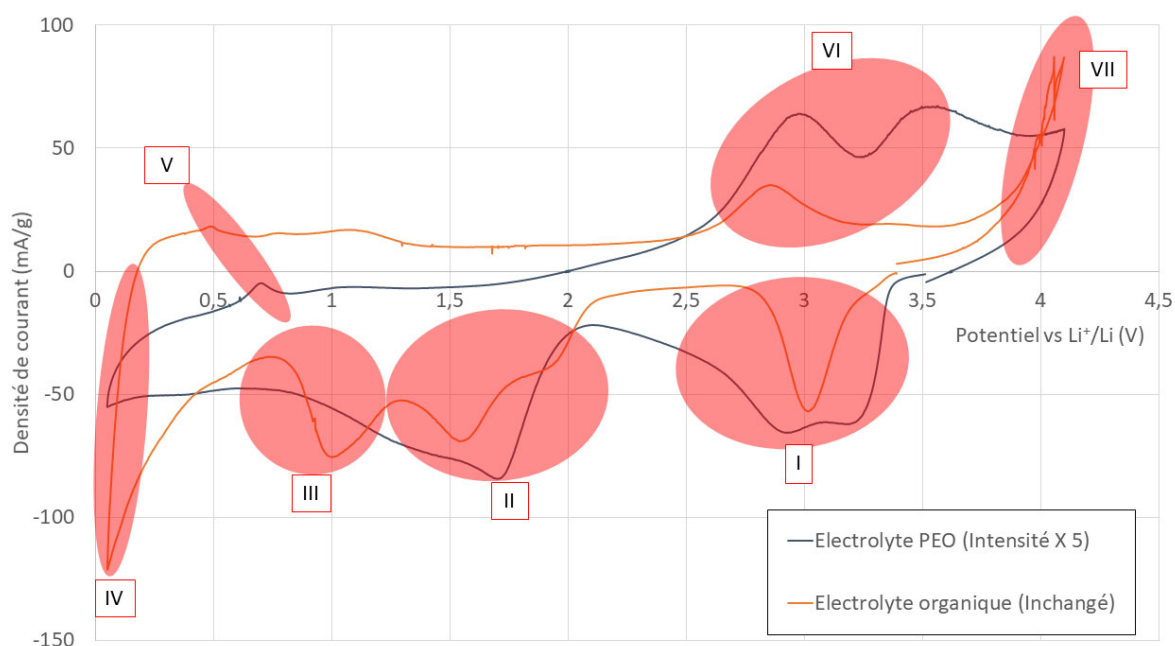


Figure 51 : Comparaison des voltammogrammes obtenus à 0,02 mV/s avec FeF₃ en présence d'un électrolyte polymère PEO/LiTFSI commercial Nanomyte© (**Courbe Electrolyte PEO (PEO)**) et en présence d'un électrolyte liquide organique PC LiClO₄ 1M (**Courbe Electrolyte Organique (EO)**). Début du cyclage en réduction. Pour faciliter la lecture et la comparaison des voltammogrammes, un facteur a été appliqué à la courbe Electrolyte PEO pour la mettre à la même échelle que celle de la courbe Electrolyte organique (EO)

Tableau IX : Identification des différences entre les allures des voltammogrammes associés aux cyclages de FeF₃ avec un électrolyte polymère et un électrolyte liquide organique dans les différentes zones de potentiel sélectionnées et évènement redox attribué

| Zone | Plage de potentiel Charge/décharge | Différences observées entre Electrolyte polymère PEO et Electrolyte organique EO dans la zone | Evènement redox associé |
|------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| I | 3,4 – 2,7 V (Décharge) | Pic plus large et séparé en deux pour PEO | Insertion de FeF ₃ ⁹⁰ FeF ₃ + x Li ⁺ + x e ⁻ -> Li _x FeF ₃ |
| II | 2,1 – 1,3 V (EO) 2,1 – 0,75 V (PEO) (Décharge) | 2 pics successifs pour EO Un pic très élargi pour PEO | Conversion de FeF ₃ ⁹⁰ Li _x FeF ₃ + (3-x) Li ⁺ + (3-x) e ⁻ -> Fe + 3 LiF |
| III | 1,3 – 0,75 V (EO) (Décharge) | Un pic pour EO | Réaction irréversible |
| IV | 0,25 – 0,05 V (EO) (Décharge) | Un pic pour EO | Instabilité électrolytique |
| V | Autour de 0,5 V (Charge) | Présence d'un pic de faible intensité dans les deux cas | Réaction liée au carbone ⁹¹ |
| VI | 2,8 - 3,5 V (Charge) | Un pic pour EO Deux pics pour PEO | Deux réactions successives ⁹⁰ Fe + 3 LiF -> Li _x FeF ₃ + (3-x) Li ⁺ + (3-x) e ⁻ Li _x FeF ₃ -> FeF ₃ + x Li ⁺ + x e ⁻ |
| VII | 3,9 – 4,1 V (EO) (Charge + décharge) | Signal très bruité + Augmentation rapide de la densité de courant pour EO | Instabilité électrolytique ⁹¹ |

Tout d'abord, comme remarque générale et comme précisé dans le mode de représentation utilisé, un facteur multiplicatif de 5 a été appliqué aux densités de courant associées au voltammogramme de FeF_3 cyclé en présence d'un électrolyte polymère pour être mises à la même échelle que les densités de courant associées au voltammogramme de FeF_3 cyclé en présence d'un électrolyte liquide organique et ainsi faciliter la comparaison de l'allure et de la position des pics. Cette forte différence entre les valeurs de densités de courant provient des différences de conductivité ionique entre les deux systèmes. En effet, les électrolytes organiques liquides ont des conductivités bien plus élevées (classiquement autour de $10^{-2} - 10^{-3} \text{ S/cm}$ à température ambiante) que l'électrolyte polymère utilisé ($5 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ à température ambiante). L'intégralité du matériau actif contenu dans le dépôt peut donc réagir à $0,02 \text{ mV/s}$ en présence de l'électrolyte organique, qui est une vitesse de balayage particulièrement faible par rapport aux vitesses de balayage classiquement utilisées pour ce type d'électrolytes sur des matériaux semblables, souvent plutôt choisies autour de $0,1 \text{ mV/s}$ ⁹¹. En revanche, cette vitesse de balayage est peut-être trop élevée pour permettre une réaction intégrale du dépôt de FeF_3 en présence d'un électrolyte polymère, celui-ci ne permettant pas une conduction aussi efficace des ions lithium que l'électrolyte organique liquide. Cette conductivité ionique restreinte devient par conséquent limitante en présence de l'électrolyte polymère malgré le cyclage à $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

La capacité en première décharge du voltammogramme associée à chacune des deux cellules électrochimiques a été calculée en intégrant la densité de courant développée entre les bornes de potentiel choisies par rapport au temps de cyclage correspondant. En appliquant cette méthode sur la courbe dite « électrolyte organique » sur une plage de potentiels qui pourrait correspondre aux processus redox associés à FeF_3 uniquement (c'est-à-dire zones I et II, entre $3,5$ et $1,3 \text{ V}$), nous obtenons une valeur de 769 mAh/g . Cette valeur de capacité pourrait être comparée à la capacité théorique de FeF_3 pour un échange de 3 électrons de 712 mAh/g . Cela pourrait signifier un avancement prononcé dans la réduction de FeF_3 en Fe en présence d'un électrolyte liquide organique PC LiClO_4 1M dans ces conditions.

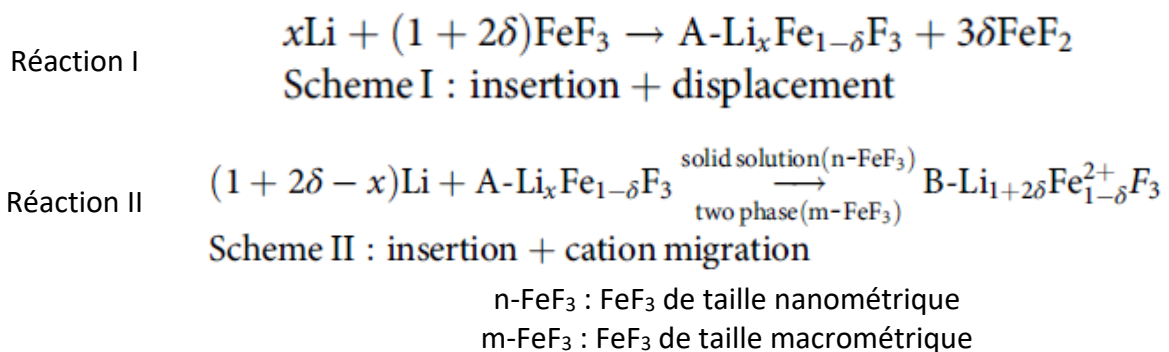
Par comparaison, en supposant là encore que les redox des zones I et II sont uniquement associées au redox de FeF_3 , une capacité de 476 mAh/g en présence de l'électrolyte polymère sur la même plage de potentiels $3,5 - 1,3 \text{ V}$ est déterminée, bien éloignée de la valeur obtenue avec l'électrolyte liquide organique PC LiClO_4 1M dans les mêmes conditions. Ces calculs de capacités pourraient indiquer qu'une plus grande proportion de FeF_3 réagit en présence de l'électrolyte liquide organique par rapport à l'électrolyte polymère, ce qui pourrait être relié aux différences de conductivité ionique intrinsèques entre les deux types d'électrolytes considérés.

Nous avons ensuite porté attention aux différences de mécanismes redox de FeF_3 dans les deux types d'électrolyte en nous concentrant sur l'étude des zones qui peuvent notamment être reliées au mécanisme redox de FeF_3 d'après la littérature, à savoir les zones I et II en décharge et la zone V en charge. Les délimitations de ces zones ont été faites aux potentiels où un retour à ce qui pourrait être une ligne de base du voltammogramme EO a été observé, délimitations ensuite adaptés au voltammogramme PEO. Des différences notables comme des dédoublements de pics sont observés dans la zone I en présence de l'électrolyte

polymère par rapport à l'électrolyte liquide organique mais aussi des plages de potentiel très élargies comme en zone II.

Les dédoublements de pics en zone I et zone V peuvent être reliés aux travaux de Hua et al⁹⁰. Ces travaux mettent en avant des différences au niveau de la séparation physique des domaines de phases intermédiaires en fonction de la taille des particules de FeF₃. En effet, la taille initiale des particules de FeF₃ influe sur la diffusion des ions et donc sur les multiples déplacements atomiques ayant lieu lors des transformations structurales mises en jeu dans le mécanisme redox de FeF₃.

Ainsi, d'après leurs travaux, l'étape d'insertion se fait en deux étapes réactionnelles quelle que soit la taille de particules de FeF₃. Cependant, la nature monophasique ou biphasique de la deuxième est fortement conditionnée par la mobilité des ions, reliée à la taille de particules dans leur étude (Réaction II : Solid solution ou Two phases pour n-FeF₃ ou m-FeF₃ respectivement, voir ci-dessous). Une taille réduite de particules (Taille nano des domaines de FeF₃ : notation n-FeF₃ dans la publication) permet de maximiser la surface de réaction et donc de libérer facilement les ions : cela facilite en conséquence les réactions impliquant des déplacements atomiques. Au contraire, une grande taille de particules (Taille macro des domaines de FeF₃ : notation m-FeF₃ dans la publication) rend ces déplacements atomiques complexes et aboutit à la formation de phases intermédiaires supplémentaires. Les deux équations extraites de la publication correspondant à l'étape d'insertion décomposée en deux étapes successives sont présentées ci-dessous :



Dans notre cas, nous pourrions supposer que l'utilisation d'un électrolyte polymère pourrait induire des contraintes locales susceptibles de limiter ces déplacements ioniques contrairement à l'utilisation d'un électrolyte liquide organique dans lequel ces déplacements seraient relativement moins contraints en comparaison. Ainsi, des analogies entre n-FeF₃ et électrolyte liquide organique (EO) d'une part et m-FeF₃ et électrolyte polymère (PEO) d'autre part pourraient être faites en termes de diffusion vis-à-vis de cette étude.

Dans le cas d'une meilleure diffusion ionique permise par une taille nano des domaines de FeF₃, cas qui pourrait être transposé aux résultats obtenus avec EO dans notre raisonnement, la deuxième étape de l'insertion se produirait sans séparation de phases contrairement au cas de m-FeF₃, cas qui pourrait être transposé aux résultats obtenus avec PEO dans notre cas. La diffusion ionique apportée par les chaînes de polymère de PEO pourrait impacter les déconstructions/reconstructions de phases ayant lieues et pourrait aboutir à

cette formation de domaines de phases intermédiaires distincts. Cette séparation de phases pourrait être reliée à la séparation plus nette des gammes de potentiels redox sur lesquelles les réactions I et II représentées par les équations ci-dessus se produisent. Ceci pourrait constituer un élément de réponse au dédoublement de pics observé dans le voltammogramme de FeF_3 en présence d'un électrolyte polymère à la fois en décharge (zone I) mais aussi en charge avec l'apparition d'un pic supplémentaire avec l'électrolyte polymère en zone V. Des caractérisations supplémentaires seraient néanmoins nécessaires pour étayer ce raisonnement par rapport au mécanisme électrochimique particulièrement complexe notamment en conversion des matériaux fluorés.

Par ailleurs, nous observons un élargissement important du pic redox correspondant à l'étape de conversion (zone II) en présence d'un électrolyte polymère qui n'est pas observé en présence de l'électrolyte liquide organique : cette caractéristique peut également être reliée à une mobilité atomique entravée en raison de la rigidité des chaînes polymères, provoquant une augmentation de la surtension lors du processus de conversion. Le dédoublement du pic en zone II en présence d'un électrolyte liquide organique pourrait également suggérer un mécanisme en conversion différent de celui en présence d'un électrolyte polymère mais qui n'a pas été observé dans la littérature et demanderait une étude approfondie sur l'origine du phénomène par caractérisations structurales in situ par exemple. Ce type d'étude est actuellement menée dans le cadre d'une thèse portant sur « Vers des batteries lithium polymère à base de fluorures de fer » menée au LEPMI de Grenoble.

Nous avons attribué le pic identifié en présence d'un électrolyte liquide organique en zone III à une réaction irréversible : en effet, l'apparition de ce pic est systématiquement observée quel que soit le fluorure étudié dans ces conditions de cyclage et aucun pic en charge correspondant n'a pu lui être attribué. Les voltammogrammes obtenus pour CuF_2 et FeF_2 cyclés en présence de PC LiClO_4 1M sont présentés en Annexe 7. Sa nature exacte n'a cependant pas été identifiée à ce stade mais pourrait être due à une interaction avec le noir de carbone du dépôt.

Un gain de stabilité est particulièrement visible en zone VI à hauts potentiels en présence de l'électrolyte polymère. En effet, l'absence de pics clairement définis est synonyme de l'absence d'évènement redox au-dessus de 4 V. En revanche, dans le cas de l'électrolyte organique, le voltammogramme décrit un pic particulièrement bruité et une forte augmentation de la densité de courant : ce comportement est attribué à des instabilités électrolytiques importantes dues à des hauts potentiels, ainsi qu'à une haute température de cyclage (60 °C). Enfin, la faible vitesse de balayage est également propice à exacerber ces phénomènes de dégradation par les longs temps de cyclage dans ces zones de potentiel qu'elle entraîne.

La comparaison des comportements électrochimiques dans cette zone permet de confirmer le gain de stabilité électrochimique permis par l'électrolyte polymère sur l'électrolyte liquide organique dans des conditions de cyclage similaires et ce même dans le cas de l'utilisation de matériaux fluorés. Ce gain de stabilité s'accompagne en revanche d'une conductivité bien plus faible malgré une température de cyclage élevée. Dans le cas de FeF_3 , le remplacement de l'électrolyte organique par un électrolyte polymère entraîne également

des modifications sur le mécanisme de FeF_3 . Nous avons relié ces différences de mécanisme à des différences de diffusion atomique lors des transformations de phases notamment en conversion. Une étude complète dédiée serait nécessaire pour comprendre les dédoublements des pics observés dans les zones I et V et définir leur nature, notamment par des techniques d'analyses locales comme de la Spectroscopie d'Absorption X (XAS) en operando pour identifier les réarrangements locaux autour du fer.

Les réponses électrochimiques de CuF_2 et FeF_2 sont également caractérisées en présence de l'électrolyte liquide organique : cependant, les problèmes de stabilité électrolytique avec cet électrolyte sont bien plus présents pour ces deux fluorures que pour FeF_3 . Les 1^{er} et 3^e cycles obtenus à 0,02 mV/s pour CuF_2 , FeF_2 et FeF_3 en présence de l'électrolyte liquide organique sont présentés en Annexe 7. Ces problèmes sont pratiquement abolis avec l'utilisation de l'électrolyte polymère choisi comme nous avons pu le voir par l'étude comparative des voltammogrammes présentés en Figure 51. **L'électrolyte polymère commercial PEO/LiTFSI Nanomyte© développé par NEI Corporation™ dont les caractéristiques sont résumées en Annexe 3 a donc été utilisé systématiquement dans le reste du chapitre mais aussi dans les chapitres suivants.**

b) Caractérisation de l'inertie électrochimique de l'électrolyte polymère

Dans un deuxième temps, le caractère inerte de la membrane en électrochimie dans le dispositif et les conditions utilisées est évalué. Pour cela, une cellule a été assemblée sans dépôt de matière sur le collecteur de courant en inox. Ainsi, la présence éventuelle d'activité redox dans le voltammogramme associé à cette cellule serait directement attribuable à la membrane polymère : ce voltammogramme est présenté en Figure 52. Différents pics synonymes d'activité redox ont été identifiés dans la courbe « Inox » entre 1,5 et 1 V en première décharge et représentés par les labels 1, 2 et 3. De plus, ces pics de réduction ne s'accompagnent pas de la présence de pics correspondants en oxydation : c'est donc une réaction irréversible. Dans les travaux de Zhang et al.⁸⁹, la présence de cette activité redox en dessous de 1,5 V lors d'une décharge a également été identifiée comme le montre le voltammogramme présenté en Figure 53 issu de l'étude d'une membrane LiTFSI/PEO en présence de lithium métal équivalent à nos conditions au moins pour la première réduction jusqu'à 0,05 V. D'après l'interprétation des auteurs, ce triplé de pics irréversibles serait associé à des processus parasites incluant une réaction de l'anion TFSI⁻ et/ou une réaction d'impuretés entre autres : l'origine de chacun des pics reste relativement inexplorée bien que ce triplé soit signalé dans plusieurs publications. Les caractérisations effectuées dans cette thèse ne permettent pas de mieux identifier l'origine de ce triplé de pics que dans les publications où sa présence est relevée^{89,92,93}. Néanmoins, le courant relevé est particulièrement faible par rapport aux courants relevés lorsque le comportement électrochimique d'un matériau électrochimiquement actif est étudié dans les mêmes conditions.

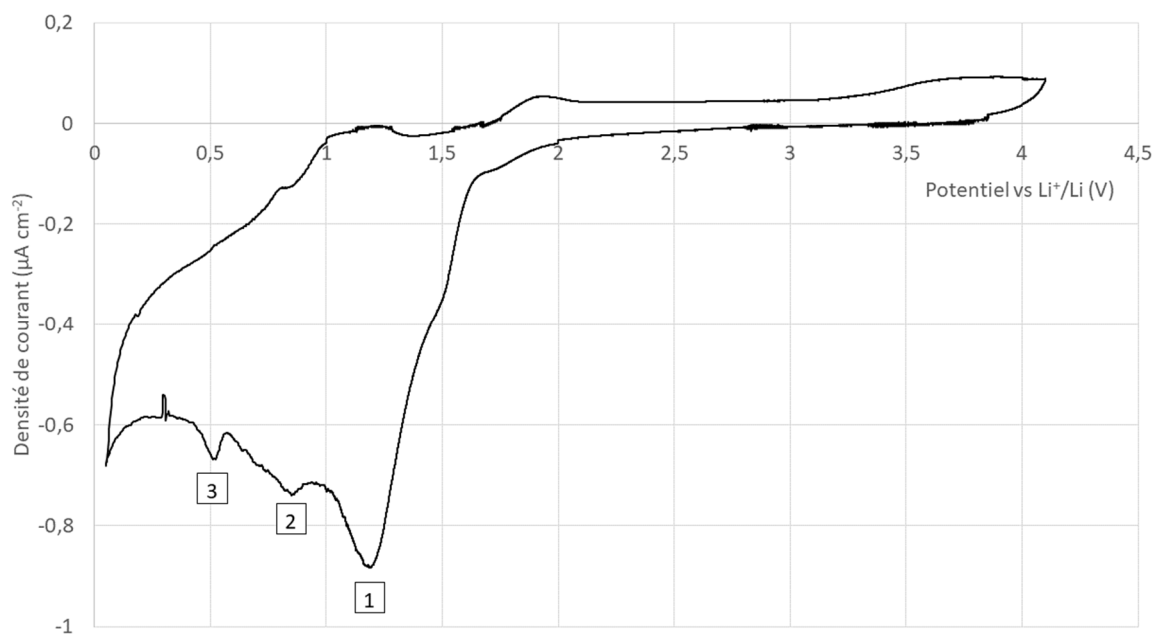


Figure 52 : Voltammogramme obtenu à 0,02 mV/s à 60 °C en présence de l'électrolyte polymère sans dépôt de matériau actif sur le collecteur de courant (Inox)
Lithium métallique en électrode de référence et contre électrode

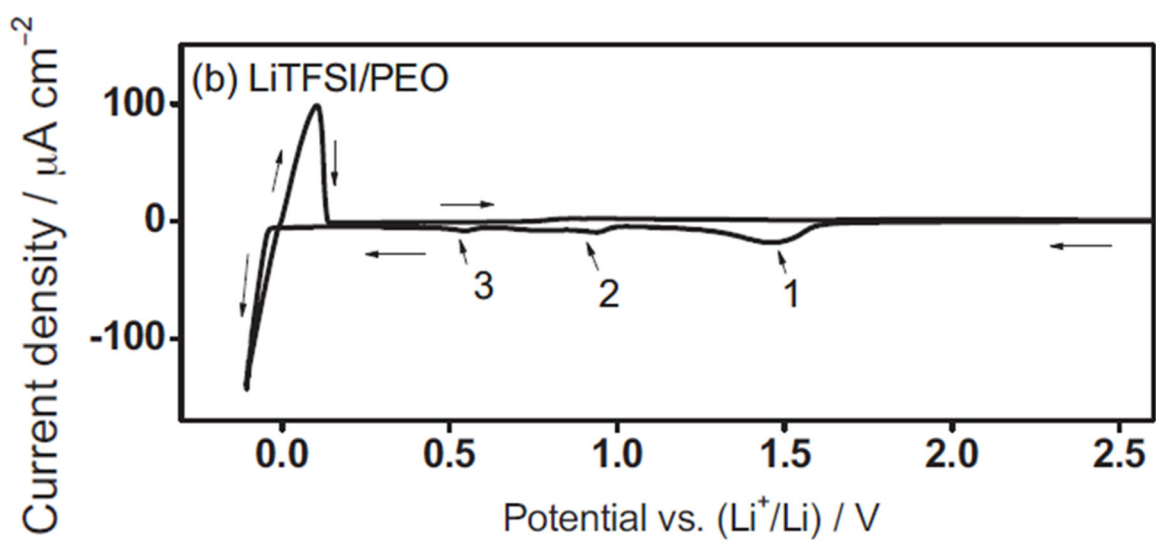


Figure 53 : Voltammogramme obtenu sur une membrane PEO/LiTFSI à 80 °C ⁸⁹

L'électrolyte polymère choisi permet donc un gain de stabilité électrochimique essentiel aux cyclages des échantillons fluorés dans les conditions choisies, notamment à hautes températures où les électrolytes organiques tendent à être particulièrement instables. Si l'utilisation de cet électrolyte polymère est dommageable pour la conductivité ionique par rapport à un électrolyte organique liquide, elle est cependant plus sûre, limitant par exemple les problèmes d'inflammabilité pour les applications spatiales. Elle permet surtout l'emploi de lithium métal comme matériau d'anode dans des dispositifs ASSB particulièrement intéressants en termes de densités énergétiques par rapport au lithium ion et donc pour les applications spatiales.

Dans la partie suivante, l'électrolyte polymère a été utilisé pour caractériser les propriétés électrochimiques des métaux fluorés simples de référence choisis CuF_2 , FeF_2 et FeF_3 mais aussi de leurs produits de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ et $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ afin d'évaluer les améliorations apportées aux propriétés électrochimiques par l'utilisation d'un matériau multimétallique fluoré. Les comportements électrochimiques des produits de cobroyage seront également comparés entre eux afin d'identifier d'éventuelles différences d'activité redox qui pourraient être liées aux séparations de phases identifiées en DRX précédemment.

III. Apport de l'utilisation de matériaux multimétalliques fluorés comme cathodes en batteries tout solide

a) Etude du cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$

Les deux fluorures simples et le produit de cobroyage sont étudiés par voltammétrie cyclique afin de déterminer les améliorations de propriétés électrochimiques liées à l'utilisation d'un produit multimétallique fluoré. Un voltammogramme dit « Courbe théorique » est également ajouté à la comparaison des voltammogrammes présentée en Figure 54. Celui-ci est construit de la façon suivante : les densités de courant des voltammogrammes issus des cyclages de CuF_2 et de FeF_3 seuls sont additionnées à isopotential avec le même ratio que celui présent dans le produit de cobroyage, à savoir $0,6 \text{ CuF}_2 + 0,4 \text{ FeF}_3$. Cette courbe représente une réponse électrochimique d'un matériau modèle fictif dans lequel les domaines redox de CuF_2 et FeF_3 réagiraient de manière purement additionnelle, c'est-à-dire indépendamment de la structure et de l'avancement redox de l'autre matériau et ce sur l'intégralité du cycle électrochimique. Cette comparaison permet de mieux identifier les améliorations apportées au mécanisme électrochimique par la synergie entre les comportements redox des deux types de domaines créés lors de la formation d'un produit multimétallique fluoré. Elle a été faite sur la base de comportements en termes de polarisation jugés similaires des deux matériaux en raison de leur nature chimique semblable (fluorures), mais aussi des densités de courant similaires en fin de première décharge à 0,05 V et en fin de première charge à 4,1 V. Les allures des voltammogrammes sont proches en général en dehors

des pics dus aux événements redox, tendant à confirmer que les effets résistifs et capacitifs sont relativement similaires pour les deux matériaux. Cette courbe théorique reste approximative et une uniformisation de paramètres expérimentaux entre les deux matériaux utilisés pour sa construction comme la taille de particules aurait permis d'avoir une courbe modèle plus rigoureuse, ce qui n'a pas été fait ici. En effet, le but principal de cette thèse est de comparer ultérieurement la courbe expérimentale obtenue avec le produit de cobroyage mécanique aux produits multimétalliques fluorés obtenus par Fluoration de Gabarits MultiMétalliques (MMTF) dans les chapitres 3 et chapitre 4. La courbe dite « courbe théorique » a donc été construite avec les données obtenues telles quelles sur les métaux fluorés simples et sa construction nous semble suffisamment pertinente pour être commentée.

Les caractéristiques associées à chaque zone redox identifiée par un label numérique sur la Figure 54 sont résumées dans le **Tableau X** présenté en page suivante. D'après ces comparaisons entre le voltammogramme du produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ avec le voltammogramme théorique construit, la quasi-totalité du mécanisme électrochimique du matériau multimétallique fluoré correspond à celui de FeF_3 et CuF_2 . Une différence au niveau de la conversion est cependant observée en pics 3 et 4. En effet, seul un pic intense et s'étalant sur une très large gamme de potentiel est observé pour FeF_3 : celui-ci est indexé à la conversion de FeF_3 en une étape. En revanche, ce pic est séparé pour le produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ en deux pics de moins fortes intensités : le mécanisme en conversion semble donc différent lors de cette étape réactionnelle. Il serait intéressant de déterminer sa nature par caractérisations structurales in situ pendant le cyclage par Spectroscopie d'Absorption X (XAS) par exemple afin d'identifier ce qui pourrait être un réarrangement structural différent dans FeF_3 et dans le produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ lors de l'étape de conversion de FeF_3 .

En dehors des pics 3 et 4, la différence entre courbe théorique et produit de cobroyage se fait surtout sur les potentiels de réaction et aussi sur les densités de courant correspondantes dans ce premier cycle. De façon générale, les densités de courant sont en effet supérieures en valeur absolue pour le produit de cobroyage $3 \text{ CuF}_2 / 2 \text{ FeF}_3$ que ce soit par rapport à la courbe théorique construite ou aux voltammogrammes des fluorures individuels et ce sur l'ensemble du premier cycle. Cette augmentation du courant permet de confirmer l'intérêt des matériaux multimétalliques fluorés comme révélé par Wang et al.⁸⁶ : ces matériaux permettent une amélioration de l'activité électrochimique par l'apparition d'effets synergiques des comportements redox des domaines de CuF_2 et de FeF_3 . Ces effets synergiques sont également visibles sur l'allure du voltammogramme. Les pics numéro 1 et 2 ne sont pas séparés en potentiel, le voltammogramme décrivant une augmentation continue de la densité de courant en valeur absolue sur la plage de potentiel 3,5 – 2,8 V : cela signifie que la formation du composé multimétallique $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ permet une transformation de phases progressive et facilitée entre l'insertion de FeF_3 et la conversion de CuF_2 . De même, lors de la charge successive, les pics numéro 6 et 7 associés respectivement à la délithiation de « LiFeF_3 » en FeF_3 et à la reconversion de $\{\text{Cu} + 2 \text{ LiF}\}$ en CuF_2 sont difficiles à séparer dans le voltammogramme, la densité de courant restant assez similaire entre ces deux étapes. L'activité redox est quasiment constante entre 3,5 et 3,8 V entre le début de l'étape 6 et la fin de l'étape 7. Les effets de synergie sont donc conservés à la fois en décharge et en charge.

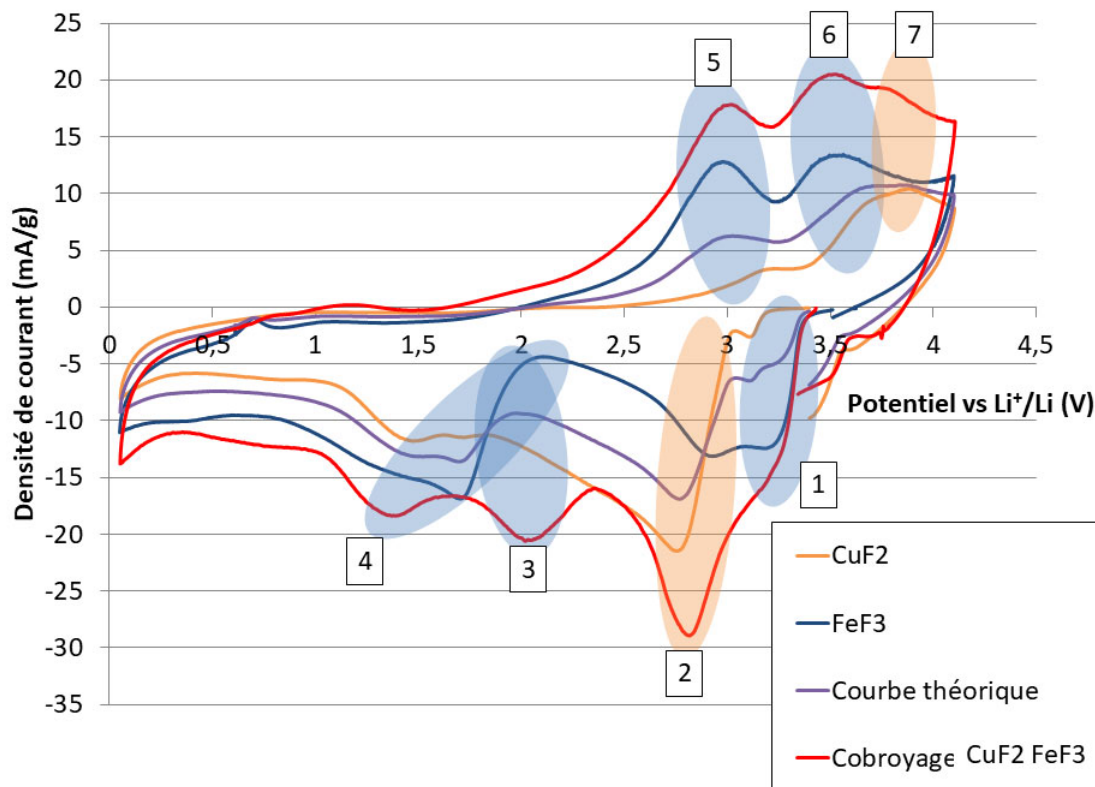


Figure 54 : Voltammogrammes comparés d'un échantillon de CuF_2 , de FeF_3 et du produit de leur cobroyage $3 \text{ CuF}_2 / 2 \text{ FeF}_3$ au premier cycle. Les densités de courant ont été calculées en divisant le courant obtenu par la masse active contenue dans le dépôt correspondant. La courbe théorique a été construite par addition des densités de courant des voltammogrammes de CuF_2 et FeF_3 à isopotential dans des proportions $3/2$

Tableau X : Indexation des événements redox et caractéristiques des pics observés en voltammétrie cyclique dans la signature du cobroyage mécanique par rapport à la courbe théorique $3 \text{ CuF}_2/2 \text{ FeF}_3$ dans le premier cycle

| Pic | Gamme de potentiel (V vs. Li^+/Li) | Evènement redox d'après la courbe théorique | Cobroyage mécanique $3 \text{ CuF}_2 / 2 \text{ FeF}_3$ |
|-----|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 1 | 3,4 - 3,1 V (D) | $\text{FeF}_3 + x\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}_x\text{FeF}_3$ | + |
| 2 | 3,1 - 2,6 V (D) | $\text{CuF}_2 + 2 \text{ Li}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{Cu} + 2 \text{ LiF}$ | + |
| 3 | 1,8 - 1,5 V (D) | $\text{Li}_x\text{FeF}_3 + (3-x) \text{ Li}^+ + (3-x) e^- \rightarrow \text{Fe} + 3 \text{ LiF}$ | ↗ |
| 4 | 1,4 - 1,2 V (D) | En deux étapes distinctes pour le produit de cobroyage | + |
| 5 | 2,8 - 3,1 V (C) | $\text{Fe} + 3 \text{ LiF} \rightarrow \text{Li}_x\text{FeF}_3 + (3-x) \text{ Li}^+ + (3-x) e^-$ | + |
| 6 | 3,3 - 3,6 V (C) | $\text{Li}_x\text{FeF}_3 \rightarrow \text{FeF}_3 + x\text{Li}^+ + xe^-$ | + |
| 7 | 3,7 - 3,9 V (C) | $\text{Cu} + 2\text{LiF} \rightarrow \text{CuF}_2 + 2 \text{ Li}^+ + 2 e^-$ | + |

Symboles : D : décharge, C : charge

Intensité : Similaire =, Plus intense +

Potentiel : Variation de potentiel ↗ ou ↘

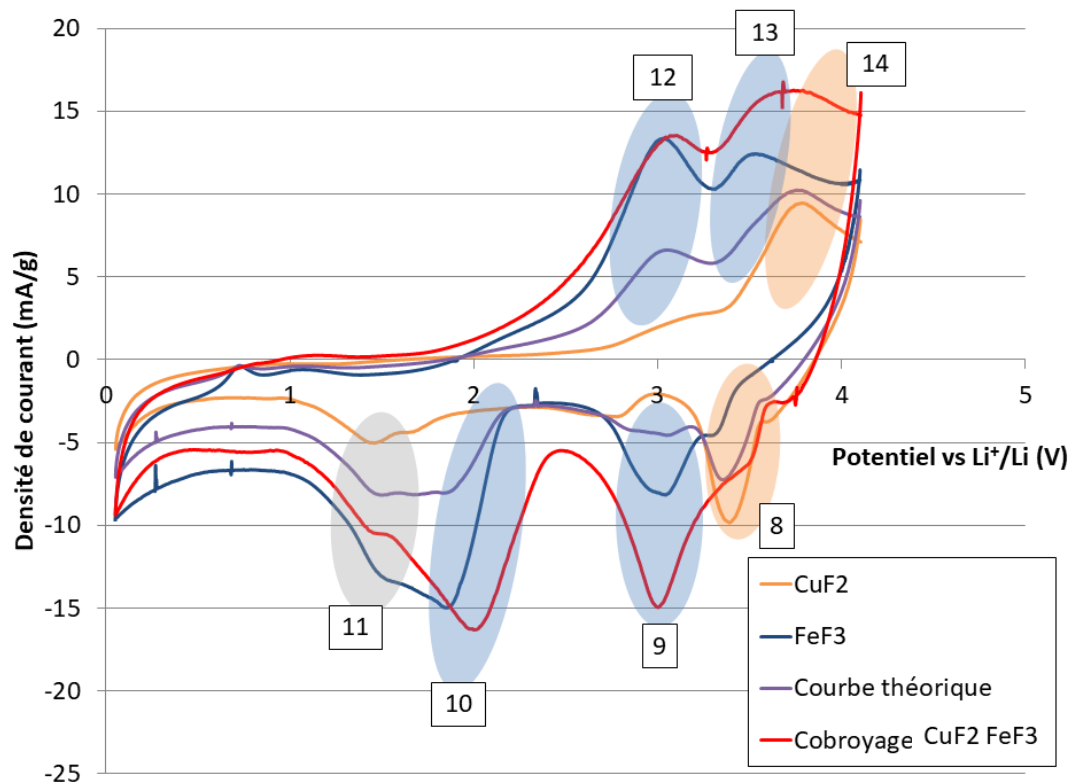


Figure 55 : Voltammogrammes comparés d'un échantillon de CuF_2 , de FeF_3 et du produit de leur cobroyage $3 \text{ CuF}_2 / 2 \text{ FeF}_3$ au deuxième cycle. Les densités de courant ont été calculées en divisant le courant obtenu par la masse active contenue dans le dépôt correspondant. La courbe théorique a été construite par addition pondérée des voltammogrammes de CuF_2 et FeF_3 dans des proportions 3/2

Tableau XI : Indexation des événements redox et caractéristiques des pics observés en voltammétrie cyclique dans la signature du cobroyage mécanique par rapport à la courbe théorique $3 \text{ CuF}_2 / 2 \text{ FeF}_3$ dans le deuxième cycle

| Pic | Gamme de potentiel (V vs. Li^+/Li) | Evènement redox d'après la courbe théorique | Cobroyage mécanique $3 \text{ CuF}_2 / 2 \text{ FeF}_3$ |
|-----|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 8 | 3,5 - 3,2 V (D) | $\text{CuF}_2 + 2 \text{ Li}^+ + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Cu} + 2 \text{ LiF}$ | = |
| 9 | 3,2 - 2,7 V (D) | $\text{FeF}_3 + x \text{ Li}^+ + x \text{ e}^- \rightarrow \text{Li}_x\text{FeF}_3$ | \leftrightarrow ↗ + |
| 10 | 2,1 - 1,5 V (D) | Conversion $\text{Li}_x\text{FeF}_3 + (3-x) \text{ Li}^+ + (3-x) \text{ e}^- \rightarrow \text{Fe} + 3 \text{ LiF}$ | ↗ \leftrightarrow + |
| 11 | 1,5 - 1,4 V (D) | Réaction due à l'hydratation de la membrane | / |
| 12 | 2,7 - 3,1 V (C) | $\text{Fe} + 3 \text{ LiF} \rightarrow \text{Li}_x\text{FeF}_3 + (3-x) \text{ Li}^+ + (3-x) \text{ e}^-$ | + |
| 13 | 3,4 - 3,6 V (C) | $\text{Li}_x\text{FeF}_3 \rightarrow \text{FeF}_3 + x \text{ Li}^+ + x \text{ e}^-$ | + |
| 14 | 3,7 - 3,9 V (C) | $\text{Cu} + 2 \text{ LiF} \rightarrow \text{CuF}_2 + 2 \text{ Li}^+ + 2 \text{ e}^-$ | + |

Symboles : D : décharge, C : charge

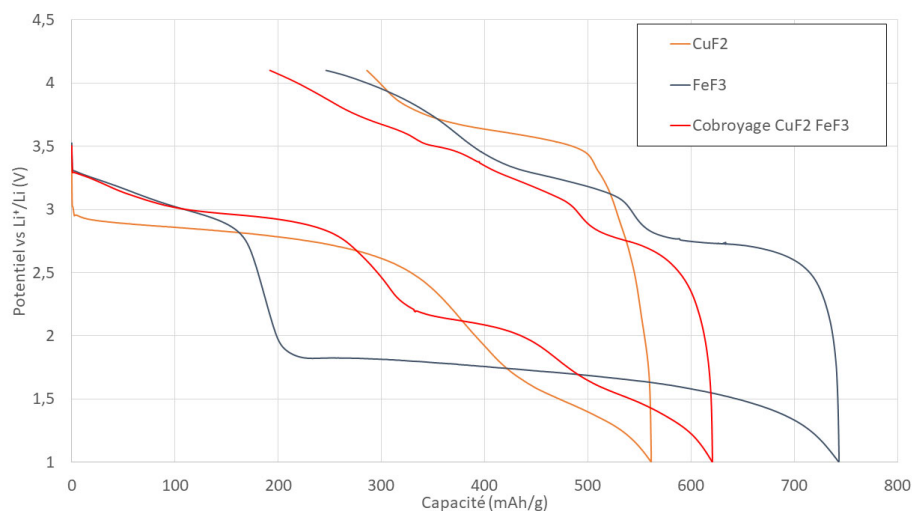
Intensité : Similaire =, Plus intense +

Potentiel : Variation de potentiel ↗ ou ↘, élargissement ↔

Pour étudier si ces effets sont conservés au-delà du premier cycle, nous avons également analysé de la même manière le deuxième cycle issu des mesures de voltammétrie cyclique sur les mêmes cellules électrochimiques. Les voltammogrammes sont présentés en Figure 55 et les caractéristiques générales des étapes redox identifiées sont présentées dans le **Tableau XI**.

Tout comme au premier cycle, de meilleures densités de courant sont observées pour la courbe de cobroyage mécanique par rapport aux autres voltammogrammes considérés. L'amélioration des propriétés électrochimiques du produit multimétallique fluoré par rapport aux fluorures individuels observée au premier cycle est donc maintenue au deuxième et pourrait aboutir à l'amélioration de la cyclabilité et des performances des fluorures : la cyclabilité sera évaluée en utilisant des cathodes imprégnées dans la partie **Imprégnation des matériaux de cathode et étude de cyclages des fluorures en batteries tout solide (ASSB)**. Par ailleurs, les potentiels de réaction sont également meilleurs dans le cas du cobroyage mécanique : par exemple, le potentiel de début de conversion correspondant à la rupture de pente dans la zone de l'étape 10 est d'environ 2,3 V contre 2,1 V pour FeF₃ seul. Une réduction de l'hystérèse entre charge et décharge est donc observée.

Pour compléter cette étude des propriétés chimiques par voltammétrie cyclique, les matériaux sont également étudiés par cyclage galvanostatique. Le premier cycle obtenu est présenté en Figure 56.



*Figure 56 : Premier cycle galvanostatique des trois matériaux étudiés
Densités de courant de 10 mA/g de masse active contenue dans le dépôt
en réduction et 2 mA/g en oxydation*

Les capacités théoriques associées à ces trois composés ainsi que les capacités expérimentales relevées en fin de première décharge sont présentées dans le **Tableau XII**. Les formules de calcul sont présentées en Annexe 5.

Tableau XII : Capacités théoriques de CuF₂, FeF₃ et du produit de cobroyage étudié

| | CuF ₂ | FeF ₃ | Cobroyage 3 CuF ₂ / 2 FeF ₃ |
|------------------------|------------------|------------------|---------------------------------------------------|
| Capacité théorique | 528 mAh/g | 714 mAh/g | 607 mAh/g |
| Capacité expérimentale | 561 mAh/g | 743 mAh/g | 620 mAh/g |

La capacité de première décharge est très proche de la capacité théorique pour chacun des matériaux étudiés : cela signifie que, même sans imprégnation, la totalité du matériau actif réagit. Cela pourrait s'expliquer par la température de cyclage de 60 °C qui permet de faire fluier l'électrolyte polymère au contact du matériau actif. De plus, l'épaisseur du dépôt formé sur le collecteur de courant serait suffisamment faible pour ne pas rencontrer les problèmes de perte de capacité observés dans les travaux de Zeng et al.⁸. Il pourra être intéressant d'observer l'impact de la technique d'imprégnation mise en place dans notre étude sur 10 cycles par rapport aux résultats obtenus sans imprégnation dans les mêmes conditions.

Nous remarquons également que le produit de cobroyage présente une plus faible hystérèse que les fluorures individuels et confirment l'intérêt des matériaux multimétalliques fluorés pour l'amélioration des propriétés électrochimiques des fluorures.

En vue de constituer une base de références électrochimiques mais aussi d'étudier d'éventuelles différences de mécanisme électrochimique, CuF₂, FeF₂ et le produit de leur cobroyage mécanique dans les mêmes stœchiométries 3/2 ont été étudiés : les propriétés électrochimiques de ce produit multimétallique fluoré sont présentées dans la partie suivante.

b) Etude du cobroyage CuF₂/FeF₂

Nous avons ensuite étudié les propriétés électrochimiques du produit de cobroyage 3 CuF₂/2 FeF₂. L'objectif est d'identifier d'éventuelles modifications de mécanisme redox entre ce produit qui adopte un comportement de solution solide et le produit de cobroyage précédent 3 CuF₂/2 FeF₃ dans lequel le mélange de phases est biphasique d'après les caractérisations DRX présentées dans la partie **Caractérisations structurales des fluorures de références**.

Une courbe théorique élaborée de la même manière que celle présentée sur le produit de cobroyage CuF₂/FeF₃ est présentée pour comparaison après construction à partir des voltammogrammes de CuF₂ et FeF₂ seuls. Les voltammogrammes du premier et deuxième cycle sont présentés en Figure 57 et Figure 58 respectivement et les caractéristiques des différentes zones identifiées sont présentées dans le **Tableau XIII** et le **Tableau XIV**.

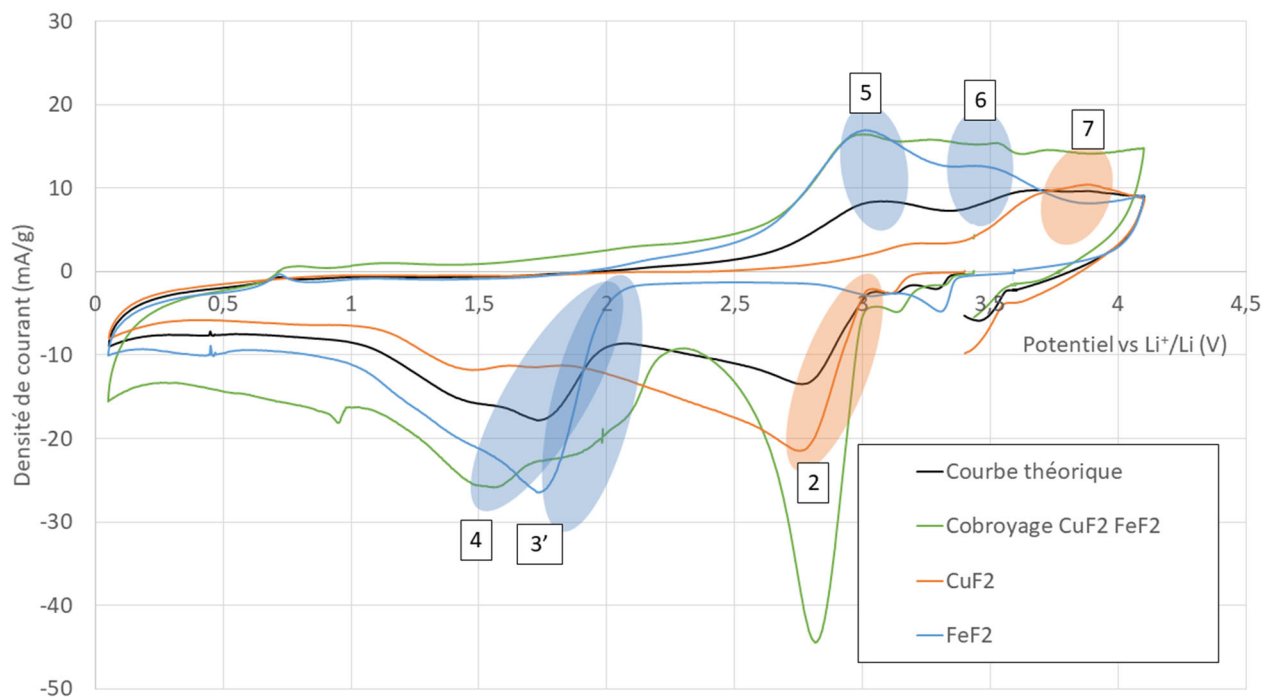


Figure 57 : Voltammogrammes comparés d'un échantillon de CuF_2 , de FeF_2 et du produit de leur cobroyage $3 \text{ CuF}_2 / 2 \text{ FeF}_2$ au premier cycle

Les densités de courant ont été calculées en divisant le courant obtenu par la masse active contenue dans le dépôt correspondant

La courbe théorique a été construite par addition des voltammogrammes de CuF_2 et FeF_2 dans des proportions $3/2$

Tableau XIII : Indexation des événements redox et caractéristiques des pics observés en voltammétrie cyclique dans la signature du cobroyage mécanique par rapport à la courbe théorique $3 \text{ CuF}_2 / 2 \text{ FeF}_2$ dans le premier cycle (Notation des pics en correspondance avec l'étude sur $\text{CuF}_2 / \text{FeF}_3$)

| Pic | Gamme de potentiel (V vs. Li^+/Li) | Evènement redox d'après la courbe théorique | Cobroyage mécanique $3 \text{ CuF}_2 / 2 \text{ FeF}_2$ |
|-----|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 2 | 3,1 - 2,6 V (D) | $\text{CuF}_2 + 2 \text{ Li}^+ + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Cu} + 2 \text{ LiF}$ | + |
| 3' | 2,1 - 1,7 V (D) | $\text{FeF}_2 + 2 \text{ Li}^+ + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Fe} + 2 \text{ LiF}$ | ↗ + |
| 4 | 1,6 - 1,4 V (D) | En deux étapes pour le produit de cobroyage | = |
| 5 | 2,8 - 3,1 V (C) | $\text{Fe} + 2 \text{ LiF} \rightarrow \text{Li}_x\text{FeF}_3 + (2-x) \text{ Li}^+ + (2-x) \text{ e}^-$ | + |
| 6 | 3,3 - 3,6 V (C) | $\text{Li}_x\text{FeF}_3 \rightarrow \text{FeF}_3 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^-$ | + |
| 7 | 3,7 - 3,9 V (C) | $\text{Cu} + 2\text{LiF} \rightarrow \text{CuF}_2 + 2 \text{ Li}^+ + 2 \text{ e}^-$ | + |

Symboles : D: décharge, C: charge

Intensité : Similaire =, Plus intense +

Potentiel : Variation de potentiel ↗ ou ↘, élargissement ↔

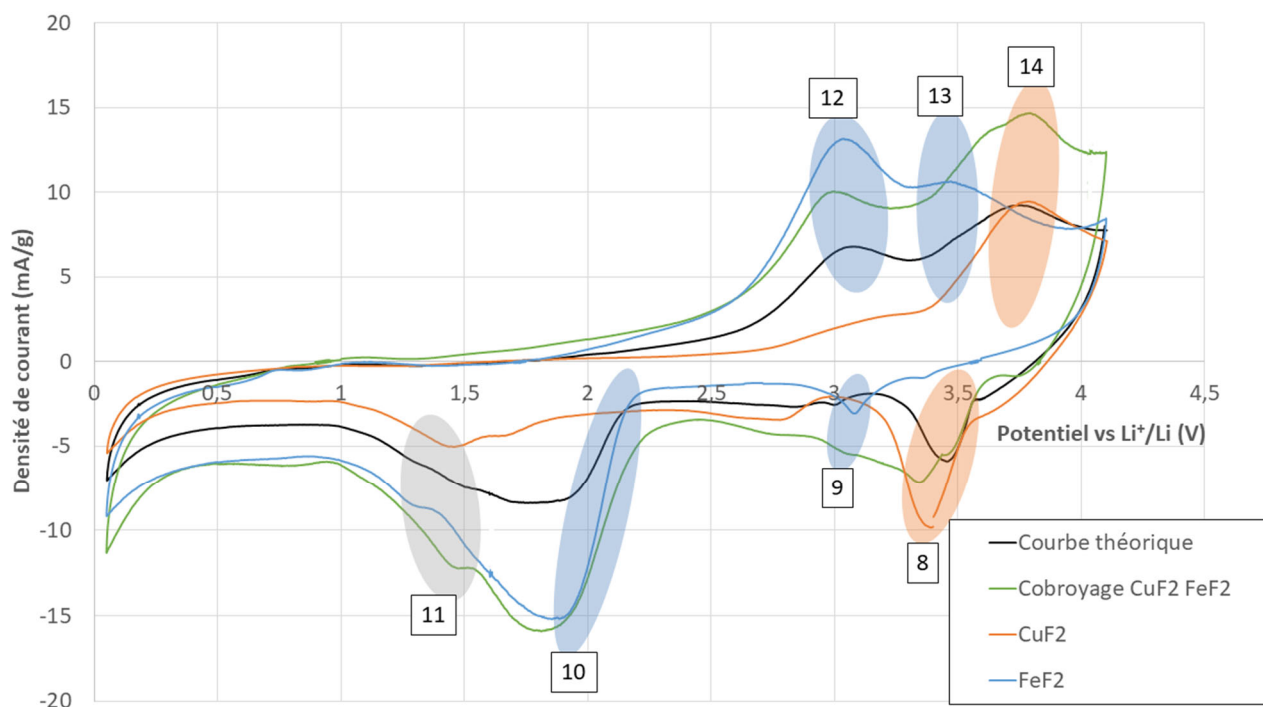


Figure 58 : Voltammogrammes comparés d'un échantillon de CuF_2 , de FeF_2 et du produit de leur cobroyage $3 \text{ CuF}_2 / 2 \text{ FeF}_2$ au deuxième cycle
 Les densités de courant ont été calculées en divisant le courant obtenu par la masse active contenue dans le dépôt correspondant
 La courbe théorique a été construite par addition des voltammogrammes de CuF_2 et FeF_2 dans des proportions 3/2

Tableau XIV : Indexation des événements redox et caractéristiques des pics observés en voltamétrie cyclique dans la signature du cobroyage mécanique par rapport à la courbe théorique $3 \text{ CuF}_2 / 2 \text{ FeF}_2$ dans le deuxième cycle (Notation des pics en correspondance avec l'étude sur le produit de cobroyage $\text{CuF}_2 / \text{FeF}_3$)

| Pic | Gamme de potentiel (V vs. Li^+/Li) | Evènement redox d'après la courbe théorique | Cobroyage mécanique $3 \text{ CuF}_2 / 2 \text{ FeF}_2$ |
|-----|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 8 | 3,5 - 3,3 V (D) | $\text{CuF}_2 + 2 \text{ Li}^+ + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Cu} + 2 \text{ LiF}$ | = |
| 9 | 3,2 - 2,9 V (D) | Insertion dans la phase de FeF_3 formée en étape 6 du premier cycle $\text{FeF}_3 + x \text{ Li}^+ + x \text{ e}^- \rightarrow \text{Li}_x\text{FeF}_3$ | \leftrightarrow + |
| 10 | 2,1 - 1,8 V (D) | Conversion $\text{Li}_x\text{FeF}_3 + (3-x) \text{ Li}^+ + (3-x) \text{ e}^- \rightarrow \text{Fe} + 3 \text{ LiF}$ | + |
| 11 | 1,5 - 1,4 V (D) | Réaction due à l'hydratation de la membrane | = |
| 12 | 2,7 - 3,1 V (C) | $\text{Fe} + 3 \text{ LiF} \rightarrow \text{Li}_x\text{FeF}_3 + (3-x) \text{ Li}^+ + (3-x) \text{ e}^-$ | + |
| 13 | 3,4 - 3,6 V (C) | $\text{Li}_x\text{FeF}_3 \rightarrow \text{FeF}_3 + x \text{ Li}^+ + x \text{ e}^-$ | + |
| 14 | 3,7 - 3,9 V (C) | $\text{Cu} + 2 \text{ LiF} \rightarrow \text{CuF}_2 + 2 \text{ Li}^+ + 2 \text{ e}^-$ | + |

Symboles : D: décharge, C: charge

Intensité : Similaire =, Plus intense +

Potentiel : Variation de potentiel \nearrow ou \searrow , élargissement \leftrightarrow

De manière générale, la nature des étapes redox identifiées pour le produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ est similaire à celle du produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ à quelques exceptions près. L'étape d'insertion de Li^+ dans Fe(III)F_3 (zone I dans l'étude précédente) n'apparaît pas dans la première réduction pour le produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{Fe(II)F}_2$ en raison du degré d'oxydation de départ du fer. De plus, l'étape 3 du produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ correspond ici à la conversion directe de la phase FeF_2 et non Li_xFeF_3 , expliquant la notation adoptée 3' au lieu de 3. Les autres réactions sont similaires et une notation commune a été adoptée. Un dédoublement de pics est observé avec le produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ pour le pic attribué à la conversion de FeF_2 . Cette observation correspond également à une remarque formulée lors de l'étude du produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$. L'allure du voltammogramme sur cette plage de potentiels semble cependant différente pour les deux produits de cobroyage. Les différences de densités de courant et de potentiels de réaction entre le produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ et le produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ seront relevées plus en détail ultérieurement.

Sur les deux cycles, les densités de courant du produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ sont meilleures que celles de la courbe théorique. Cependant, les améliorations ne sont pas aussi marquées que dans le cas du produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ par rapport aux fluorures individuels. En effet, les densités de courant associées au produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ sont assez similaires à FeF_2 seul sur les étapes correspondantes dans les deux courbes (Zones bleues) surtout au deuxième cycle : les densités de courant sont même plus importantes pour FeF_2 seul dans la zone 12 que pour le produit de cobroyage mécanique.

Pour ce qui est du redox de CuF_2 (Zones orange), le courant est bien plus important lors de la première décharge pour le produit de cobroyage que pour CuF_2 seul, ce qui suggère une amélioration de l'activité redox de Cu(II) grâce à la formation d'une structure intime avec un autre centre métallique. Cette tendance s'inverse en revanche au deuxième cycle, le pic de conversion de CuF_2 en zone 8 étant plus intense pour le fluorure simple que pour le produit de cobroyage.

D'après cette double observation, la formation d'un produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ dont le comportement structural semble s'approcher d'un comportement de solution solide d'après la DRX, c'est-à-dire la formation d'une solution solide incluant les deux types de sites redox Cu(II) et Fe(II) , n'est pas spécialement bénéfique pour l'électrochimie notamment lors de la comparaison de sa signature électrochimique avec celles de CuF_2 et FeF_2 seuls au deuxième cycle.

Pour mieux caractériser ce phénomène, les propriétés électrochimiques des deux produits de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ et $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ sont comparées par l'étude de leurs voltammogrammes exposés en Figure 59 et en Figure 60 pour le premier et le deuxième cycle respectivement. Les réactions redox sont également indiquées et commentées dans les **Tableau XV** et **Tableau XVI** pour le premier et le deuxième cycle respectivement.

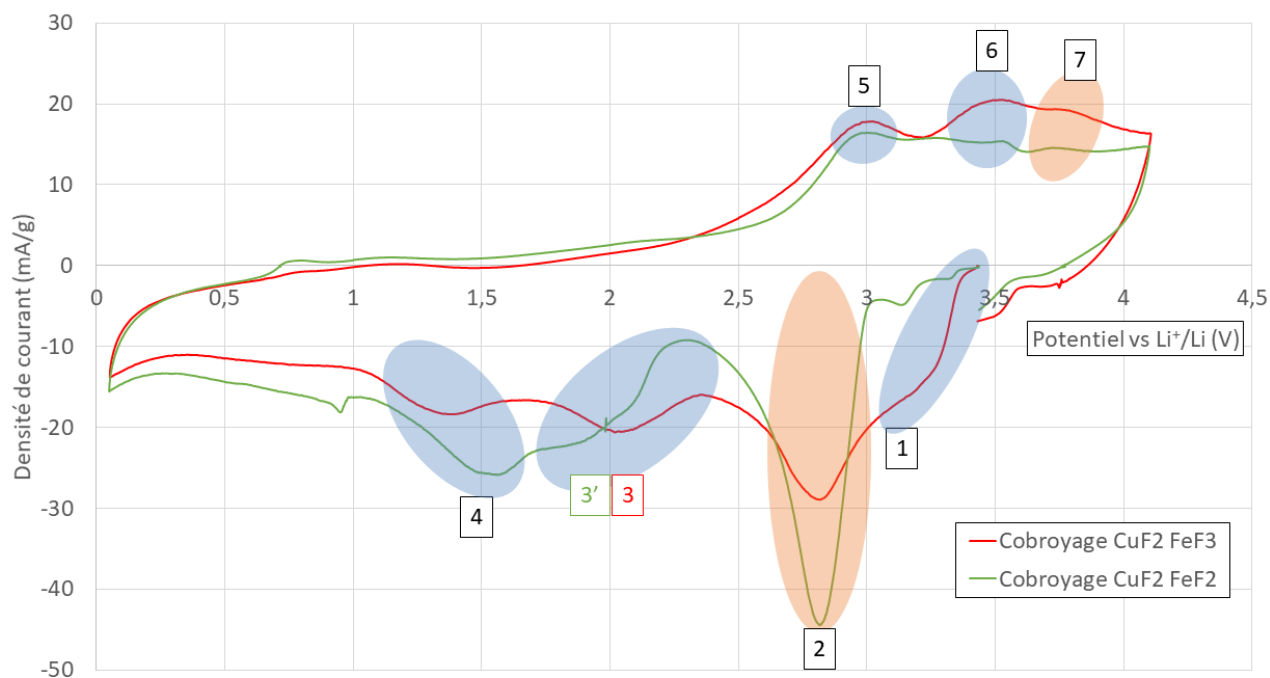


Figure 59 : Voltammogrammes comparés du premier cycle du produit de cobroyage 3 CuF₂/2 FeF₃ et 3 CuF₂/2 FeF₂
Vitesse de balayage 0,02 mV/s

Tableau XV : Equations redox associées à chaque zone de potentiel par correspondance avec les réponses électrochimiques de CuF₂ et FeF₃ seuls (voir figures 57 et 58)

Comparaison CuF₂/FeF₃ par rapport à CuF₂/FeF₂.

| Pic | Gamme de potentiel (V vs. Li ⁺ /Li) | Evènement redox d'après la courbe théorique | CuF ₂ /FeF ₃ par rapport à CuF ₂ /FeF ₂ |
|-----|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | 3,4 - 3,1 V (D) | FeF ₃ + x Li ⁺ + e ⁻ → Li _x FeF ₃ | Non existant pour CuF ₂ /FeF ₂ |
| 2 | 3,1 - 2,6 V (D) | CuF ₂ + 2 Li ⁺ + 2 e ⁻ → Cu + 2 LiF | - ↔ |
| 3 | 1,8 - 1,5 V (D) | 1ère étape de la conversion Li _x FeF ₃ + (3-x) Li ⁺ + (3-x) e ⁻ → Fe + 3 LiF | = |
| 3' | 2,1 - 1,7 V (D) | 1ère étape de la conversion FeF ₂ + 2 Li ⁺ + 2 e ⁻ → Fe + 2 LiF | = |
| 4 | 1,6 - 1,4 V (D) | Deuxième étape de la conversion | - ↘ |
| 5 | 2,8 - 3,1 V (C) | Fe + 2 LiF → Li _x FeF ₃ + (2-x) Li ⁺ + (2-x) e ⁻ | = |
| 6 | 3,3 - 3,6 V (C) | Li _x FeF ₃ → FeF ₃ + xLi ⁺ + xe ⁻ | + |
| 7 | 3,7 - 3,9 V (C) | Cu + 2 LiF → CuF ₂ + 2 Li ⁺ + 2 e ⁻ | + |

Symboles : D: décharge, C: charge

Intensité : Moins intense -, Similaire =, Plus intense +

Potentiel : Variation de potentiel ↗ ou ↘, élargissement ↔

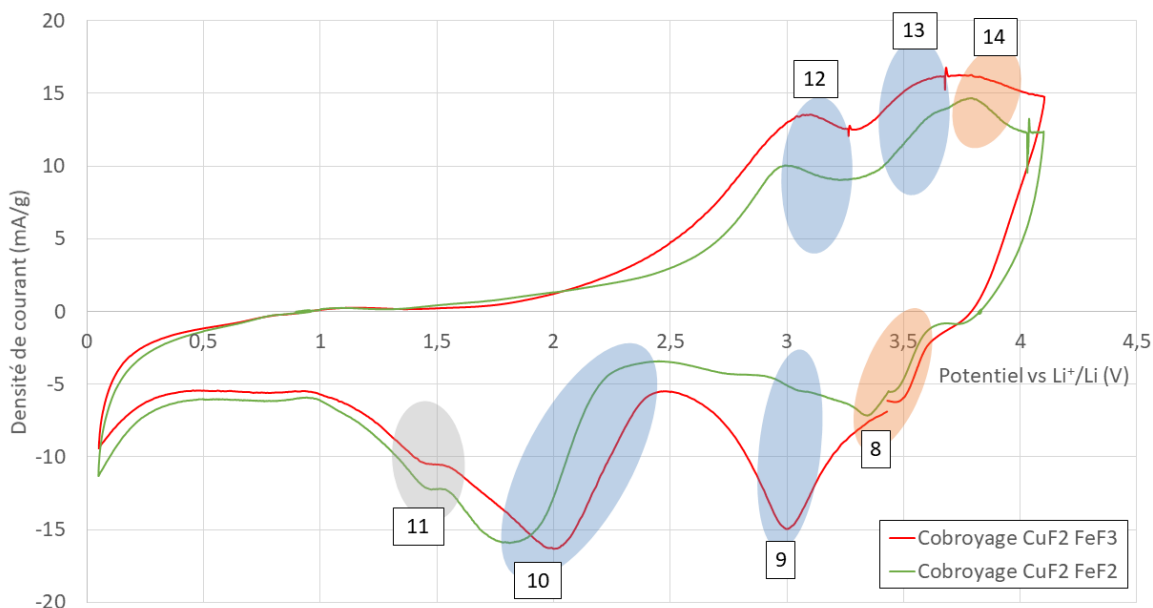


Figure 60 : Voltammogrammes comparés du premier cycle du produit de cobroyage $3 \text{ CuF}_2/2 \text{ FeF}_3$ et $3 \text{ CuF}_2/2 \text{ FeF}_2$ Vitesse de balayage $0,02 \text{ mV/s}$

Tableau XVI : Equations redox associées à chaque zone de potentiel par correspondance avec les réponses électrochimiques de CuF_2 et FeF_3 seuls (voir figures 57 et 58)
Comparaison $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ par rapport à $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$

| Pic | Gamme de potentiel (V vs. Li^+/Li) | Evènement redox d'après la courbe théorique | $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ par rapport à $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ |
|-----|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 8 | 3,5 - 3,3 V (D) | $\text{CuF}_2 + 2 \text{ Li}^+ + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Cu} + 2 \text{ LiF}$ | = |
| 9 | 3,2 - 2,9 V (D) | Insertion dans la phase de FeF_3 formée en étape 6 du premier cycle $\text{FeF}_3 + x \text{ Li}^+ + x \text{ e}^- \rightarrow \text{Li}_x\text{FeF}_3$ | ++ |
| 10 | 2,1 - 1,8 V (D) | Conversion $\text{Li}_x\text{FeF}_3 + (3-x) \text{ Li}^+ + (3-x) \text{ e}^- \rightarrow \text{Fe} + 3 \text{ LiF}$ | ↗ |
| 11 | 1,5 - 1,4 V (D) | Réaction due à l'hydratation de la membrane | / |
| 12 | 2,7 - 3,1 V (C) | $\text{Fe} + 3 \text{ LiF} \rightarrow \text{Li}_x\text{FeF}_3 + (3-x) \text{ Li}^+ + (3-x) \text{ e}^-$ | + |
| 13 | 3,4 - 3,6 V (C) | $\text{Li}_x\text{FeF}_3 \rightarrow \text{FeF}_3 + x \text{ Li}^+ + x \text{ e}^-$ | + |
| 14 | 3,7 - 3,9 V (C) | $\text{Cu} + 2 \text{ LiF} \rightarrow \text{CuF}_2 + 2 \text{ Li}^+ + 2 \text{ e}^-$ | + |

Symboles : D: décharge, C: charge

Intensité : Moins intense -, Similaire =, Plus intense +

Potentiel : Variation de potentiel ↗ ou ↘, élargissement ↔

Dans la première décharge, mettant de côté la réaction supplémentaire d'insertion de Li^+ dans FeF_3 pour le produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ dès 3,4 V (Zone 1), des améliorations d'activité redox sont observées pour le produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$, notamment à 2,8 V pour le redox de CuF_2 en zone 2 avec un pic bien plus intense mais aussi en dessous de 2 V en zone 3' pour la conversion de FeF_2 par rapport à la zone 3 pour la conversion de Li_xFeF_3 . L'amélioration de l'activité électrochimique de CuF_2 dans le produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ par rapport au produit $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ peut être due à la présence d'une phase de Li_xFeF_3 qui est

plus contraignante pour la conversion de CuF_2 que FeF_2 . En effet, nous pouvons émettre l'hypothèse que les domaines de Li_xFeF_3 induisent des contraintes stériques dans les déplacements atomiques nécessaires pour la conversion de CuF_2 en Cu et LiF plus importantes que dans le cas de la présence de FeF_2 , résultant en un pic redox moins intense et plus élargi pour $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$.

Pour ce qui est des densités de courant plus importantes en conversion de FeF_x (zone 3 et 3') pour $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$, cette différence peut être liée à la formation de « Li_xFeF_3 » avant conversion pour $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$. Ainsi, la conversion d'une phase de FeF_2 en Fe et LiF est facilitée par rapport à la conversion d'une phase de Li_xFeF_3 en Fe et LiF qui demande plus de réarrangements atomiques avec la libération des ions Li^+ déjà insérés.

Cependant, lors de la charge successive, les comportements sont relativement similaires en termes de densités de courant, avec une légère amélioration pour le produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$: les améliorations observées pour $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ ne sont donc pas retenues au-delà de la première décharge. Il est intéressant de noter que le pic à 3,5 V en charge est bien mieux défini et plus intense pour le produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ que pour le produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$. Cette caractéristique confirme une meilleure délithiation de Li_xFeF_3 en FeF_3 , ce qui peut entraîner des conséquences sur la suite du cyclage. Elle peut être reliée à la dispersion initiale des centres redox Cu(II) et Fe(II)/Fe(III) dans les produits de cobroyage. En effet, dans le produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$, un comportement structural de solution solide est observé par DRX : les centres redox sont donc situés à des distances très courtes les uns des autres puisque faisant partie de la même maille cristalline. Lors des réactions redox impliquant des changements de volume, notamment lors de la reformation des domaines de CuF_2 et FeF_3 par reconversion, les centres redox ont donc moins de volume libre disponible ce qui provoquent des tensions structurales empêchant la reformation efficace de ces domaines dans le produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$. Au contraire, nous pouvons supposer que la formation du mélange biphasique $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ permettrait d'induire relativement plus de distance entre les centres redox et donc plus de volume libre ce qui faciliterait la formation de ces phases par rapport à $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$.

Dans le deuxième cycle, un pic qui pourrait être attribué à l'insertion de Li^+ dans une phase de FeF_3 formée en fin de première charge est présent en décharge en zone 9 au potentiel attendu pour les deux produits de cobroyage. Cependant, le pic est très élargi pour le produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ et peu intense: cette caractéristique pourrait être reliée à une faible intensité du pic en charge qui pourrait être attribué à la formation d'une phase de FeF_3 en fin de charge (Zone 6). En effet, là où le double pic 5 – 6 a une intensité similaire et est clairement défini pour le produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$, seul le pic 5 est clairement défini pour le produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$. Cette caractéristique pourrait suggérer que le produit majoritairement obtenu en fin de charge du premier cycle de $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ est une phase Li_xFeF_3 contrairement au produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ pour lequel le produit de fin de charge de premier cycle serait plus proche structuralement de FeF_3 d'après l'intensité du pic en zone 9 pour l'insertion. Ces interprétations nécessiteraient des caractérisations supplémentaires pour une meilleure compréhension de ces processus électrochimiques complexes, complexité notamment liée au double processus insertion/conversion.

Pour compléter cette comparaison des propriétés électrochimiques des deux produits de cobroyage, le premier cycle galvanostatique de chaque produit est comparé en Figure 61.

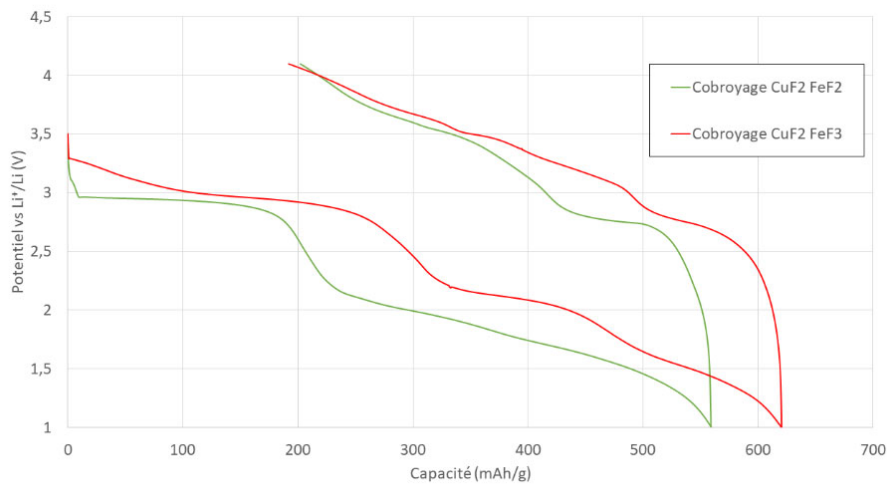


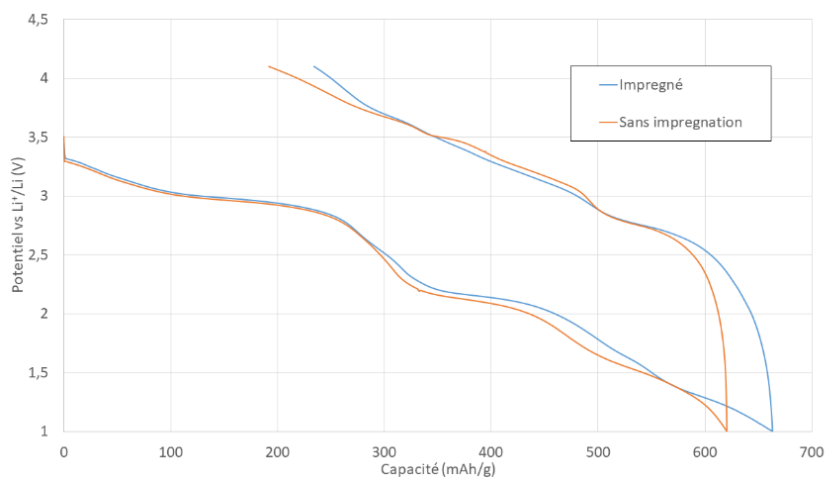
Figure 61 : Premier cycle galvanostatique d'un échantillon de cobroyage 3 CuF₂/2 FeF₂ et 3 CuF₂/2 FeF₃

Densités de courant : 10 mA/g de masse active en réduction 2 mA/g en oxydation

Ces mesures confirment une amélioration notable des propriétés électrochimiques du produit de cobroyage CuF₂/FeF₃ par rapport au produit de cobroyage CuF₂/FeF₂ tant en potentiel de réaction qu'en capacité de 1^{ère} charge (427 mAh/g pour CuF₂/FeF₃ contre 360 mAh/g pour CuF₂/FeF₂). Pour comparer les performances électrochimiques de ces matériaux et notamment leur cyclabilité, la formulation de cathodes imprégnées est étudiée dans la prochaine partie avant de caractériser la rétention de capacité sur une longue durée.

IV. Imprégnation des matériaux de cathode et étude de cyclages des fluorures en batteries tout solide (ASSB)

Une comparaison de courbes galvanostatiques du produit de cobroyage 3 CuF₂/2 FeF₃ obtenues avec une électrode non-imprégnée et une électrode préimprégnée est présentée en Figure 62. D'après ces mesures, l'imprégnation n'entraîne donc pas de modifications de mécanisme électrochimique au moins dans le premier cycle, les différences observées étant davantage imputées aux incertitudes de mesures avec la méthode de formulation de la cathode causant un intervalle d'incertitude expérimentale sur la capacité de +/- 10% environ.



*Figure 62 : Comparaison du premier cycle galvanostatique d'une cathode de produit de cobroyage 3 CuF₂/2 FeF₃ sans et avec imprégnation
Densités de courant : 10 mA/g de masse active en décharge, 2 mA/g en charge*

L'évolution de la capacité en décharge du produit de cobroyage CuF₂/FeF₃ avec une cathode imprégnée et une cathode non imprégnée sur 10 cycles ainsi que la rétention de capacité charge/décharge sont comparées dans les mêmes conditions de cyclage en Figure 63. Il est important de noter que, pour cette étude de cyclage, la borne haute de la fenêtre de potentiel de cyclage a été fixée à 3,8 V et non 4,1 V après la première décharge. En effet, des instabilités électrolytiques ont été observées entre 3,8 et 4,1 V sur des cyclages préliminaires, manifestées par un profil galvanostatique bruité aux hauts potentiels pouvant mener à des plateaux de décomposition électrolytique et à une dégradation irréversible du dispositif électrochimique empêchant la poursuite du cyclage. Cette observation est confirmée dans la littérature par les études de stabilité électrochimique de différents électrolytes polymères notamment dans la Review de Hallinan et Balsara et al.⁹⁴, déterminant cette fenêtre de stabilité entre 0,5 et 3,8 V pour PEO/LiTFSI, ce qui est en adéquation avec nos résultats.

Contrairement à l'étude de Zeng et al.⁸, l'imprégnation n'a pas eu pour effet d'augmenter la capacité de première décharge : en effet, celle-ci est proche du théorique (602 mAh/g) aussi bien en utilisant une cathode non imprégnée qu'une cathode imprégnée, confirmant que la totalité du matériau actif a réagi dans les deux cas. En revanche, l'amélioration de la rétention de capacité en décharge apportée par l'imprégnation peut s'expliquer par un effet « tampon » joué par l'électrolyte polymère. Celui-ci a été mis en valeur par Huang et al.²² sur FeF₂ en présence d'un SPE : dans ces travaux, la formation d'une interface élastique entre les particules de matériau de cathode et l'électrolyte contribue à l'amélioration de la cyclabilité en modérant les changements de volume ayant lieu lors des étapes de conversion. Il est probable que l'électrolyte polymère imprégné dans le matériau de cathode joue également ce rôle dans notre cas.

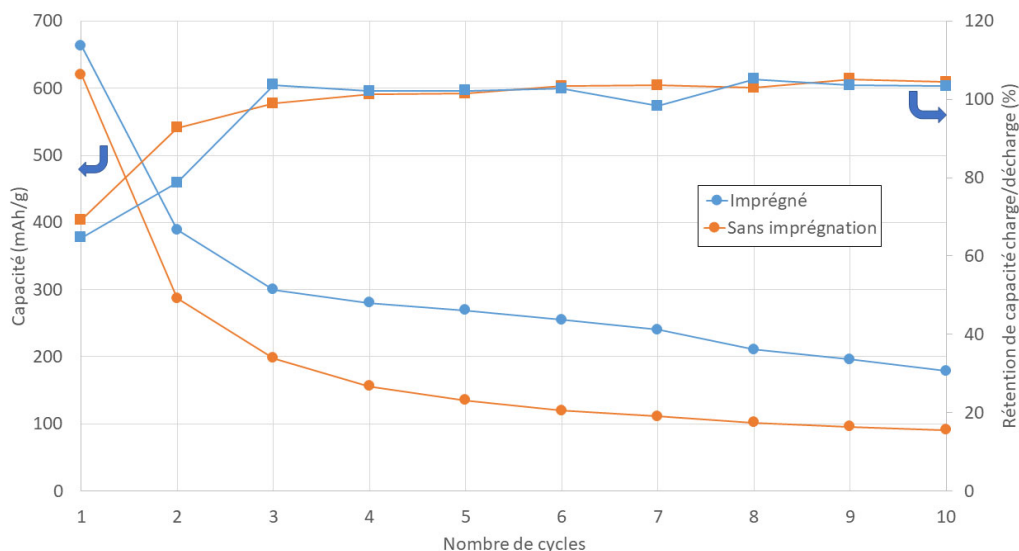


Figure 63 : Evolution de la capacité en décharge (rond) et rétention de capacité charge/décharge (carré) en fonction du nombre de cycles avec une cathode imprégnée et une cathode non imprégnée (10 mA/g de matériau actif en décharge, 2 mA/g en charge) Fenêtre de potentiel 1-4,1 V pour le premier cycle puis 1-3,8 V ; Début en décharge

La baisse de capacité reste néanmoins importante et continue sur 10 cycles même en utilisant une cathode imprégnée : le protocole d'imprégnation ne permet donc pas de stabiliser complètement le mécanisme de conversion développé en 1^{ère} décharge. Cette observation peut être reliée à l'évolution des rétentions de capacité en charge par rapport à la décharge précédente. Celles-ci sont similaires avec les deux types de cathodes : elles se stabilisent à une valeur légèrement supérieure à 100 % à partir du 4^e cycle. Cela signifie que la décharge est limitante dans ces conditions de cyclage : cela pourrait s'expliquer par une augmentation continue de la taille des domaines de FeF_3 et CuF_2 reformés après la charge qui provoque cette perte de capacité continue, le rapport de la surface des particules en contact avec l'électrolyte polymère par rapport à leur volume diminuant au fur et à mesure des cycles pour se stabiliser autour d'une valeur plus faible que la capacité de première décharge où la taille des domaines de matériau actif CuF_2 et FeF_3 étaient minimales. Des mesures de MEB post mortem (c'est-à-dire sur les cathodes après cyclage) par exemple pourraient permettre de révéler les éventuels changements de volume de particules au cours du cyclage mais aussi de vérifier l'intégrité de l'interface entre particules de matériau actif et électrolyte polymère afin d'évaluer sa robustesse.

L'impact de l'imprégnation sur la rétention de capacité est néanmoins mis en évidence et semble prometteur, permettant de pratiquement doubler la capacité spécifique récupérée au 10^{ème} cycle pour le produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ par rapport au cas non imprégné sur le même matériau. Des voies d'exploration comme l'optimisation de la méthode expérimentale utilisée pour l'imprégnation mais aussi l'emploi de formes carbonées pour immobiliser les différents éléments de la cathode sur un support unique semblent pertinentes pour l'élaboration de cathodes composites et modérer les pertes de capacité, à l'image de la cathode composite de FeF_2 formée à l'aide de nanotubes de carbone imprégnés d'électrolyte polymère préparés par Huang et al.²².

L'évolution de la capacité en décharge sur 5 cycles des différents matériaux étudiés dans ce chapitre avec une cathode imprégnée sont présentées en Figure 64.

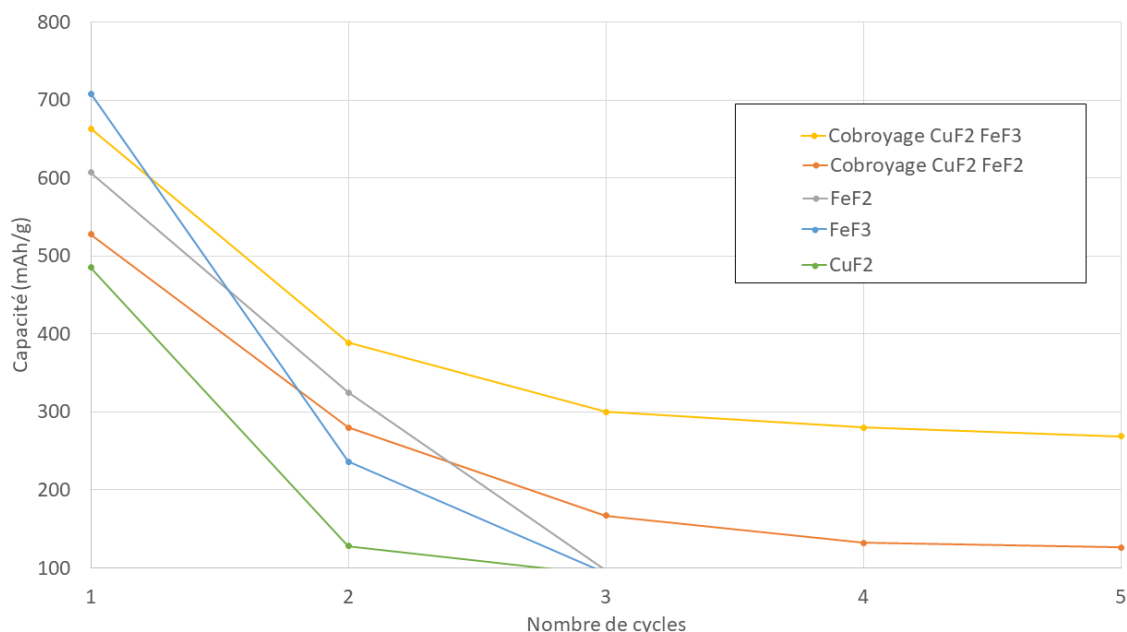


Figure 64 : Evolution de la capacité en décharge des différents produits étudiés dans le chapitre en fonction du nombre de cycles avec utilisation de cathodes imprégnées (10 mA/g de matériau actif en décharge, 2 mA/g en charge) Fenêtre de potentiel 1-4,1 V pour le premier cycle puis 1-3,8 V pour les autres. Début en décharge

D'après cette étude sur 5 cycles, une perte importante et très rapide de la capacité en décharge est observée avec les métaux fluorés simples : en effet, que ce soit CuF₂, FeF₂ ou FeF₃, la capacité est inférieure à 100 mAh/g après 3 cycles. Cela pourrait s'expliquer par les changements de volume importants entraînant l'apparition de contraintes mécaniques fortes entre le matériau actif et l'électrolyte polymère aboutissant à une dégradation rapide de l'interface et une perte de contact.

Il est intéressant de noter que cette perte de capacité est moins prononcée pour les deux produits de cobroyage, mettant en valeur l'intérêt de l'utilisation de cathodes multimétalliques fluorées en ASSB. Cette amélioration pourrait s'expliquer par la modération des changements de volume de phases apportée par la coexistence de domaines de métaux fluorés et les effets de synergie dans le mécanisme électrochimique qui en découlent à l'image du produit Cu_{0,5}Fe_{0,5}F₂ étudié par Wang et al.⁸⁶.

Par ailleurs, nous observons également que la rétention de capacité en décharge au 5^e cycle est meilleure pour le produit de cobroyage CuF₂/FeF₃ que pour le produit de cobroyage CuF₂/FeF₂, avec environ 41% de la capacité de première décharge conservée pour CuF₂/FeF₃ contre 24% pour le produit de cobroyage CuF₂/FeF₂. Ces résultats sont en accord avec l'étude comparative des propriétés électrochimiques de ces deux produits de la sous partie précédente.

Une étude de l'évolution de la morphologie aussi bien au sein de la cathode composite qu'à l'interface avec la membrane d'électrolyte polymère semble donc cruciale afin de comprendre et optimiser la mise en forme des cathodes fluorées imprégnées pour utilisation dans les ASSB. L'apport des cathodes multimétalliques fluorées par rapport aux métaux fluorés simples mais aussi d'un procédé d'imprégnation est néanmoins indéniable d'après les résultats exposés dans cette partie, ce qui est en accord avec la littérature connue et exposée dans le chapitre bibliographique sur ces deux sujets de recherche.

Conclusion

L'électrolyte polymère choisi offre un gain de stabilité non négligeable pour l'utilisation de matériaux fluorés en inhibant les problèmes de stabilité électrolytique de ces matériaux. De plus, leur résistance mécanique permet de considérablement ralentir la croissance de dendrites de lithium, ce qui permet l'utilisation de lithium métallique en tant qu'anode et l'élaboration de dispositifs ASSB. Ces batteries sont particulièrement intéressantes pour l'application spatiale du point de vue des performances accrues qu'elles pourraient offrir mais aussi de la sécurité puisque les électrolytes polymères sont non volatils et non inflammables.

Dans ce chapitre, par la comparaison systématique des propriétés électrochimiques des produits de cobroyage avec celles des métaux fluorés simples les constituant en présence d'un électrolyte polymère, nous avons mis en avant l'amélioration apportée par la formation d'un matériau multimétallique fluoré afin de créer des effets de synergies électrochimiques. Cette synergie a pour effet non seulement de combiner les mécanismes électrochimiques des fluorures simples mais aussi d'augmenter les densités de courant associées aux différentes étapes redox, voire d'améliorer le potentiel de réaction.

Après comparaison entre un produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ et un produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$, nous avons mis en évidence un comportement électrochimique plus intéressant de $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ notamment avec un comportement à hauts potentiels plus développé permettant une augmentation du potentiel moyen par rapport au produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ d'après le cyclage galvanostatique préliminaire. L'origine de cette amélioration des propriétés électrochimiques est la formation d'un mélange biphasique $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ dans lequel le volume libre est plus important que dans le mélange $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ qui adopte un comportement de solution solide et dans lequel les domaines redox sont bien plus proches et le volume libre vraisemblablement plus faible. Le produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ est également plus intéressant en termes de capacités au moins au premier cycle du fait de sa composition en termes de degrés redox.

Un protocole d'imprégnation a été appliqué afin d'obtenir des cathodes composites, a priori plus propice au cyclage des matériaux en batteries tout solide ASSB d'après la littérature en optimisant le contact entre matériau actif et électrolyte polymère. Aucune différence de mécanisme n'a été relevée entre cathode non imprégnée et imprégnée sur le produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$. Les analyses électrochimiques ont mis en évidence une amélioration de

rétenion de capacité spécifique au 10^{ème} cycle pour le produit de cobroyage CuF₂/FeF₃ lors de l'utilisation de cathodes imprégnées par rapport au cas non imprégné. De même, l'évolution de capacité en décharge sur 5 cycles avec cathodes imprégnées est plus favorable pour le produit de cobroyage CuF₂/FeF₃ que pour CuF₂/FeF₂, confirmant les résultats de l'étude des propriétés électrochimiques.

La compréhension de l'influence de l'électrolyte polymère sur le mécanisme de conversion des métaux fluorés et notamment sur les transformations de phases mises en jeu sera primordiale afin d'optimiser la mise en forme de cathodes composites imprégnées. Néanmoins, des améliorations de performances apportées par l'utilisation de cathodes multimétalliques fluorées ainsi que par la mise en place d'un protocole d'imprégnation sont mises en évidence dans cette étude électrochimique, confirmant la potentialité des matériaux multimétalliques fluorés en tant que matériaux de cathode dans les batteries tout solide (ASSB).

Chapitre 3 : Préparation de
gabarits de Bleus de Prusse,
fluoration gaz-solide et
caractérisations
physicochimiques et
électrochimiques

Préambule

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux Bleus de Prusse (BP) et Analogues (BPA) ainsi qu'aux produits de leur fluoration par procédé gaz-solide de façon à disposer de plusieurs centres métalliques, électrochimiquement intéressants et répartis le plus homogènement possible dans la matrice d'intérêt pour la préparation de cathodes multimétalliques fluorées.

Le but est d'évaluer le potentiel d'utilisation de ces matériaux pour la préparation de cathodes fluorées de batteries lithium. Il faut alors adapter les méthodes de fluoration moléculaire gaz-solide utilisée à l'ICCF à nos matrices gabarits plus communément appelées « template » en anglais et qui possèdent une surface spécifique développée et donc une forte réactivité vis-à-vis du fluor gazeux. Cette stratégie de fluoration appelée Fluoration de Gabarits Multi Métalliques (MMTF pour MultiMetallic Template fluorination), que nous allons développer dans ce chapitre de thèse, est une alternative au cobroyage mécanique de métaux fluorés simples utilisé dans la littérature pour obtenir ce type de matériaux. Nous nous sommes intéressés à cette nouvelle méthode de fluoration car elle est vraisemblablement adaptable à d'autres gabarits multifonctionnels comme nous le montrerons au chapitre suivant sur les Hydroxydes Double Lamellaires. Des morphologies et/ou structures inédites de produits fluorés pourraient ainsi être obtenues de cette manière par analogie aux différentes morphologies d'oxydes obtenues après calcination des BP/BPAs. Enfin, cette approche est également transférable à une échelle pilote industrielle pour la formation de fluorures multimétalliques.

Les BP et BPAs présentent plusieurs caractéristiques favorables à une utilisation comme précurseur de fluoration : une structure cubique ouverte facilitant l'intercalation d'ions comme le lithium, une porosité importante pour la diffusion du fluor, des ligands cyano facilement remplaçables par le fluor et le fait d'intégrer plusieurs métaux différents au sein d'une même structure. Ces structures sont de plus facilement synthétisables et présentent une grande variété de composition. Cette dernière caractéristique permet, par une modification des ratios métalliques dans le précurseur BP/BPAs, une grande versatilité dans les propriétés électrochimiques du produit de fluoration puisqu'elles dépendent de la composition en centres rédox de ce précurseur. Ils possèdent également un mécanisme d'évolution thermique unique séparé en différentes étapes de transformations successives du gabarit permettant de sélectionner la structure et la morphologie du produit fluoré in fine.

Trois métaux de transition 3d d'intérêt ont été initialement retenus : Mn, Cu et Fe. La diversité dans la composition cationique des gabarits BP/BPAs mélangeant plusieurs de ces trois cations 3d est mise à profit en synthétisant un grand nombre de composés par coprécipitation. Ces composés sont caractérisés par de nombreuses techniques et notamment par la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS).

L'évolution thermique est analysée principalement par Analyse ThermoGravimétrique couplée à de la Spectrométrie de Masse (ATG MS) afin de sélectionner des plages de températures sur lesquelles les composés sont thermiquement stables et obtenir par fluoration des composés fluorés correspondant à chacune de ces plages de température. Les produits fluorés obtenus sont caractérisés à longue distance par DRX (échelle nanométrique)

mais aussi à l'ordre local par XAS (échelle atomique proche de l'Angstrom) pour établir le mécanisme de fluoration et valider la pertinence de la stratégie de fluoration MMTF employée, ceci dans le but de pouvoir l'étendre à d'autres gabarits.

Enfin, les propriétés électrochimiques des produits de fluoration du Bleu de Prusse Analogue cuivré CuBPA sont évaluées par voltammétrie cyclique et cyclages galvanostatiques notamment pour comparaison avec les propriétés électrochimiques des fluorures de référence du chapitre précédent mais aussi afin de mieux comprendre les mécanismes successifs d'insertion et/ou de conversion des cations 3d. Ces mesures sont effectuées en présence d'un électrolyte polymère à base de Poly(Ethylene Oxide) (PEO) dans lequel un sel de Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) a été dispersé afin d'évaluer la compatibilité de ces matériaux fluorés avec des dispositifs ASSB (All Solid State Batteries).

I. Synthèse de BP/BPAs multimétalliques

Une grande variété de BP/BPAs a déjà été étudiée pour différentes applications. Des exemples de compositions métalliques ternaires sont notamment reportés dans la littérature. Dans le cas présent, cela peut permettre de moduler les ratios métalliques dans le BP/BPA utilisé comme précurseur de fluoration afin d'ajuster la composition métallique du matériau de cathode fluoré en fonction des applications électrochimiques visées. Dans notre cas, nous nous sommes concentrés sur les composés à base des éléments Fe, Mn et Cu. En effet, ce choix est orienté d'après les performances électrochimiques théoriques particulièrement intéressantes des fluorures correspondants pour Cu et Fe, à savoir CuF_2 pour son haut potentiel redox théorique et FeF_3 pour sa capacité théorique élevée. MnF_2 et MnF_3 sont des matériaux d'anode mais la possibilité d'inclusion de Mn peut permettre d'améliorer la conductivité électronique mais aussi de faciliter la diffusion des ions Lithium dans le matériau de cathode fluoré en élargissant les cavités hexagonales de la structure HTB- FeF_3 comme reporté récemment dans les travaux de Ding et al²⁹ sur un matériau $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{F}_3$. L'exploration de ce système ternaire en cations de transition 3d est possible à partir des gabarits BP/BPAs en ajustant les stœchiométries souhaitées.

Dans la partie suivante, les échantillons sont tous synthétisés avec le protocole décrit en Annexe 6 en variant les proportions de sels M(II) ajoutés à un précurseur $\text{K}_3\text{Fe(III)(CN)}_6$ parmi $\{\text{Fe(II)SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}, \text{Cu(II)Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ et } \text{Mn(II)Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$. Trois types de mélanges d'ions M(II) associés à Fe(III) ont été étudiés et sont résumés dans le **Tableau XVII**. Les nomenclatures utilisées sont également reportées dans la feuille mobile.

Tableau XVII : Résumé des différents types de synthèses effectuées

| Dénomination des mélanges d'ions | Binaires | Ternaires | Quaternaires |
|-----------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ions métalliques dans le produit de coprécipitation | $\text{M}_1(\text{II}) + \text{Fe(III)}$ | $\text{M}_1(\text{II}) + \text{M}_2(\text{II}) + \text{Fe(III)}$ | $\text{M}_1(\text{II}) + \text{M}_2(\text{II}) + \text{M}_3(\text{II}) + \text{Fe(III)}$ |

Le schéma triangulaire en Figure 65 représente les différents sels de métaux M(II) ajoutés à la solution de $K_3Fe(CN)_6$ pour la synthèse par coprécipitation des différents produits indiqués dans le tableau précédant. La nomenclature utilisée pour chacun de ces types de mélanges est également indiquée.

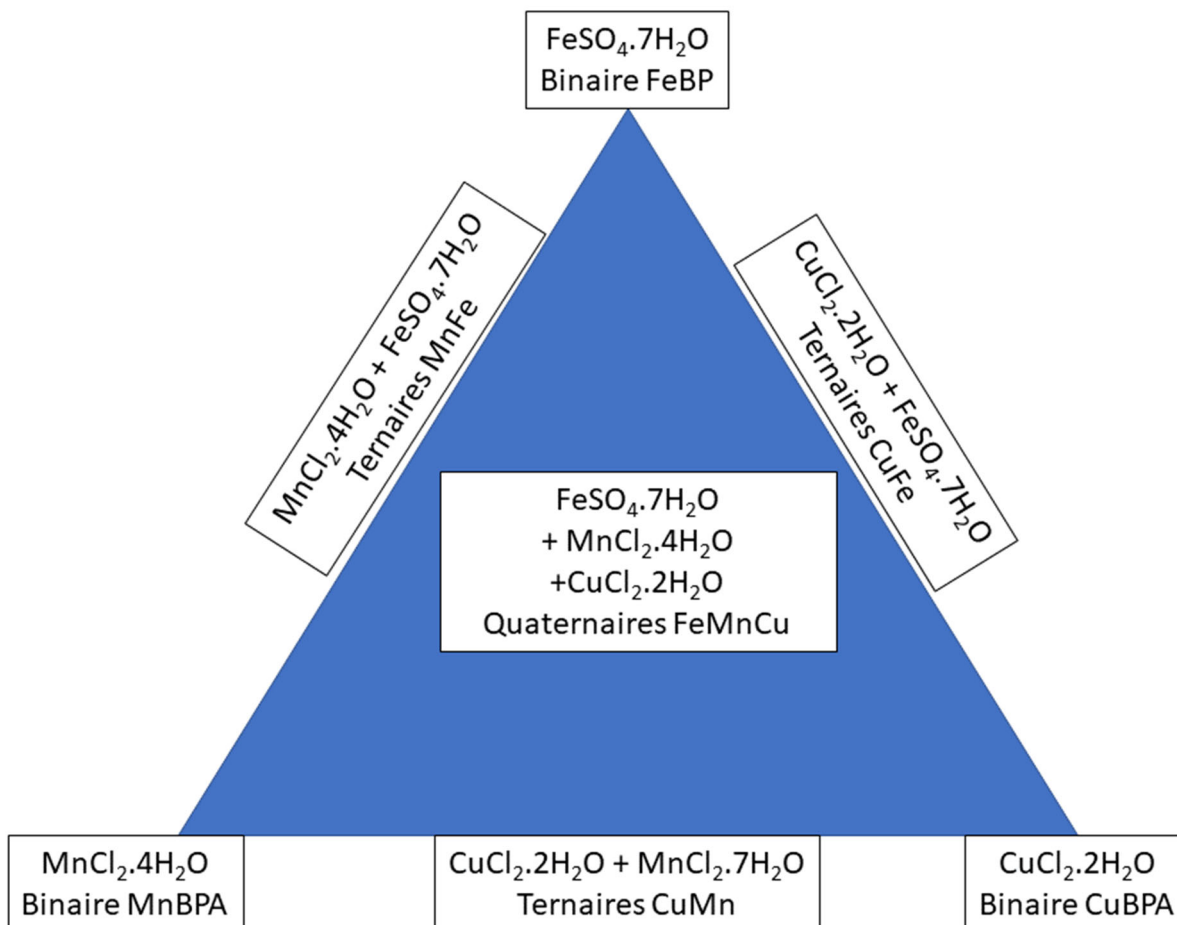


Figure 65 : Schéma des différentes compositions de solution M(II) ajoutée à $K_3Fe(CN)_6$ pour la formation de BP/BPAs par coprécipitation et dénomination utilisée

Les trois composés issus des mélanges dits binaires comprennent des cations Fe(III) ainsi qu'un centre métallique parmi {Mn(II) ; Cu(II) ; Fe(II)} et sont largement étudiés dans la littérature. Ces trois composés binaires sont MnBPA ($Mn^{II}_3[Fe^{III}(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$), CuBPA ($Cu^{II}_3[Fe^{III}(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$) et FeBP ou BP ($Fe^{II}_4[Fe^{III}(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$) respectivement. Le BP ($Fe^{II}_4[Fe^{III}(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$) est appelé FeBP dans le reste de l'étude en raison du centre métallique Fe(II) ajouté à $K_3Fe(CN)_6$ pour sa préparation. Ces trois composés MnBPA, CuBPA et FeBP sont appelés composés binaires.

Il est important à ce stade de noter la différence de chimie de coordination existant entre le Bleu de Prusse BP ou FeBP ($Fe^{II}_4[Fe^{III}(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$) et les Bleus de Prusse Analogues BPA de formule générale $M^{II}_3[Fe^{III}(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ (avec $M = Mn$ ou Cu pour MnBPA et CuBPA dans le cas présent). Cette différence de chimie de coordination est visible sur la Figure 66 explicitant les structures cristallines de FeBP et des BPA adaptée de Ma et al³⁶. En effet, la position des ions M(II) et M(III) est inversée entre les deux types de structures.

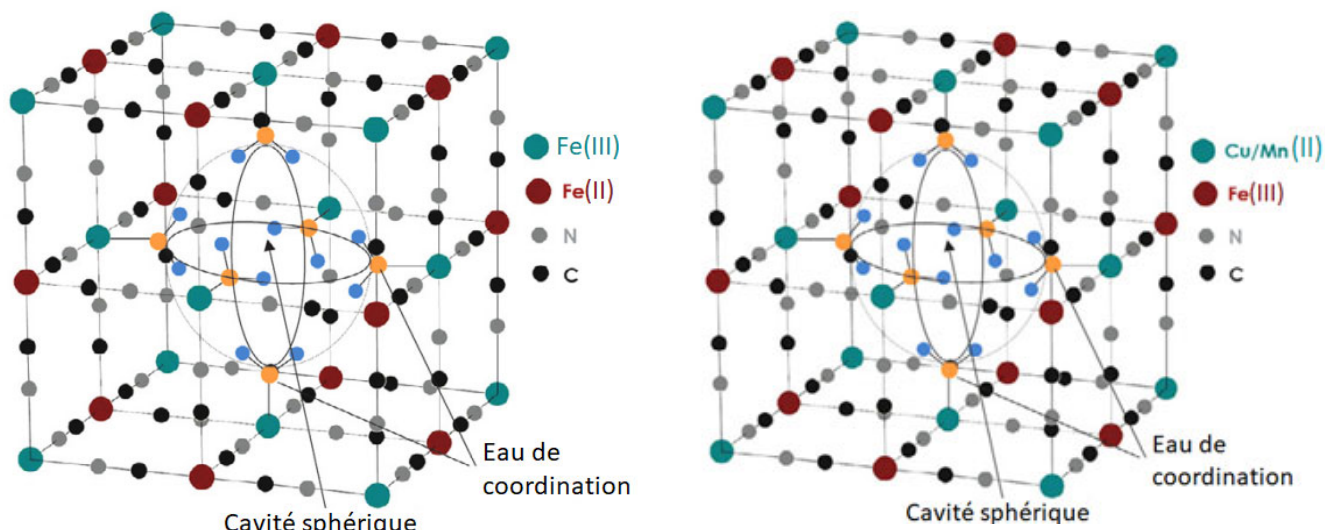


Figure 66: Structure cristalline du bleu de Prusse (gauche) et bleu de Prusse analogue (droite)

Ainsi, si les deux types de composés présentent une maille similaire avec des propriétés communes comme une cristallisation dans le groupe d'espace Fm-3m et l'existence de cavités sphériques délimitées par de l'eau de coordination, les positions des ions M(II) et Fe(III) sont inversées entre FeBP et les BPAs. L'environnement moyen de Mn(II) et Cu(II) est $M(II)(NC)_4(OH_2)_2$ dans CuBPA et MnBPA alors que l'environnement de Fe(II) est $Fe(II)(CN)_6$ dans FeBP. De même, l'environnement de Fe(III) est $Fe(III)(CN)_6$ dans CuBPA et MnBPA alors que celui-ci est $Fe(III)(NC)_{4,5}(OH_2)_{1,5}$ dans FeBP. Ces différences de chimie de coordination peuvent entraîner des conséquences importantes sur la fluoration mais aussi lors de la formation de produits à partir de mélanges ternaires ou quaternaires.

Ces produits sont formés par l'ajout d'une solution M(II) comprenant deux (ternaires) ou trois (quaternaires) ions M(II) parmi {Mn(II) ; Cu(II) ; Fe(II)} à une solution de $K_3Fe(III)(CN)_6$ comme résumé dans le **Tableau XVII**. Cependant, il est difficile d'anticiper la structure et le caractère monophasique ou multiphasique du produit formé à partir d'un mélange ternaire ou quaternaire. Différentes hypothèses peuvent être formulées et sont résumées dans le **Tableau XVIII** quant aux différentes structures/compositions de produits attendus.

Tableau XVIII: Résumé des différents types de produits attendus lors de la formation de produits BP/BPAs à partir de solutions ternaires ou quaternaires

| | Différentes natures des produits formés à partir de mélanges ternaires ou quaternaires | | |
|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Composition du produit | Monophasique $Fe^{III}_4[(M)^{II}(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ | Monophasique $(M)^{II}_3[Fe^{III}(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ | Multiphasique $Fe^{III}_4[(M1)^{II}(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ + $(M2)^{II}_3[Fe^{III}(CN)_6]_2 \cdot yH_2O$ |

Si tous les ions M^{2+} de la solution cristallisent dans une structure unique, $(M)^{II}$ représente la totalité des ions de la solution ajoutée à $K_3Fe(CN)_6$

Si les ions M^{2+} de la solution précipitent en un mélange de phases, $(M1)^{II}$ et $(M2)^{II}$ représentent cette séparation du mélange d'ions M^{2+} dans les deux phases ou plus formées

Pour un mélange ternaire impliquant Mn(II), Cu(II) et Fe(III) (nomenclature CuMn), le produit formé sera vraisemblablement un BPA de formule $(\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x})_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ d'après la littérature³⁷. Pour les mélanges incluant Fe(II), Fe(III) et un ou deux des autres cations M(II) en revanche, nous ne pouvons affirmer que la structure du produit obtenu sera plutôt celle du BP ou d'un BPA ou un mélange biphasique des deux. C'est ce que nous chercherons notamment à déterminer dans la suite de cette partie consacrée à la synthèse de gabarits BP/BPAs.

En effet, la versatilité de composition des BPAs serait particulièrement intéressante à exploiter : la modulation des ratios métalliques dans ces gabarits multimétalliques permettrait en effet d'ajuster la composition métallique du produit de fluoration obtenu après application de la Fluoration de Gabarits MultiMétalliques (MMTF). Les propriétés électrochimiques du matériau actif fluoré final pourraient ainsi être modifiées de manière contrôlée par une simple modification des ratios métalliques au moment de la synthèse des précurseurs BP/BPAs par coprécipitation. Il convient cependant d'évaluer la variation des propriétés structurales lors de la coprécipitation des différents types de composition souhaités, le mécanisme d'évolution thermique et le mécanisme de fluoration qui en découle, ce dernier étant directement dépendant de ces propriétés structurales.

Dans un premier temps, nous présentons les résultats comparés pour FeBP, MnBPA et CuBPA, les composés issus de mélanges binaires d'ions M(II) + Fe(III) et largement étudiés dans la littérature. Nous nous sommes également intéressés dans la suite de cette partie à la formation de BP/BPAs de compositions métalliques plus complexes et variées : en effet, une variation des stœchiométries métalliques mais aussi des degrés d'oxydation peut être intéressante du point de vue électrochimique dans la cathode obtenue après fluoration de ces gabarits. Ces compositions plus complexes sont cependant peu étudiées dans la littérature : nous proposons donc une étude structurale de produits de coprécipitation de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ et de solutions d'ions M(II) de différentes compositions en utilisant le même protocole que pour la formation des composés binaires FeBP, MnBPA et CuBPA.

a. Synthèse de FeBP, CuBPA et MnBPA à partir de mélanges binaires

Pour synthétiser FeBP, CuBPA et MnBPA, une coprécipitation directe est effectuée entre $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ et le sel de M(II) correspondant en milieu aqueux, en utilisant $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ respectivement. Le protocole adopté pour obtenir la structure désirée est celui couramment choisi et le plus simple possible d'après la littérature sans prendre en considération la cristallinité du produit final. En effet, en favorisant une amorphisation partielle des phases BP/BPAs synthétisées par l'utilisation de protocoles simples et rapides, cela augmente l'instabilité structurale et thermique des structures BP/BPAs formées. Ces produits deviennent de fait plus réactifs ce qui permet d'abaisser les températures de fluoration. Expérimentalement, aucun traitement post-synthèse n'est par ailleurs réalisé : les poudres BP/BPAs sont simplement isolées puis séchées en étuve à 50 °C

pendant une nuit avant d'être stockées à l'air ambiant en piluliers. Le protocole de synthèse est détaillé en Annexe 6.

Les structures cristallines des trois produits obtenus sont déterminées par DRX dont les paramètres de mesure sont décrits en Annexe 1. Les diffractogrammes X obtenus pour FeBP, CuBPA et MnBPA sont comparés avec des références de la base de données cristallographiques ICSD. Ces comparaisons sont présentées en Annexe 6. Ces trois diffractogrammes expérimentaux sont ensuite comparés entre eux ainsi qu'avec celui du précurseur de synthèse $K_3Fe(CN)_6$ en Figure 67.

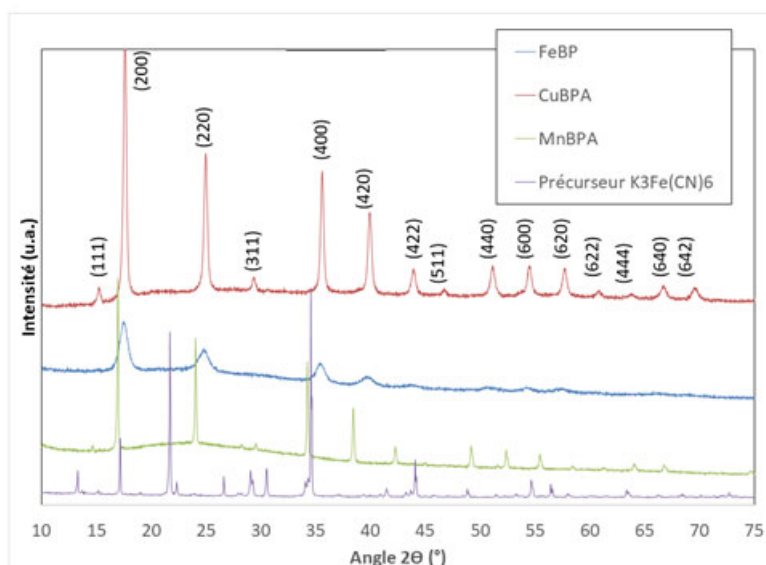


Figure 67 : Comparaison des diffractogrammes X des trois composés binaires avec celui du précurseur $K_3Fe(CN)_6$

L'indexation des pics pour chacun des trois composés est en plein accord avec chaque référence ICSD attribuée, confirmant que le gabarit BP/BPA souhaité est obtenu dans chaque cas dans la phase cristallisée du produit. Des différences d'intensités relatives des pics de diffraction sont cependant à souligner entre le diffractogramme expérimental et théorique pour les trois produits. Cela s'explique par un taux d'hydratation du composé synthétisé probablement plus aléatoire après une précipitation rapide. De plus, la DRX ne permet de sonder que la partie cristallisée du produit : la présence d'une phase amorphe non caractérisée ne peut être écartée en raison du fond continu présent notamment dans le diffractogramme X de FeBP.

Sur la Figure 67, la comparaison des diffractogrammes X des trois composés binaires avec celui du précurseur $K_3Fe(CN)_6$ confirme la transformation totale du précurseur en structure BPA correspondante, ce qui est aussi validé par le bilan massique expérimental. La phase amorphe a donc a priori une composition similaire à la phase cristallisée. Seul le composé MnBPA présente des différences de bilan massique provenant de problèmes de dissolution dans le solvant de lavage. La réaction peut néanmoins être considérée comme totale. Les trois produits adoptent une structure décrite dans le groupe d'espace Fm-3m

cubique face centrée comme attendu d'après l'étude bibliographique et présentée en Figure 66. La structure FeBP est constituée d'octaèdres Fe(III)N₆ reliés à des octaèdres Fe(II)C₆ par des ligands cyano CN. Pour respecter la neutralité des charges, 25% des octaèdres Fe(II)C₆ sont manquants, ce qui provoque l'apparition de cavités sphériques permettant l'insertion réversible d'ions alcalins comme exposé dans le préambule. La sphère de coordination des Fe(III) placés près de ces cavités sphériques est complétée par de l'eau de coordination à l'air ambiant, aboutissant à un environnement atomique moyen de Fe(III)N_{4,5}O_{1,5}. La structure BPA est similaire avec des octaèdres de coordination Fe(III)C₆ et M(II)N₆ : un tiers des octaèdres Fe(III)C₆ sont manquants dans cette structure et aboutit à un environnement moyen M(II)N₄O₂.

Les plans (hkl) sont indiqués sur la Figure 67 et valables pour les trois composés BPA. Cependant, même si l'indexation est identique pour les trois produits, la largeur à mi-hauteur varie d'un matériau à l'autre. Ceci s'explique par la différence dans leur état de cristallinité. Afin d'estimer davantage la variation de cristallinité entre les trois composés, la taille moyenne des cristallites est calculée pour les pics de diffraction (200) et (220) en appliquant la loi de Scherrer qui permet de relier la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction à la taille des cristallites. (Annexe 1).

Tableau XIX : Comparaison de quelques caractéristiques des diffractogrammes X de FeBP, CuBPA et MnBPA

| Composé | FeBP | | CuBPA | | MnBPA | |
|---------------------------------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|
| | (200) | (220) | (200) | (220) | (200) | (220) |
| Pic | (200) | (220) | (200) | (220) | (200) | (220) |
| Position | 17,47° | 24,76° | 17,59° | 24,96° | 16,94° | 24,03° |
| Largeur à mi-hauteur | 0,86° | 0,92° | 0,31° | 0,35° | 0,12° | 0,14° |
| Taille moyenne des cristallites | 9,6 nm | 9,4 nm | 26,6 nm | 24,8 nm | 68,3 nm | 62,6 nm |

Cette différence significative s'explique par la substitution métallique dans chaque composé. Dans le cas de FeBP de formule Fe₄[Fe(CN)₆]₃.xH₂O, une longueur de cohérence faible et inférieure à 10 nm est également observée par Samain et al.⁹⁵ après coprécipitation rapide. Cette observation est à relier à la forte instabilité de la structure initialement formée Fe₃[Fe(CN)₆]₂.xH₂O qui se réarrange sous une forme plus stable Fe₄[Fe(CN)₆]₃.xH₂O par rotation à 180° des ligands cyano pour assurer le transfert de charges entre Fe(II) et Fe(III)⁹⁶. Cette caractéristique explique la faible longueur de cohérence obtenue par coprécipitation rapide qui ne permet pas d'achever cette restructuration. Pour CuBPA par rapport à MnBPA, la cristallinité plus faible pourrait s'expliquer par la présence des cations cuivriques Cu²⁺ induisant des effets de distorsion Jahn-Teller.

Nous constatons également que la position des pics de diffraction diffère légèrement d'un composé à l'autre pour une même famille de plan (hkl) : cela s'explique par les variations des substitutions métalliques et des paramètres de maille qui en découlent. Le paramètre de maille des composés est déterminé par l'application de la loi de Bragg (Annexe 1) à la position du pic de diffraction (200) (**Tableau XX**). Le rayon ionique de l'ion (+II) impliqué dans la configuration de spin spécifiée (Haut Spin : HS ou Bas Spin : LS) d'après la littérature dans les BP/BPAs est également reporté⁹⁷.

Tableau XX : Paramètres de maille de FeBP, CuBPA et MnBPA d'après les références ICSD de la Figure 67 et d'après nos mesures DRX et rayon ionique de l'ion M(II) mis en jeu

| Composé | FeBP | CuBPA | MnBPA |
|------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Paramètre de maille d'après la référence ICSD | 10,16 Å | 10,13 Å | 10,49 Å |
| Paramètre de maille d'après la loi de Bragg appliquée sur le pic (200) | 10,26 Å | 10,20 Å | 10,57 Å |
| Ion considéré-Coordinnence-Etat de Spin Rayon ionique correspondant | Fe(II)-6-LS 61 pm | Cu(II)-6-HS 73 pm | Mn(II)-6-HS 83 pm |

L'évolution relative du paramètre de maille CuBPA < FeBP < MnBPA observée expérimentalement est en accord avec la littérature. Les différences de paramètres de maille par rapport à la littérature peuvent être dues à des différences de degré d'hydratation et de taux de lacunes faisant varier sensiblement celui-ci. Ce résultat peut paraître contre intuitif pour CuBPA. En effet, ce composé présente le paramètre de maille le plus faible malgré un rayon ionique de Cu²⁺ plus élevé que Fe²⁺ dans FeBP. Cela s'explique par un partage électronique entre l'orbitale 3d de Cu²⁺ et l'orbitale 5σ du groupe cyano stabilisant le cuivre en configuration (3d¹⁰) et raccourcissant considérablement la liaison par rapport aux autres BPAs⁴³. Pour FeBP et MnBPA, les paramètres de maille sont en accord avec l'évolution du rayon ionique de leur cation (II) correspondant.

Afin d'étudier l'arrangement local autour des atomes métalliques dans les différents composés, des analyses de Spectroscopie d'Absorption des rayons X (XAS) effectuées au Synchrotron SOLEIL sont présentées. Les spectres d'Absorption des rayons X proche du seuil K (XANES) du fer enregistrés sur les trois binaires ainsi que sur le précurseur de synthèse K₃Fe(CN)₆ sont présentés en Figure 68 :

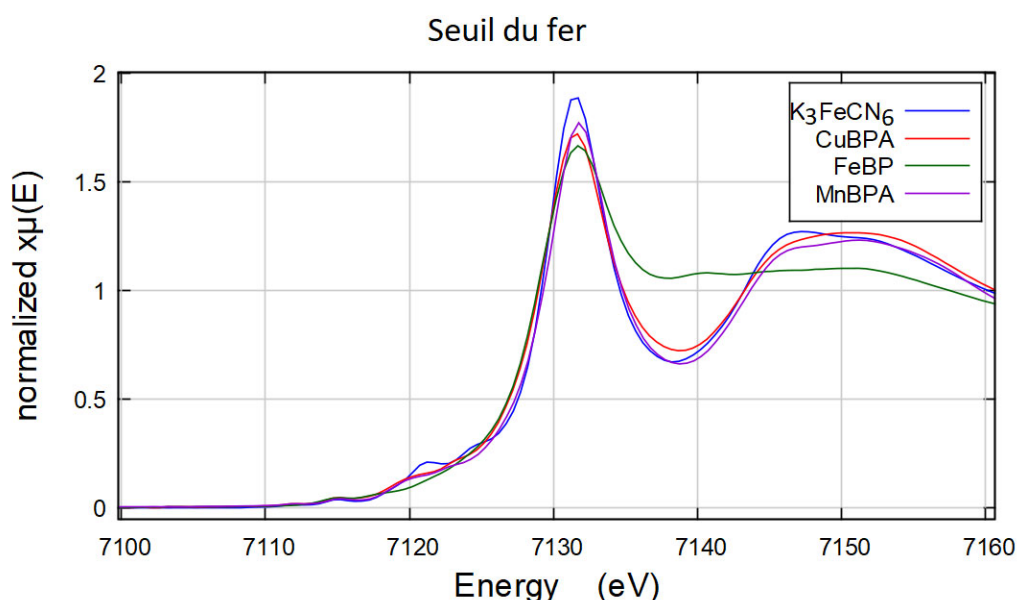


Figure 68 : Comparaison des XANES au seuil K du Fer des trois échantillons et du précurseur K₃Fe(CN)₆

Le principe de cette spectroscopie et l'exploitation des spectres sont rappelés en Annexe 2. En appliquant une chimométrie simple (loi de Kunzl)⁹⁸, la position en énergie des singularités telle la montée au seuil renseigne sur le degré d'oxydation pour un environnement de l'atome absorbeur entouré de mêmes ligands, ce qui est a priori le cas ici. Une comparaison simple des spectres et notamment de la position de la raie blanche, c'est-à-dire le maximum d'absorption, permet de constater que le degré d'oxydation du fer dans CuBPA, MnBPA et FeBP est le même que dans $K_3Fe(CN)_6$ donc probablement proche de +3. Cette observation soulève des interrogations pour FeBP : en effet, d'après la formule théorique du FeBP, la coexistence de deux degrés d'oxydation +2 et +3 conduit à un degré d'oxydation moyen attendu de +2,6. Une explication à ce phénomène pourrait être la modification substantielle des environnements atomiques du fer dans ce composé comme montré précédemment, empêchant l'application directe de la loi de Kunzl dans ce cas précis.

L'absence de pré-seuil indique que l'environnement autour du fer est octaédrique dans les trois composés étudiés. Par comparaison des trois spectres avec celui de $K_3Fe(CN)_6$, l'environnement du fer est très semblable pour MnBPA, CuBPA et $K_3Fe(CN)_6$, mais diffère pour FeBP. L'étude des environnements du fer dans chaque composé exposé en Figure 69 vient corroborer ces observations et vient également donner un élément de réponse pour FeBP :

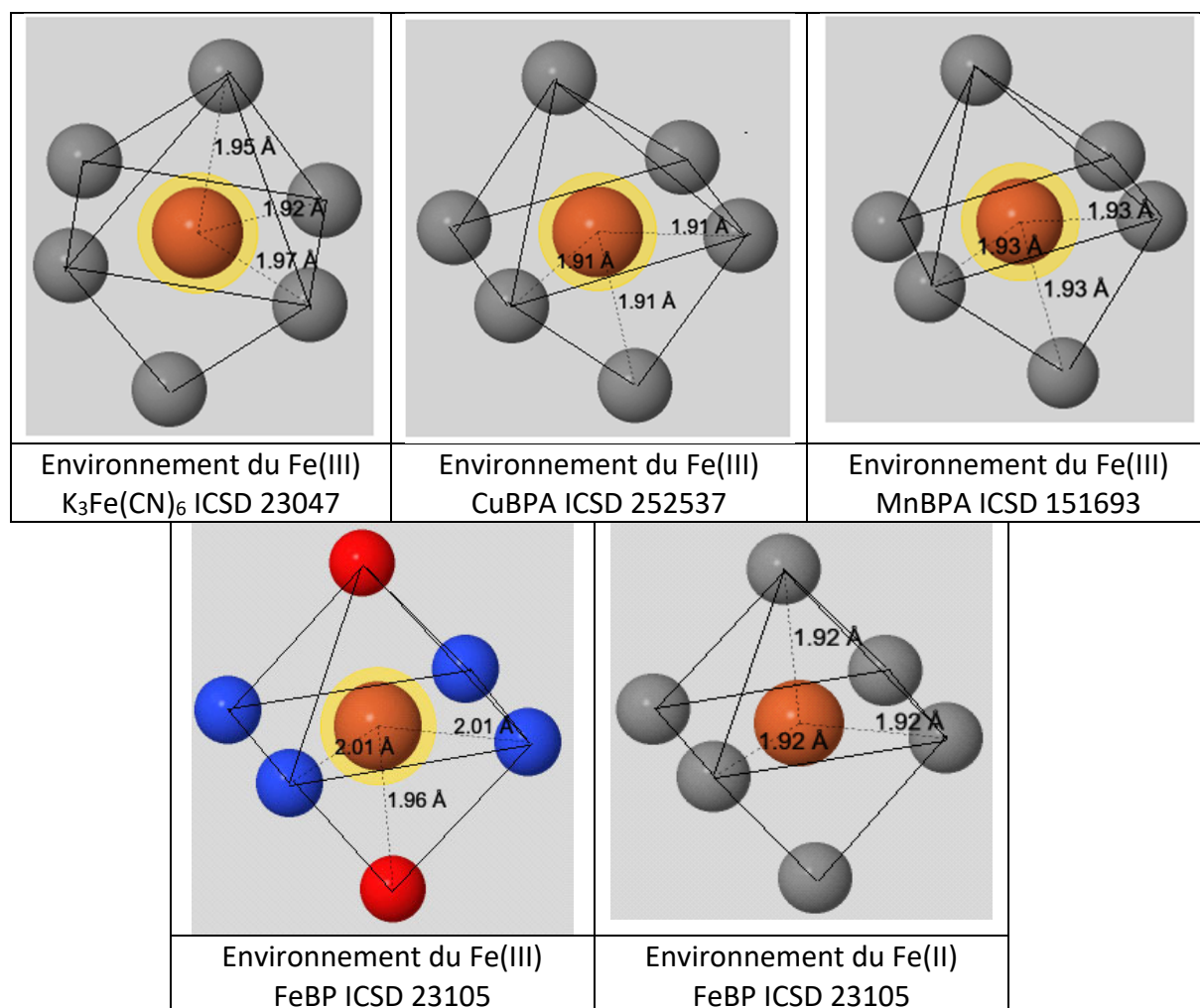


Figure 69 : Environnement du fer dans les différents composés d'après les références de la base de données cristallographiques ICSD

L'environnement des atomes de fer dans chacune des structures est détaillé ci-dessous dans le **Tableau XXI** :

Tableau XXI : Environnement moyen des atomes de fer dans les quatre composés présentés en Figure 69

| Environnement du fer | CuBPA | MnBPA | FeBP | | $K_3Fe(CN)_6$ |
|----------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | Fe(III) | Fe(III) | Fe(II) | Fe(III) | Fe(III) |
| Premiers voisins | 6 $\langle Fe-C \rangle = 1,91 \text{ \AA}$ | 6 $\langle Fe-C \rangle = 1,93 \text{ \AA}$ | 6 $\langle Fe-C \rangle = 1,92 \text{ \AA}$ | 4,5 $\langle Fe-N \rangle = 2,01 \text{ \AA}$ 1,5 $\langle Fe-O \rangle = 1,96 \text{ \AA}$ | 2 $\langle Fe-C \rangle = 1,92 \text{ \AA}$ 2 $\langle Fe-C \rangle = 1,95 \text{ \AA}$ 2 $\langle Fe-C \rangle = 1,97 \text{ \AA}$ |

Pour CuBPA et MnBPA, les environnements de Fe(III) sont très similaires à celui présent dans $K_3Fe(CN)_6$ avec des distances 6 $\langle Fe(III) - C \rangle$ proches pour les trois composés et légèrement supérieures à 1,90 Å. Cette distance est aussi observée dans FeBP mais avec Fe(II) avec 6 $\langle Fe(II)-C \rangle$. Cet environnement équivalent associé à un degré d'oxydation plus faible devrait donner lieu à un décalage de la raie blanche vers de plus faibles énergies selon la loi de Kunzl. Cependant, les mesures de spectroscopie d'absorption X au seuil du fer réalisées par Adak et al.⁹⁹ sur $K_4[Fe(II)(CN)_6]$ et $K_3[Fe(III)(CN)_6]$ montrent qu'en réalité le décalage de la raie blanche entre les deux environnements équivalents 6 $\langle Fe(II)-C \rangle$ et 6 $\langle Fe(III)-C \rangle$ est particulièrement faible (environ 1 eV). Le dédoublement de la raie blanche n'est donc pas observable sur les mesures effectuées mais se traduit plutôt par son élargissement du fait de la superposition des deux raies blanches très proches pour Fe(II) et Fe(III) dans FeBP. Cette hypothèse est confirmée par les travaux de Kulesza et al.¹⁰⁰ dans lesquels des mesures XAS sur $KFe(III)[Fe(II)(CN)_6]$, $NaFe(III)[Fe(II)(CN)_6]$ et $Fe(III)_4[Fe(II)(CN)_6]_3$ sont présentées. Aucun dédoublement de la raie blanche dans les trois spectres au seuil du fer n'est observé, ce qui corrobore notre explication. Pour aller plus loin dans une comparaison qualitative entre les quatre structures, les **distributions pseudo radiales (DPR)** associées sont présentées en Figure 70 : celles-ci sont obtenues par traitement de la partie du spectre éloignée du seuil (EXAFS).

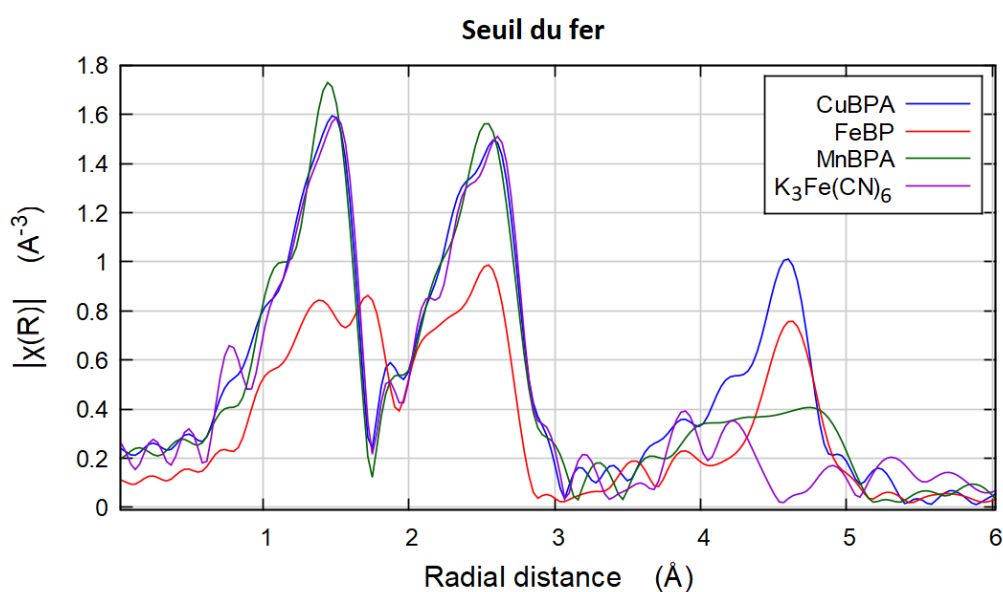


Figure 70 : Comparaison des DPR issues du traitement des spectres EXAFS enregistrés au seuil K du fer des trois échantillons préparés et du précurseur $K_3Fe(CN)_6$

Les deux premières corrélations Fe-premiers voisins et Fe-seconds voisins sont semblables et bien définies pour CuBPA, MnBPA et $K_3Fe(CN)_6$ mais pas pour FeBP. A nouveau, cette différence peut être non seulement reliée à la différence de cristallinité comme observé en Figure 67 sur les diffractogrammes des quatre composés mais aussi au fait qu'il y ait une double population d'atomes de fer avec des environnements différents selon le degré d'oxydation aboutissant à un dédoublement des pics comme observé autour de 1,5 Å et 1,8 Å (valeurs non corrigées du déphasage atomique et donc décalées des « vraies » valeurs).

L'étude de l'environnement du cuivre dans CuBPA et du manganèse dans MnBPA par analyse des spectres XANES correspondants sont présentées dans les Figure 71 et Figure 72 :

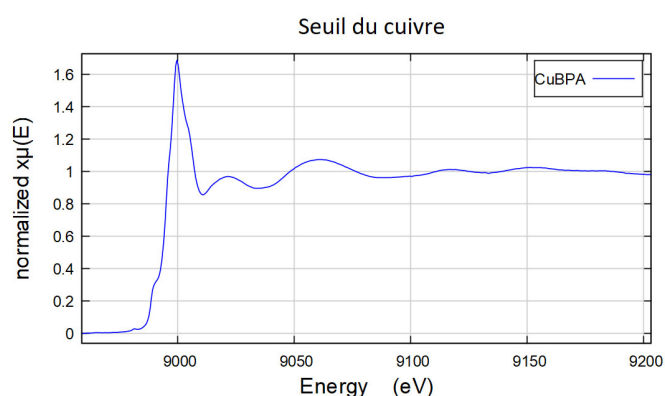


Figure 71 : Spectre XANES enregistré au seuil K du cuivre pour CuBPA

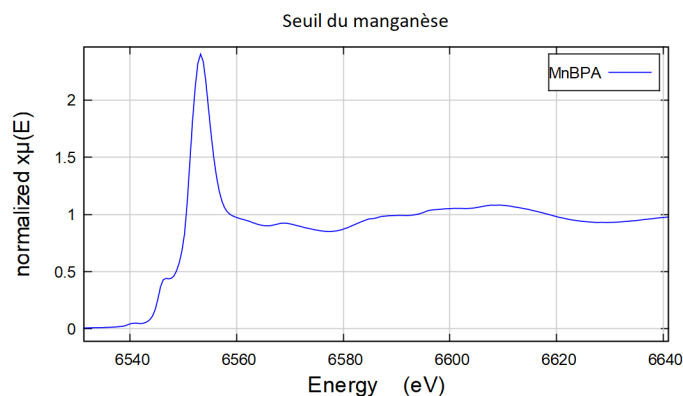


Figure 72 : Spectre XANES enregistré au seuil K du manganèse pour MnBPA

D'après ces analyses, les environnements du cuivre et du manganèse sont majoritairement octaédriques. Un pré-seuil de faible intensité est toutefois observé dans les deux cas. La présence de cette contribution s'explique en observant la maille cristalline du BPA en Figure 66. En effet, l'environnement moyen de ces deux cations dans les BPA est $M(II)(NC)_4(OH_2)_2$, correspondant à 33% de lacunes hydratées dispersées aléatoirement dans la structure. Il y a donc deux types de liaison ce qui explique l'observation de ce pré-seuil avec un environnement de type 4+2.

Les compositions chimiques semi-quantitatives de ces deux composés sont également étudiées par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Les résultats sont présentés dans le **Tableau XXII** pour CuBPA et le **Tableau XXIII** pour MnBPA (seuls les éléments métalliques sont pris en compte pour l'analyse semi-quantitative) :

Tableau XXII: Pourcentage molaire des éléments métalliques dans CuBPA

| Elément | Cu | Fe | Rapport Cu/Fe |
|----------------------|------|------|---------------|
| Moyenne sur 3 points | 58% | 42% | 1,38 |
| %Ecart type/Moyenne | 4,7% | 6,4% | / |

Tableau XXIII: Pourcentage molaire des éléments métalliques dans MnBPA

| Elément | Mn | Fe | Rapport Mn/Fe |
|----------------------|-------|-------|---------------|
| Moyenne sur 3 points | 60% | 40% | 1,50 |
| %Ecart type/Moyenne | 0,85% | 1,30% | / |

Cette technique est utilisée pour caractériser le rapport quantitatif Mn/Fe pour MnBPA et Cu/Fe pour CuBPA. En effet, dans le protocole utilisé, le rapport molaire entre les deux solutions M(II)/Fe(III) est 2 pour minimiser la quantité de potassium résiduel en plaçant le sel M(II) en excès par rapport à $K_3Fe(CN)_6$ comme rapporté par la littérature⁹⁵. Celui-ci est différent du rapport théorique dans le composé final dans lequel le rapport molaire M(II)/Fe(III) devrait être proche de 1,5 avec une structure BPA $M(II)_3[Fe(III)(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$.

Le rapport molaire est relativement proche de 1,5 et non de 2 comme celui utilisé pour la synthèse. Un composé de type BPA avec un rapport molaire entre les deux centres métalliques de 1,5 est stabilisé, l'excès de cations M(II) est éliminé au lavage après précipitation. Un écart important est toutefois observé dans le cas du CuBPA avec un rapport de 1,38 au lieu du 1,5 attendu : cet écart est observé sur différents lots de CuBPA et est donc reproductible. Cet écart pourrait provenir d'instabilités de maille dues aux distorsions locales structurales provoquées par les cations Cu^{2+} provoquant ainsi l'apparition d'une structure plus lacunaire que dans les autres composés. Cette observation est confirmée par les travaux de Jimenez et al.¹⁰¹ à partir d'une étude fine de la structure de CuBPA. Une stœchiométrie métallique Cu/Fe différente de 1,5 et plus proche de 1,38 est également proposée et expliquée par la présence plus importante de lacunes dans ce composé et compensée par une réduction partielle de Fe(III) en Fe(II).

En analyse qualitative, l'EDX confirme le caractère hydraté du composé avec la présence d'atomes d'oxygène. La quantification du degré d'hydratation est réalisée par ATG, technique plus propice à cette mesure. Des traces de potassium, de soufre et de chlore sont également détectées dans les composés analysés : certaines impuretés demeurent en faible quantité après l'étape de lavage.

Après les trois binaires FeBP, CuBPA et MnBPA, les produits BP/BPA obtenus à partir de mélanges ternaires sont ensuite présentés.

b. Synthèse de composés BP/BPA à partir de mélanges ternaires Mn(II)Fe(II)Fe(III) (MnFe)

Dans cette partie, les produits sont synthétisés de la même façon que précédemment (Annexe 6) : la solution de M(II) est préparée par co-dissolution de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ et de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, afin de cibler une composition entre celle de FeBP et de MnBPA. Ces composés contiennent à la fois des cations Mn^{2+} mais aussi Fe^{2+} et Fe^{3+} alors que MnBPA ne contient que des cations Mn^{2+} et Fe^{3+} . Les deux sels sont ajoutés dans différentes proportions pour balayer une gamme de composition de mélanges ternaires. Les diffractogrammes X des produits synthétisés sont rassemblés en Figure 73 et Figure 74 (les diffractogrammes bruts présentés ont été normalisés par rapport à leur pic le plus intense):

Une nomenclature des produits est adoptée : $Mn(100-x)Fe(x)$ où (100-x) et x représentent respectivement le pourcentage molaire de M(II) de chacun des deux cations métalliques.

Cette nomenclature ne correspond donc pas au pourcentage atomique réel dans l'échantillon mais seulement à celui utilisé dans la solution d'ions M(II).

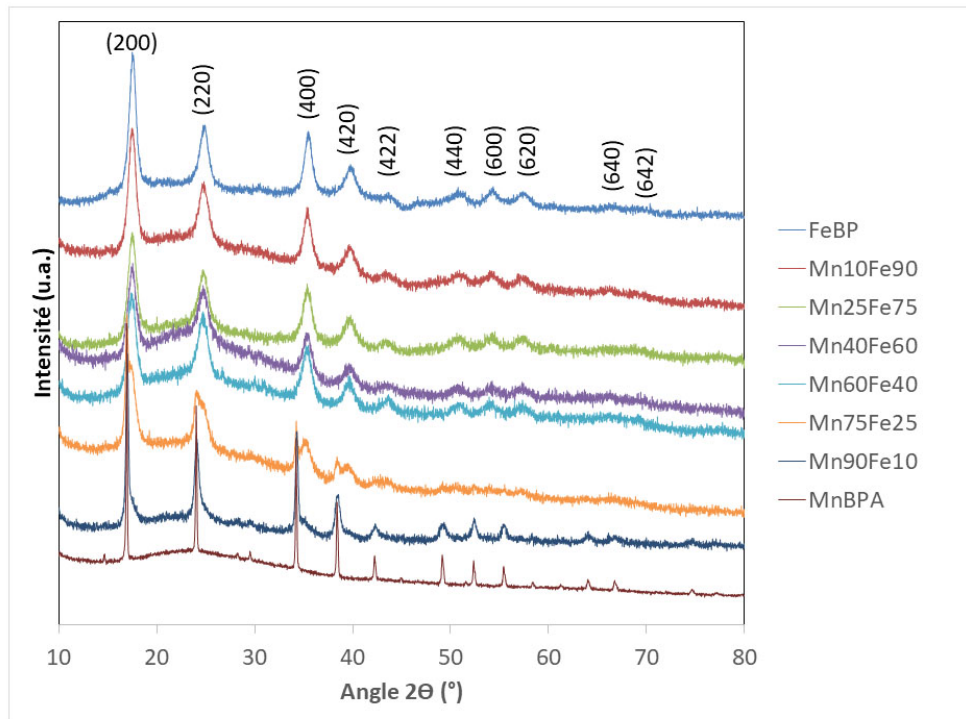


Figure 73 : Diffractogrammes X comparés des différents produits issus de mélanges ternaires MnFe {Mn(II) + Fe(II) + Fe(III)}

Les intensités des diffractogrammes X sont normalisées par rapport au pic de diffraction le plus intense de leur diffractogramme

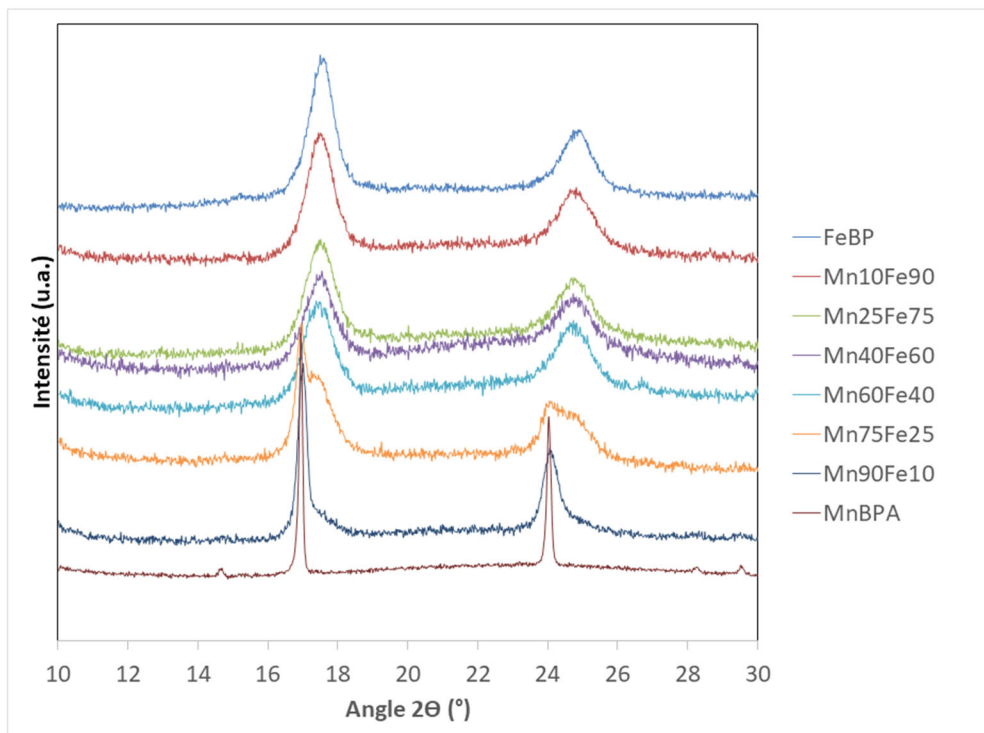


Figure 74 : Zoom sur la Figure 73

Mn75Fe25 et Mn90Fe10 présentent un pic dédoublé dont les deux parties sont analysées séparément dans la suite de l'exploitation des diffractogrammes X. Par ailleurs, les composés MnFe ont des tailles de cristallites plus faibles que MnBPA d'après les valeurs relevées de largeurs de pics à mi-hauteur et la formule de Scherrer pour le pic indexé (200) à $2\theta = 17^\circ$ reportées dans le **Tableau XXIV**:

Tableau XXIV : Largeur à mi-hauteur du pic (200) pour chaque composition et taille de cristallites associée d'après la loi de Scherrer

| | FeBP | Mn10Fe90 | Mn25Fe75 | Mn40Fe60 | Mn60Fe40 | Mn75Fe25 | | Mn90Fe10 | | MnBPA |
|--------------------------------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|----------|-------|-------|
| Largeur à mi-hauteur | 0,78° | 0,86° | 0,95° | 0,85° | 0,92° | 0,43° | 0,55° | 0,30° | 0,24° | 0,11° |
| Taille de cristallites moyenne | 10 nm | 10 nm | 9 nm | 10 nm | 9 nm | 19 nm | 15 nm | 28 nm | 35 nm | 72 nm |

Pour des pourcentages en manganèse inférieurs à 75%, les diffractogrammes X des composés présentent des similitudes avec le diffractogramme X de FeBP avec un léger décalage en fonction de la composition et des tailles de domaines cristallins proches de 10 nm comme pour FeBP. Le diffractogramme de Mn75Fe25 comporte des pics dédoublés à $2\theta=17, 25, 35$ et 38° : ces pics sont attribuables à la structure MnBPA d'une part et à la structure FeBP d'autre part. La taille moyenne de cristallites pour chaque partie du pic dédoublé reportée dans le **Tableau XXIV** (environ 16 nm) est plus importante que celle du FeBP et des composés contenant moins de manganèse (environ 10 nm). Du fait du dédoublement du pic, ce composé présente a priori une structure biphasique. Le diffractogramme Mn90Fe10 présente un diffractogramme très proche de MnBPA avec cependant des pics très épaulés qui peuvent provenir d'un comportement biphasique, le MnBPA étant bien mieux cristallisé et empêchant de clairement distinguer la présence de FeBP dans le diffractogramme X en dehors de cet effet d'épaulement. La taille moyenne des cristallites pour ce composé (environ 30 nm) est plus importante que celle de Mn75Fe25 confirmant la formation d'une structure mieux définie que pour les produits précédents.

La loi de Vegard pour une solution solide relie le paramètre de maille au taux de substitution dans la structure, c'est-à-dire la substitution progressive de Fe(II) par Mn(II) pour les composés considérés. Dans le cas présent, cette loi ne semble pas respectée comme le montre la Figure 75 ci-dessous reliant le paramètre de maille et la position du centre du pic de diffraction à la composition théorique en Mn (le paramètre de maille et la position du pic de diffraction étant directement reliés par la loi de Bragg, voir Annexe 1). La droite de proportionnalité idéale reliée à la loi de Vegard entre FeBP et MnBPA est représentée en grise.

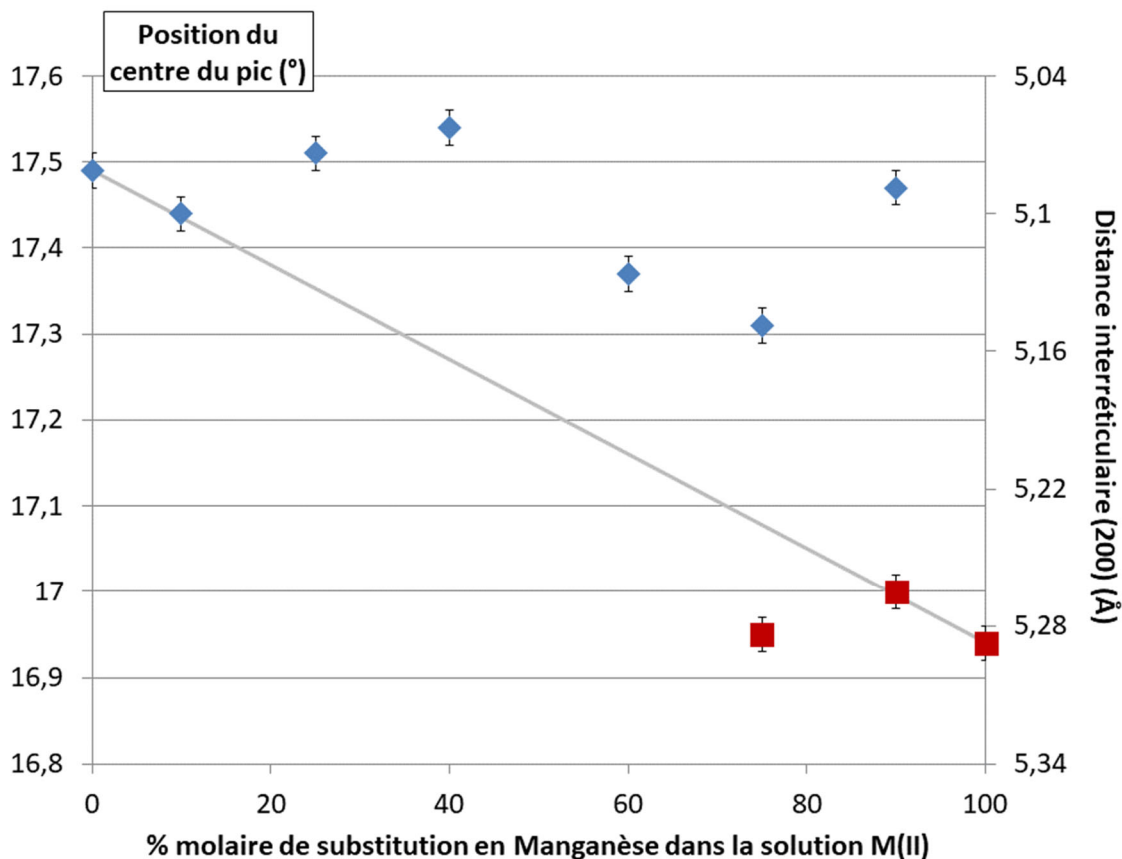


Figure 75 : Position du centre du pic de diffraction indexé (200) sur la Figure 74 en fonction du taux de substitution de Manganèse dans la solution M(II) utilisé pour la synthèse. Les pics dédoublés sont représentés par \blacklozenge pour la contribution à plus haut 2θ (côté FeBP) et par \blacksquare pour celle à plus bas 2θ (côté MnBPA). Les barres d'erreurs représentent l'incertitude liée au paramétrage du scan DRX utilisé.

La position du pic de diffraction (200) pour Mn10Fe90 semble suivre la droite idéale de proportionnalité attendue entre le paramètre de maille et le pourcentage molaire de substitution en Manganèse dans FeBP. Le composé présente ainsi une solution solide où quelques atomes de Manganèse substituent des atomes de fer avec maintien de la structure FeBP. Cependant, pour des substitutions plus importantes, les positions de pics ne suivent plus la loi de Vegard d'après l'écart à la droite jusqu'à Mn75Fe25. Pour cette composition, le pic est dédoublé avec une contribution attribuable à MnBPA comme le montre le carré rouge à cette composition sur la Figure 75. Pour 90 % de substitution de manganèse, la contribution principale du pic de diffraction se situe sur la droite de proportionnalité. Cependant, la présence d'un épaulement pourrait correspondre à la présence d'une phase de FeBP, indiquant une structure BPA adoptant majoritairement la solution solide mais à côté d'une phase minoritaire de structure proche de celle de FeBP.

Pour mieux comprendre les agencements atomiques des produits BP/BPAs issus de mélanges ternaires MnFe (MnFe(II)Fe(III)), une étude de l'ordre local est réalisée par XAS au seuil K d'absorption du fer et avec les DPR extraites pour trois échantillons : FeBP, Mn60Fe40 et MnBPA.

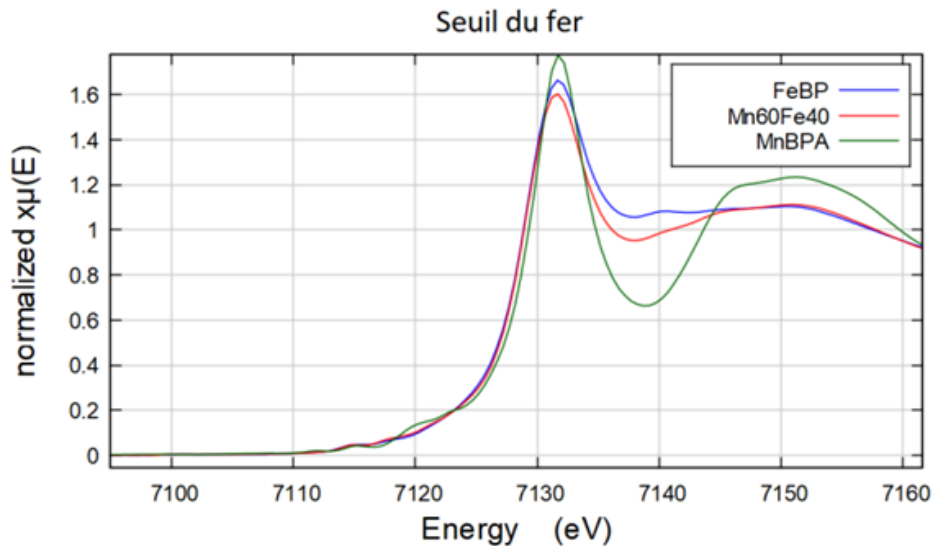


Figure 76 : Spectres XANES enregistrés au seuil K du fer de différents BPA dont le produit issu du mélange ternaire Mn60Fe40

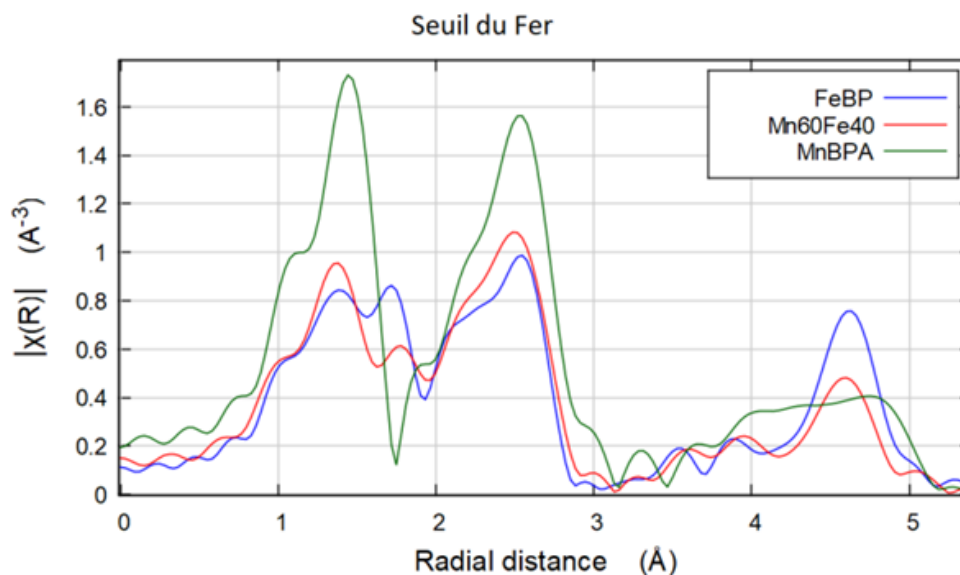


Figure 77 : DPR issus du traitement des spectres EXAFS enregistrés au seuil K du fer

Par une simple comparaison qualitative des spectres au seuil et des distributions pseudo radiales, l'environnement de Fe dans Mn60Fe40 semble plus proche de FeBP que de celui présent dans MnBPA. Dans les trois cas, l'absence de pré-seuil indique que l'environnement reste néanmoins octaédrique, seule la nature des premiers voisins change et explique le dédoublement des pics observé dans la DPR à 1,5 Å. Des mesures au seuil K du manganèse complètent cette étude pour comparer l'arrangement local entre MnBPA et Mn60Fe40. Le spectre d'absorption et la DPR de ces composés sont discutés à partir de la Figure 78 et de la Figure 79 :

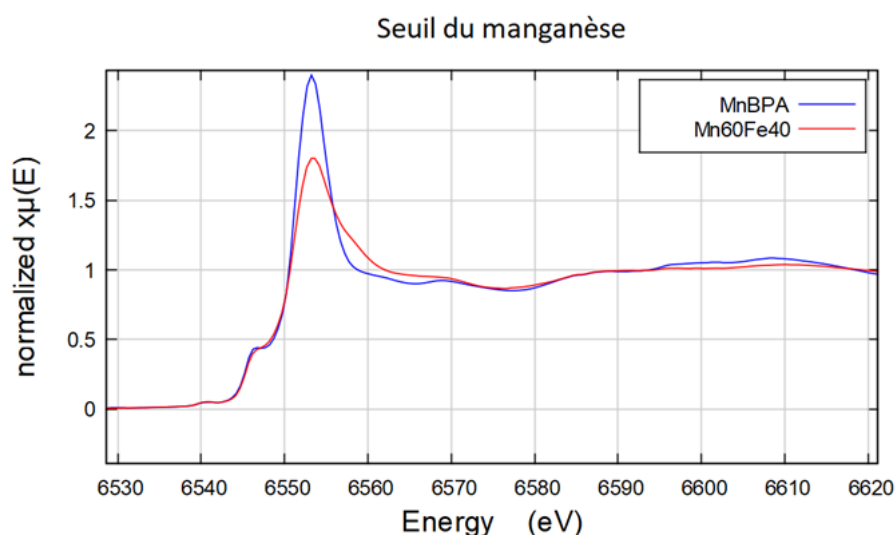


Figure 78 : Spectres XANES enregistrés au seuil K du manganèse de MnBPA et Mn60Fe40

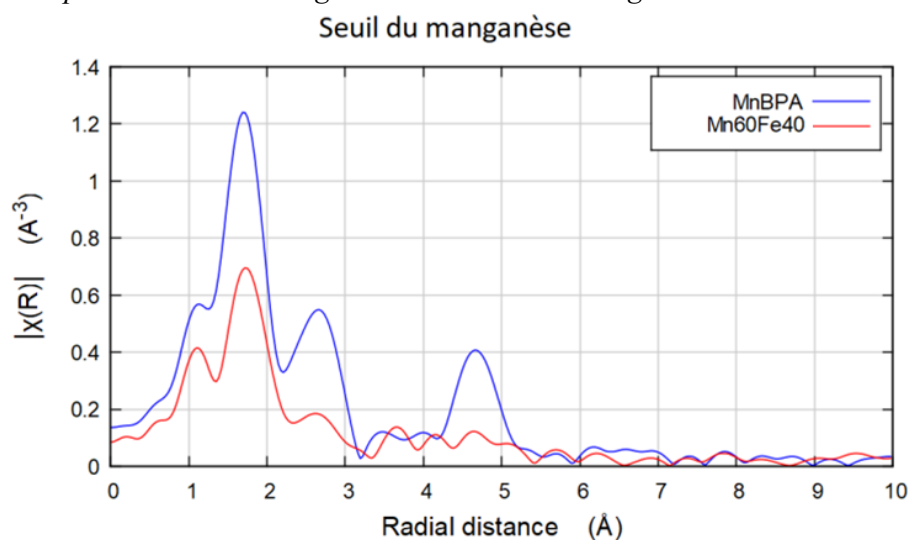


Figure 79 : DPR issus du traitement des spectres EXAFS enregistrées au seuil K du manganèse sur MnBPA et Mn60Fe40

La coordination locale de type 4+2 autour du manganèse est globalement conservée d'après l'allure du spectre d'absorption avec un pré-seuil de faible intensité observé dans les deux cas. De même, le degré d'oxydation est conservé pour le manganèse puisque la position du seuil est identique dans les deux échantillons.

Enfin, d'après la distribution pseudo radiale, un changement dans la structure locale est observé : en effet, si les positions des pics sont similaires jusqu'à 3 Å, le pic à environ 4,5 Å présent pour MnBPA n'est plus observable dans la distribution pseudo radiale de Mn60Fe40. Cela traduit donc une transition progressive dans l'arrangement cristallin autour du manganèse pour se rapprocher de celle du MnBPA et confirme les observations faites précédemment à partir des diffractogrammes X.

Pour compléter ces informations sur les ternaires MnFe, des analyses EDX semi-quantitatives des proportions molaires relatives de Mn et de Fe sont exposées ci-dessous en **Tableau XXV** (note : la nomenclature renvoie au ratio molaire Mn/Fe dans la solution d'ions M(II) utilisée lors de la synthèse mais les mesures EDX semi quantitatives quantifient aussi le Fer Fe(III) provenant du précurseur $K_3Fe(CN)_6$)

Tableau XXV : Résumé des mesures quantitatives sur le Mn et le Fe dans les composés issus de mélanges ternaires MnFe

| Pourcentages molaires relatifs Mn/Fe (% atome) | | Nom de l'échantillon | | | | | | |
|------------------------------------------------|-------------|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|
| | | Mn10Fe90 | Mn25Fe75 | Mn40Fe60 | Mn60Fe40 | Mn75Fe25 | Mn90Fe10 | MnBPA |
| Mn | Mesures EDX | 3 | 7 | 14 | 24 | 39 | 48 | 60 |
| | Théorique | 6 | 15 | 24 | 36 | 45 | 54 | 60 |
| Fe | Mesures EDX | 97 | 93 | 86 | 76 | 61 | 52 | 40 |
| | Théorique | 94 | 85 | 76 | 64 | 55 | 46 | 40 |

Tableau XXVI : Ecart entre formule M(II) attendue et formule M(II) obtenue en supposant un taux de Fe(III) constant sur toute la gamme de composition

| | | | | | | |
|--------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Formule M(II) attendue | Mn10Fe90 | Mn25Fe75 | Mn40Fe60 | Mn60Fe40 | Mn75Fe25 | Mn90Fe10 |
| Formule M(II) obtenue | Mn5Fe95 | Mn12Fe88 | Mn23Fe77 | Mn40Fe60 | Mn65Fe35 | Mn80Fe20 |
| Pourcentage de déviation | 50% | 52% | 43% | 33% | 13% | 11% |

Ces mesures de semi-quantification sont reproductibles sur trois spots différents du matériau et la déviation est suffisamment faible entre celles-ci (< 5% de rapport écart type/moyenne) pour que ces mesures soient jugées comme suffisamment fiables pour commenter les écarts quantitatifs observés.

La quantité relative de manganèse demeure systématiquement inférieure à la quantité « théorique » attendue d'après les proportions molaires de synthèse sauf pour MnBPA. Ces écarts peuvent être dus à une dissolution partielle de MnBPA dans le solvant de lavage constatée expérimentalement. Les déviations observées dans le **Tableau XXVI** ne sont cependant pas proportionnelles au taux de manganèse dans la solution M(II) : celles-ci sont au contraire particulièrement importantes pour des faibles pourcentages de manganèse. Cela pourrait s'expliquer par une substitution de Mn(II) dans la structure de FeBP peu stable et l'impossibilité de stabiliser une phase MnBPA à part entière en raison de la grande dispersion des ions Mn(II) dans la matrice liée à leur faible quantité. Le Mn(II) qui n'est pas stabilisé dans les domaines de FeBP ou sous forme de MnBPA est donc éliminé lors de l'étape de lavage. A des pourcentages de manganèse plus importants, une phase de MnBPA dissociée peut se former ce qui explique un pourcentage de déviation de moins en moins élevé.

Des produits BP/BPAs ont été synthétisés à partir de mélanges ternaires d'ions (Cu(II)Mn(II)Fe(III)) et annotés CuMn. Les résultats de leurs caractérisations sont présentés dans la partie suivante.

c. Synthèse de composés BP/BPA à partir de mélanges ternaires Cu(II)Mn(II)Fe(III) (CuMn)

Dans cette deuxième partie sur la synthèse de BP/BPA à partir de mélanges ternaires d'ions, les composés sont synthétisés suivant le même protocole mais cette fois par co-dissolution de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ces composés contiennent théoriquement du Mn^{2+} , du Cu^{2+} et du Fe^{3+} . Si la série de composés répond à un comportement de solution solide avec une substitution topotactique de Cu^{2+} par Mn^{2+} dans la structure de CuBPA, les composés adoptent une formule théorique $\text{Cu}_{3-x}\text{Mn}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Les deux sels sont ajoutés dans différentes proportions afin de balayer différentes compositions de mélanges ternaires. Les diffractogrammes X de différents produits synthétisés sont présentés en Figure 80.

Une nomenclature des échantillons est adoptée : Cu(100-x)Mn(x) où (100-x) et x représentent respectivement le pourcentage molaire de M(II) de chacun des deux cations métalliques.

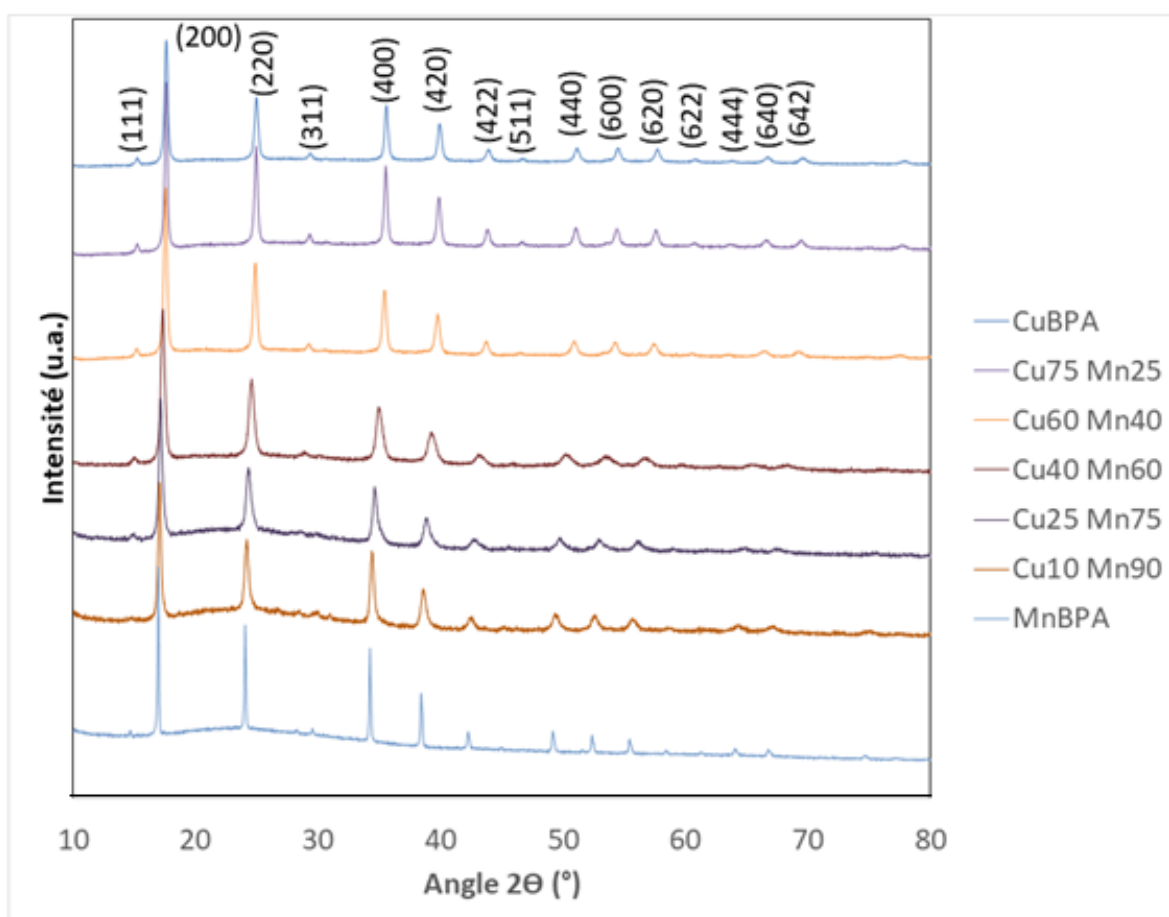


Figure 80 : Diffractogrammes X comparés des différents produits BP/BPAs préparés à partir de mélanges ternaires CuMn

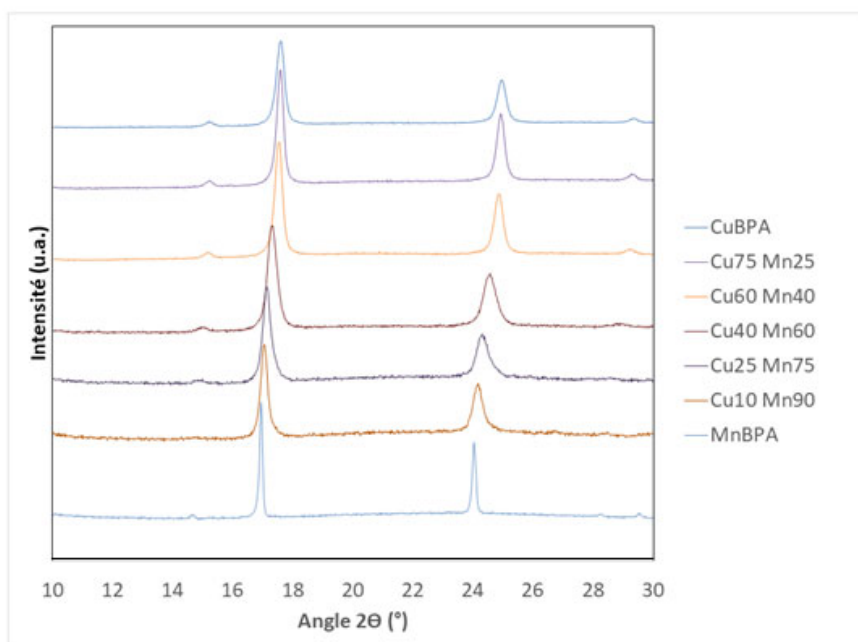


Figure 81 : Diffractogrammes X comparés produits BP/BPAs préparés à partir de mélanges ternaires CuMn entre 10 et 30°

Les produits BP/BPAs issus de ternaires CuMn (Cu(II)Mn(II)Fe(III)) ont des tailles de cristallites plus réduites que les deux binaires CuBPA et MnBPA d'après la loi de Scherrer et les largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction plus importantes. De plus, la position des pics de diffraction varie progressivement avec la substitution. A partir des positions des pics de diffraction indexés au plan (200) $2\theta = 17^\circ$ extraites ainsi que la largeur à mi-hauteur, la taille moyenne des cristallites correspondante est calculée. Ces données sont résumées dans le **Tableau XXVII** :

Tableau XXVII : Données sur le pic de diffraction du plan (200) dans les différents produits issus de mélanges ternaires CuMn

| | CuBPA | Cu75Mn25 | Cu60Mn40 | Cu40Mn60 | Cu25Mn75 | Cu10Mn90 | MnBPA |
|---------------------------------|--------|----------|----------|----------|----------|----------|--------|
| Position | 17,59° | 17,57° | 17,54° | 17,32° | 17,12° | 17,06° | 16,96° |
| Largeur à mi-hauteur | 0,19° | 0,27° | 0,30° | 0,37° | 0,31° | 0,27° | 0,13° |
| Taille moyenne des cristallites | 44 nm | 32 nm | 28 nm | 22 nm | 27 nm | 31 nm | 64 nm |

Le pic se décale progressivement entre 0 et 100% de substitution en manganèse dans CuBPA. Des variations dans la taille moyenne des cristallites sont également constatées, celle-ci étant plus petite pour les compositions intermédiaires que pour les binaires CuBPA et MnBPA. La position du pic indexé (400) à $2\theta = 35^\circ$ est reportée sur la courbe en Figure 82 pour la série CuMnBPA.

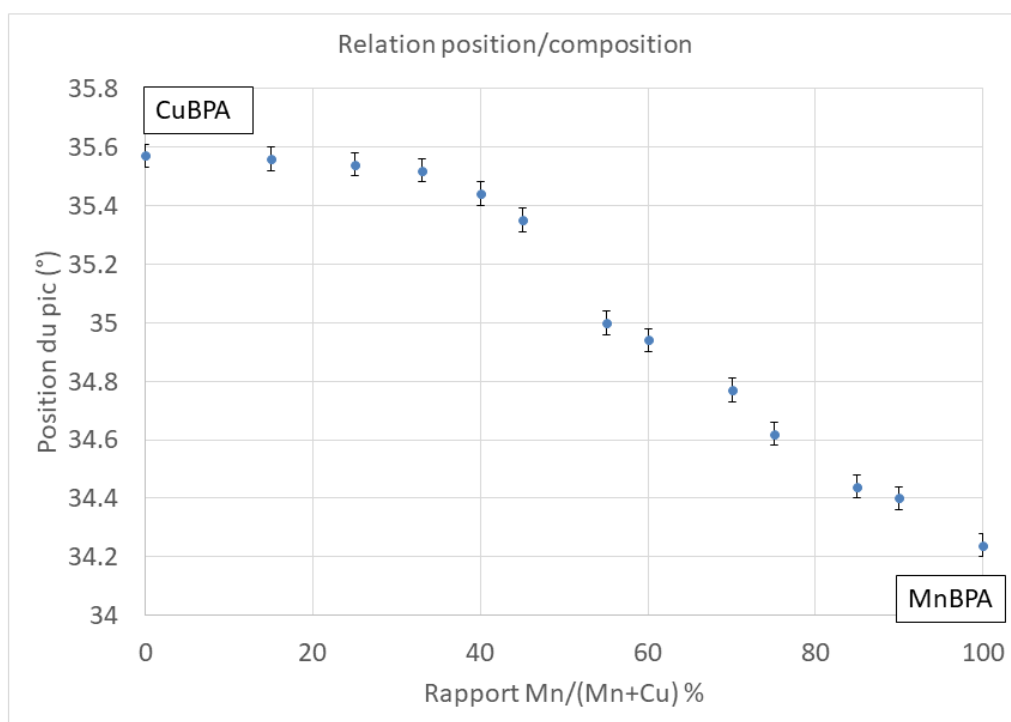


Figure 82 : Position du pic de diffraction (400) relevée sur les différents diffractogrammes X des composés CuMnBPA

Les barres d'erreurs représentent l'incertitude liée au paramétrage du scan DRX utilisé

Pour de faibles pourcentages de substitution de manganèse, la position du pic de diffraction reste identique et indique donc l'absence de solution solide dans cette gamme de stœchiométrie. Une tendance linéaire ne semble se profiler qu'à partir de 40 % de substitution de manganèse, tendance qui persiste jusqu'à atteindre les 100 % théoriques. Ces observations sont à corrélérer avec les données EDX (Tableau XXVIII).

Tableau XXVIII : Pourcentages molaires relatifs de cuivre et de manganèse dans les différents composés CuMn BPA et ratio molaire total (Cu+Mn)/Fe d'après les mesures EDX et d'après les paramètres de synthèse

| Pourcentages molaires relatifs Cu/Mn | | CuBPA | Cu75Mn25 | Cu45Mn55 | Cu25Mn75 | MnBPA |
|--------------------------------------|-------------|-------|----------|----------|----------|-------|
| Mn | Mesures EDX | 0 | 11 | 43 | 65 | 100 |
| | Synthèse | 0 | 25 | 55 | 75 | 100 |
| Cu | Mesures EDX | 100 | 89 | 57 | 35 | 0 |
| | Synthèse | 100 | 75 | 45 | 25 | 0 |
| Ratio (Mn+Cu)/Fe EDX | | 1,38 | 1,53 | 1,51 | 1,52 | 1,52 |
| Formule M(II) obtenue | | / | Cu89Mn11 | Cu57Mn43 | Cu35Mn65 | / |
| Pourcentage de déviation | | / | 56% | 22% | 13% | / |

Les mesures présentées ont été obtenues en faisant la moyenne de 3 mesures sur 3 spots de microscopie différents et avec un rapport écart type/moyenne inférieur à 5 % comme précédemment. Ces données mettent en relief le même phénomène qu'observé dans le cas des ternaires MnFe : la proportion en manganèse mesurée par EDX est systématiquement inférieure à celle attendue d'après les proportions molaires initiales de synthèse. Cet écart mesuré s'explique par les cations Mn^{2+} ne s'insérant pas dans la structure BPA lors de sa formation, ceci probablement par une limite de précipitation de ces cations en milieu aqueux. Néanmoins, d'après le rapport molaire $(Mn+Cu)/Fe$ mesuré par EDX, une composition $M_3[Fe(CN)_6]_2$ est obtenue dès l'ajout d'une faible quantité de Mn^{2+} dans CuBPA : les ions manganèse permettent donc de stabiliser la structure en atténuant les effets Jahn Teller du cuivre et ainsi diminuer la présence de lacunes qui avait lieu dans CuBPA.

Pour mieux sonder d'éventuelles transformations de structure au niveau local, le spectre d'absorption aux rayons X d'un échantillon CuMn comparé à celui d'un échantillon CuBPA et d'un échantillon MnBPA au seuil K du fer ainsi que les distributions pseudo radiales associées sont présentés en Figure 83 et Figure 84 respectivement.

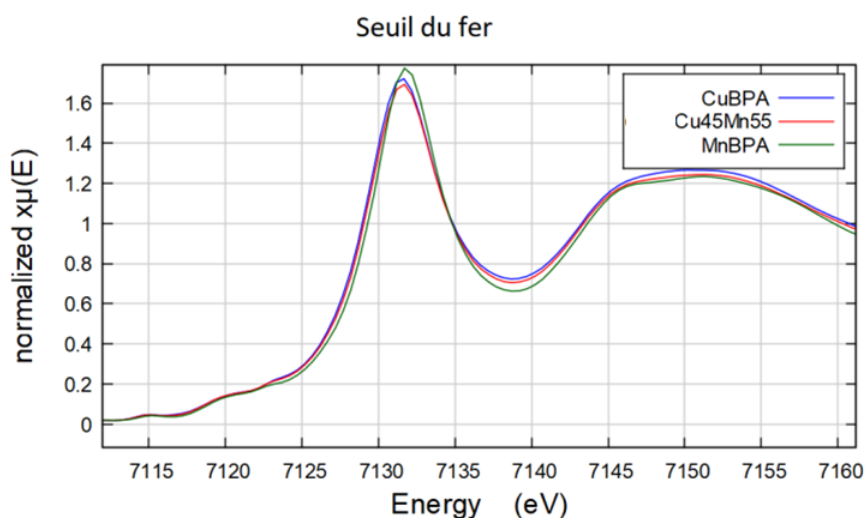


Figure 83 : Spectres XANES enregistrés au seuil K du fer sur CuBPA, MnBPA et Cu45Mn55

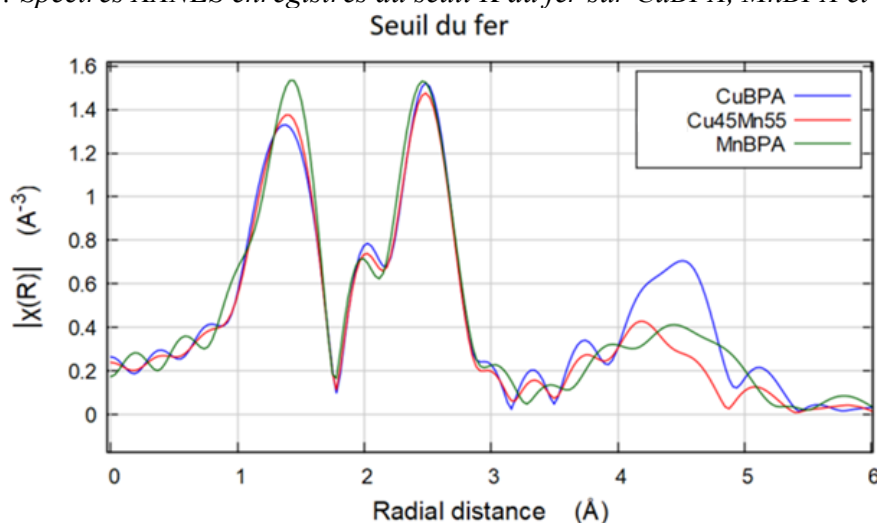


Figure 84 : DPR issus du traitement des spectres EXAFS enregistrés au seuil K du fer sur CuBPA, MnBPA et Cu45Mn55

D'après ces données, les trois composés présentent les mêmes environnements atomiques autour du fer à l'échelle locale car les trois spectres sont très similaires que ce soit le spectre d'absorption ou la distribution pseudo radiale. Cette observation peut être reliée aux analyses DRX présentées en Figure 80 dans lesquelles l'absence d'un dédoublement de pics lié à l'apparition d'une solution solide a été constatée. Ces analyses XAS corroborent donc cette affirmation en raison de la grande similitude observée entre les spectres enregistrés au seuil K du fer des différents composés.

Les spectres d'absorption et distributions pseudo radiales de MnBPA et de Cu45Mn55 BPA enregistrés au seuil K du Manganèse sont comparés en Figure 85 ainsi que les données obtenues pour CuBPA et Cu45Mn55 au seuil K du Cuivre en Figure 86 et en Figure 87.

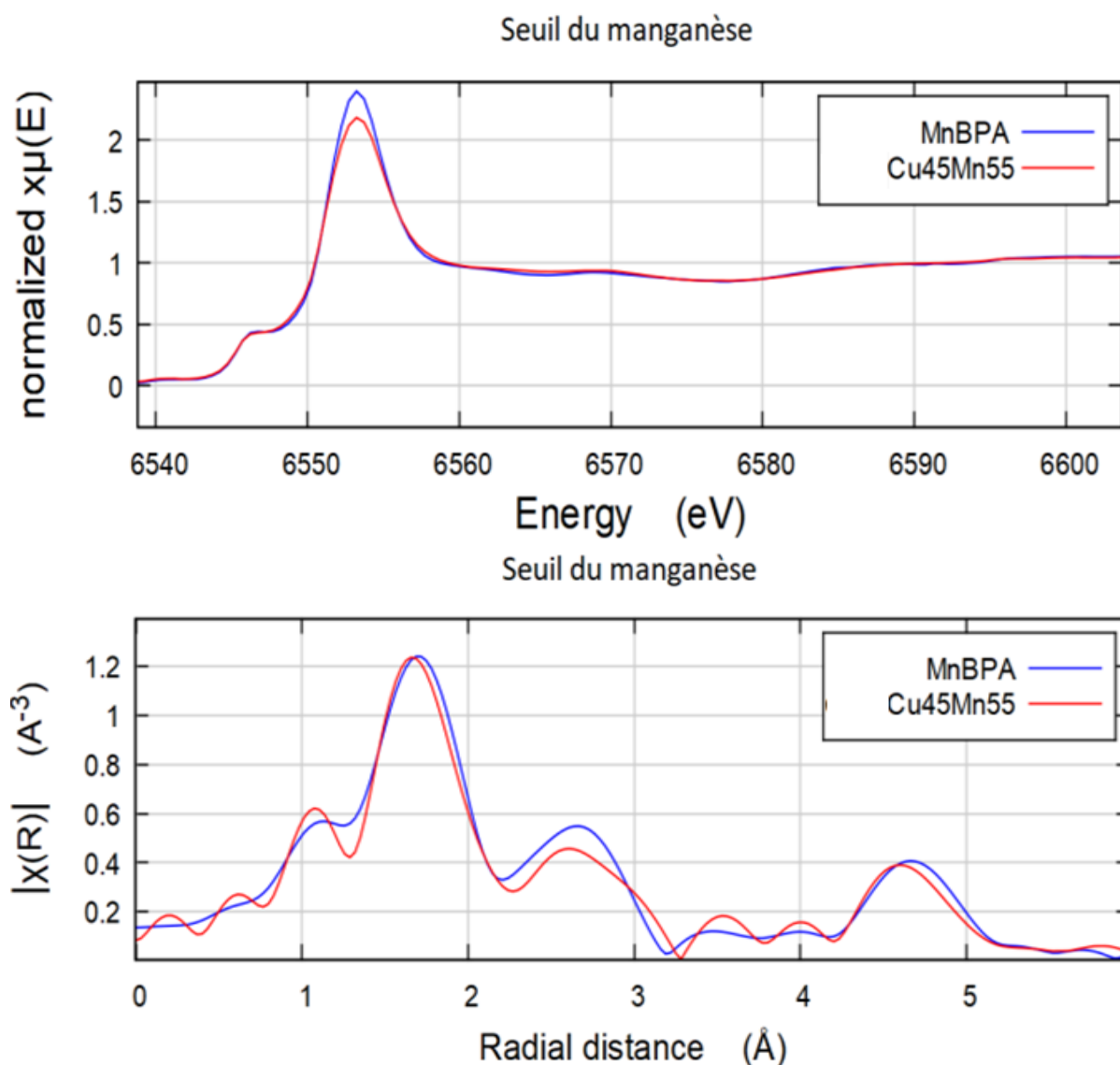


Figure 85 : Spectres XANES et DPR issues du traitement des spectres EXAFS enregistrés au seuil du manganèse de MnBPA et Cu45Mn55

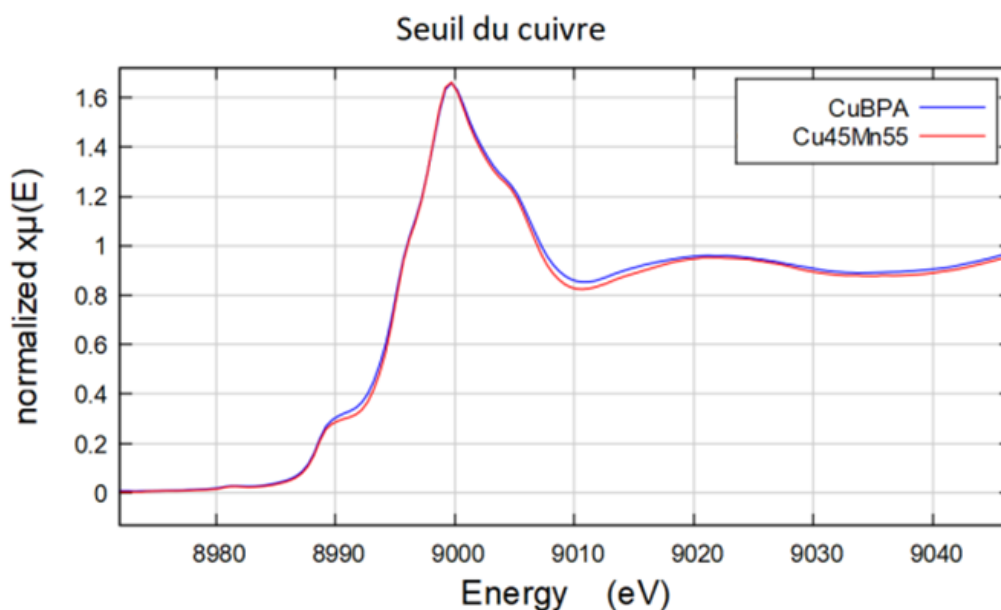


Figure 86 : Spectres XANES enregistrés au seuil K du cuivre de CuBPA et Cu45Mn55

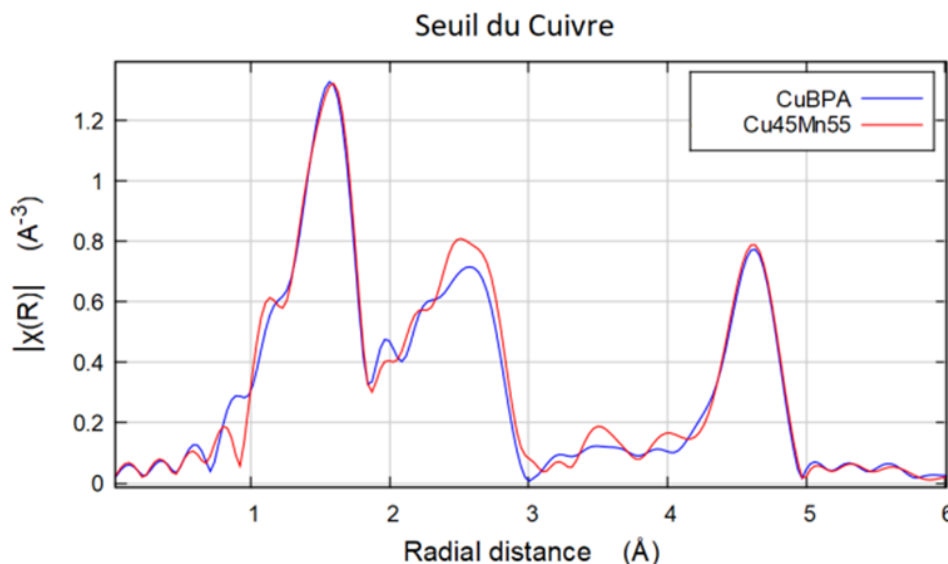


Figure 87 : DPR issus du traitement des spectres EXAFS enregistrés au seuil K du cuivre de CuBPA et Cu45Mn55

D'après ces analyses, l'environnement du cuivre et du manganèse dans Cu45Mn55 est identique à celui présent dans CuBPA et MnBPA, respectivement. Les spectres au seuil et les distributions pseudo radiales des composés sont similaires. Ceci renforce l'hypothèse de la formation d'une solution solide où les deux métaux de transition cohabitent dans une même structure avec les mêmes environnements chimiques que dans les binaires CuBPA et MnBPA.

L'apparition d'un composé biphasique semble n'être liée qu'à l'ajout de Fe(II) aboutissant à la formation d'une phase FeBP en plus d'une phase Mn ou CuBPA qui ne présente pas des caractéristiques cristallines compatibles ou en tout cas induit beaucoup d'instabilité dans la structure formée et donc une taille moyenne de cristallites particulièrement faible. Pour confirmer cette hypothèse, des produits BP/BPAs préparés à partir de mélanges d'ions ternaires Cu(II)Fe(II)Fe(III) appelés CuFe sont caractérisés dans la suite.

d. Synthèse de composés BP/BPA à partir de mélanges ternaires Cu(II)Fe(II)Fe(III)

Dans cette troisième sous partie sur la synthèse de produits BP/BPA à partir de mélanges ternaires d'ions (Annexe 6), les produits sont préparés par co-dissolution de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans différentes proportions relatives pour varier la composition du ternaire. Les diffractogrammes X de différents produits synthétisés sont présentés en Figure 88.

Une nomenclature des échantillons est adoptée : $\text{Cu}(100-x)\text{Fe}(x)$ où $(100-x)$ et x représentent le pourcentage molaire de M(II) de chacun des deux cations métalliques

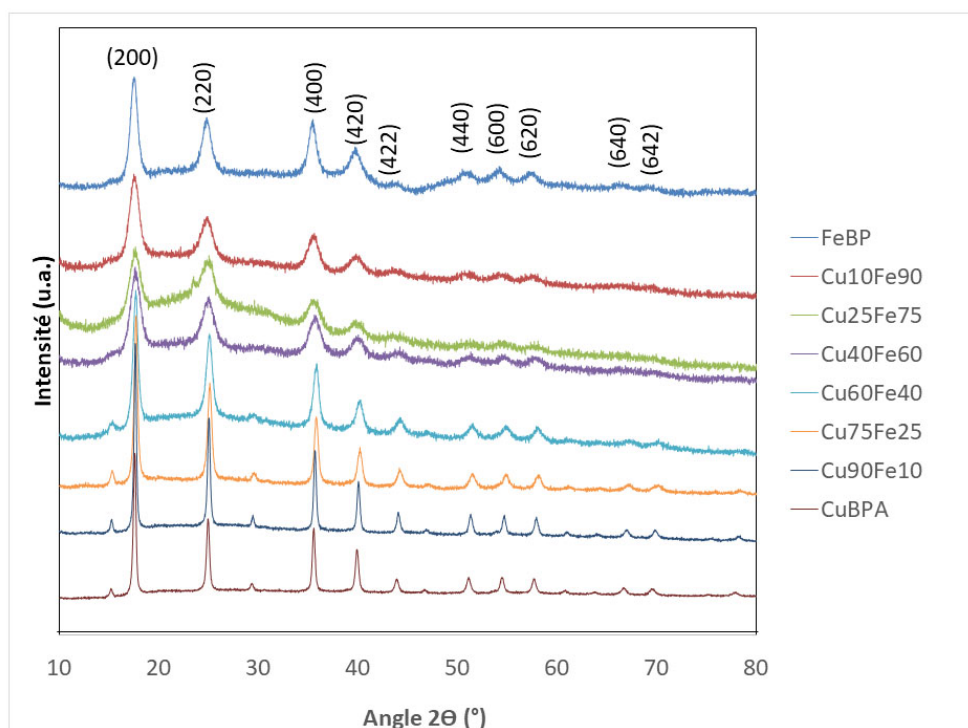


Figure 88 : Diffractogrammes X comparés des différents produits CuFe préparés. Les diffractogrammes X sont normalisés par rapport à leur pic de plus forte intensité

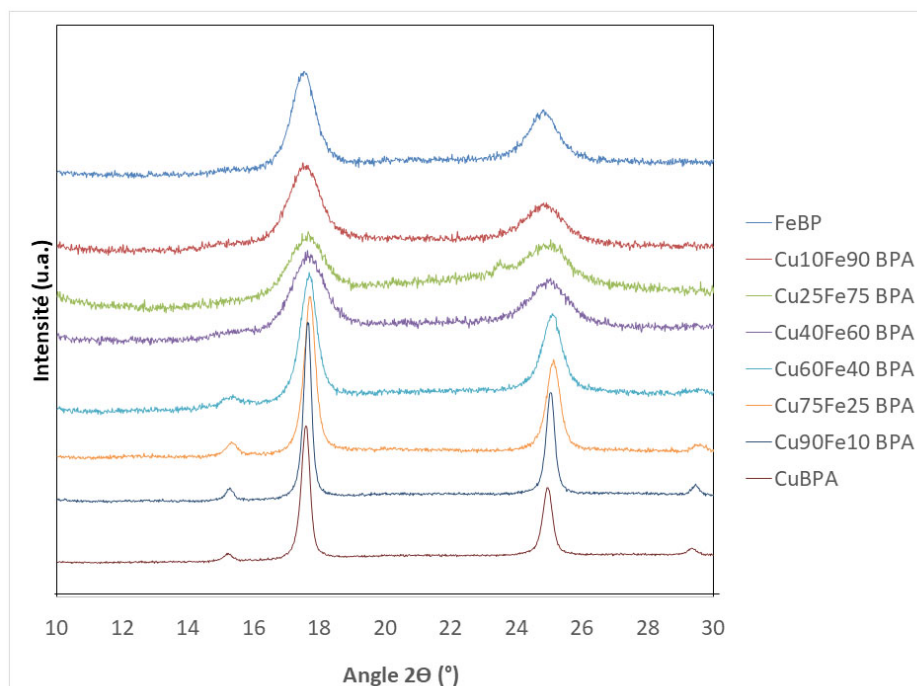


Figure 89 : Diffraction X comparés des différents produits CuFe préparés entre 10 et 30°
 Les diffractogrammes X sont normalisés par rapport à leur pic de plus forte intensité

Les composés CuFe ont des tailles de cristallites plus faibles que CuBPA d'après les largeurs à mi-hauteur plus importantes dans les diffractogrammes. Aucune tendance au niveau de la position du pic de diffraction ne se distingue, les paramètres de maille de ces deux composés étant très proches comme calculé précédemment (10,20 Å pour CuBPA contre 10,26 Å pour FeBP). Les données relatives au pic de diffraction du plan (200) sont extraites, la taille moyenne des cristallites sont résumées dans le **Tableau XXIX**.

**Tableau XXIX : Données sur le pic de diffraction du plan (200)
 des différents composés CuFe**

| | CuBPA | Cu90Fe10 | Cu75Fe25 | Cu60Fe40 | Cu40Fe60 | Cu25Fe75 | Cu10Fe90 | FeBP |
|----------------------------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|
| Position (°) | 17,60 | 17,64 | 17,73 | 17,69 | 17,64 | 17,66 | 17,49 | 17,52 |
| Largeur à mi-hauteur (°) | 0,19 | 0,28 | 0,41 | 0,57 | 0,98 | 1,03 | 1,10 | 0,83 |
| Longueur de cohérence (nm) | 44 | 30 | 20 | 15 | 9 | 8 | 8 | 10 |

Une réduction notable de la longueur de cohérence et donc une baisse de la cristallinité est observée avec le taux de substitution en Fe(II) dans la structure CuBPA en s'établissant autour de 10 nm et reste relativement stable ensuite sur la plage 50 % à 100 % de substitution en Fe(II). L'ajout de Fe(II) provoque donc une diminution de l'ordre cristallin pour se rapprocher de la valeur obtenue pour FeBP.

A partir de ces données, aucune tendance au niveau de la position du pic de diffraction et donc du paramètre de maille ne se dégage : en effet, celle-ci semble évoluer aléatoirement

entre les deux composés CuBPA et FeBP. Cela peut être révélateur d'une mauvaise stabilité du composé. Pour tenter d'apporter un supplément d'information sur la structure des composés CuFe, une analyse XAS au seuil K du fer est effectuée sur la série CuBPA, Cu60Fe40 et FeBP et présentée en Figure 90 pour le seuil et les distributions pseudo radiales obtenues en Figure 91.

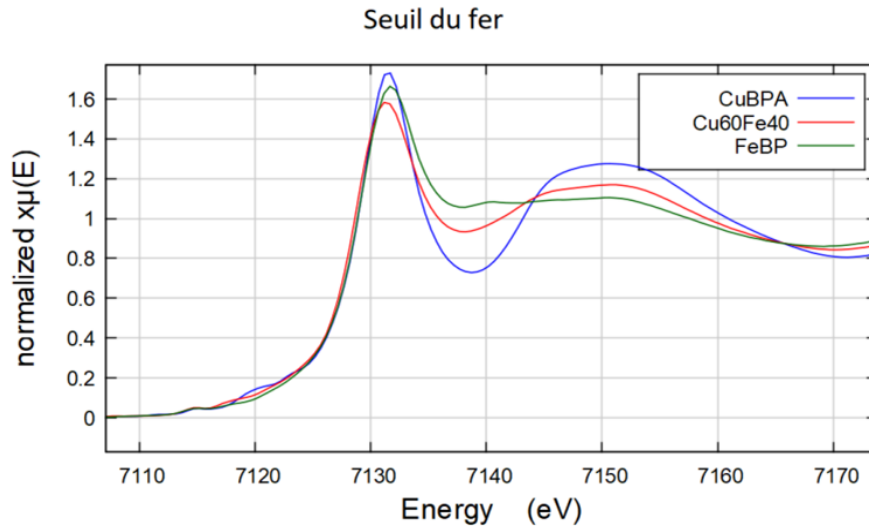


Figure 90 : Spectres XANES enregistrés au seuil K du fer sur CuBPA, FeBP et Cu60Fe40

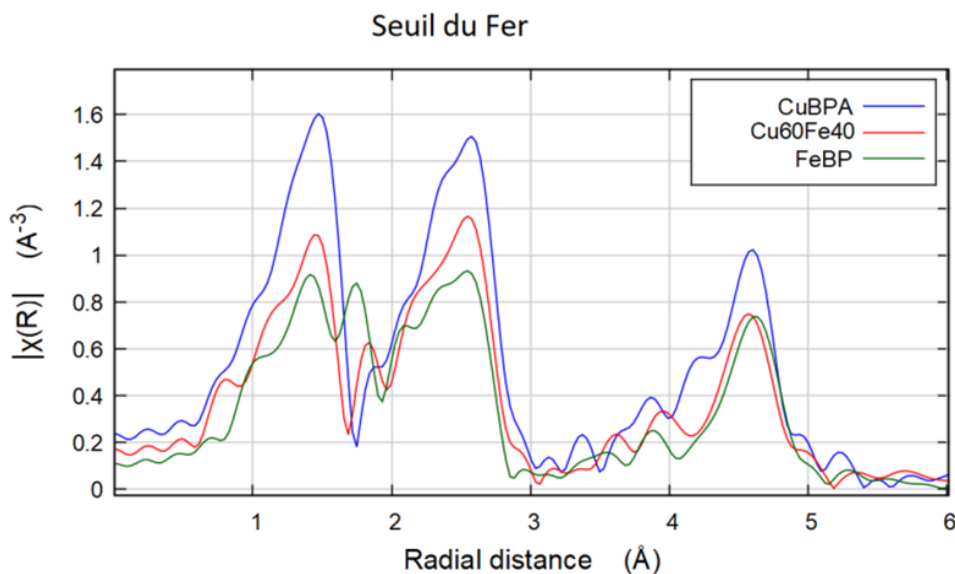


Figure 91 : DPR issues du traitement des spectres EXAFS enregistrées au seuil K du fer sur CuBPA, FeBP et Cu60Fe40

D'après ces résultats d'analyses, l'arrangement local autour de l'atome de fer dans Cu60Fe40 BPA semble plus proche de celui présent dans CuBPA que dans celui de FeBP. En effet, si la comparaison des spectres d'absorption confirme que l'environnement reste octaédrique dans les trois composés et que le spectre d'absorption de Cu60Fe40 se situe entre celui du FeBP et du CuBPA, la distribution pseudo radiale de Cu60Fe40 ne présente qu'un pic au lieu du doublet de FeBP autour de 1,5 Å. La diminution en intensité relative par rapport à CuBPA tend à confirmer une amorphisation de la structure de ce composé par rapport au

inaire de départ comme observé par DRX. L'environnement local des atomes de cuivre dans Cu60Fe40 est comparé à celui présent dans CuBPA. Les seuils et les distributions pseudo radiales des deux composés sont présentés en Figure 92.

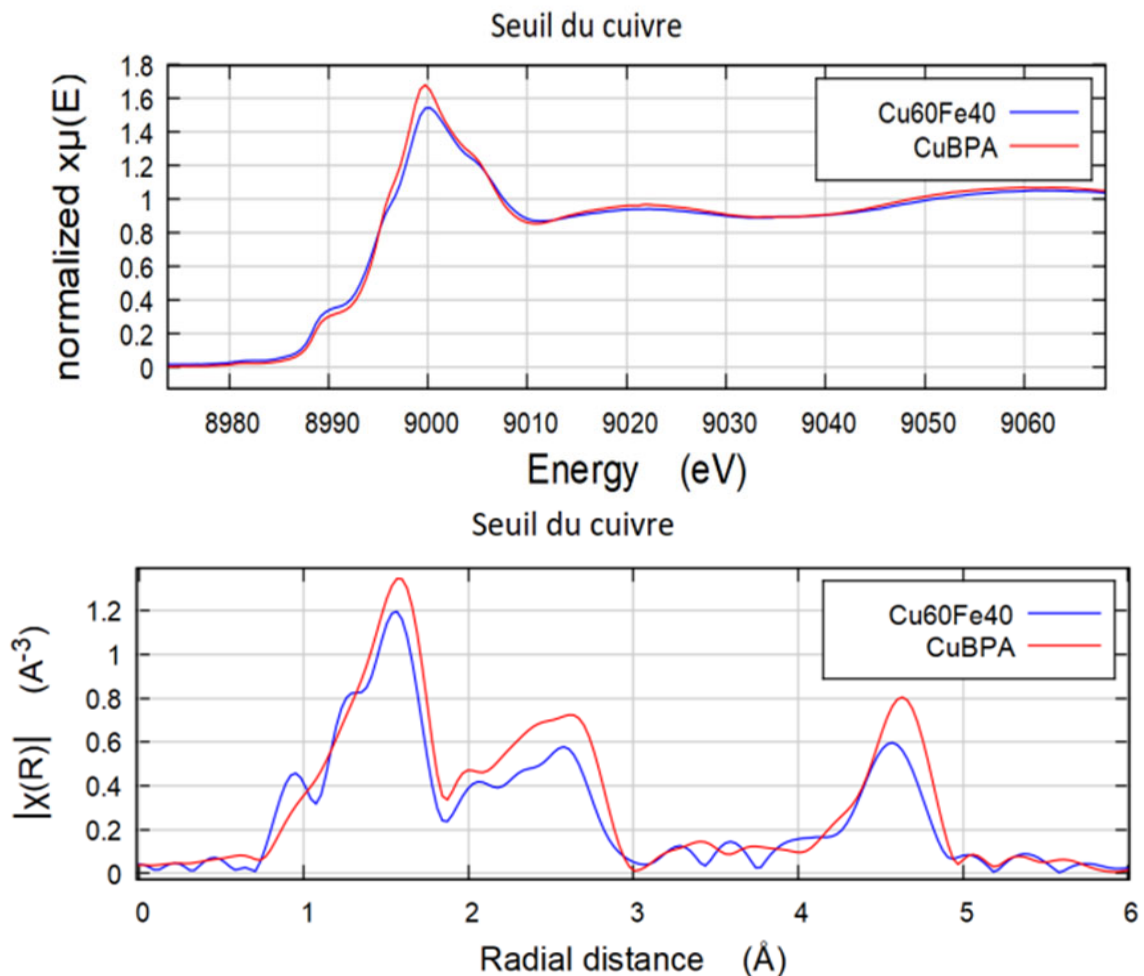


Figure 92 : Spectres XANES et DPR issues du traitement des spectres EXAFS enregistrés au seuil K du cuivre de Cu60Fe40 et de CuBPA

L'environnement du cuivre est similaire dans Cu60Fe40 et CuBPA d'après ces résultats. Cela confirme la conservation d'une partie du matériau sous la forme CuBPA dans le composite et donc va plutôt dans le sens d'un comportement biphasique. L'étude croisée sur l'arrangement local des deux cations semble conclure à la formation d'un mélange biphasique avec cristallisation d'une phase CuBPA d'une part et d'une phase de FeBP d'autre part. Cette hypothèse ne peut cependant pas être confirmée par DRX en raison du mélange intime des deux phases et surtout de leurs paramètres cristallins similaires. Il convient toutefois de rester prudent dans les interprétations car comme pour la DRX, il est difficile de distinguer Fe et Cu en second voisin par XAS, leurs poids électroniques étant proches.

e. Synthèse de composés BP/BPA à partir de mélanges quaternaires Fe(II)Mn(II)Cu(II)Fe(III)

Toujours sur le même schéma, une solution contenant les trois sels $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est ajoutée dans différentes proportions à une solution de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ en suivant toujours le même protocole (Annexe 6). Leur caractérisation par DRX est présentée ci-dessous.

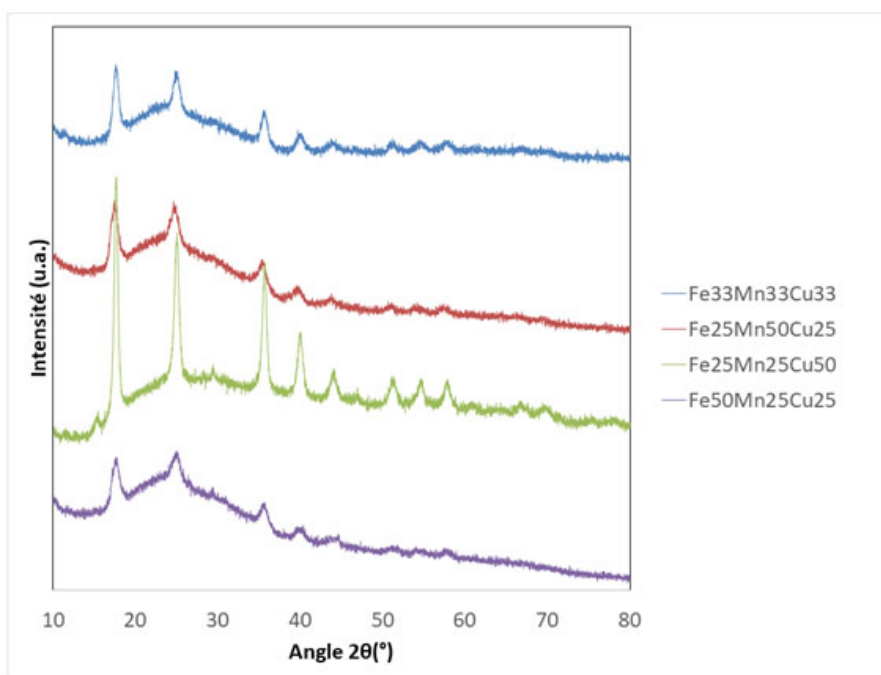


Figure 93 : Diffractogrammes X comparés des BP/BPAs obtenus à partir de mélanges quaternaires d'ions FeMnCu

Les diffractogrammes X ont été normalisés par rapport au pic le plus intense de leur diffractogramme

$\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Cu}_{25}$ est nettement plus amorphe que les trois autres composés quaternaires ce qui est en accord avec les résultats obtenus pour les mélanges ternaires. Le composé $\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{25}\text{Cu}_{50}$ est mieux cristallisé, cependant le mélange de solutions pour sa synthèse a été laissé au repos pendant quelques heures avant d'être récupéré après centrifugation. Ce temps de mûrissement semble donc avoir un impact sur la cristallisation des composés BP/BPAs quaternaires ce qui n'est pas le cas pour FeBP. Il est intéressant d'étudier l'impact de ce temps de mûrissement sur la cristallisation des BP/BPAs ternaires dans lesquels les réarrangements de structures sont importants en raison de la multiplicité des ions.

Remarque : l'ensemble des séries BPAs présentées précédemment est synthétisé selon les mêmes conditions, seule la préparation de $\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{25}\text{Cu}_{50}$ comporte un temps de mûrissement.

f. Conclusion sur la formation de BP/BPA

Nous avons synthétisé différents produits à partir de mélanges d'ions ternaires et quaternaires en utilisant le même protocole que pour la formation des composés issus de mélanges binaires CuBPA, MnBPA et FeBP et en modifiant les réactifs et leurs quantités relatives. Dans tous les composés préparés, la structure cristalline cubique face centrée des BP/BPAs est conservée. D'après les résultats EDX, des traces de précurseurs comme le soufre, le chlore ou le potassium sont retrouvées dans les composés formés. Nous avons montré que la cristallinité des différents produits est variable et semble fortement reliée à l'addition de Fe(II) : en effet, les synthèses impliquant Fe(II) comme les produits préparés à partir de mélanges ternaires CuFe ou MnFe sont plus amorphes que les produits issus de mélanges ternaires MnCu. Ces différences peuvent être directement reliées aux différences structurales de FeBP et des BPAs avec des coordinations des centres métalliques M(II) et M(III) très différentes.

Cependant, l'allongement du temps de murissement dans le protocole utilisé semble permettre une meilleure croissance des cristallites du produit issu d'un mélange quaternaire Fe₂₅Mn₂₅Cu₅₀ alors qu'il n'a pas d'influence sur la cristallinité de FeBP d'après des expériences complémentaires. Il serait intéressant de déterminer l'influence de ce temps de murissement sur la cristallinité d'autres composés BP/BPA comme les binaires MnBPA et CuBPA, des produits issus de mélanges ternaires CuFe et MnFe mais aussi sur les autres quaternaires.

Les composés obtenus se présentent sous forme monophasique ou biphasique selon leur composition : le mécanisme de formation exact de certains de ces composés mixtes reste encore difficile à décrire. Notamment, le mécanisme de formation de produits issus de mélanges ternaires CuFe n'a pas pu être totalement décrypté. Il pourra être intéressant de revenir sur ce fait selon les résultats de fluoration afin de mieux maîtriser la préparation du précurseur et donc du matériau d'électrode fluoré associé.

Dans la partie suivante, nous étudions le mécanisme d'évolution thermique de différents précurseurs BP/BPAs non fluorés afin de déterminer les différentes transformations thermiques de ces gabarits et construire un programme de fluoration. Dans un deuxième temps, nous caractériserons les produits de fluoration structurellement obtenus avec les différents composés binaires CuBPA, MnBPA et FeBP mais aussi avec différents traitements thermiques.

II. Évolution thermique des BP/BPAs et fluoration

a. Évolution thermique des précurseurs non fluorés

Nous présentons dans cette partie l'étude des transformations thermiques de différents BP/BPA : l'évolution thermique des binaires FeBP, MnBPA et CuBPA sous air puis sous atmosphère inerte est comparée afin d'évaluer l'influence de la nature des centres métalliques et de l'atmosphère de travail sur les transformations thermiques. Deux ternaires CuFe et CuMn sont également étudiés afin d'identifier l'influence du caractère biphasique ou monophasique du produit sur le mécanisme d'évolution thermique en comparaison avec les binaires correspondants.

La nature du centre métallique conditionne la force de la liaison et donc la stabilité du produit : par exemple, le cuivre semble avoir un effet surprenant sur le paramètre de maille notamment à cause de la force de liaison Cu-CN mais aussi par les distorsions qu'il induit par les effets Jahn-Teller. Nous proposons une étude par Analyses Thermo-Gravimétriques couplées Spectrométrie de masse (ATG-MS) ainsi que des analyses DRX de résidus après traitement thermique de ce produit.

Ces données permettent d'établir un programme de fluoration : en effet, les BPAs présentent un mécanisme d'évolution thermique échelonné en différentes étapes ce qui offre la possibilité de sélectionner parmi les zones réactionnelles identifiées la structure du précurseur BP/BPAs dans le réacteur avant injection de fluor, c'est-à-dire soit une structure BP/BPA ou celle d'un produit issu de sa transformation thermique. Nous pouvons en effet supposer que la structure et composition du produit fluoré obtenu sont directement liées à celle de l'intermédiaire thermique du BP/BPAs stabilisé dans ces différentes zones réactionnelles. Il pourra ainsi être intéressant de revenir sur ces informations d'évolution thermique des précurseurs non fluorés pour moduler la structure du précurseur avant fluoration afin de moduler la nature du produit de fluoration et donc du matériau d'électrode formé selon les performances électrochimiques observées et souhaitées.

Dans un premier temps, les binaires CuBPA, FeBP et MnBPA sont analysés sous air avec un dispositif de la marque Setsys dans lequel la nacelle est suspendue par le haut. La variabilité des comportements thermiques d'une synthèse à l'autre d'un même composé est évaluée en analysant deux échantillons provenant de deux synthèses différentes de CuBPA, FeBP et MnBPA mais synthétisés avec le même protocole. Les résultats des ATG sont présentés en Figure 94, Figure 95 et Figure 96 respectivement. Certaines courbes présentent des anomalies, comme les perturbations autour de 280 °C relevées sur les thermogrammes pour MnBPA. Ces cassures sont dues à de forts dégagements gazeux perturbant le dispositif de mesure dont la nature sera confirmée par les mesures de spectrométrie de masse présentées ultérieurement dans cette partie. Cet appareil est utilisé pour des mesures préliminaires comme la comparaison des comportements thermiques des trois binaires sous air et la détermination du degré d'hydratation. Sur les trois produits étudiés, les comportements sont assez similaires entre les deux échantillons. Les variations observées peuvent être reliées aux différences d'intensités relatives relevées dans les diffractogrammes X des deux composés à l'image de

ce qui est observé pour CuBPA en Annexe 6 et qui ont mis en lumière une variation du taux d'hydratation dans les BP/BPA avec le protocole de synthèse utilisé. La méthode de synthèse reste néanmoins assez reproductible sur le plan de l'évolution thermique des produits obtenus.

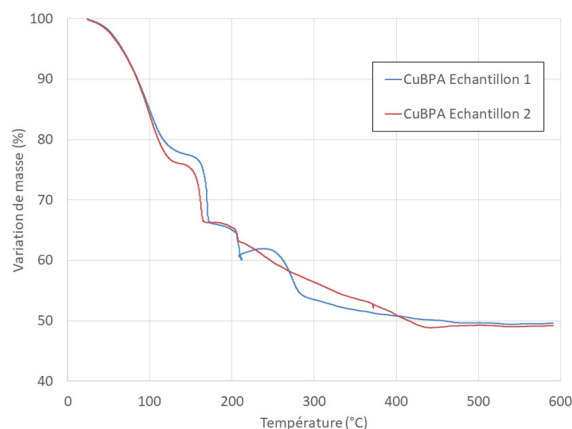


Figure 94: Thermogrammes sous air de 2 échantillons de 2 CuBPA synthétisés avec le même protocole
Rampe de température 1 °C/min

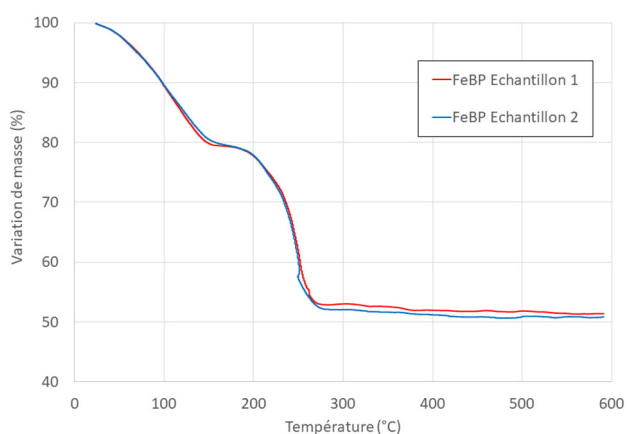


Figure 95: Thermogrammes sous air de 2 échantillons de 2 FeBP synthétisés avec le même protocole
Rampe de température 1 °C/min

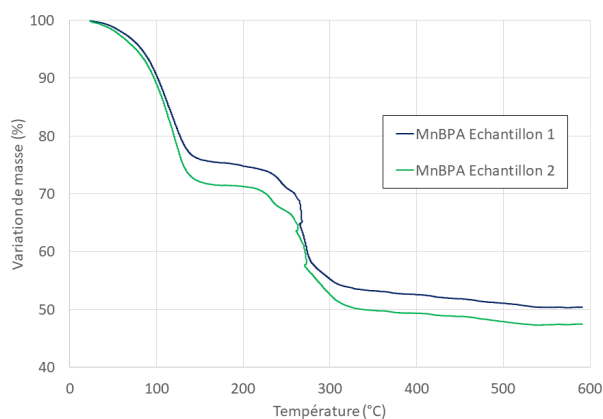


Figure 96 : Themogrammes sous air de 2 échantillons de 2 MnBPA synthétisés avec le même protocole
Rampe de température 1 °C/min

Une comparaison directe des profils thermiques des 3 composés sous air est présentée en Figure 97 pour mieux observer les différences entre les binaires.

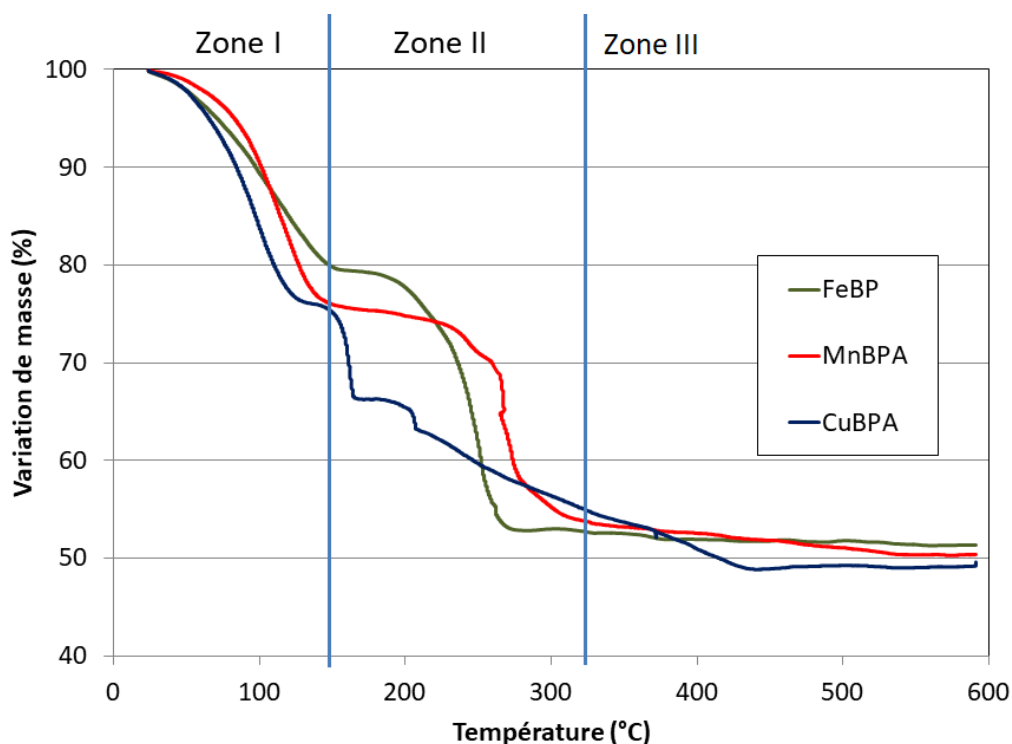


Figure 97 : Comparaison des thermogrammes des 3 composés binaires sous Air à 1 °C/min

D'après l'allure des thermogrammes et en accord avec la littérature, deux zones réactionnelles sont distinguées. Les événements attribués d'après l'étude bibliographique sont résumés dans le **Tableau XXX**, la composition du système pour chaque zone réactionnelle pour CuBPA est discutée plus en détail ultérieurement.

Tableau XXX : Evénements thermiques attribués aux différentes zones de température identifiées sur la Figure 97

| | Zone I | Zone II | Zone III |
|---------------------|----------------|---------------------------------------------------|--------------------------|
| Evènement thermique | Déshydratation | Réduction Fe(III) -> Fe(II) et formation d'oxydes | Cristallisation d'oxydes |

Les matériaux FeBP et le MnBPA présentent un profil de perte de masse uniquement constitué de deux pertes successives et bien marquées. En effet, un plateau est observé de part et d'autre de cette perte de masse. Au-dessus de 300 °C et jusqu'à 600 °C, le comportement thermique est stabilisé. Pour CuBPA, le profil est plus complexe. Similaire aux deux autres BPA dans la zone I car lié principalement à des phénomènes de déshydratation, le profil présente au-dessus de 150 °C plusieurs étapes avec une cassure de pente à 200 °C. Par ailleurs, les pertes de masse se produisent à des températures plus faibles que pour les autres composés : CuBPA est donc le moins stable thermiquement des trois binaires comme constaté dans la littérature⁴³ en raison de la déstabilisation de la structure par les effets de distorsion Jahn Teller.

La première perte de masse est similaire pour les trois composés : celle-ci se présente sous la forme d'une perte continue et régulière avant d'atteindre un plateau entre 20 et 25 % de perte de masse de l'échantillon. Celle-ci est très majoritairement attribuée à la déshydratation d'après la littérature. L'hydratation des BPAs se présente sous trois formes :

- L'eau adsorbée à la surface de l'échantillon
- L'eau de coordination dans les lacunes du composé formant des cavités sphériques dans lesquelles des alcalins peuvent s'insérer
- L'eau zéolitique pouvant s'insérer dans ces cavités sphériques en l'absence d'ions alcalins

Le schéma de la structure de FeBP ci-dessous³⁶ présente la localisation de l'eau de coordination ainsi que les cavités sphériques que l'eau zéolitique occupe naturellement en l'absence d'ions alcalins.

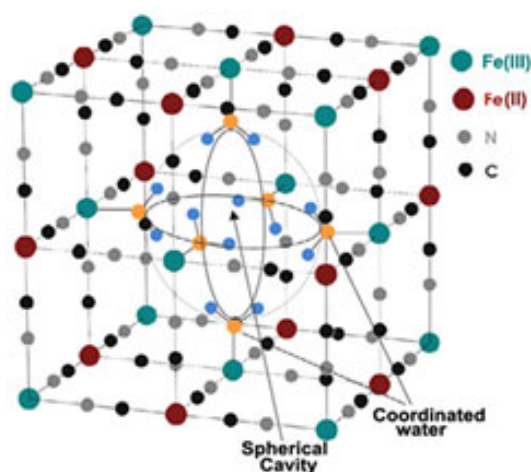


Figure 98 : Maille cristalline du FeBP

En supposant que la formule de départ du composé soit idéale, i.e $M_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ pour Mn et CuBPA ou $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ pour FeBP et que la première perte de masse avant le premier plateau sur la Figure 97 correspond uniquement à une déshydratation, le degré d'hydratation incluant ces trois types de molécules est calculé et indiqué ci-dessous :

Tableau XXXI : Pertes de masse relevées sur les thermogrammes à la première baisse avant plateau autour de 150 °C de différents échantillons sous Air et degré d'hydratation correspondant en supposant une déshydratation complète comme réaction unique

| | FeBP | MnBPA | CuBPA |
|-------------------------|-------|-------|-------|
| 1ere perte de masse | 20,6% | 28,5% | 22,5% |
| Degré d'hydratation (x) | 12,4 | 13,0 | 9,7 |

Une tendance globale dans la littérature montre que le CuBPA est moins hydraté que les autres composés de la même famille⁴³. Ces mesures confirment un degré d'hydratation plus faible autour de 10 molécules d'H₂O par groupement formulaire pour ce composé, le plus faible des trois composés considérés.

Il est également intéressant de noter que malgré l'existence de différents types de molécules d'eau dans la structure et une rampe de température particulièrement faible, les premières pertes de masse attribuables à la déshydratation sont continues pour les trois composés et ne procèdent pas par paliers comme il aurait pu être attendu du fait de l'existence de différentes localisations de molécules d'H₂O. Cette observation peut se traduire par de faibles écarts d'énergie nécessaire pour la déshydratation de chaque type de molécules d'eau mais aussi par la distribution aléatoire des lacunes constatée par DRX (Annexe 6) qui renforce cette continuité dans la déshydratation.

L'analyse des résidus après l'analyse thermique à 600 °C sous air pour les différents produits révèle la présence d'oxydes comme montré en Figure 99.

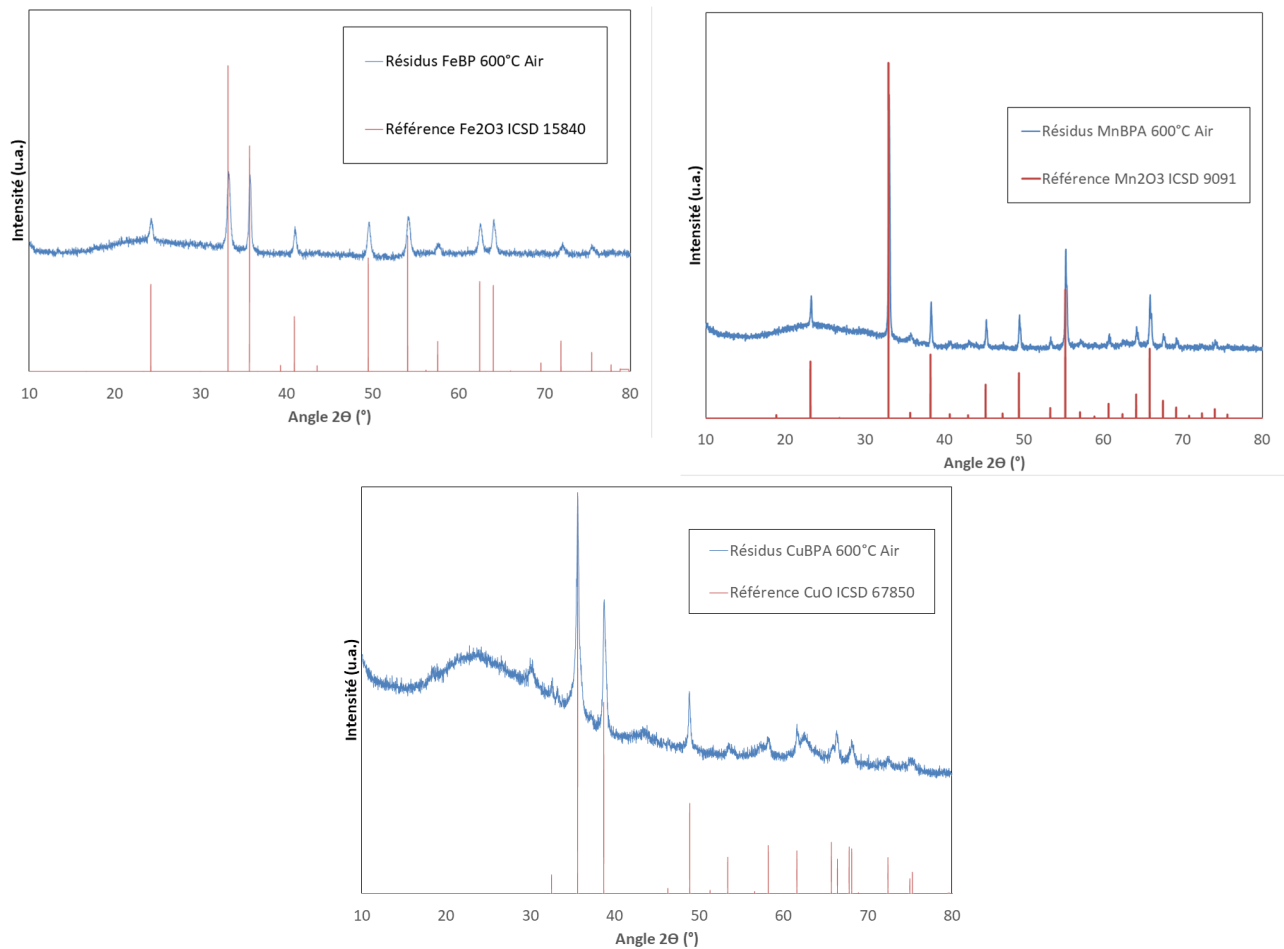


Figure 99 : Diffractogrammes X des produits récupérés après ATG sous air à 600 °C des 3 BPAs

Nous observons l'oxydation de Mn(+II) en Mn(+III) pendant ce traitement thermique puisque la phase cristalline stabilisée à 600 °C est majoritairement Mn₂O₃. Pour les résidus obtenus après chauffage de CuBPA à 600 °C sous air, la proportion de phase amorphe semble plus importante d'après le rapport bruit/signal plus élevé et un fond continu irrégulier. Certains pics n'ont pas pu être indexés à la structure de CuO. D'après l'allure du thermogramme associé présenté en Figure 97, il est possible que la cristallisation en oxydes soit incomplète, la stabilisation de la variation de masse ne se faisant que vers 450 °C contrairement aux deux autres BP/BPAs. La nature de la phase cristallisée dans les trois

produits à 600 °C sous air tend à confirmer un mécanisme d'évolution thermique similaire sur cette gamme de température. Le mécanisme sous air sera décrit plus en détail pour CuBPA dans la suite de cette partie et comparé au mécanisme d'évolution thermique sous atmosphère inerte.

L'évolution thermique des trois binaires sont ensuite étudiées par ATG MS sous He. Les thermogrammes ainsi que l'évolution des principaux dégagements gazeux mesurés par détection MS sont présentés en Figure 100 a), b) et c) respectivement pour MnBPA, FeBP et CuBPA. L'échelle d'intensité MS est commune pour les différents gaz sur chacun des thermogrammes. Les gaz émis ont été corrélés aux fragments (de charge positive) détectés en MS selon l'assignement le plus probable : H₂O (m/z 18) ; N₂ (m/z 28) (CO n'est ici pas retenu en raison de l'absence de corrélation avec le fragment m/z 44) CO₂ (m/z 44) ; C₂N₂ (m/z 52).

D'après les départs de gaz et l'allure des thermogrammes, trois zones réactionnelles sont distinguées pour les trois produits, soulignant à nouveau une similitude dans leur évolution thermique. Les caractéristiques des zones successives sont résumées dans le tableau ci-dessous : (MnBPA ; FeBP ; CuBPA).

Tableau XXXII : Caractéristiques des pertes de masse localisées dans les trois zones indiquées sur la Figure 100 pour les trois binaires BPA sous Hélium
Dégagement de gaz secondaires d'après les intensités relatives au détecteur MS entre parenthèses

| Zone de la perte de masse | | Zone I | Zone II | Zone III |
|----------------------------------------|-------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Plage de température | MnBPA | RT – 206 °C | 206 – 329 °C | 329 – 1300 °C |
| | FeBP | RT – 211 °C | 211 – 475 °C | 475 – 1300 °C |
| | CuBPA | RT - 186 °C | 186 - 231 °C | 231 – 1300 °C |
| Perte de masse attribuée | MnBPA | 5,8 % | 5,2 % | 16,7 % |
| | FeBP | 11,4 % | 13,6 % | 20 % |
| | CuBPA | 5,4 % | 10,4 % | 15,7% |
| Gaz identifiés d'après la détection MS | MnBPA | H ₂ O | C ₂ N ₂ | N ₂ (CO ₂) |
| | FeBP | H ₂ O | C ₂ N ₂ H ₂ O CO ₂ | N ₂ |
| | CuBPA | H ₂ O (CO ₂ N ₂) | C ₂ N ₂ | N ₂ |
| Evènement thermique principal attribué | | Déshydratation | Réduction de Fe(III) en Fe(II) | Formation de carbures et carbone |

La comparaison des plages de température pour les trois zones de perte de masse sur les trois composés confirme le caractère unique de CuBPA, composé le moins stable sous air mais aussi sous atmosphère inerte avec les plus faibles températures de transition des trois en raison des distorsions Jahn-Teller induites par le cuivre dans la structure. Le cuivre est également un cation très labile et a tendance à être éliminé de la structure facilement.

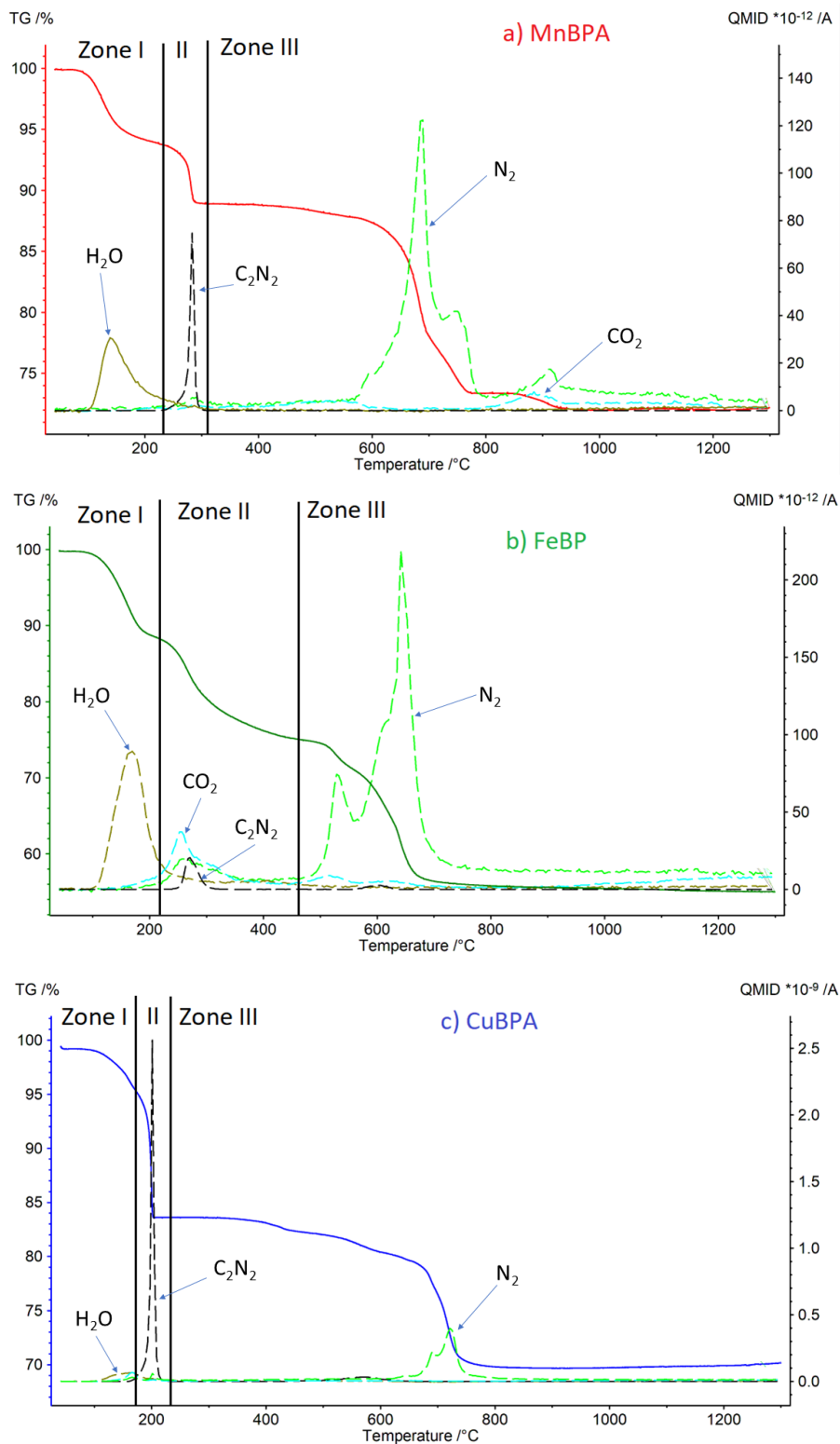


Figure 100 : Thermogrammes enregistrés sous hélium (rampe de température 10 °C/min) et principaux gaz détectés par spectrométrie de masse en sortie de réacteur de a) MnBPA b) FeBP et c) CuBPA

Trait Plein = Evolution de masse ; Tirets = Signaux MS

Code Couleur : Vert foncé : H₂O (m/z 18) ; Vert clair : N₂ (m/z 28)

Bleu clair : CO₂ (m/z 44) ; Noir : C₂N₂ (m/z 52)

Dans la zone I, la perte de masse est bien plus faible pour les trois composés sous He (entre 5 et 12 % de perte de masse) que sous air (entre 20 et 25 % sur la Figure 97). Ceci s'explique par le cycle préliminaire de purge sous vide ayant lieu en routine avant les mesures avec cet appareillage pour nettoyer l'échantillon et l'enceinte réactionnelle, provoquant une déshydratation partielle de l'échantillon par l'élimination des molécules d'eau adsorbées alors que les molécules d'eau fortement liées comme celles de coordination restent dans la structure après le traitement sous vide. L'influence du cycle de purge sous vide sur la première perte de masse est confirmée par la comparaison de deux profils ATG recueillis sur un même échantillon de CuBPA avec et sans cette purge préliminaire présentée sur la Figure 101 (ces deux mesures ont été enregistrées sur le même appareil de mesure).

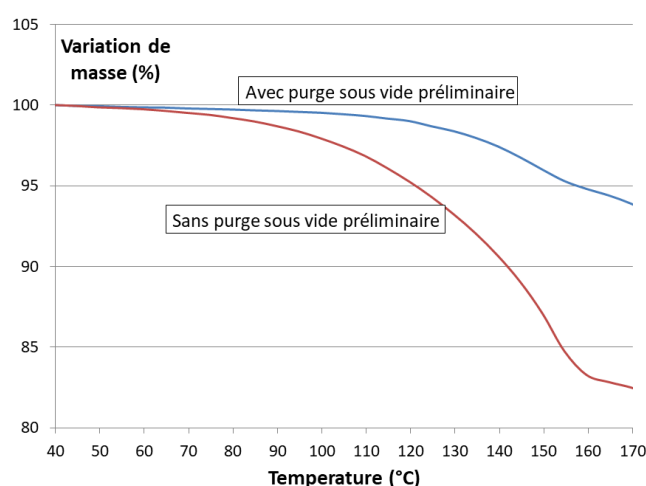


Figure 101 : Thermogramme d'un même échantillon de CuBPA sous Hélium à 10 °C/min avec et sans purge sous vide préliminaire aux mesures

Il est intéressant de noter que la proportion d'eau peu liée éliminée est différente d'un composé à l'autre comme montré dans le tableau ci-dessous :

Tableau XXXIII : Comparaison des degrés d'hydratation calculés à partir de la première perte de masse en considérant uniquement une déshydratation dans la zone I

| | MnBPA | CuBPA | FeBP |
|-----------------------------------------------------------|--------|--------|------|
| Degré d'hydratation sous air d'après Figure 97 | 13,0 | 9,7 | 12,4 |
| Degré d'hydratation sous He d'après Figure 100 | 2,0 | 1,9 | 6,1 |
| Elimination d'H ₂ O préliminaire sous vide (%) | 84,6 % | 80,4 % | 51 % |

Cela peut être relié au caractère particulièrement désordonné de la structure FeBP constaté par DRX et XAS qui se manifeste par un mécanisme d'évolution thermique différent des deux autres binaires. Pour FeBP, une partie de l'eau est également éliminée plus tardivement dans la zone II comme indiqué dans le **Tableau XXXII** (page précédente).

Un faible dégagement de CO₂ et de N₂ simultanément à H₂O est également observé en zone I pour CuBPA : cela peut s'expliquer par l'interdépendance des ligands coordonnant les cations Cu²⁺ pour maintenir la structure du gabarit. Ainsi, lors de la déshydratation, une faible portion des ligands CN est également éliminée sous forme de CO₂ et de N₂.

Dans la zone II sous He sur la Figure 100, la réaction principale attribuée est la réduction de Fe(III) en Fe(II) avec un départ de ligands CN sous la forme de C_2N_2 gazeux. Il est intéressant de noter que la largeur de la plage de température correspondant au dégagement de C_2N_2 est particulièrement restreinte pour CuBPA et MnBPA par rapport à FeBP. Cette caractéristique peut être reliée à une grande variabilité de la force de liaison C-N dans FeBP contrairement à MnBPA et CuBPA, ce qui semble cohérent avec l'évolution du degré de cristallisation de ces trois phases comme montré par DRX précédemment mais aussi la variabilité des environnements atomiques démontrée par XAS. Cela explique également que les pertes successives de masse pour FeBP soient moins délimitées par des plateaux successifs que pour les autres composés. Par ailleurs, la perte de masse de MnBPA est bien plus faible que pour CuBPA ou FeBP dans cette zone II : ceci confirme la plus grande stabilité de cette structure par rapport à CuBPA et FeBP ce qui peut être relié également à sa meilleure cristallisation.

Dans la zone III, la réaction principale associée d'après la littérature est la formation de carbures de fer, de métaux natifs et de carbone. Cette étape s'accompagne d'un dégagement de N_2 de même nature pour les trois composés, seule la température de début de réaction variant légèrement d'un composé à l'autre.

Après avoir passé en revue les comportements thermiques comparés de CuBPA, MnBPA et FeBP sous air puis sous atmosphère inerte, CuBPA est choisi pour l'étude du mécanisme. Les informations apportées par cette étude peuvent être adaptées à MnBPA à la vue des similitudes entre les ATG réalisées sous air et sous He. Le cas de FeBP semble en revanche plus délicat et devrait faire l'objet d'une étude séparée.

Les ATG MS comparées de CuBPA sous air et sous He sont présentées en Figure 102 et Figure 103 respectivement.

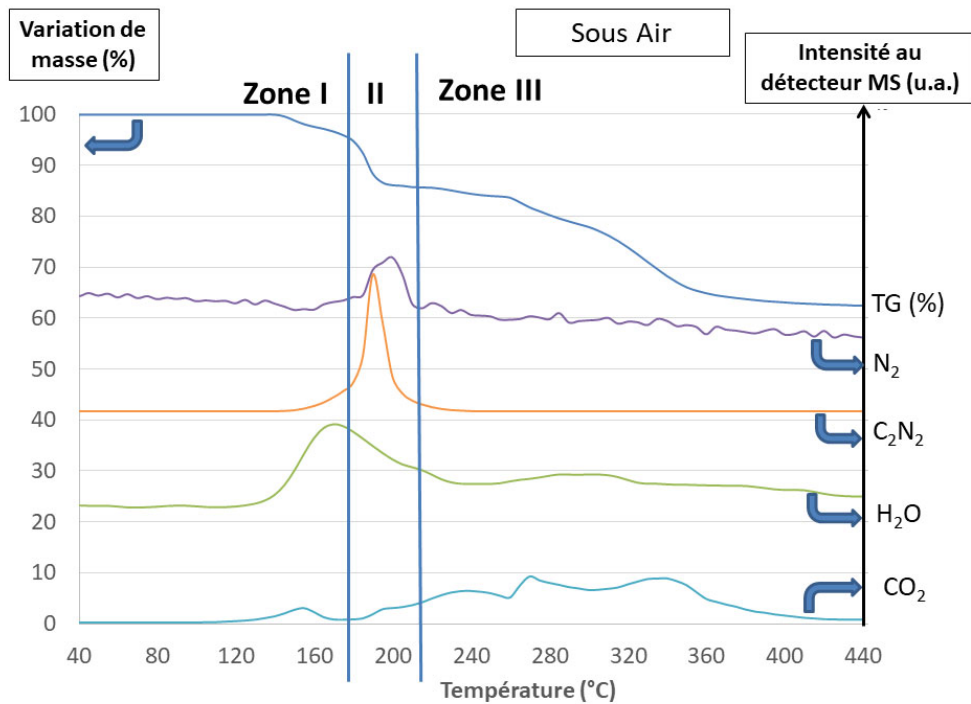


Figure 102 : Thermogramme d'un échantillon de CuBPA sous Air et évolution de l'intensité au détecteur MS de signaux m/z associés aux principaux gaz émis (non mis à l'échelle)
Rampe de température : 10 °C/min

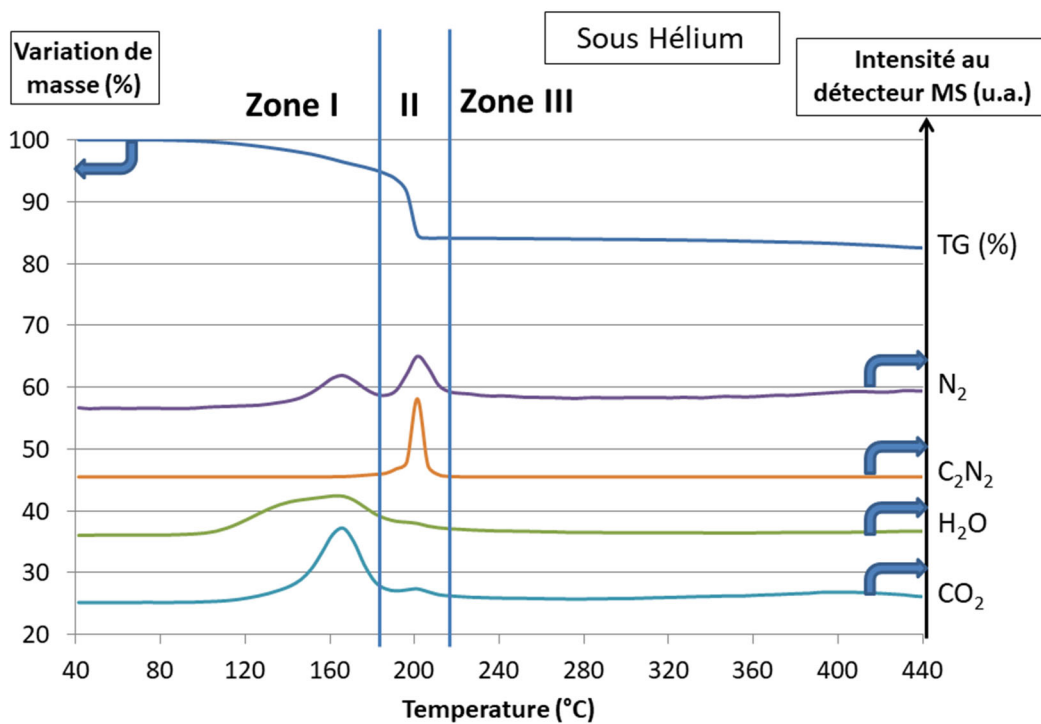


Figure 103 : Thermogramme d'un échantillon de CuBPA sous Hélium et évolution de l'intensité au détecteur MS de signaux m/z associés aux principaux gaz émis (non mis à l'échelle) Rampe de température : 10 °C/min

Le traitement de la partie MS intégrée à la figure est qualitatif puisque les signaux de spectrométrie de masse adoptent des échelles différentes pour faciliter la lecture, en unité arbitraire : ils ne sont pas quantitativement comparables les uns aux autres contrairement à la Figure 100. D'après le profil de perte de masse, le comportement thermique est donc similaire dans les deux atmosphères jusqu'à 230 °C alors que des différences sont observées dans la zone III. Dans cette zone, aucun événement thermique apparent sous He n'est constaté, alors que la variation de masse est largement prononcée sous air, correspondant à la formation d'oxydes avec une production régulière de CO₂. Pour confirmer le mécanisme sous atmosphère oxydante (air sec) et sous atmosphère inerte (He) jusqu'à 350 °C, des analyses DRX sont réalisées sur les résidus après chauffage à différentes températures correspondant aux trois zones réactionnelles identifiées. La nomenclature renvoie à l'atmosphère de travail (A : Air sec et N : N₂) suivi de la température de chauffage.

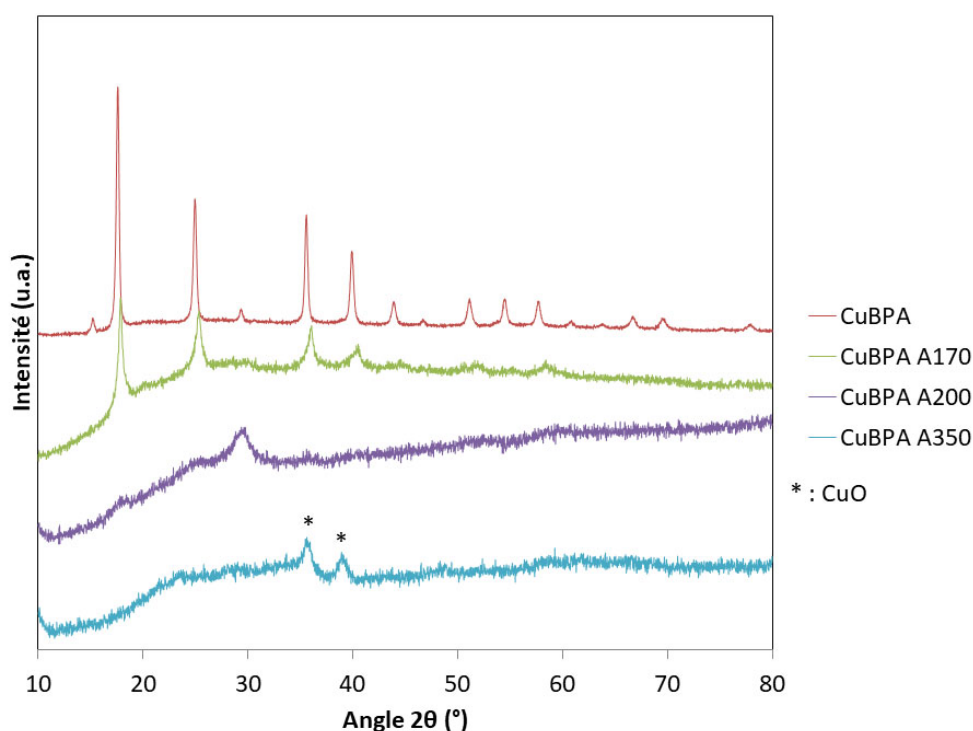


Figure 104 : Diffractogrammes X de CuBPA et des résidus après chauffage sous air à 170, 200 et 350 °C Références ICSD : CuO ICSD 16025

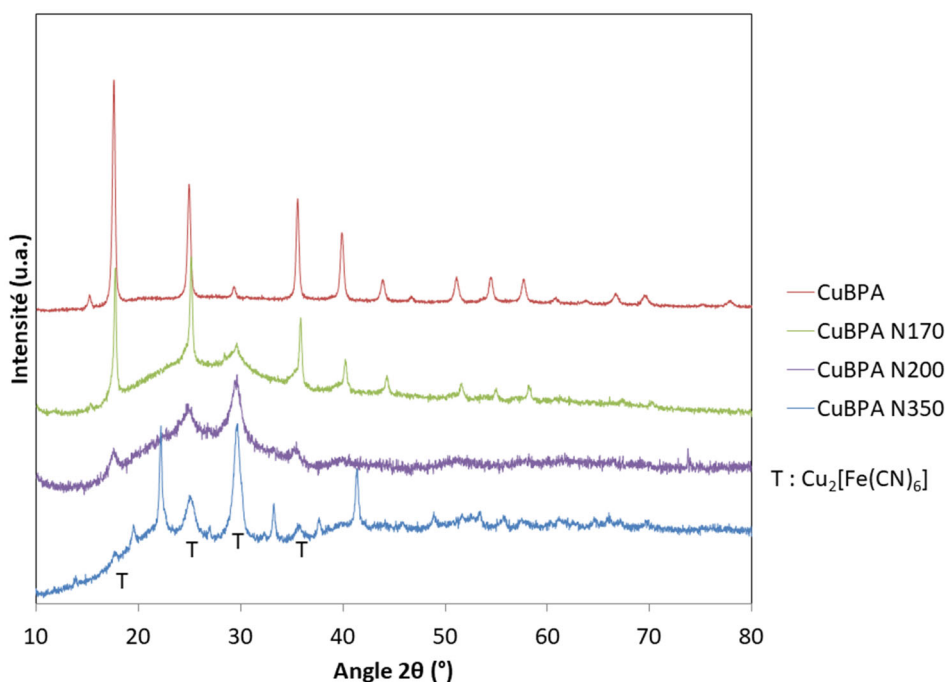


Figure 105 : Diffractogrammes X de CuBPA et des résidus après chauffage sous azote à 170, 200 et 350 °C
Références ICSD : CuO ICSD 16025 $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ICSD 28653

Selon les analyses DRX, la structure cristalline de CuBPA est maintenue sous air et sous azote jusqu'à 170 °C avant une forte augmentation du signal MS associé à un dégagement de C_2N_2 . A 200 °C, la structure de CuBPA n'est plus visible par DRX que ce soit sous air ou sous azote, confirmant que les transformations dans la Zone II provoquent sa dégradation structurale.

A 350 °C, la nature des phases identifiées est différente sous air et sous azote. Sous air, le résidu est peu cristallisé, mais deux pics à 35 et 38° sont indexables à la ténorite CuO, une forme allotropique d'oxyde de cuivre, confirmant la stabilisation d'oxydes pour des températures supérieures à 350 °C, comme constaté dans la littérature et dans la première étude sous air. Sous azote, l'indexation est plus complexe et difficile à décrire : la seule phase clairement identifiée sur le diffractogramme en Figure 105 est une structure BPA réduit de type $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$, confirmant la réduction de Fe(III) en Fe(II). Les positions des pics de diffraction pour cette phase sont très similaires à celles du gabarit original $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$: la différence se trouve surtout au niveau de l'intensité relative des pics de diffraction, mettant en lumière un réarrangement structural tout en conservant le même groupe d'espace. Une solution solide de ces deux composés est d'ailleurs reportée par Martinez et al.⁵³ après chauffage d'un échantillon de CuBPA sous argon dès 160 °C.

L'allure similaire des thermogrammes sous les deux atmosphères jusqu'à 200 °C nous permet d'affirmer que le mécanisme de transformation thermique de CuBPA passe par la formation de cet intermédiaire $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, quelle que soit la nature de l'atmosphère. Ces différentes observations permettent de proposer une composition du système à différentes températures de manière qualitative.

Tableau XXXIV : Composition sur chaque plage de température sous air lors du chauffage de CuBPA

| Air | | Zone I | Zone II | Zone III |
|-------------------------|----------|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Gamme de température °C | | RT – 157 | 157 – 198 | 198 – 440 |
| Perte de masse % | | 5,2 | 11,7 | 23,7 |
| Composition du système | Réactifs | $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ | $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Autres phases ? |
| | Produits | $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2^*$ | $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Autres phases ? | CuO Fe_2O_3 |

*: dégagement en faibles quantités de CO_2 et N_2 négligés)

Tableau XXXV : Composition sur chaque plage de température sous Hélium lors du chauffage de CuBPA

| Hélium | | Zone I | Zone II | Zone III |
|------------------------|----------|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Gamme de température | | RT – 183 °C | 183 – 229 °C | 229 – 440 °C |
| Perte de masse | | 5,1 % | 11,3 % | 0% |
| Composition du système | Réactifs | $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ | $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Autres phases ? |
| | Produits | $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2^*$ | $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Autres phases ? | / |

*: dégagement en faibles quantités de CO_2 et N_2 négligés)

La quantification des phases est difficile à évaluer notamment autour de 200 °C, les analyses par DRX n'étant pas suffisantes pour décrire l'évolution du système. Il est intéressant de noter que la plage de température où le composé réduit $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ est stabilisé lors de l'ATG de CuBPA sous air est particulièrement restreinte, ce qui semble confirmer sa nature d'intermédiaire réactionnel sous atmosphère oxydante.

Les bilans massiques incluant uniquement les composés identifiés ne sont pas concluants et des caractérisations supplémentaires seraient nécessaires pour identifier et quantifier plus en détail les différentes phases présentes. Nous avons avant tout cherché à identifier les différents produits présents sur chaque plage de température pour anticiper les effets de leur fluoration. Le choix des températures de fluoration vis-à-vis de la composition des BPA est expliqué dans la partie suivante.

Deux produits BP/BPA issus de mélanges ternaires sont également analysés, notamment pour déterminer l'impact du caractère monophasique ou biphasique sur le comportement thermique du produit. Nous présentons ci-dessous les thermogrammes relevés sous hélium d'un produit BP/BPA issu d'un mélange ternaire CuMn (Cu40Mn60) dont le produit présente une solution solide d'après l'étude structurale et d'un produit BP/BPA issu d'un ternaire CuFe (Cu60Fe40) dont la nature monophasique ou biphasique reste indéterminée. Chacun des thermogrammes de ces ternaires est présenté avec les thermogrammes des binaires correspondants relevés dans les mêmes conditions : CuBPA et

MnBPA pour le ternaire CuMn et CuBPA et FeBP pour le ternaire CuFe. Les thermogrammes sont présentés en Figure 106 et en Figure 107.

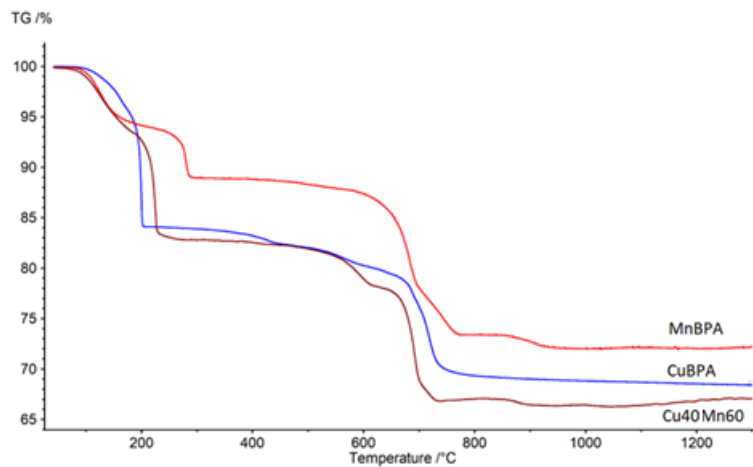


Figure 106 : Thermogrammes comparés de CuBPA, MnBPA et Cu40Mn60 sous He (rampe de température 10 °C/min)

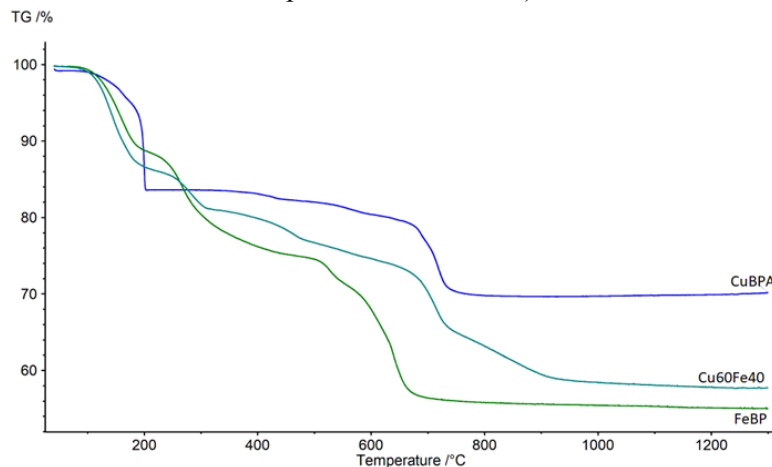


Figure 107 : Thermogrammes comparés de CuBPA, FeBP et Cu60Fe40 sous He (rampe de température 10 °C/min)

Nous constatons sur ces mesures que les composés ternaires présentent un comportement qui leur est propre puisque leur profil n'est pas décomposé en plusieurs pertes de masse qui correspondraient à des pertes de masse des binaires constituant le produit. Le thermogramme se situe plutôt à l'intermédiaire entre les deux binaires, décrivant une évolution thermique assez différente. Pour le ternaire CuMn par exemple, la première perte de masse suit le profil de MnBPA jusqu'à 120 °C mais présente un comportement plus proche de CuBPA entre 200 °C et 800 °C. Nous constatons donc qu'un comportement biphasique où le thermogramme du ternaire serait l'addition stœchiométrique des thermogrammes des deux binaires, n'est pas observé ici, confirmant l'hypothèse de la formation d'une solution solide dans les produits des mélanges ternaires CuMn. En revanche, cette observation est en contradiction avec l'hypothèse biphasique qui est proposée pour les produits BP/BPAs issus de mélanges ternaires CuFe dans la partie Synthèse de composés BP/BPA à partir de mélanges ternaires Cu(II)Fe(II)Fe(III). Au contraire, ces ATG tendent à indiquer que le produit du

mélange ternaire Cu₆₀Fe₄₀ présente une évolution thermique typique d'une solution solide. Des ATG supplémentaires seraient nécessaires pour vérifier si ces observations sont généralisables à toute la série de composés.

Les effets de la fluoration ont ensuite été évalués sur les binaires FeBP, CuBPA et MnBPA afin d'identifier l'impact d'une modification de la substitution métallique dans le précurseur BP/BPA sur les produits de fluoration obtenus et notamment leur structure et composition. Une étude de cas plus poussée sur la fluoration de CuBPA et l'influence des traitements thermiques accompagnant la fluoration sera ensuite proposée afin de valider la méthode de Fluoration des Gabarits MultiMétalliques (MMTF). Les propriétés électrochimiques des matériaux fluorés ainsi obtenus seront ensuite caractérisées dans la dernière partie de ce chapitre.

b. Fluoration des produits de mélanges binaires

A partir des connaissances d'évolution thermique rassemblées dans la partie précédente, nous avons établi un premier protocole de fluoration général pour les BP/BPAs. Nous avons pour cette partie privilégié le maintien du gabarit.

D'après les informations présentées sur CuBPA dans les **Tableau XXXIV** et

Tableau XXXV de la partie précédente, une fluoration à 170 °C est à privilégier pour permettre un maintien de la structure du gabarit sous azote avant injection du fluor et comparer les structures des produits de fluoration obtenus après le même protocole de fluoration sur les trois binaires. La température de 170 °C correspond à une déshydratation avancée du composé pour les trois binaires mais se situe toutefois avant l'étape d'élimination des ligands CN qui maintiennent la structure du gabarit. Cette température permet donc d'éliminer une partie de l'eau tout en maintenant la structure du gabarit original avant injection de fluor. Le but dans cette partie est d'analyser les effets d'un processus de fluoration identique sur des gabarits BP/BPAs de compositions métalliques différentes et identifier les effets des centres métalliques sur ce processus.

Le programme appliqué sur les trois produits issus de mélanges binaires est détaillé en Figure 108 :

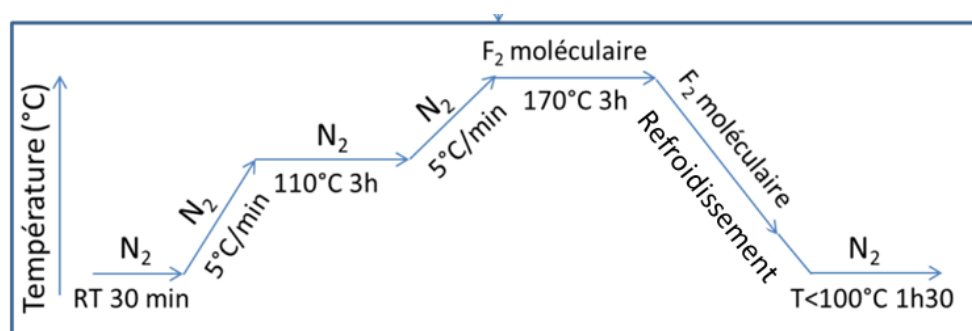


Figure 108 : Système de fluoration utilisé et caractéristiques du programme commun aux produits fluorés présentés dans cette partie

La fluoration est effectuée en mode dynamique par balayages successifs d'azote et de fluor. Un exemple de nomenclature utilisé pour désigner les différents échantillons fluorés est détaillé dans l'exemple suivant : MnBPA N110 F170 renvoie ainsi à un produit de fluoration issu du traitement d'un échantillon de MnBPA, d'abord un plateau de 3h à 110 °C sous azote (noté N110) puis un plateau de 3h à 170 °C sous fluor (noté F170).

Les produits sont immédiatement stockés en boîte à gants en sortie de réacteur pour éviter une dégradation des fluorures formés par l'air ou l'humidité. Tout d'abord, les analyses EDX des produits fluorés confirment que la composition métallique est maintenue entre le précurseur non fluoré et le produit de fluoration. Nous avons ensuite analysé par DRX les produits de fluoration à 170 °C des trois binaires. Quel que soit le BPA utilisé pour la fluoration à 170 °C, le rapport signal/bruit diminue fortement après fluoration soulignant que les produits formés après fluoration présentent un caractère plus amorphe que les précurseurs utilisés. Compte tenu du fond amorphe très présent dans les trois diffractogrammes, l'interprétation des diffractogrammes X est rendue très difficile. La présence de nombreux pics de diffraction est également synonyme de la formation de produits multiphasés et rend également l'interprétation complexe.

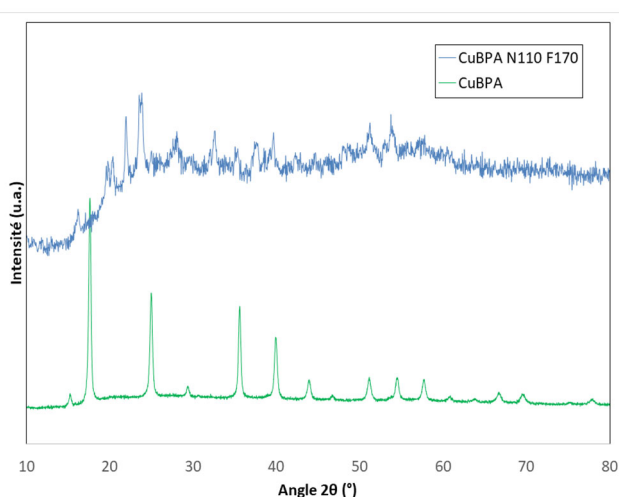


Figure 109 : Diffractogrammes X comparés de CuBPA et du produit de fluoration à 170 °C

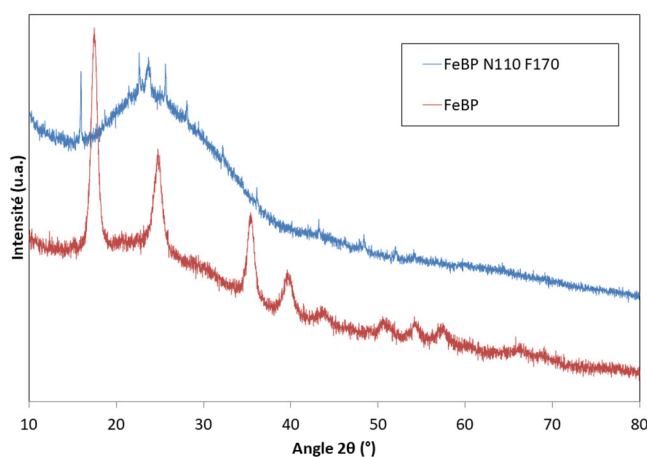


Figure 110 : Diffractogrammes X comparés de FeBP et du produit de fluoration à 170 °C

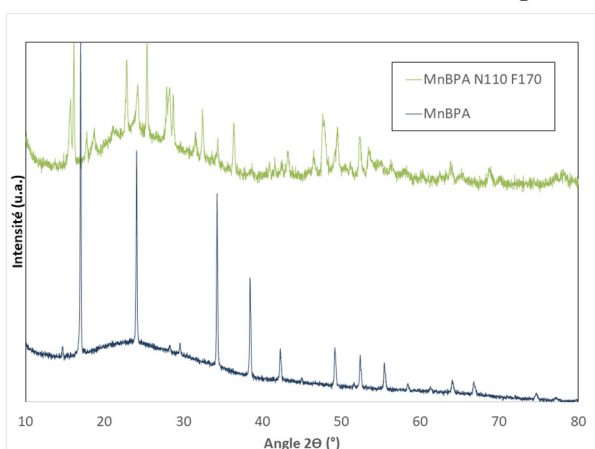


Figure 111 : Diffractogrammes X comparés de MnBPA et du produit de fluoration à 170 °C

Cette hétérogénéité de phases est confirmée par les clichés de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) présentés en Figure 112, Figure 113 et Figure 114 respectivement pour CuBPA, FeBP et MnBPA. Cette hétérogénéité se manifeste dans les clichés de microscopie par la présence à la fois de particules sphériques et d'un réseau de particules élémentaires plus petites agglomérées notamment dans CuBPA et FeBP. Cette caractéristique n'est pas présente dans le cliché de MEB de MnBPA et peut être relié à son caractère cristallin plus prononcé par rapport à FeBP et CuBPA comme le montre les DRX exposées précédemment.

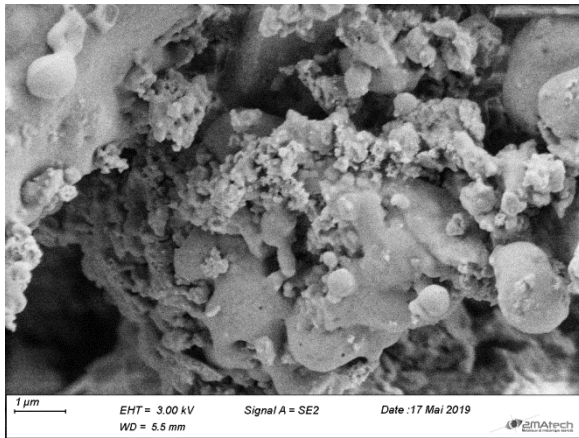


Figure 112 : Cliché de MEB de CuBPA fluoré à 170 °C

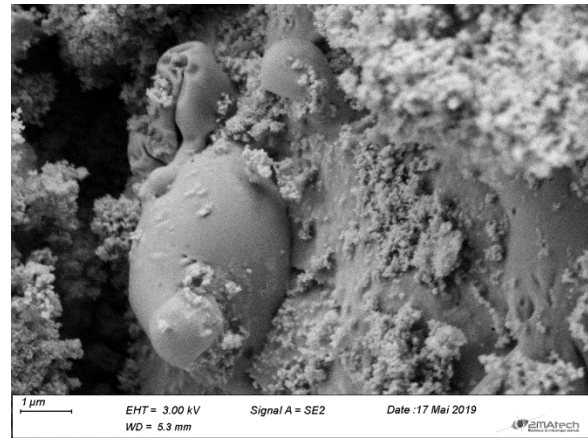


Figure 113 : Cliché de MEB de FeBP fluoré à 170 °C

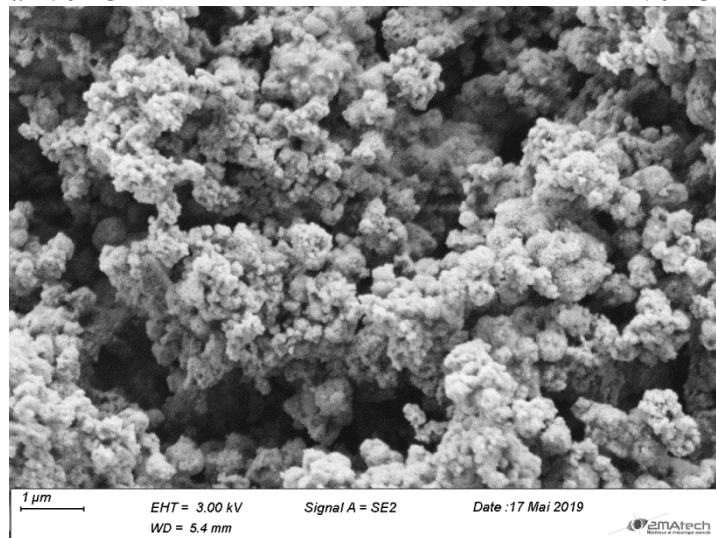


Figure 114 : Cliché de MEB de MnBPA fluoré à 170 °C

Pour recueillir des informations sur la structure des produits, les matériaux sont analysés par Spectroscopie d’Absorption aux rayons X (XAS). Les spectres d’absorption des rayons X enregistrés au seuil K du Fer (XANES) et les distributions pseudo radiales (DPR) issues du traitement de la partie du spectre loin du seuil (EXAFS) des trois produits fluorés à 170 °C sont présentés en Figure 115 et en Figure 116.

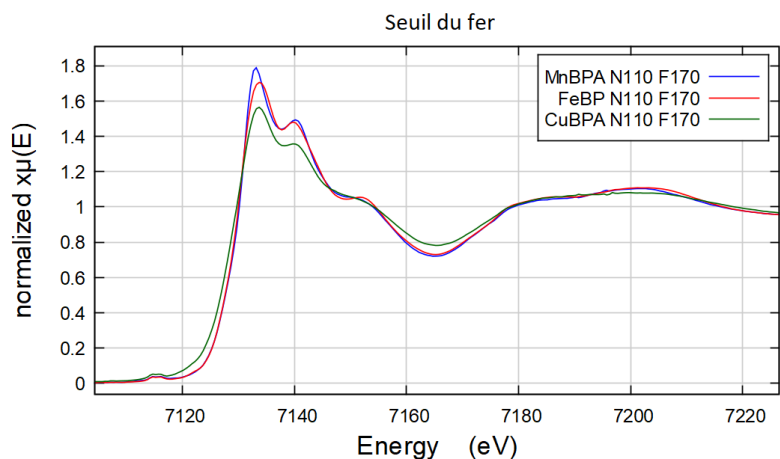


Figure 115 : Spectres XANES enregistrés au seuil K du fer des trois binaires fluorés à 170 °C

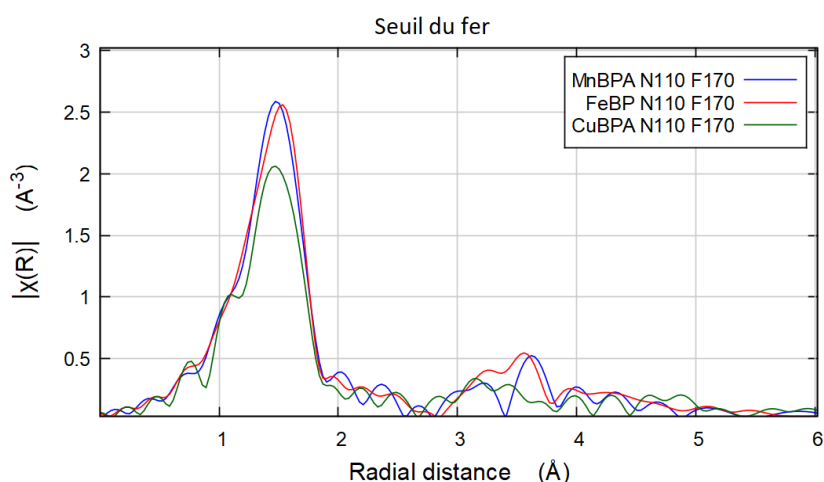


Figure 116 : DPR issues du traitement des spectres EXAFS enregistrés au seuil K du fer des trois binaires fluorés à 170 °C

La similitude des spectres XANES des trois produits confirme des environnements semblables autour du fer dans ces composés (Figure 115). Les distributions pseudo radiales (Figure 116) confirment aussi le caractère très amorphe des produits : en effet, la faible intensité des pics au-delà de 2 Å souligne un ordre cristallin peu défini à l’échelle locale. Ainsi, la fluoration du composé provoque une forte amorphisation à l’échelle globale du matériau comme le confirme les analyses de DRX mais aussi à l’échelle locale d’après ces analyses XAS.

Pour aller plus loin dans la description de l’ordre local, les spectres enregistrés au seuil du fer, du cuivre et du manganèse sont comparés pour les précurseurs non fluorés, le produit associé de fluoration à 170 °C et des produits fluorés de référence ($\text{FeF}_2/\text{FeF}_3$ pour FeBP, CuF_2 pour CuBPA et $\text{MnF}_2/\text{MnF}_3$ pour MnBPA).

Nous traitons d'abord le cas de FeBP N110 F170 en Figure 117 et Figure 118.

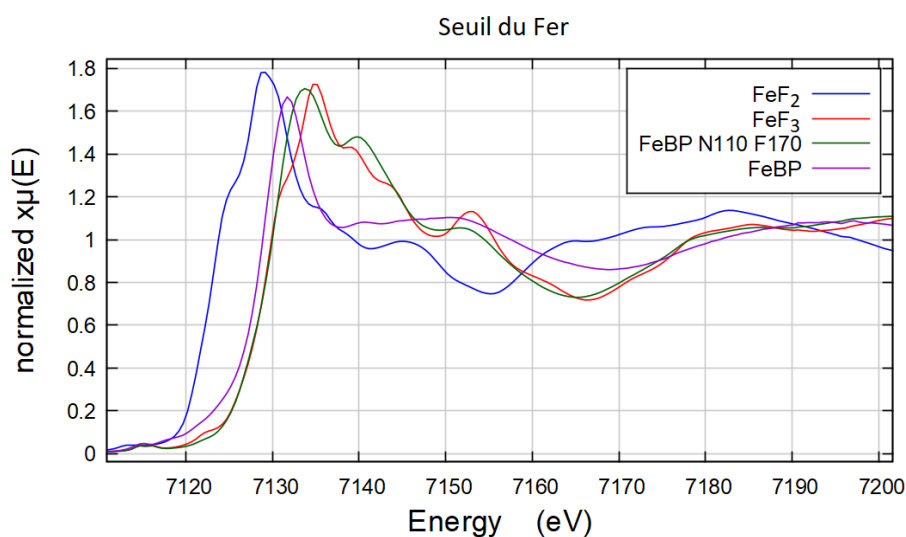


Figure 117 : Spectres XANES enregistrés au seuil K du fer de FeBP, de son produit fluoré à 170 °C et de deux fluorures commerciaux

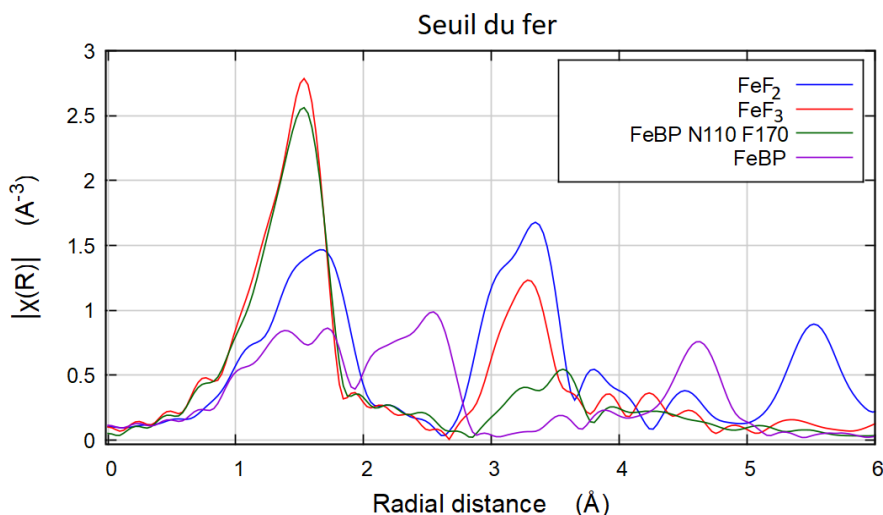


Figure 118 : DPR issus du traitement de l'EXAFS enregistrés au seuil K du fer de FeBP, de son produit fluoré à 170 °C et de deux fluorures commerciaux

Par comparaison des spectres XANES, l'environnement local du fer est modifié entre FeBP et son produit fluoré. Sur les distributions pseudo radiales (DPR), le dédoublement de pics observé dans l'analyse de FeBP pour la contribution Fe-premiers voisins n'est plus visible dans l'analyse de la DPR de son produit de fluoration, montrant qu'une homogénéisation des distances Fe-ligand s'est produite.

La position de la raie blanche du produit de fluoration à 170 °C est très proche de celle enregistrée pour FeF₃ : les DPR de ces deux produits sont par ailleurs similaires. Le degré d'oxydation moyen du fer peut être déterminé par la position de la raie blanche, celle-ci étant directement reliée au degré d'oxydation de l'élément à environnements chimiques équivalents d'après la loi de Kunzl. Par calcul d'après cette loi, nous déterminons un degré d'oxydation moyen apparent de +2,8. Le degré d'oxydation moyen augmente (+2,6 en théorie

pour le précurseur non fluoré) tout en restant légèrement inférieur à +3. Deux hypothèses sont données pour expliquer ce degré d'oxydation mixte apparent. Cela suggère qu'une partie du fer n'est pas oxydée de +II à +III, ce qui paraît surprenant car la fluoration moléculaire est connue pour son effet fortement oxydant surtout à la vue de la quantité de fluor injectée dans le réacteur (en large excès par rapport à la masse d'échantillon fluorée), de la durée de la fluoration et de la température de réaction. Une autre explication à ce phénomène serait la modification de la nature des ligands entourant les atomes de fer dans FeBP fluoré, empêchant une application directe de la loi de Kunzli pour la détermination du degré d'oxydation, celle-ci retournant dans ce cas une valeur qui n'a pas de réalité physique.

L'absence de pré-seuil autour de 7110 eV indique par ailleurs que la symétrie reste octaédrique autour du fer. La comparaison des distributions pseudo radiales montre que la première sphère de coordination est identique pour le FeF₃ et l'échantillon fluoré : cela pourrait confirmer le début de formation d'une phase FeF₃. En effet la contribution Fe-secondes voisins est très mal définie à 3,2 Å dans la distribution radiale en Figure 118, suggérant une phase de type FeF₃ non organisée dans FeBP fluoré et potentiellement peu stable. Ces interprétations sur l'environnement et l'état d'oxydation du fer dans FeBP fluoré sont généralisables à l'état d'oxydation et l'environnement du fer dans CuBPA et MnBPA fluorés du fait de la similitude des spectres d'absorption X des trois composés fluorés au seuil K du fer comme exposé sur les Figure 115 et Figure 116.

Nous exposons les mesures enregistrées au seuil K du cuivre sur CuBPA, le produit fluoré à 170 °C et sur CuF₂ en Figure 119 et Figure 120 :

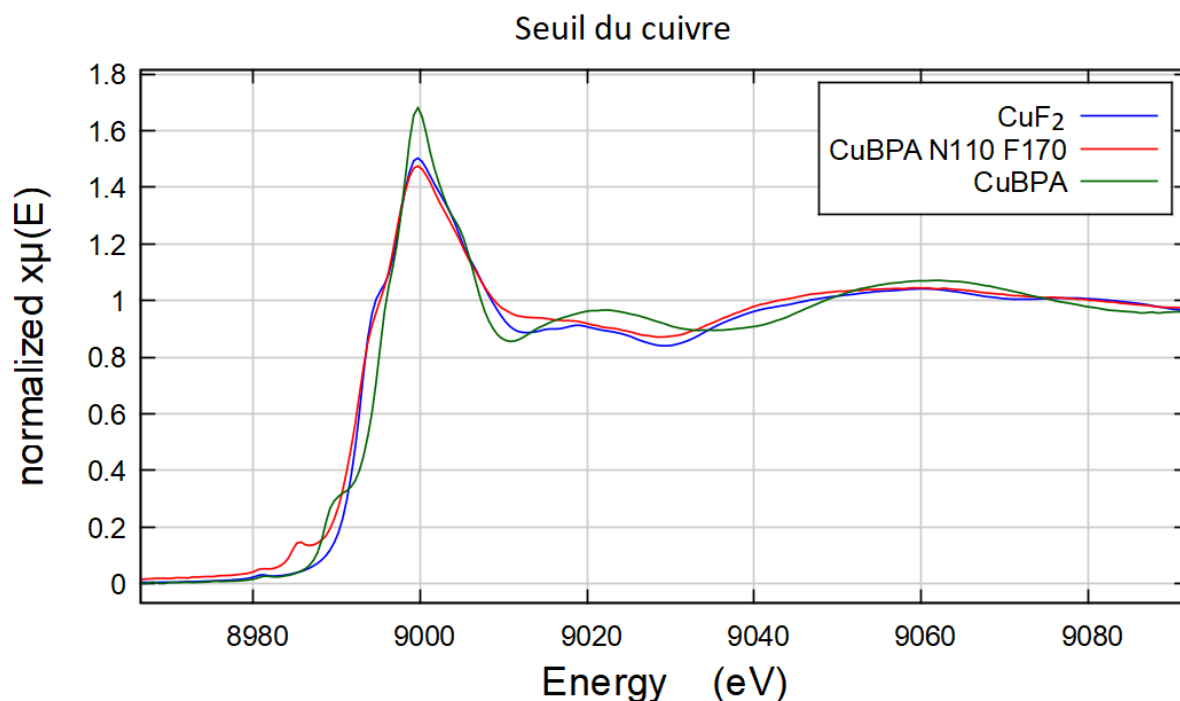


Figure 119 : Spectres XANES enregistrés au seuil K du cuivre de CuBPA, de son produit fluoré à 170 °C et de CuF₂ commercial

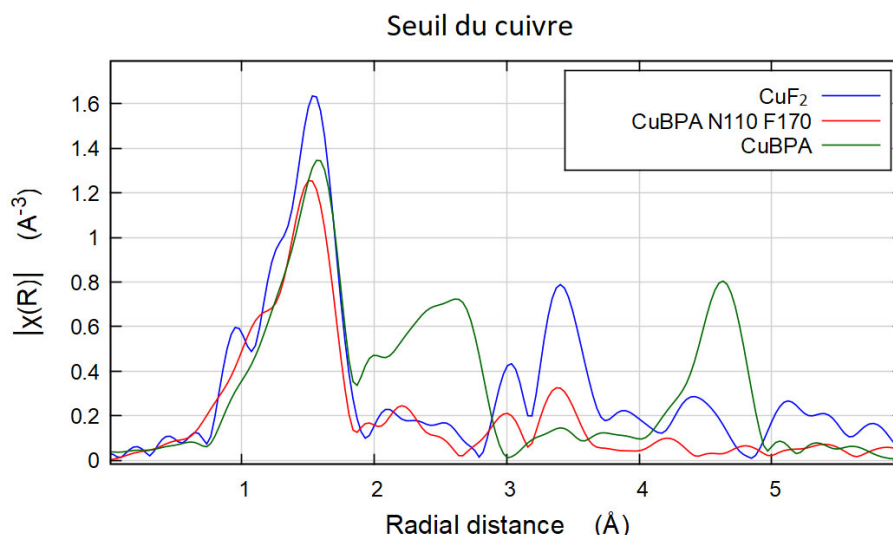


Figure 120 : DPR issus du traitement des spectres EXAFS enregistrés au seuil K du cuivre de CuBPA, de son produit fluoré à 170 °C et de CuF₂ commercial

Sur ces analyses, la présence d'un pré-seuil indique que l'environnement du cuivre est légèrement plus asymétrique dans CuBPA N110 F170 que dans CuBPA. Cette observation est reliée à la capacité de l'environnement du cuivre de se distordre facilement par effet Jahn-Teller. On peut penser que l'effondrement du système cristallin lors de la fluoration déforme ainsi plus fortement la géométrie locale du CuBPA que dans les autres binaires fluorés en raison de la configuration électronique du Cuivre. Par comparaison des positions de seuil, l'état d'oxydation du cuivre est maintenu à +II après fluoration. La comparaison des distributions pseudo radiales en Figure 120 indique que CuF₂, CuBPA et CuBPA N110 F170 présentent une première sphère de coordination similaire : le premier voisin du cuivre est donc situé à une même distance pour ces trois composés bien que ce premier voisin ne soit pas le même élément selon le produit (azote ou oxygène dans CuBPA, fluor dans CuF₂ et a priori dans CuBPA N110 F170). Les figures suivantes montrent l'environnement des atomes de cuivre dans les deux composés d'après ICSD.

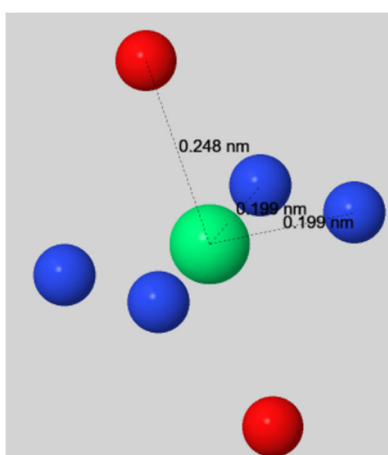


Figure 121 : Environnement moyen du cuivre dans CuBPA (d'après ICSD 252537)
Bleu : Azote Rouge : Oxygène

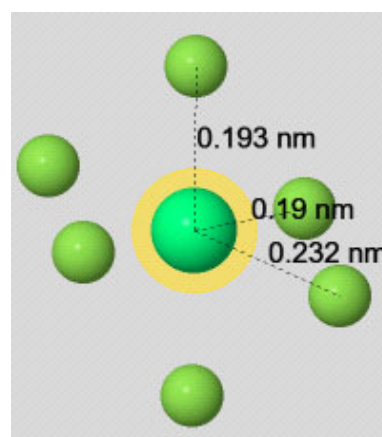


Figure 122 : Environnement du cuivre dans CuF₂ (d'après ICSD 71833)
Vert : Fluor

Ainsi, nous constatons que les premiers voisins de l'atome de cuivre dans CuBPA se situent entre 0,19 nm et 0,25 nm, ce qui explique la présence d'un double pic dans les distributions pseudo radiales de ce composé centré autour de 1,6 Å et 2,5 Å (distances non corrigées) en Figure 120. CuBPA N110 F170 présentant un pic très similaire à celui de CuF_2 , l'environnement du cuivre dans CuBPA fluoré pourrait être proche de celui de CuF_2 , à savoir une première sphère de coordination constituée d'atomes de fluor à une distance située vraisemblablement entre 0,19 nm et 0,20 nm. D'après l'analyse des distributions pseudo radiales, nous remarquons d'autres similitudes au-delà de la première sphère de coordination notamment avec la présence d'un double pic autour de 3 et 3,5 Å mais peu intense. Ces informations laissent penser à la formation d'une phase CuF_2 mal définie : une étude plus poussée des produits de fluoration de CuBPA sera présentée dans la suite de cette partie.

Les mesures pour MnBPA, son produit fluoré et deux références commerciales de fluorures (MnF_2 et MnF_3) enregistrées au seuil K du manganèse sont présentées ci-dessous :

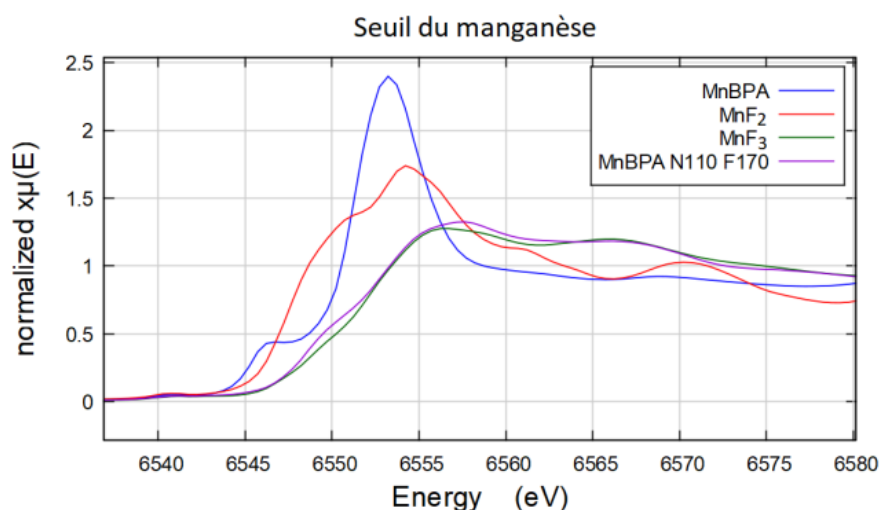


Figure 123 : Spectres XANES enregistrés au seuil du manganèse de MnBPA, de son produit fluoré à 170 °C et de deux fluorures commerciaux

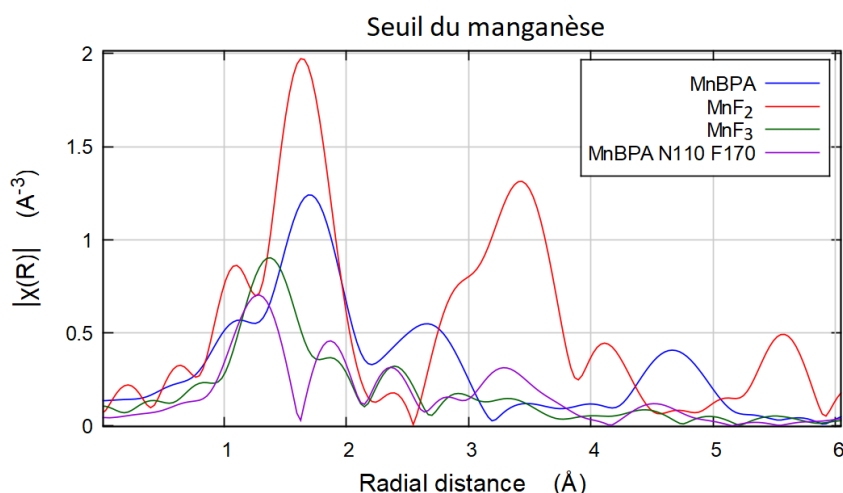


Figure 124 : DPR issus du traitement des spectres EXAFS enregistrés au seuil du manganèse de MnBPA, de son produit fluoré à 170 °C et de deux fluorures commerciaux

D'après ces analyses, le produit fluoré formé possède des caractéristiques structurales communes avec MnF_3 à l'échelle locale autour du manganèse. En effet, les seuils enregistrés sur MnF_3 et $MnBPA$ fluoré sont très similaires. Par la position des seuils, le manganèse est majoritairement sous forme de Mn^{3+} dans $MnBPA$ fluoré : cela signifie que, en supposant les environnements atomiques de Mn comme équivalents dans $MnBPA$ fluoré et dans MnF_3 , le manganèse dans $MnBPA$ initialement au degré +II est complètement oxydé lors de la fluoration et confirme le pouvoir oxydant de la fluoration moléculaire. La comparaison des distributions pseudo radiales de ces deux composés (courbes violette et verte sur la Figure 124) rejoint également l'idée de la formation d'une phase dans laquelle l'environnement du manganèse est proche de celui dans MnF_3 .

D'après ces analyses XAS, l'environnement du fer dans les trois produits de fluoration de $CuBPA$, $MnBPA$ et de $FeBP$ à 170 °C n'est défini que pour la première sphère de coordination : en effet, les distributions pseudo radiales correspondantes ne présentent qu'un unique pic avant 2 Å, aucun pic ne pouvant être distingué à des distances supérieures. Cette contribution est d'ailleurs identique à la première présente dans la distribution pseudo radiale de FeF_3 , suggérant ainsi le début de formation d'une phase FeF_3 . Le degré apparent d'oxydation du fer dans ces trois produits fluorés est de +2,8 d'après la position relative du seuil par rapport à FeF_2 et FeF_3 : cela peut être dû à des modifications de ligands autour du fer.

Pour les environnements du cuivre et du manganèse dans $CuBPA$ N110 F170 et $MnBPA$ fluoré, des degrés d'oxydation de +II pour Cu et +III pour Mn sont observés. Les comparaisons des distributions pseudo radiales évoquent l'émergence de CuF_2 pour $CuBPA$ N110 F170 et MnF_3 pour $MnBPA$ fluoré. La température de fluoration relativement faible ne permet pas une bonne organisation structurale de ces phases ni à l'échelle des longueurs de cohérence (dizaine de nanomètres) comme constaté en DRX ni à l'échelle locale (quelques Angstrom) comme observé par XAS sur les distributions pseudo radiales. Les phases de fluorures formées sont donc peu stabilisées et mal définies à cette température. D'après les données DRX, les structures des phases formées après fluoration à 170 °C sont différentes en fonction du pôle considéré : une étude séparée, complète et spécifique pour chacun devrait être effectuée pour établir le chemin réactionnel.

A partir de cette étude, deux stratégies de traitements thermiques liées à la fluoration sont proposées : soit maintenir au maximum la structure du gabarit jusqu'au début de la fluoration avec des températures relativement faibles (maximum d'environ 170 °C pour les BPAs d'après les données d'évolution thermique), soit favoriser la cristallisation du matériau final avec des températures plus élevées. Dans cette partie, la première stratégie a été sélectionnée pour comparer les structures des produits fluorés obtenus après fluoration des différents binaires BPA à protocole de fluoration identique. La prochaine partie traite de la fluoration de $CuBPA$ à différentes températures mais aussi avec différents protocoles pour étudier l'influence du traitement thermique et du protocole de fluoration sur la structure du produit final. Il pourrait être intéressant de reproduire le schéma d'étude utilisé dans la partie suivante sur les deux autres binaires en fonction de la composition métallique de la cathode fluorée finale souhaitée.

c. Fluoration de CuBPA

Pour l'étude en température, le programme de fluoration est le même que dans la partie « Fluoration des produits de mélanges binaires » précédente : seule la température du plateau de fluoration est modifiée comme indiqué sur la Figure 125 résumant les conditions expérimentales utilisées pour la synthèse.

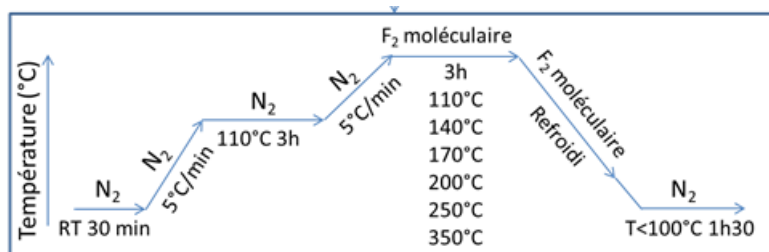


Figure 125 : Schéma du procédé de fluoration utilisé pour étudier l'influence de la température de fluoration

Six températures sont choisies pour balayer la gamme 110-350 °C. Un changement dans la nature du produit est confirmé par DRX dont les résultats sur les différents produits sont présentés sur la Figure 126.

Sur ces diffractogrammes, la structure du produit change déjà radicalement après une fluoration dès 110 °C avec un effondrement du réseau cristallin propre au CuBPA et une amorphisation importante du matériau, caractérisée par la disparition complète des pics de diffraction indexables à la structure CuBPA et une diminution du rapport signal/bruit. Les diffractogrammes X des produits fluorés à 110 °C, 140 °C et 170 °C sont relativement proches ce qui signifie que les structure des parties cristallisées des produits obtenus sont similaires à ces températures. Un changement de structure est ensuite observé à 200 °C : son diffractogramme présente à la fois des pics en commun avec le diffractogramme de CuBPA N110 F170 mais aussi avec le diffractogramme de CuBPA N110 F250. Un changement structural intervient donc à 200 °C au moins pour la partie cristallisée. Pour approfondir notre étude structurale à l'échelle locale de ces produits et confirmer la nature de CuBPA N110 F200, les produits sont analysés par XAS. Les spectres obtenus sur les six produits fluorés et enregistrés aux seuils K du fer et du cuivre sont présentés en Figure 127 et Figure 128 respectivement. Les spectres XANES au seuil K du fer sont très similaires entre eux sauf celui du produit fluoré à 200 °C. Au seuil K du cuivre, le spectre XANES de ce produit fluoré à 200 °C se distingue particulièrement par un pré-seuil nettement plus intense qu'aux autres températures. Ces mesures semblent indiquer une forte distorsion autour de l'atome de cuivre dans CuBPA N110 F200 tandis que l'environnement local du cuivre redevient plus symétrique, probablement octaédrique dans CuBPA N110 F350. La température de 200 °C semble donc être une température pivot dans le mécanisme de fluoration de CuBPA. Il convient de noter que cette température correspond à l'élimination totale d'H₂O dans le gabarit et aux départs des ligands CN d'après l'étude thermique présentée précédemment et provoque un changement structural majeur sous atmosphère oxydante. De part et d'autre de

cette température, d'après les données DRX présentées en Figure 126 et les mesures XANES présentées, les caractéristiques des produits stabilisés sont de nature différente.

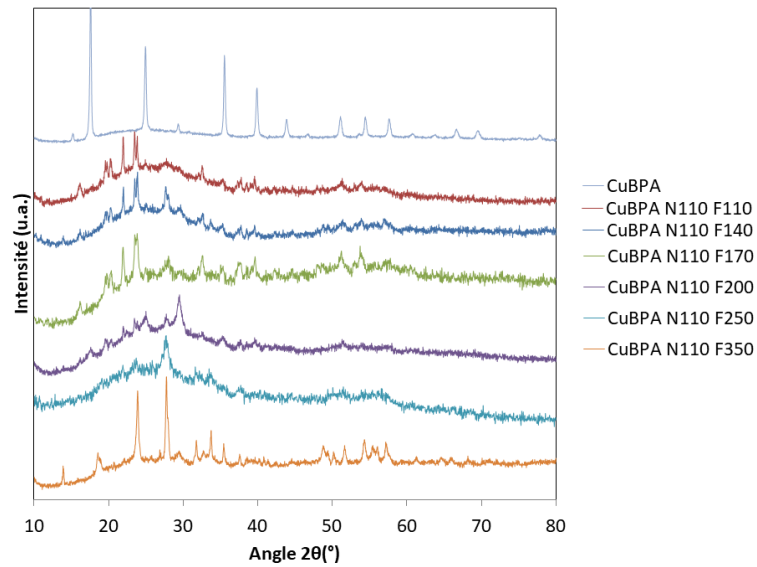


Figure 126 : Diffractogrammes X du précurseur non fluoré CuBPA et des produits de fluoration de CuBPA en fonction de la température de fluoration

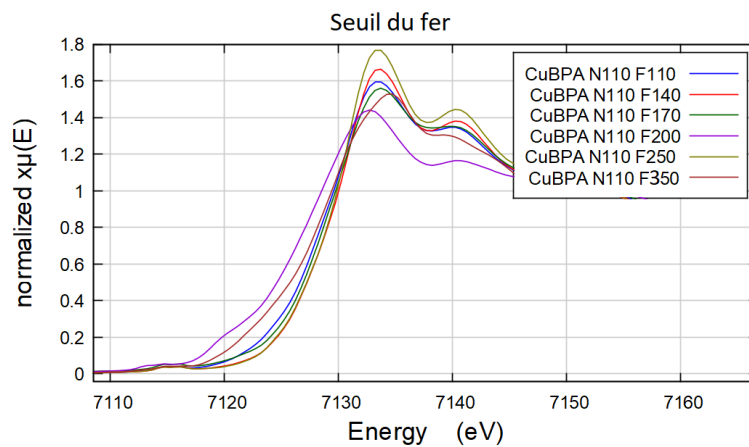


Figure 127 : Spectres XANES enregistrés au seuil K du fer des échantillons de CuBPA fluorés

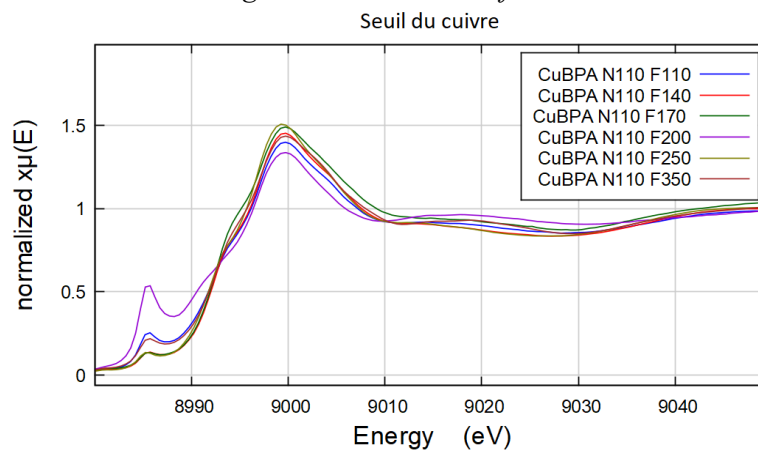


Figure 128 : Spectres XANES enregistrés au seuil K du cuivre des échantillons de CuBPA fluorés

Pour la suite de cette étude, les produits fluorés à 140, 200 et 350 °C sont choisis pour décrypter le mécanisme de fluoration de CuBPA plus en détail. Les analyses XANES au seuil du fer et du cuivre sur ces trois produits ainsi que sur des composés références fluorés sont présentées en Figure 129 et Figure 130 :

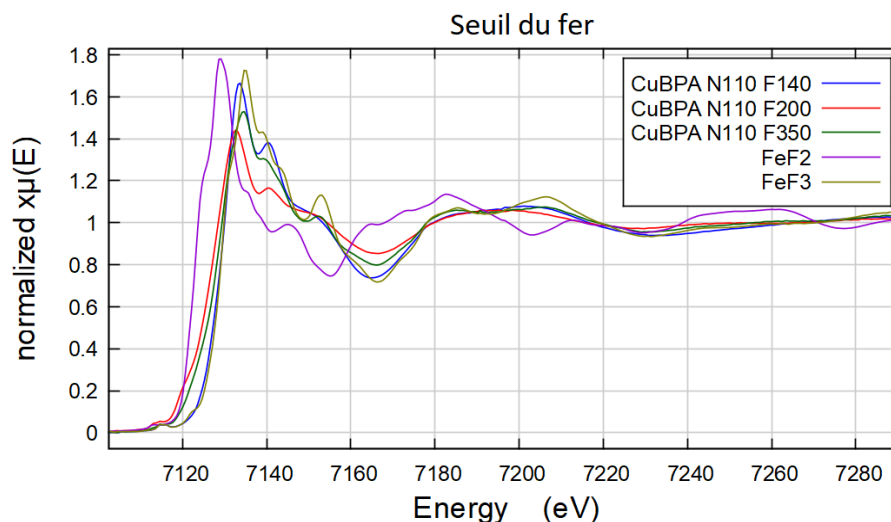


Figure 129 : Spectres XANES enregistrés au seuil K du fer des trois produits de fluoration considérés et de deux références de fer fluorés

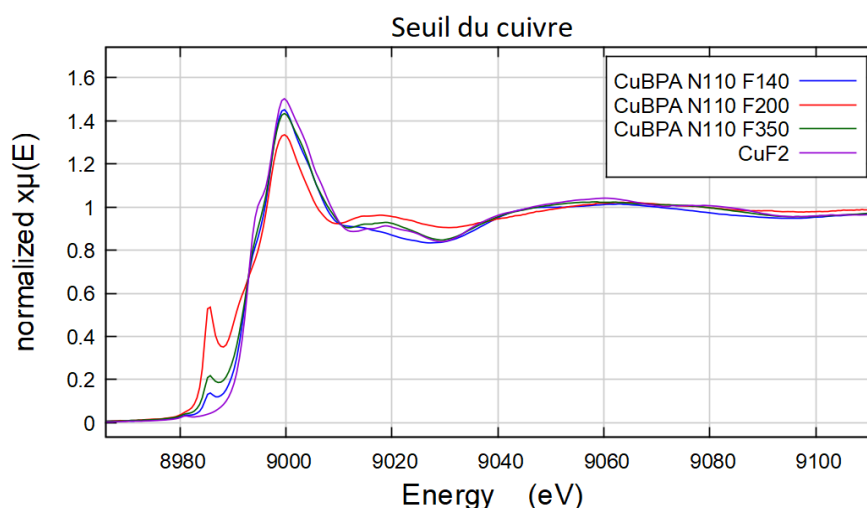


Figure 130 : Spectres XANES enregistrés au seuil K du fer des trois produits de fluoration considérés et de CuF₂

Au seuil du fer, le spectre XANES de CuBPA fluoré à 350 °C présente des caractéristiques communes avec celui de FeF₃, c'est-à-dire une position similaire de la raie blanche (maximum d'absorption) et une absence de pré-seuil. Cela indique la présence de Fe³⁺ en site octaédrique dans l'échantillon. A 140 °C et 200 °C, la raie blanche est observée à une énergie plus faible suggérant ainsi un état d'oxydation moyen du fer inférieur à 3+. Cependant, la position en énergie de la raie blanche est également dépendante du ligand puisque dépendante de la force de la liaison et des effets donneurs d'électrons associés (calcul semi-empirique de Brown). La réaction sous fluor moléculaire étant fortement oxydante, l'état d'oxydation du fer devrait donc être maintenu même aux basses températures. Par

conséquent, la position de la raie blanche observée à plus faible énergie pour CuBPA N110 F140 et CuBPA N110 F200 peut provenir d'une modification des ligands dans l'environnement du fer plutôt que d'une modification de l'état d'oxydation. Des analyses supplémentaires sont nécessaires pour confirmer l'origine de cette variation de la position en énergie de la raie blanche.

Les spectres XANES au seuil du Cu pour les échantillons fluorés présentent une position de la raie blanche similaire, confirmant le maintien de Cu^{2+} d'après la comparaison avec CuF_2 . L'existence d'un pré-seuil intense dans le spectre XANES de CuBPA N110 F200 indique des transitions d'énergie normalement interdites mais autorisées ici par des sites de plus faible symétrie et/ou fortement déformés. Il est intéressant de noter que l'intensité du pré-seuil est faible pour CuBPA N110 F140 et CuBPA N110 F350 alors qu'elle représente environ 40% du maximum de la transition principale pour CuBPA N110 F200. Une telle intensité relative est notamment observée pour des sites tétraédriques (Td) ou plan carré pour des cations cuivre¹⁰². Cela souligne un changement sévère dans la coordination du cuivre se produisant localement autour des cations Cu^{2+} à 200 °C. D'après l'étude d'évolution thermique, le changement à 200 °C est expliqué par le départ des ligands CN ainsi que par une déshydratation complète. Ce départ de ligands s'accompagne très probablement d'une forte distorsion des sites de Cu^{2+} à cette température intermédiaire, la sphère de coordination des ions Cu^{2+} étant incomplète avec le départ de ces ligands.

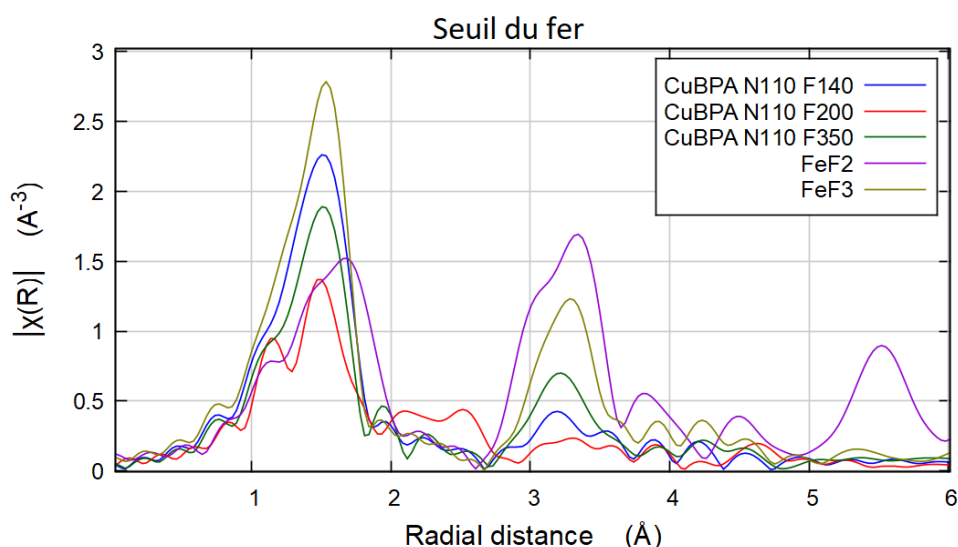


Figure 131 : DPR issues du traitement des spectres EXAFS enregistrés au seuil K du fer des trois produits de fluoration considérés et de deux références de métaux fluorés

Les distributions pseudo radiales au seuil du fer et du cuivre sont également étudiées : La distribution radiale autour des cations de fer est similaire pour les échantillons fluorés à 140 °C, à 350 °C et FeF_3 , mais d'intensité plus faible que cette référence. Pour l'échantillon traité à 200 °C, la transformée de Fourier est modifiée : le premier pic est composé de deux contributions et le deuxième pic (Fe-secondes voisins) disparaît. Cela indique une forte distorsion du site Fe-ligand avec des premiers atomes voisins à différentes distances. Le deuxième pic est représentatif de la seconde sphère de coordination du Fer (très

probablement un autre atome métallique, Fe-ligand-Fe (ou –Cu)), son absence indique une amorphisation prononcée.

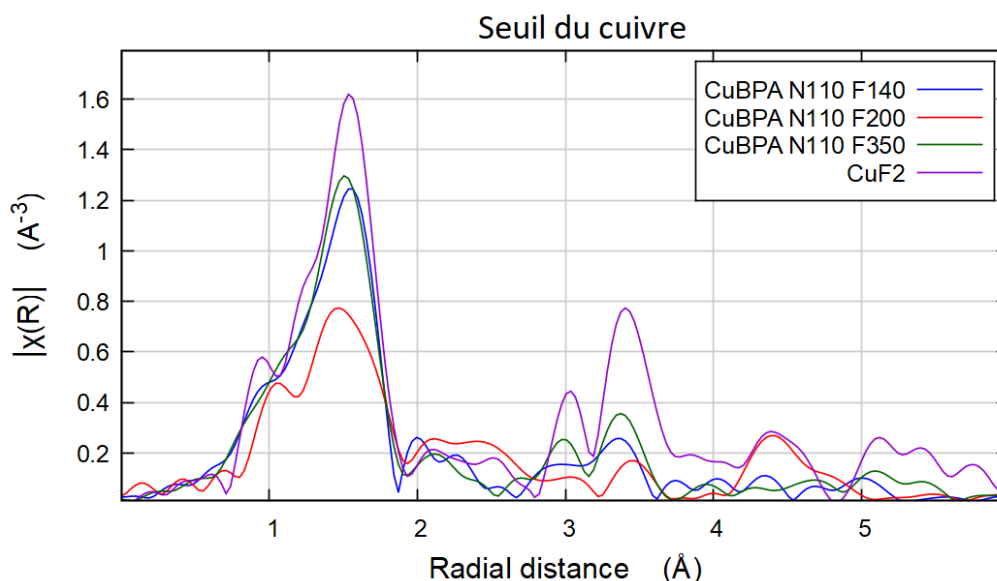


Figure 132 : DPR issues du traitement des spectres EXAFS enregistrés au seuil K du cuivre des trois produits de fluoration considérés et de CuF₂

L'observation est qualitativement similaire pour la comparaison des distributions pseudo radiales au seuil du Cuivre. Pour le CuBPA après fluoration à 200 °C, la contribution des premiers atomes voisins de Cu est moins intense et divisée aussi en deux contributions, indiquant ainsi une distribution de distances des ligands. Cette répartition en deux contributions est en accord avec l'apparition d'un pré-seuil intense tandis que l'environnement local autour des cations Cu²⁺ est symétrique pour les deux autres températures.

Une séparation en deux contributions Fe-premiers voisins est également observée dans la distribution pseudo radiale de CuBPA fluoré à 200 °C. Cependant, celle-ci n'est pas reliée à l'apparition d'un pré-seuil intense (Figure 129). Cette double contribution provient de la présence de deux sites différents présentant soit des ligands différents, soit un état d'oxydation différent mais tous deux symétriques. La double contribution observée pour Cu-premiers voisins s'explique par un site déformé et de basse symétrie et donc des distances interatomiques différentes autour du centre Cu²⁺ absorbeur.

Pour compléter les informations à une longueur de cohérence plus importante, les diffractogrammes X des échantillons fluorés sont étudiés. En effet, malgré le caractère amorphe prononcé de ces produits, différentes phases cristallines sont identifiées. Les diffractogrammes X et les affinements Rietveld quand ils sont possibles réalisés pour CuBPA N110 F140, CuBPA N110 F200 et N110 F350 sont présentés en Figure 133, Figure 134 et Figure 135 respectivement. Les affinements ont été réalisés sur les diffractogrammes X expérimentaux à l'aide de références de la base de données ICSD ainsi que du logiciel Profex¹⁰³.

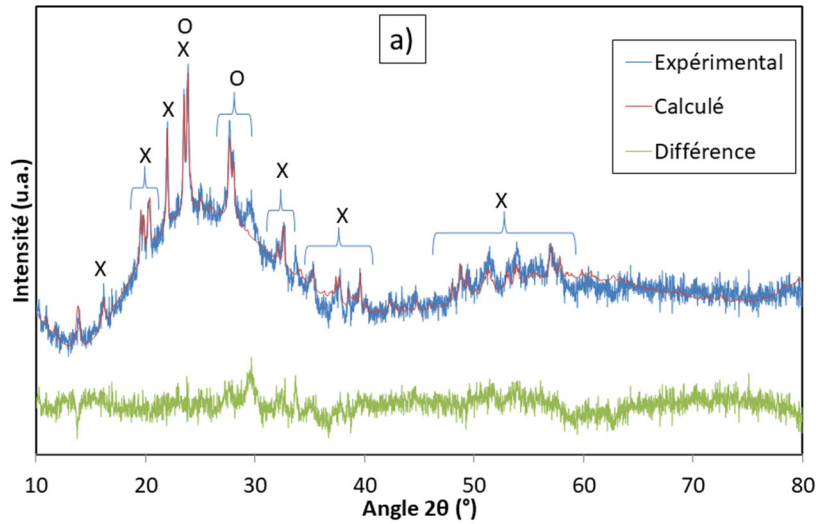


Figure 133 : Diffractogrammes X de CuBPA N110 F140
 Indexation de phase : Symboles - Phase – code ICSD:
 O HTB FeF₃ 35359 ; X [Cu(H₂O)₄]₃.(FeF₆)₂ 62272

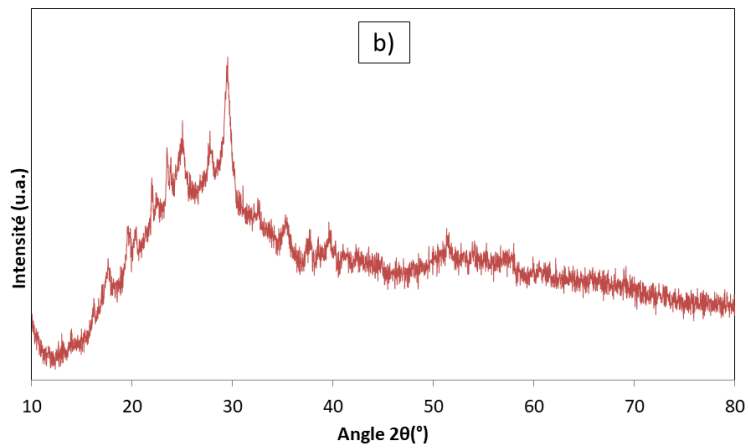


Figure 134 : Diffractogrammes X de CuBPA N110 F200

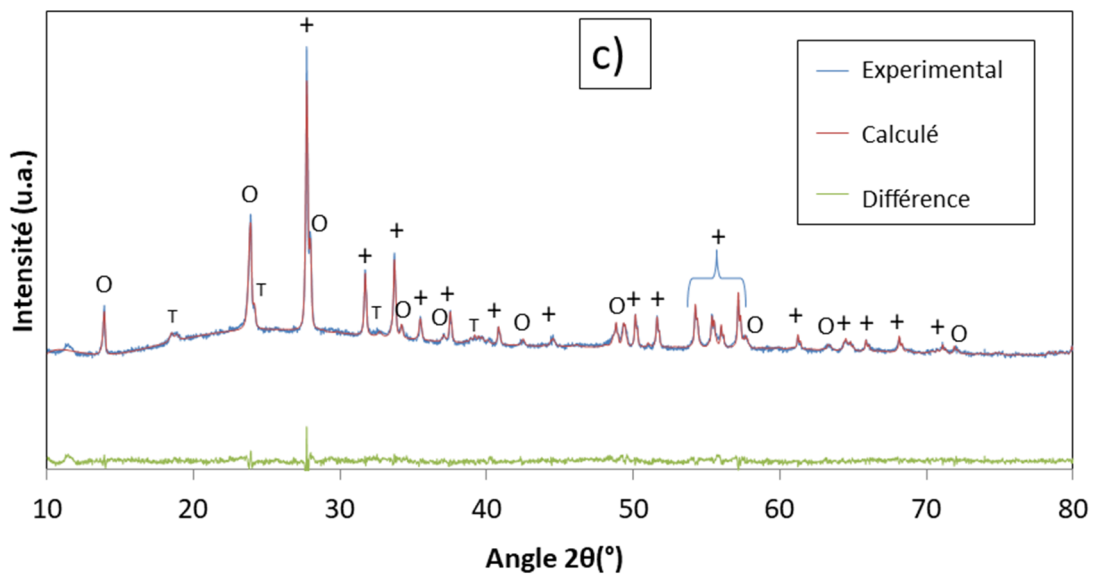


Figure 135 : Diffractogrammes X de CuBPA N110 F350
 Indexation de phase : Symboles - Phase – code ICSD:
 + CuF₂ 71833 ; O HTB FeF₃ 35359 ; T CuF₂.2H₂O 27866

Après fluoration à 140 °C, l'échantillon présente un caractère amorphe prononcé. Deux phases cristallines sont néanmoins identifiées dans la partie cristallisée. Une phase de FeF_3 de type bronze tungstène hexagonal (HTB- FeF_3) est présente avec une faible longueur de cohérence puisque seuls deux pics de cette structure sont indexés sur le diffractogramme X de CuBPA fluoré à 140 °C. La présence d'une phase de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3 \cdot (\text{FeF}_6)_2$ est également décelée. Cette dernière présente une structure anti-pérovskite (ou pérovskite inverse ABX₃) comme rapporté par Kummer et al¹⁰⁴. La fluoration de CuBPA à basse température permet donc de former un gabarit incorporant les deux cations au sein d'une même structure fluorée comme en témoigne la structure cristalline anti-pérovskite sans ajout d'acide fluorhydrique contrairement aux travaux de Kummer. Après fluoration à 350 °C, la phase anti-pérovskite hydratée est dégradée et conduit à la formation de phases cristallisées et intimement mélangées de CuF_2 et HTB- FeF_3 . Un rapport stœchiométrique 3 à 2 entre CuF_2 et FeF_3 est déterminé lors de l'affinement, ce qui est similaire au rapport entre les cations Cu et Fe dans CuBPA, $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Cela indique que la réaction à 350 °C est complète et que le gabarit CuBPA est transformé en CuF_2 et FeF_3 .

Le changement drastique de l'ordre local observé par XAS survenant à 200 °C et en particulier pour les cations Cu^{2+} s'explique par la transformation de phase entre $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3 \cdot (\text{FeF}_6)_2$ et CuF_2 , deux phases dans lesquelles la première sphère de coordination pour les cations Cu^{2+} est différente, tandis que l'environnement autour des cations Fe^{3+} présents dans HTB FeF_3 avec des distances $\langle \text{Fe-F} \rangle$ entre 1,92 et 1,95 Å est déjà en place dans la phase intermédiaire anti-pérovskite avec des distances $\langle \text{Fe-F} \rangle$ entre 1,89 et 1,98 Å comme indiqué par les environnements Fe et Cu dans chaque phase considérée. Ces changements de phases et d'environnements locaux autour des cations fer et cuivre sont illustrés schématiquement en Figure 136. Il est intéressant de noter que les molécules d'eau de coordination sont plus éloignées des atomes de cuivre dans CuBPA (Cu-O de 2,48 Å) que dans $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3 \cdot (\text{FeF}_6)_2$ (Cu-O entre 1,94 et 1,98 Å) tandis que les atomes de fluor sont plus éloignés dans la phase intermédiaire (entre 2,21 et 2,41 Å) et sont pontant avec les cations fer. Une coordination [4 + 2] typique des cations cuivre est observée à la fois dans CuBPA et dans $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3 \cdot (\text{FeF}_6)_2$.

La distance Cu-O plus courte dans la pérovskite inverse rend cette liaison hautement perturbatrice pour la structure locale lorsque les oxygènes sont éliminés lors du chauffage et sont remplacés par des anions fluorures. Ceci explique pourquoi la symétrie locale de Cu^{2+} passe successivement d'un environnement octaédrique déformé [4 + 2] à 140 °C à un environnement strictement tétraédrique à 200 °C puis de nouveau à un environnement octaédrique déformé [4+2] à 350 °C.

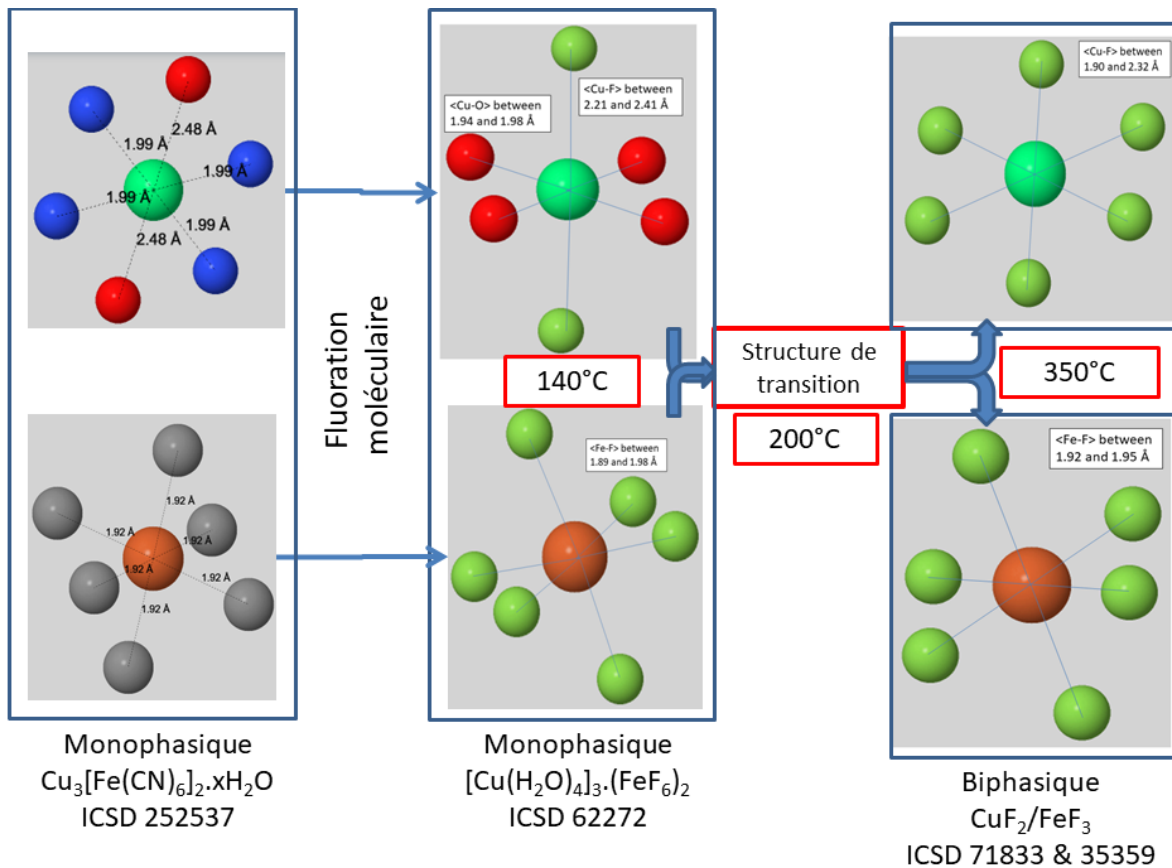


Figure 136 : Evolution des environnements atomiques des atomes de cuivre (vert clair) et des atomes de fer (orange) dans le précurseur non fluoré et dans les produits fluorés d'après les identifications de phases dans les diffractogrammes X

Code couleur atomes : Gris-Carbone ; Rouge-Oxygène ; Bleu-Azote ; Vert pâle-Fluor

La comparaison entre les ATG des trois échantillons fluorés et CuBPA non fluoré sous He est présentée en Figure 137. Elle tend à confirmer une modification profonde de la structure par rapport au précurseur original pour les trois températures car aucune similitude n'est trouvée avec les thermogrammes des trois produits fluorés. De plus, une meilleure stabilisation thermique des phases est observée lors de l'augmentation de la température de fluoruration mais toujours sous la température de fluoruration appliquée pour le produit fluoré à 140 °C et le produit fluoré à 200 °C, ce qui signifie que le processus de fluoruration n'est pas totalement réalisé à ces basses températures contrairement au produit fluoré à 350 °C avec moins de 5% de perte de masse à 600 °C.

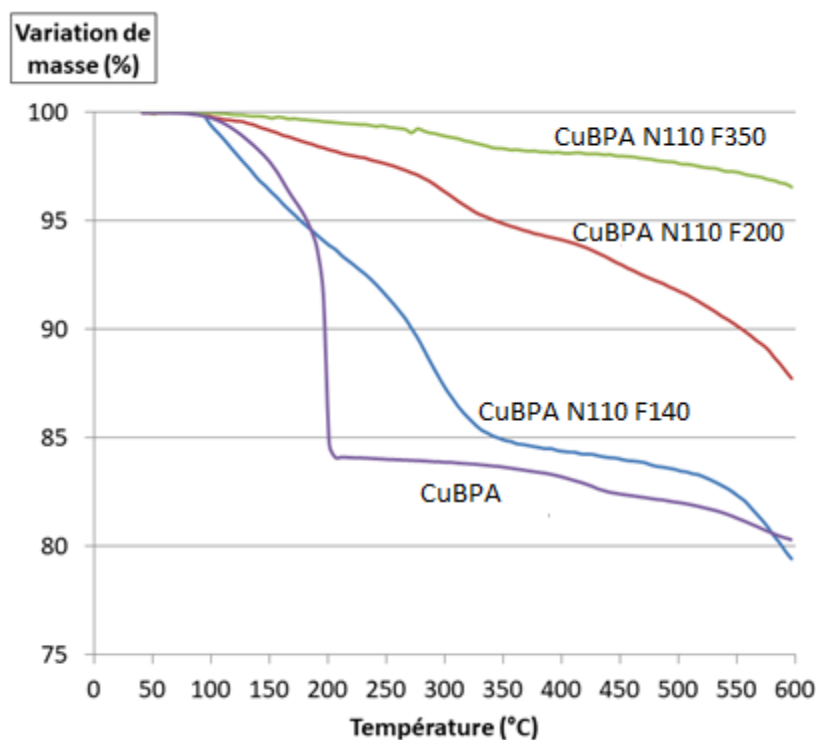


Figure 137 : Thermogrammes de CuBPA N110 F140, CuBPA N110 F200, CuBPA N110 F350 et du précurseur non fluoré CuBPA
Mesures effectuées sous He et à 10 °C/min

La différence la plus significative est visible avant 300 °C avec une perte de masse prononcée pour les échantillons fluorés aux deux plus basses températures. Comme constaté précédemment, les échantillons fluorés à 140 et 200 °C contiennent une phase hydratée $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3 \cdot (\text{FeF}_6)_2$, moins stable que les composés fluorés purs. De plus, cette observation peut être liée à la déstabilisation des domaines de FeF_3 et CuF_2 formés. En effet, la DRX indique la présence d'une phase minoritaire mal organisée de FeF_3 dès 140 °C. D'après ces analyses ATG, il est possible que des domaines FeF_3 très petits et peu stabilisés soient formés. Cette hypothèse est confirmée à la fois par la DRX qui montre que cette phase FeF_3 a une très faible longueur de cohérence à 140 °C avec seulement deux pics assignables à sa structure mais aussi par les mesures de XAS qui mettent en lumière la quasi-absence de pic représentatif des liaisons Fe-Fe ou Cu-Cu dans les distributions pseudo radiales de CuBPA N110 F140. Par conséquent, les phases fluorées formées ne sont stables qu'à des températures de fluoration élevées lorsque la taille des domaines de CuF_2 et FeF_3 est suffisamment grande et sans défaut pour être entièrement stabilisée tandis que la phase $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3 \cdot (\text{FeF}_6)_2$ est complètement transformée.

Le protocole de fluoration est modifié afin d'observer son effet sur la nature des composés obtenus. Tout d'abord, une étape intermédiaire de chauffage sous azote (N110) est ainsi introduite avant la fluoration. Cette étape est souvent rajoutée pour « préparer » le matériau et déshydrater sa surface. Le diffractogramme X de CuBPA fluoré à 170 °C avec et sans cette étape sont présentés en Figure 138.

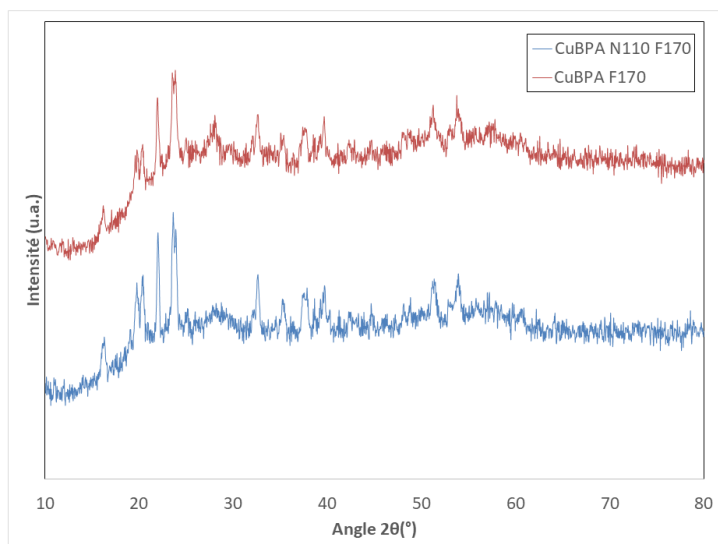


Figure 138 : Diffractogrammes X comparés de deux produits CuBPA fluorés à 170 °C avec et sans plateau préliminaire à 110 °C sous Azote

D'après la comparaison des diffractogrammes X obtenus, l'étape de stabilisation préliminaire sous azote à 110 °C influence peu la nature du produit obtenu. Cette étape était prévue à la base pour déshydrater le plus possible le composé avant fluoration, cependant comme indiqués par les ATG effectuées sur CuBPA, l'eau de coordination est toujours en place dans le composé puisqu'elle n'est éliminée que dans la plage de température 170 – 200 °C que ce soit sous atmosphère inerte ou sous Air. Il n'est donc pas surprenant d'observer que ce traitement n'a finalement pas d'influence sur le mécanisme de fluoration.

Deux autres variations de programmes de fluoration sont effectuées et schématisées en Figure 139 et Figure 140.

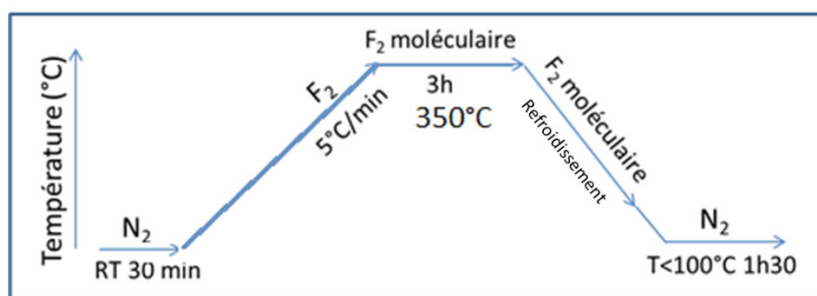


Figure 139 : Schéma du programme de fluoration privilégiant la fluoration directe du gabarit CuBPA (produit CuBPA F F350)

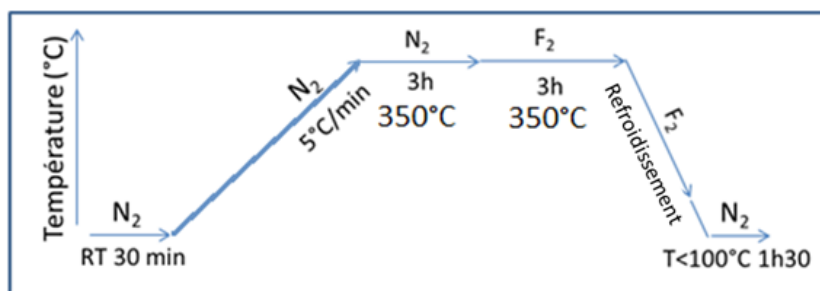


Figure 140 : Schéma du programme de fluoration privilégiant la stabilisation du produit de transformation de CuBPA (produit CuBPA N350 F350)

Le but de ces expériences est d'identifier l'impact que la structure du précurseur avant fluoration peut avoir sur la structure des produits fluorés obtenus. Pour ces deux expériences, le traitement sous fluor est réalisé à 350 °C et les résultats sont comparés par DRX à CuBPA (N110) F350. La première modification schématisée en Figure 139 consiste à injecter le fluor dans le réacteur alors que le gabarit BPA est encore maintenu à basse température. En effet, avec la méthode de fluoration utilisée dans tous les autres cas, le produit présent dans le réacteur avant fluoration n'est pas le gabarit BPA à partir de 200 °C mais un produit de sa dégradation comme $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ou d'autres phases non identifiées comme résumé dans le

Tableau XXXV en fin de partie sur l'étude de l'évolution thermique sous He. Le composé obtenu est dénommé CuBPA F F350 et son diffractogramme X est présenté en Figure 141.

La seconde expérience consiste au contraire à stabiliser au maximum la structure du précurseur à 350 °C avant d'injecter le fluor. En effet, dans le protocole classique, le produit est chauffé jusqu'à 350 °C à 5 °C/min mais aucun plateau de stabilisation sous azote n'est appliqué avant d'injecter le fluor : dès que la température de fluoration désirée de 350 °C est atteinte sous azote, le fluor est directement injecté. Le diffractogramme X du produit de fluoration obtenu dénommé CuBPA N350 F350 est présenté en Figure 141.

D'après ces résultats, nous constatons que le fait d'injecter le fluor à température ambiante (CuBPA F F350) ou à 350 °C (CuBPA F350) sans plateau de stabilisation sous N_2 n'impacte pas la composition des phases cristallisées mais impacte très nettement leur état de cristallinité, certainement en raison de la formation de multiples phases fluorées intermédiaires et difficiles à recristalliser en fluorures analogues CuF_2 et FeF_3 .

En revanche, si la stabilisation du précurseur à 350 °C sous azote est privilégiée, le produit présente une composition radicalement différente pour sa partie cristallisée. Le diffractogramme X de ce produit est « majoritairement » indexé à de l'Hématite Fe_2O_3 et de la Ténorite CuO comme le montre la Figure 142 en page suivante.

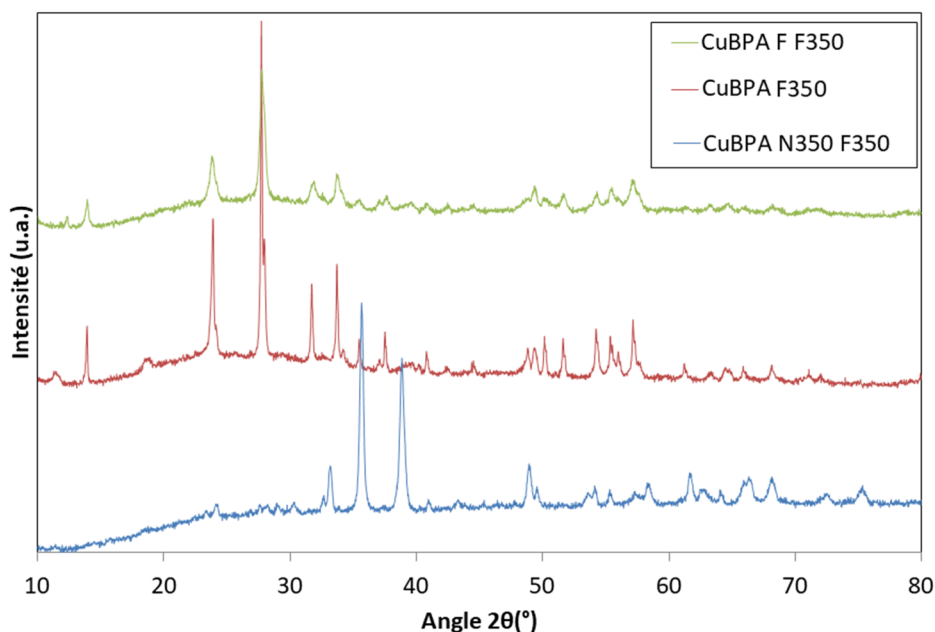


Figure 141 : Diffractogrammes X comparées de CuBPA F350 fluoré avec le protocole classique détaillé en Figure 125, de CuBPA F F350 fluoré avec le protocole de la Figure 139 et de CuBPA N350 F350 fluoré avec le protocole de la Figure 140

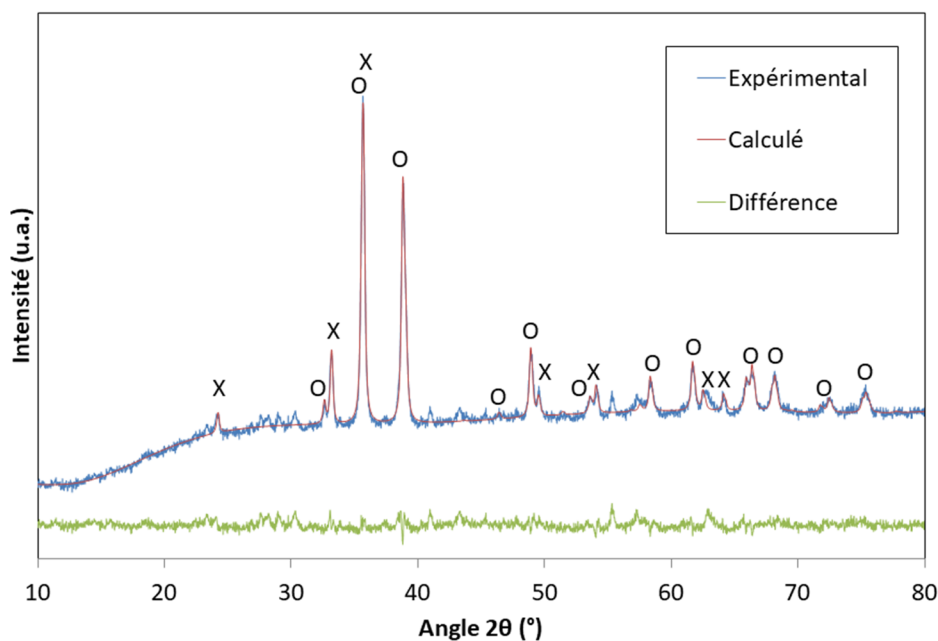


Figure 142 : Diffractogramme X de CuBPA N350 F350 et indexation à l'Hématite Fe_2O_3 (symbole X – ICSD 7797) et à la Ténorite CuO (Symbole O – ICSD 16025)

Ce résultat est assez surprenant car l'oxygène est a priori largement éliminé de la structure à cette température sous He d'après les ATG effectuées sur le précurseur CuBPA présentées précédemment et mettant en lumière une déshydratation prononcée. Le raisonnement qui suit est une supposition de mécanisme qui pourrait expliquer ce résultat

mais nécessiterait des caractérisations structurales supplémentaires pour être validé ou non comme des analyses XAS par exemple.

Nous pouvons émettre l'hypothèse qu'un chauffage prolongé permet de favoriser la transformation de l'intermédiaire $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ identifié précédemment en carbures de fer avec un dopage surfacique d'azote comme constaté dans la littérature à de nombreuses reprises d'après la review de Li et al⁵². Ces carbures de fer dopés à l'azote seraient majoritairement présents au moment de l'injection du fluor et difficiles à transformer du fait de la couche de dopage d'azote à la surface des carbures qui agit comme un revêtement sacrificiel. La couche azotée serait préférentiellement éliminée sous forme de NF_3 gazeux, laissant le cœur de la particule, constitué majoritairement de carbures, intact. La fluoration serait donc peu efficace sur le produit stabilisé après chauffage prolongé de CuBPA à 350 °C sous atmosphère inerte contrairement aux fluorations précédentes se faisant sur des structures plus instables comme le $[\text{Cu}_2(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$ obtenu à la fin du chauffage à 350 °C et sans palier thermique de stabilisation. Lors de l'ouverture du réacteur, le produit serait majoritairement constitué de carbures qui s'oxydent très rapidement une fois exposés à l'air, ce qui expliquerait la formation d'oxydes observée dans le diffractogramme X de CuBPA N350 F350. Cette oxydation rapide des carbures est corroborée par les observations faites dans la littérature reportée dans la revue bibliographique de Li et al⁵². Des expériences supplémentaires seraient nécessaires afin de mieux caractériser le changement de réactivité causé par cette modification de protocole de fluoration comme un balayage du temps de stabilisation du précurseur sous azote avant injection du fluor afin de confirmer la cristallisation graduelle des carbures azotés par exemple.

D'après cette étude de fluoration en températures et en l'absence d'une stabilisation préliminaire du précurseur dans le réacteur de fluoration sous azote, la composition du produit fluoré peut être résumée comme indiquée dans le **Tableau XXXVI** :

Tableau XXXVI : Résumé des phases stabilisées dans le produit de fluoration de CuBPA en fonction de la température avec le protocole décrit en Figure 125

| Plage de température de fluoration | 110 – 170 °C | 200 °C | 250 °C – 350 °C |
|------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Phases stabilisées | $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3 \cdot (\text{FeF}_6)_2$ | Intermédiaire structural Réarrangement important autour du cuivre | Mélange biphasique CuF_2 + HTB FeF_3 |

La fluoration de gabarits multi métalliques appliquée à CuBPA permet donc le maintien d'un gabarit multimétallique à basses températures ou au contraire une transformation totale en fluorures équivalents à hautes températures. Selon les applications souhaitées, la structure du produit fluoré peut donc être modulée afin de favoriser une fluoration topotactique ou au contraire une transformation totale en fluorures analogues.

Dans le cas présent, les propriétés électrochimiques de CuBPA fluoré à 140, 200 et 350 °C représentant chacune des zones de température présentées ci-dessus sont évaluées dans

la partie suivante. En effet, les composés BP/BPAs issus de la coprécipitation de mélanges binaires peuvent être synthétisés de manière plus reproductible que les compositions ternaires ou quaternaires en plaçant le sel métallique M(II) en large excès par rapport au précurseur $K_3Fe(CN)_6$. La stœchiométrie métallique théorique désirée a été expérimentalement systématiquement atteinte dans le produit de coprécipitation, l'excès de M(II) n'ayant pas précipité étant éliminé lors du lavage. Parmi les trois binaires étudiés CuBPA, MnBPA et FeBP, CuBPA est privilégié car il contient les deux principaux centres redox d'intérêt électrochimique que sont Cu^{2+} et Fe^{3+} , les fluorures correspondants CuF_2 et FeF_3 possédant des propriétés électrochimiques théoriques particulièrement intéressantes comme détaillé en chapitre bibliographique et dans le chapitre 2.

III. Propriétés électrochimiques de CuBPA fluorés

Cette étude électrochimique a principalement pour but d'identifier les différences de mécanisme en fonction de la température de fluoration. Le mécanisme électrochimique de CuBPA F350 est ensuite comparé aux fluorures simples et à celui des produits obtenus par cobroyage de fluorures présentés dans le chapitre 2. La stabilité de ces produits dans les électrolytes organiques étant très délicate, les propriétés des produits fluorés sont évaluées avec un électrolyte polymère afin d'éviter ces réactions de dégradation indésirables (voir Chapitre 2). Ainsi cela permet également d'évaluer la compatibilité de ces matériaux avec l'utilisation de batteries Lithium tout solide (ASSB).

Pour savoir si le maintien d'un gabarit multimétallique fluoré est bénéfique pour la réponse électrochimique, la voltammétrie cyclique est d'abord utilisée pour déterminer la nature des étapes redox successives. Le premier et le deuxième cycle pour chaque échantillon fluoré sont représentés sur la Figure 143 a) et b), respectivement. Pour scruter la réponse électrochimique complète, le comportement électrochimique est enregistré sur une large fenêtre de potentiel 0,05 V - 4,1 V vs Li^+/Li avec un départ en réduction. En comparant le courant normalisé par la masse active contenue dans le dépôt utilisé, l'activité électrochimique varie de la façon suivante : CuBPA F350 > CuBPA F140 > CuBPA F200, ceci pour les deux premiers cycles. Pour le premier cycle, des pics anodiques à 2,9 et 1,5 V plus prononcés sont observés pour CuBPA F350, montrant la présence de sites redox bien définis dans le matériau à 2,9 et 1,5 V vs Li^+/Li . En revanche, les voltammogrammes de CuBPA F-140 et -200 présentent des pics larges et moins intenses.

L'activité redox des échantillons fluorés est liée à l'état d'oxydation des deux cations de transition. Il semble difficile d'attribuer la différence de réponse électrochimique à une différence dans leur état d'oxydation moyen, car les degrés d'oxydation sont maintenus pendant la fluoration à Cu^{2+} et Fe^{3+} dans les trois matériaux comme indiqué par la caractérisation des matériaux. L'activité redox pourrait être partiellement entravée par la mauvaise accessibilité aux centres redox en raison d'une agglomération des particules plus

importante et donc limiter la diffusion. Ceci pourrait provenir d'une structure locale peu ouverte ne permettant pas la mobilité des cations Li^+ . En effet, les pics redox moins définis pour CuBPA F140 pourraient s'expliquer par la présence d'une phase multi-métallique intégrant les deux centres redox dans une même structure pérovskite inversée $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3.(\text{FeF}_6)_2$ trop dense pour permettre la diffusion des cations Li^+ à l'image de ce qui était observé lors de l'étude du cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ en chapitre 2. Cela aboutit à un rapport redox sur surface qui ne permet pas l'accessibilité des ions Lithium, ce qui entraîne une réponse multi-sites ou de type pseudo-capacitive comme observé pour les composés F-140 et F-200.

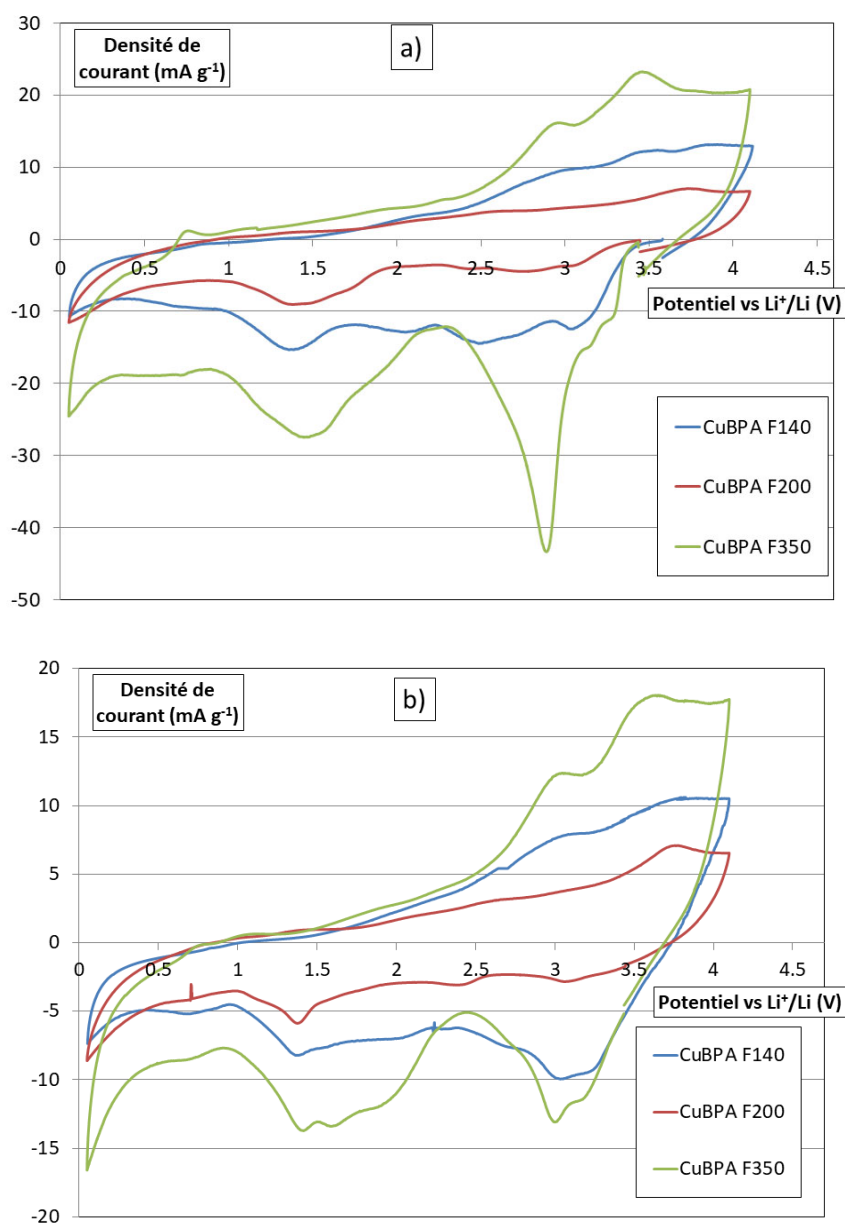


Figure 143 : Voltammétrie cyclique de CuBPA fluorés à différentes températures
 a) Premier cycle b) Deuxième cycle Vitesse de balayage : $0,02 \text{ mV/s}$

La réponse électrochimique du cobroyage mécanique $3 \text{ CuF}_2 / 2 \text{ FeF}_3$, dont l'analyse complète est présentée dans le chapitre 2, est superposée à celle de CuBPA F350. Cette comparaison du premier cycle des voltammogrammes de ces deux produits en Figure 144 permet de mettre en évidence les différences entre les deux méthodes de préparation d'un matériau multimétallique fluoré. Les caractéristiques et identifications des étapes redox dans la courbe de cobroyage mécanique et dans CuBPA F350 sont résumées dans le **Tableau XXXVII** : les caractéristiques relevées (intensité du pic et variations de potentiel) sont commentées par rapport à la courbe théorique $3 \text{ CuF}_2 / 2 \text{ FeF}_3$ construite dans le chapitre 2.

Des différences importantes peuvent être observées dans la première réduction entre les deux méthodes de préparation d'un composite multimétallique fluoré. Pour le pic CuF_2 à 2,7 V, il est beaucoup plus intense avec CuBPA F350 qu'avec le cobroyage mécanique. Cela peut être dû à une meilleure dispersion des centres redox obtenue avec la fluoration de CuBPA conduisant à une réduction et une homogénéisation en taille des particules de CuF_2 par rapport au broyage mécanique et donc à une amélioration de l'activité électrochimique du cuivre.

Une autre caractéristique intéressante est l'étape de conversion lors de la première décharge. L'échantillon broyé présente deux pics d'intensités relativement faibles et séparés à 2,1 et 1,4 V tandis que CuBPA F350 ne présente qu'un seul pic large et intense centré sur 1,5 V. Il est très probable que le pic large pour CuBPA F350 résulte du recouvrement de ces deux pics présents dans le produit de cobroyage (étiquetés 3 et 4 dans le **Tableau XXXVII**). Cela peut signifier que l'étape de conversion qui se déroule en deux étapes distinctes pour le produit de cobroyage est différente pour CuBPA F350. Il est possible que les transformations de phases intermédiaires lors de la conversion soient plus progressives dans le cas de CuBPA F350 par rapport au cobroyage mécanique au premier cycle grâce à une dispersion et une taille des domaines CuF_2 et FeF_3 plus homogène. En effet, nous pouvons supposer que, dans le produit CuBPA F350 qui est issu de la fluoration d'un gabarit multimétallique dans lequel les centres redox sont placés à distances régulières, la formation de tailles de particules de CuF_2 et FeF_3 soient plus homogènes car régulée par la distance initiale Cu-Fe dans la structure cristalline du précurseur BPA, rendant ainsi les mécanismes redox plus interdépendants des fluorures du mélange intime $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ formé. Au contraire, lors d'un cobroyage mécanique, cette répartition des domaines CuF_2 et FeF_3 est plus aléatoire, ce qui peut expliquer ces différences d'activités électrochimiques observées en première réduction.

Dans l'oxydation suivante, des densités de courant similaires sont observées pour le CuBPA F350 et le cobroyage mécanique avec un double pic lié à l'activité de FeF_3 à 3 et 3,5 V suivi d'un pic à 3,8 V lié au CuF_2 apparaissant sous la forme d'un pic de faible intensité également présent dans la courbe théorique à potentiel équivalent.

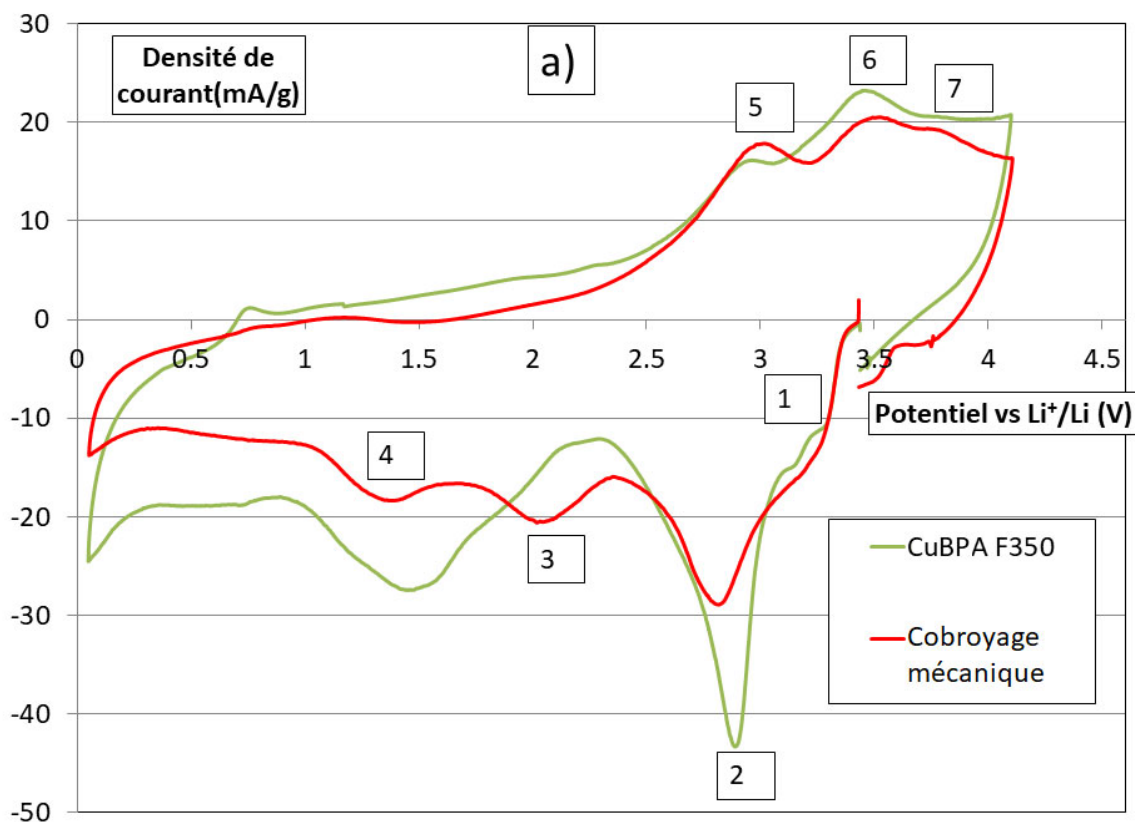


Figure 144 : Voltammétrie cyclique du premier cycle de CuBPA F350 et d'un produit de cobroyage mécanique $3 \text{ CuF}_2/2 \text{ FeF}_3$ Vitesse de balayage : $0,02 \text{ mV/s}$ Début en réduction

Tableau XXXVII : Indexation redox et caractéristiques des pics observés en voltammétrie cyclique dans la signature du cobroyage mécanique et de CuBPA F350 par rapport à la courbe théorique $3 \text{ CuF}_2/2 \text{ FeF}_3$ dans le premier cycle

| Pic | Gamme de potentiel (V vs. Li^+/Li) | Evènement rédox d'après la courbe théorique | Cobroyage mécanique | CuBPA F350 |
|-----|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------|
| 1 | 3,4 - 3,1 V (D) | $\text{FeF}_3 + x \text{ Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}_x\text{FeF}_3$ | + | + |
| 2 | 3,1 - 2,6 V (D) | $\text{CuF}_2 + 2 \text{ Li}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{Cu} + 2 \text{ LiF}$ | + | ++ |
| 3 | 1,8 - 1,5 V (D) | $\text{Li}_x\text{FeF}_3 + (3-x) \text{ Li}^+ + (3-x) e^- \rightarrow \text{Fe} + 3 \text{ LiF}$ En une ou deux étapes réactionnelles | ↗ | ↔ |
| 4 | 1,4 - 1,2 V (D) | | + | ++ |
| 5 | 2,8 - 3,1 V (C) | $\text{Fe} + 3 \text{ LiF} \rightarrow \text{Li}_x\text{FeF}_3 + (3-x) \text{ Li}^+ + (3-x) e^-$ | + | + |
| 6 | 3,3 - 3,6 V (C) | $\text{Li}_x\text{FeF}_3 \rightarrow \text{FeF}_3 + x \text{ Li}^+ + x e^-$ | + | + |
| 7 | 3,7 - 3,9 V (C) | $\text{Cu} + 2 \text{ LiF} \rightarrow \text{CuF}_2 + 2 \text{ Li}^+ + 2 e^-$ | + | + |

D: décharge, C: charge

Intensité : Similaire =, Plus intense +, Très intense ++

Potentiel : Variation de potentiel ↗ ou ↘, élargissement ↔

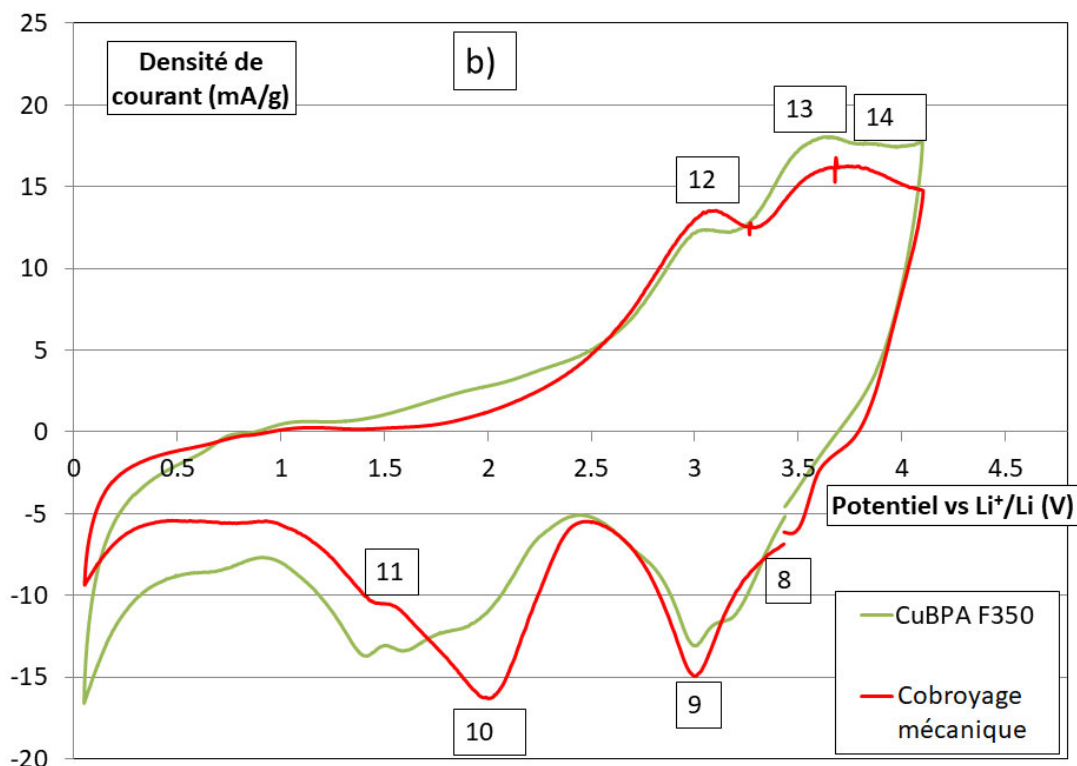


Figure 145 : Voltammétrie cyclique du deuxième cycle de CuBPA F350 et d'un produit de cobroyage mécanique $3 \text{ CuF}_2/2 \text{ FeF}_3$
Vitesse de balayage : $0,02 \text{ mV/s}$

Tableau XXXVIII : Indexation redox et caractéristiques des pics observés en voltammétrie cyclique dans la signature du cobroyage mécanique et de CuBPA F350 par rapport à la courbe théorique $3 \text{ CuF}_2/2 \text{ FeF}_3$ dans le deuxième cycle

| Pic | Gamme de potentiel (V vs. Li^+/Li) | Evènement rédox d'après la courbe théorique | Cobroyage mécanique | CuBPA F350 |
|-----|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------|
| 8 | 3,5-3,2V (D) | $\text{CuF}_2 + 2 \text{ Li}^+ + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Cu} + 2 \text{ LiF}$ | = | = |
| 9 | 3,2-2,7V (D) | $\text{FeF}_3 + x \text{ Li}^+ + x \text{ e}^- \rightarrow \text{Li}_x\text{FeF}_3$ | \leftrightarrow \nearrow + | \leftrightarrow \nearrow + |
| 10 | 2,1-1,5V (D) | Conversion $\text{Li}_x\text{FeF}_3 + (3-x) \text{ Li}^+ + (3-x) \text{ e}^- \rightarrow \text{Fe} + 3 \text{ LiF}$ | \nearrow \leftrightarrow + | \leftrightarrow \leftrightarrow + |
| 11 | 1,5-1,4V (D) | Réaction irréversible | / | / |
| 12 | 2,7-3,1V (C) | $\text{Fe} + 3 \text{ LiF} \rightarrow \text{Li}_x\text{FeF}_3 + (3-x) \text{ Li}^+ + (3-x) \text{ e}^-$ | + | + |
| 13 | 3,4-3,6V (C) | $\text{Li}_x\text{FeF}_3 \rightarrow \text{FeF}_3 + x \text{ Li}^+ + x \text{ e}^-$ | + | + |
| 14 | 3,7-3,9V (C) | $\text{Cu} + 2 \text{ LiF} \rightarrow \text{CuF}_2 + 2 \text{ Li}^+ + 2 \text{ e}^-$ | + | + |

D: décharge, C: charge

Intensité : Similaire =, Plus intense +, Très intense ++
Potentiel : Variation de potentiel \nearrow or \searrow , élargissement \leftrightarrow

Pour le deuxième cycle, la forme du voltammogramme est similaire entre le CuBPA F350 et le cobroyage mécanique. Le début de l'étape de conversion de FeF_3 semble être légèrement différent pour les deux produits considérés, le pic du voltammogramme lui étant indexé commençant vers 2,4 V pour le cobroyage mécanique et 2,3 V pour CuBPA F350 mais élargi aux potentiels faibles. Quantitativement, l'amélioration observée en première décharge pour la fluoration du gabarit par rapport au cobroyage mécanique est nivelée dans le deuxième cycle, même si les deux produits présentent toujours de meilleures performances que la simple addition théorique des deux composantes CuF_2 et FeF_3 comme le montre le **Tableau XXXVIII**.

Des mesures galvanostatiques sont effectuées dans une fenêtre de potentiel de 1 à 4,1 V associée à une densité de courant de 10 mA g^{-1} de masse active en décharge et 2 mA g^{-1} en charge. Ces densités de courant ont été choisies d'après des travaux de thèse sur FeF_3 ¹ : en effet, ces paramètres permettent d'étudier les matériaux fluorés en optimisant le nombre d'électrons échangés avec des capacités proches des valeurs théoriques lors du premier cycle. Ces faibles densités de courant permettent de compenser la faible conductivité des fluorures et de comparer le comportement des fluorures dans les conditions de cyclage les plus favorables possible. Un échantillon de CuF_2 et un échantillon de FeF_3 ont également cyclé dans les mêmes conditions. Les profils potentiel en fonction de la capacité $V(Q)$ sont présentés sur la Figure 146 a) et les courbes dérivées résultantes dQ / dV pour la première décharge (**notation 1^{ère} décharge => 1D**) et la première charge (**notation 1^{ère} charge => 1C**) sont reportées sur la Figure 146 b) et c) respectivement. Ceci permet de comparer les potentiels des réactions électrochimiques associées (l'intensité dQ / dV n'est ici pas prise en compte).

Dans le cas du FeF_3 , du CuF_2 et du cobroyage mécanique, la première capacité de décharge Q (1D) atteint une valeur proche de la capacité théorique maximale avec 714, 528 et 602 mAh g^{-1} , respectivement. Cela met en évidence l'absence de réactions secondaires de ces fluorures avec l'électrolyte PEO comme constaté dans le chapitre 2. Q (1D) pour CuBPA F350 est significativement plus élevée que la capacité théorique attendue d'après sa composition proche de celle du cobroyage mécanique $3 \text{CuF}_2/2 \text{FeF}_3$. Une contribution irréversible peut provoquer cette augmentation apparente de capacité. Pendant 1D, le potentiel moyen pour le cobroyage mécanique et CuBPA F350 est plus élevé que pour CuF_2 et FeF_3 , ce qui confirme les observations déjà faites par voltammétrie cyclique.

Les événements redox en mode galvanostatique $V(Q)$ sont visualisés par un plateau et par un pic dans la courbe de dérivée associée dQ / dV . Pour faciliter l'indexation, ces contributions sont étiquetées sur les courbes. Les caractéristiques des différentes étapes redox sont résumées pour 1D et 1C dans le **Tableau XXXIX** et dans le **Tableau XL**, respectivement.

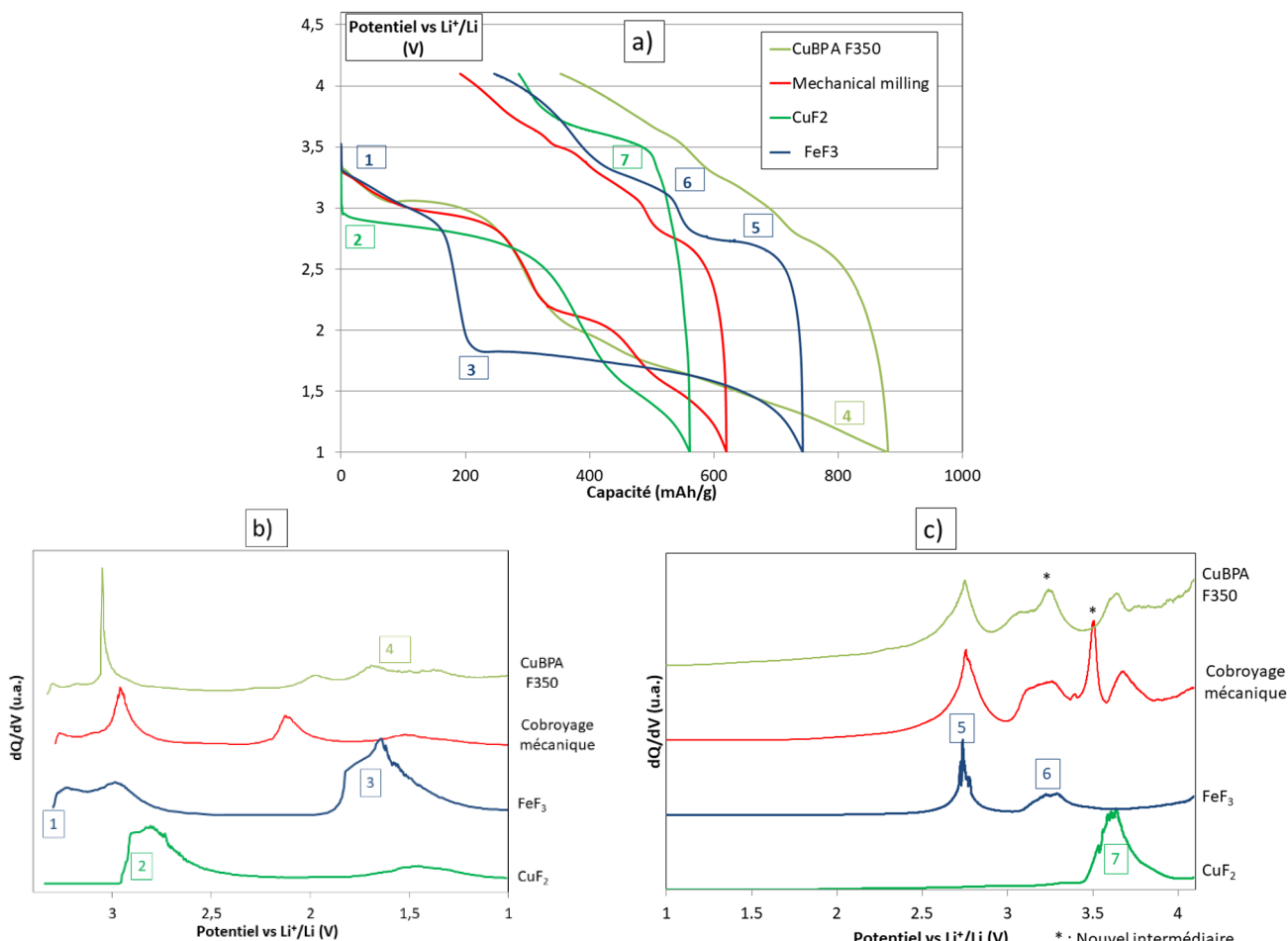


Figure 146: Comparaison des premiers cycles galvanostatiques (a), b) dQ/dV (1D) et c) dQ/dV (1C). Densité de courant de 10 et 2 mA/g en 1D (1ère décharge) et 1C (1ère charge), respectivement

Tableau XXXIX : Résumé des étapes redox identifiées sur les courbes galvanostatiques de CuF_2 et FeF_3 et leur dérivée et comparaison avec CuBPA F350 et cobroyage mécanique lors de la première décharge

| Etiquette | Gamme de potentiel (V vs. Li^+/Li) | Evènement redox | Cobroyage mécanique | CuBPA F350 |
|-----------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------|
| 1 | 3,3 - 3,0 V | $\text{FeF}_3 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_x\text{FeF}_3$ | = | = |
| 2 | 3,0 - 2,7 V | $\text{CuF}_2 + 2 \text{Li}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu} + 2 \text{LiF}$ | ↗ | ↗↗ |
| 3 | 1,8 - 1,5 V | $\text{Li}_x\text{FeF}_3 + (3-x) \text{Li}^+ + (3-x) \text{e}^- \rightarrow \text{Fe} + 3 \text{LiF}$ | ↗ | ↗ |
| 4 | 1,6 - 1,4 V | Contribution irréversible | / | / |

Tableau XL : Résumé des étapes redox identifiées sur les courbes galvanostatiques de CuF_2 et FeF_3 et leur dérivée et comparaison avec CuBPA F350 et cobroyage mécanique lors de la première charge

| Etiquette | Gamme de potentiel (V vs. Li^+/Li) | Evènement redox | Cobroyage mécanique | CuBPA F350 |
|-----------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------|
| 5 | 2,6 - 2,8 V | $\text{Fe} + 3 \text{LiF} \rightarrow \text{Li}_x\text{FeF}_3 + (3-x) \text{Li}^+ + (3-x) \text{e}^-$ | = | = |
| 6 | 3,1 - 3,3 V | $\text{Li}_x\text{FeF}_3 \rightarrow \text{FeF}_3 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^-$ | ↘ | ↘ |
| 7 | 3,4 - 3,7 V | $\text{Cu} + 2\text{LiF} \rightarrow \text{CuF}_2 + 2 \text{Li}^+ + 2 \text{e}^-$ | = | = |

Potentiel : Variation de potentiel =, ↗ ou ↘, élargissement ↔

A partir de l'analyse des profils $V(Q)$ et dQ / dV associés aux tables, les mécanismes électrochimiques apparaissent similaires entre CuBPA F350 et le cobroyage mécanique comme indiqué par voltammétrie cyclique. L'analyse de la courbe des dérivés 1D confirme des potentiels de réaction plus élevés que CuF_2 ou FeF_3 seuls et l'amélioration des performances électrochimiques pour un fluorure multimétallique. Cependant, des différences sont relevées entre les deux produits. Un plateau correspondant à la réduction de CuF_2 est situé à 3,1 V pour CuBPA F350 tandis que le potentiel continue de diminuer pour le cobroyage mécanique, montrant l'amélioration de l'activité du cuivre pour la fluoration de gabarit CuBPA observée par voltammétrie cyclique. Une autre caractéristique intéressante du CuBPA F350 est l'étape de conversion ($< 2,1$ V) avec une évolution de potentiel moins forte qu'avec le cobroyage mécanique. Cela peut provenir d'une meilleure dispersion des centres redox comme déjà indiqué par voltammétrie cyclique et à un mélange plus intime des centres redox qui améliore la synergie et conduit donc à l'absence d'étapes redox claires et séparées dans la courbe galvanostatique résultante comme observé lors de 1D par voltammétrie cyclique. La structure de CuBPA F350 favorise les interactions entre les centres redox Cu et Fe résultant en un mécanisme plus hybridé entre CuF_2 et FeF_3 surtout en conversion qu'après cobroyage mécanique.

Au cours de l'oxydation suivante, les étapes redox sont difficiles à distinguer car aucun plateau clair n'est observé. Le potentiel des réactions redox est comparé en analysant qualitativement la courbe de dérivée présentée sur la Figure 146 c). Les trois mêmes étapes redox identifiées avec FeF_3 (marqué 5 et 6) et CuF_2 (marqué 7) sont maintenues aux mêmes potentiels. Cependant, un pic supplémentaire est présent à la fois dans le CuBPA F350 et la courbe dérivée de cobroyage mécanique 1C à 3,2 V pour CuBPA F350 et à 3,5 V pour le cobroyage mécanique, signalé par un astérisque. Ce pic supplémentaire ne peut pas être attribué au redox de FeF_3 ou de CuF_2 et pourrait donc être dû à l'apparition d'une phase intermédiaire supplémentaire dans le mécanisme électrochimique dont la formation est permise par la très faible densité de courant appliquée de 2 mA g^{-1} .

Il est intéressant de noter que ce pic supplémentaire se produit à une plage de potentiel plus faible en charge pour CuBPA F350 que pour le cobroyage mécanique en 1C (maximum à 3,2 V contre 3,5 V) : cette phase intermédiaire pourrait donc être plus facile à former dans le cas du CuBPA F350 que dans le produit de cobroyage grâce à une meilleure dispersion homogène et une taille régulière des domaines redox.

Cette analyse du pic supplémentaire apparaissant dans les profils de dérivées est cependant à prendre à la marge et des caractérisations pendant cyclage seraient nécessaires pour confirmer ou non si l'existence de ce pic est effectivement reliée à une différence de mécanisme électrochimique des fluorures multimétalliques par rapport aux fluorures simples.

Cette étude électrochimique confirme la pertinence de la fluoration de gabarits multimétalliques MMTF pour la préparation de composites fluorés multimétalliques comme matériaux de cathode dans les batteries Lithium tout solide. En effet, les propriétés électrochimiques de CuBPA F350 étant similaires voire plus intéressantes que celles du produit obtenu par cobroyage mécanique. La technique MMTF est également plus facilement transposable à une échelle pilote industrielle que le cobroyage mécanique.

Conclusion générale sur les Bleus de Prusse et leur fluoration

Nous avons identifié les BP/BPAs comme une famille de composés particulièrement intéressante pour la synthèse par fluoration de matériaux fluorés multi métalliques ayant une application finale dans le stockage électrochimique. Nous avons montré que ces composés pouvaient être préparés simplement par coprécipitation et en quantité importante tout en utilisant des réactifs facilement disponibles comme les chlorures de métaux de transition. De plus, une grande variété de composés peut être synthétisée avec différents ratios stœchiométriques de métaux, permettant une versatilité dans la formulation du matériau d'électrode finale en offrant la possibilité de sélectionner le ratio entre les différents centres métalliques.

Après avoir démontré la versatilité de compositions de BP/BPAs synthétisables par coprécipitation, nous avons rassemblé des informations sur leur mécanisme d'évolution thermique : nous avons ainsi caractérisé un mécanisme séparé en plusieurs étapes bien distinctes avec des plateaux de stabilité intermédiaires. Ce découpage du mécanisme réactionnel nous permet de sélectionner la structure du produit à fluorer selon la température. Dans un premier temps, d'après ces données sur l'évolution thermique, la température de 170 °C a été choisie pour favoriser le maintien du gabarit BPA avant injection du fluor. Ce programme de fluoration appliqué aux binaires MnBPA, CuBPA et FeBP aboutit à la formation de produits très amorphes et multiphasiques en raison des nombreux pics de diffraction présents non identifiés. Nous nous sommes ensuite focalisés sur l'influence de la température de fluoration sur la nature du produit formé dans le cas du CuBPA. D'après les informations DRX, les effets de la fluoration sont directement reliés au comportement thermique du BPA. Ainsi, aux basses températures, une phase anti-pérovskite $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3(\text{FeF}_6)_2$ est formée, montrant qu'un gabarit fluoré multi-métallique est conservé après fluoration de CuBPA. Après un réarrangement important de l'ordre local identifié par XAS à 200 °C et notamment autour des cations cuivre, la fluoration conduit à un mélange biphasique de fluorures CuF_2 et HTB- FeF_3 à 350 °C.

Le comportement électrochimique est étudié par voltammétrie cyclique et en mode galvanostatique avec une membrane d'électrolyte solide. CuBPA fluoré à 350 °C s'avère légèrement plus performant que le produit de cobroyage mécanique, et les deux présentent de meilleures propriétés électrochimiques que la simple addition de ses deux composants, CuF_2 et FeF_3 . Cette amélioration s'explique par une dispersion initiale des centres redox Cu et Fe plus prononcée et liée à la structure initiale du précurseur BPA non fluoré. La capacité théorique maximale de 600 mAh g^{-1} est atteinte en première réduction, faisant de la fluoration de gabarits CuBPA une approche très attrayante pour préparer une cathode multimétallique fluorée. En effet, le composite $\text{CuF}_2 / \text{FeF}_3$ formé pourrait théoriquement tripler la densité d'énergie massique obtenue actuellement avec les matériaux NMC au niveau de la cathode (600 mAh/g pour le cobroyage $3 \text{ CuF}_2 / 2 \text{ FeF}_3$ contre 200 mAh/g pour les matériaux de cathode NMC classiquement utilisés de formule générale $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$). De plus, le produit de fluoration de CuBPA à 350 °C présente des améliorations de propriétés électrochimiques par rapport au procédé de cobroyage mécanique ou par rapport à l'utilisation de métaux fluorés simples comme FeF_3 .

Chapitre 4 : Fluoration de
Gabarits Multi Métalliques
appliquée aux Hydroxydes
Doubles Lamellaires (HDL)

Préambule

Après avoir mis au point une technique de Fluoruration de Gabarits Multi Métalliques MMTF à partir d'une étude de cas sur les BP/BPA et notamment sur CuBPA, l'objectif de ce chapitre est de démontrer son adaptabilité à un autre type de gabarit multimétallique, i.e. de composés dont la structure cristalline inclut plusieurs centres métalliques de nature chimique différente. La technique MMTF est donc appliquée à des composés de la famille des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL). Les HDL sont des composés présentant une structure lamellaire schématisée en Figure 147.

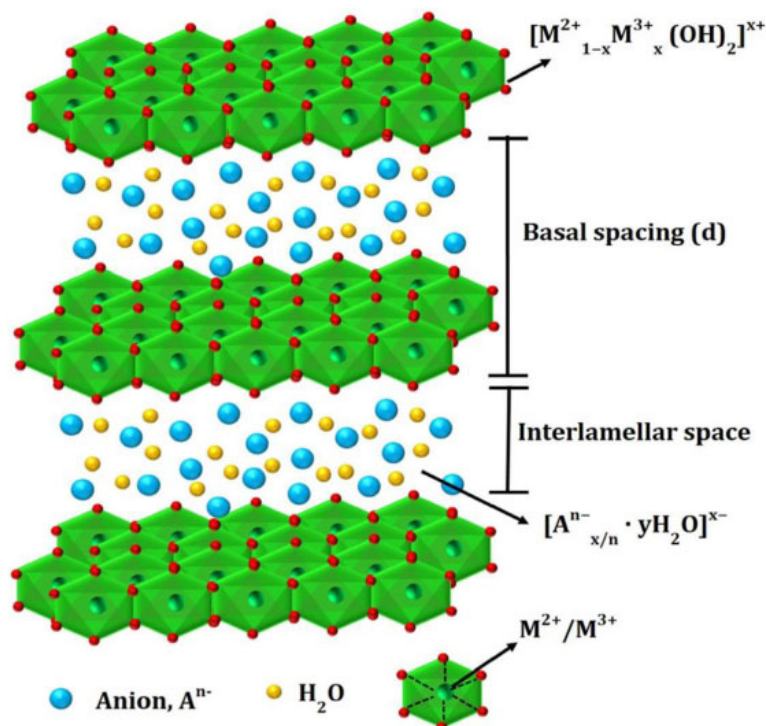


Figure 147 : Structure schématique des HDL⁵⁹

Ces composés ont une composition générale $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2] \cdot A_{x/n}^{n-} \cdot m H_2O$ avec M^{2+} des cations divalents (comme Cu^{2+} , Mg^{2+} ou Fe^{2+}), M^{3+} des cations trivalents (comme Al^{3+} ou Fe^{3+}) et A^{n-} un anion pouvant être monovalent (comme NO_3^- , Cl^- , F^-) ou divalent (tel que CO_3^{2-}).

Leur structure dérive de la Brucite de formule $Mg(OH)_2$ et se présente sous forme de feuillets dans lesquels une partie des ions Mg^{2+} est substituée par des cations trivalents : l'excès de charges positives ainsi créé dans la structure des feuillets dits cationiques est compensé par l'insertion d'anions dans l'espace entre deux feuillets successifs dit espace interlamellaire. Il est alors possible d'obtenir une grande variété de composition en substituant les cations constituant les feuillets et les anions occupant l'espace interlamellaire selon l'utilisation souhaitée. Ces composés sont utilisés dans un grand nombre d'applications comme la catalyse, l'encapsulation de principes actifs⁵⁹ ou même en électrochimie⁶¹ grâce à leur structure ouverte permettant l'intercalation de toutes sortes d'ions ou de molécules dans

l'espace interlamellaire. Il est à noter que cet espace interlamellaire contient également des molécules d'eau, les HDL étant naturellement hydratés à l'air libre.

Les précurseurs à la fluoration à base d'HDL ont été préparés par coprécipitation avec un rapport théorique entre cations métalliques Cu(II)/Fe(III) similaire à celui présent dans CuBPA, ceci en vue de pouvoir comparer les propriétés électrochimiques obtenues après fluoration des deux types de gabarits. Comme tous les matériaux préparés par chimie douce, leur traitement thermique implique des modifications structurales successives et souvent complexes. Le mécanisme d'évolution thermique des HDL peut être séparé en étapes réactionnelles. Cette succession d'étapes est analogue au mécanisme d'évolution thermique du composé CuBPA du chapitre précédent. On est donc en droit de penser qu'une sélection de produits inédits fluorés à différentes températures pourra être obtenue. La structure et le comportement thermique du matériau sont ainsi caractérisés par DRX et par ATG MS, respectivement, afin d'élaborer le protocole de fluoration. Les produits de fluoration sont ensuite caractérisés et leurs réponses électrochimiques comparées par voltammétrie cyclique en présence d'un électrolyte solide. Une étude de cyclage longue durée utilisant des cathodes pré-imprégnées par l'électrolyte solide est proposée en fin de chapitre afin de comparer les performances en cyclages galvanostatiques des cathodes multi métalliques fluorées préparées par MMTF par rapport aux matériaux de référence du Chapitre 2.

I. Synthèse du précurseur HDL

Dans le but de comparer les propriétés électrochimiques après fluoration entre un gabarit de type BPA à celui d'un HDL, nous cherchons dans l'idéal à synthétiser une structure HDL uniquement stabilisée par Cu(II) comme cation divalent et Fe(III) comme cation trivalent. De plus, le rapport molaire Cu/Fe de l'HDL visé est celui de CuBPA de formule $\text{Cu(II)}_3[\text{Fe(III)(CN)}_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Le ratio molaire métallique théorique Cu/Fe a donc été fixé à 3/2 pour le précurseur HDL ciblé.

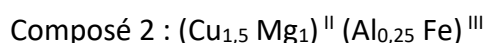
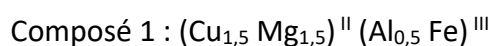
D'après la littérature, ces deux cations Cu(II) et Fe(III) seuls dans le feuillet de l'HDL ne permettent pas d'obtenir une structure de feuillet cationique stable et donc une structure HDL. Il est alors nécessaire d'ajouter un ou deux autres cations pour stabiliser la structure : l'ion magnésium +II et l'ion aluminium +III notamment qui constituent l'hydrotalcite classique sont privilégiés.

En effet, ces cations permettent d'assurer une cohésion de l'ensemble du feuillet lors de la synthèse de l'HDL d'après la littérature. Cependant, leurs équivalents fluorés MgF_2 et AlF_3 ont des potentiels de réaction théorique plus bas vis-à-vis du Lithium mais aussi des densités d'énergie massique bien plus faibles que CuF_2 et FeF_3 comme le montre le **Tableau XLI**.

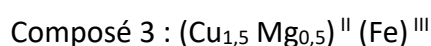
Tableau XLI : Caractéristiques théoriques des métaux fluorés analogues de la composition métallique des HDL choisis¹⁰⁵

| | Potentiel redox théorique (en V vs Li ⁺ /Li) et nombre d'électrons échangés | Densité d'énergie massique (Wh/kg) |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| MgF ₂ | 0,54 (2 e ⁻) | 380 |
| CuF ₂ | 3,54 (2 e ⁻) | 1645 |
| FeF ₃ | 2,73 (3 e ⁻) | 1644 |
| AlF ₃ | 1,15 (3 e ⁻) | 880 |

Il est donc nécessaire de minimiser autant que possible leur présence dans le composé HDL final afin d'obtenir un matériau de cathode le plus électrochimiquement actif dans les hauts potentiels mais aussi avec une densité d'énergie optimisée. Deux compositions de feuillets sont sélectionnées d'après l'étude bibliographique^{78,106,107} :



Par la suite, la possibilité de synthétiser un HDL sans aluminium est également étudiée :



Ainsi, le composé le plus intéressant à synthétiser pour être directement utilisé en tant que précurseur de fluoration est le composé 3 car maximisant la proportion de cations Cu(II) et Fe(III) dont les fluorures analogues CuF₂ et FeF₃ sont plus intéressants pour leurs propriétés électrochimiques que Al(III) et Mg(II) donnant AlF₃ et MgF₂ (**Tableau XLI**).

Deux stratégies différentes pourront être envisagées à partir de l'étude de ces trois types de compositions métalliques. La première consiste à minimiser directement la quantité de Mg et Al au moment de la synthèse et donc dans le précurseur HDL formé, c'est à dire privilégier le composé 3. La deuxième stratégie requiert la mise en place d'un traitement post synthèse pour minimiser la quantité de Mg et Al : cette stratégie privilégie la synthèse d'HDL de compositions 1 ou 2. Ce traitement pourrait être fait directement sur le précurseur non fluoré en post synthèse voir en post fluoration par « selective etching » des composés à base de Mg et Al dans le produit.

Dans cette thèse, la première stratégie est explorée : dans le cas où la deuxième stratégie est envisagée, les données structurales sur les synthèses d'HDL de composition 1 ou 2 sont également présentées dans ce chapitre.

Les ions chlorures sont favorisés pour occuper l'espace interlamellaire. En effet, ceux-ci sont particulièrement intéressants car ils sont très labiles et pourront être éventuellement remplacés par le fluor par substitution anionique lors de la fluoration pour aboutir à un maintien d'un gabarit multimétallique à l'image de ce qui a été obtenu pour le composé CuBPA avec les ligands cyano. Par ailleurs, la présence de carbonates CO₃²⁻ doit être évitée car la fluoration de ces éléments pourrait entraîner la formation d'un composé solide de formule CF_x avec 0 < x ≤ 1, impuretés fortement isolantes électrochimiquement, entraînant une

dégradation des performances du composé formé. Les anions carbonates pouvant se former par un simple contact avec le CO₂ atmosphérique lors de la synthèse effectuée à des pH basiques, il est donc nécessaire de travailler sous atmosphère inerte pour permettre la seule intercalation des chlorures et éviter une contamination par des carbonates. Le protocole de synthèse utilisé est présenté en Annexe 4.

Enfin, de faibles temps de mûrissement sont privilégiés : en effet, tout comme pour les BPAs, des tailles réduites de particules sont visées pour favoriser les réactions totales gaz solide avec le fluor moléculaire et abaisser les températures de réaction respectivement.

Les produits obtenus par coprécipitation sont ensuite caractérisés par DRX afin de déterminer les conditions de formation d'une structure HDL dans la partie cristallisée du produit pour chacune des trois compositions cationiques identifiées. Le produit le plus pertinent vis-à-vis de la stratégie choisie dans cette thèse, c'est-à-dire dans lequel une phase de structure HDL est identifiée dans la partie cristallisée et dont la composition théorique comporte le moins de cations structurants Al et Mg, sera ensuite caractérisé structurellement plus exhaustivement. Ce programme de caractérisation comprend d'autres techniques d'analyses comme le XAS, la Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflectance totale atténuée (FTIR ATR) ou la Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP AES). Son mécanisme d'évolution thermique sera notamment étudié par Analyse ThermoGravimétrique couplée à de la Spectrométrie de Masse (ATG MS).

Dans un premier temps, les conditions de formation d'une phase HDL cristallisée pour chacun des trois types de compositions retenus sont explorées.

a) Synthèse de l'HDL (Cu_{1,5}Mg_{1,5})^{II} (Al_{0,5}Fe₁)^{III}

Ce premier HDL synthétisé désigné par la suite sous l'appellation (Cu_{1,5}Mg_{1,5})^{II}(Al_{0,5}Fe₁)^{III} présente une composition théorique suivante :



En accord avec la littérature^{78,106,107}, la synthèse de l'HDL est effectuée dans un premier temps à pH = 7,5. L'analyse par DRX en Figure 148 valide la formation d'un composé HDL par la présence des raies caractéristiques (003), (006), (012) et (110). La structure cristalline du matériau HDL adopte le même groupe d'espace que l'hydrotalcite, c'est-à-dire un groupe d'espace hexagonal R-3m. Ce matériau HDL possède une distance interlamellaire d₍₀₀₃₎ de 7,5 Å et la distance entre deux cations est de 2*d(110) = 3,0 Å (**Tableau XLII**). La distance interlamellaire est proche des valeurs relevées dans les travaux de Constantino et al.⁶³ pour un HDL MgAl chloré (d₍₀₀₃₎=7,7 Å). La faible intensité des pics associée à une largeur à mi-hauteur importante peut être reliée à une faible cristallinité et/ou une taille réduite de cristallites. Une taille moyenne des cristallites de l'ordre de 6,6 nm est observée d'après la loi de Scherrer (Annexe 1) appliquée au premier pic (003), ce qui correspond à moins d'une dizaine de feuilletts cationiques empilés selon l'axe z.

**Tableau XLII : Données relatives au traitement du diffractogramme X du composé 1
(Cu_{1,5}Mg_{1,5})^{II} (Al_{0,5}Fe)^{III} à pH = 7,5**

| Raie | (003) | (006) | (012) | (110) |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| Angle 2θ (°) | 11,59 | 22,55 | 34,62 | 59,79 |
| d _{hkl} (Å) | 7,5 | 3,8 | 2,6 | 1,5 |

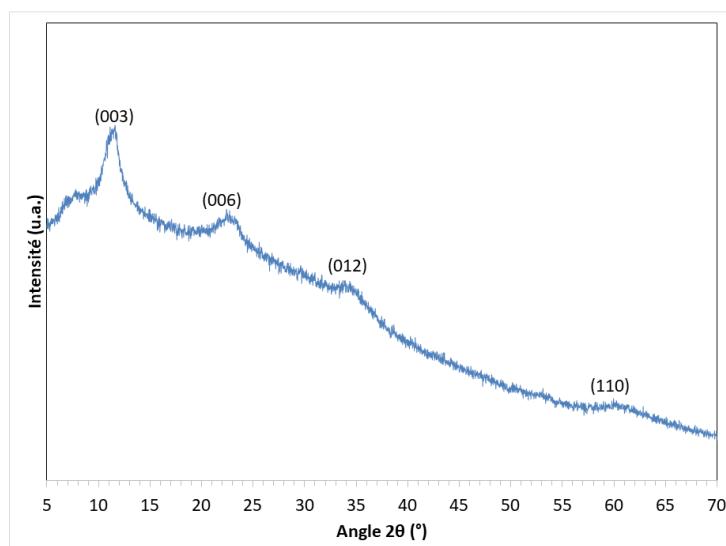


Figure 148 : Diffractogramme X du composé 1 (HDL (Cu_{1,5}Mg_{1,5})^{II} (Al_{0,5}Fe)^{III}) à pH = 7,5

Le même procédé de synthèse est reproduit à pH 10,5 pour caractériser l'influence du pH sur les caractéristiques cristallines de la phase HDL stabilisée dans le produit obtenu mais aussi sur la composition du système après coprécipitation. Cette étude de synthèse en fonction du pH sera reproduite dans les études des autres compositions. Ce paramètre expérimental peut avoir un impact sur l'état cristallin du système mais il est surtout celui qui a le plus d'impact sur la nature chimique des phases formées d'après l'article de revue de Bukhtiyarova et al.¹⁰⁸. Le contrôle d'autres paramètres comme la température, le temps de mûrissement ou la nature de la solution alcaline ajoutée (remplacer NaOH par de l'urée par exemple) a plutôt un impact sur l'état cristallin des espèces formées que sur la stabilisation de la structure HDL.

Le diffractogramme X de l'HDL de composition 1 (Feuillet (Cu_{1,5}Mg_{1,5})^{II} (Al_{0,5}Fe)^{III}) à pH=10,5 est présenté en Figure 149. La diminution de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction témoigne d'une meilleure cristallisation de l'HDL. La taille moyenne des cristallites est d'environ 9,2 nm selon l'axe d'empilement des feuillets contre 6,6 nm précédemment à pH 7,5 d'après la loi de Scherrer. Cependant, la formation d'une phase secondaire d'oxyde de cuivre est également à noter, manifestée par la présence de pics de diffraction à 2θ = 36° et 39° environ sur la Figure 149.

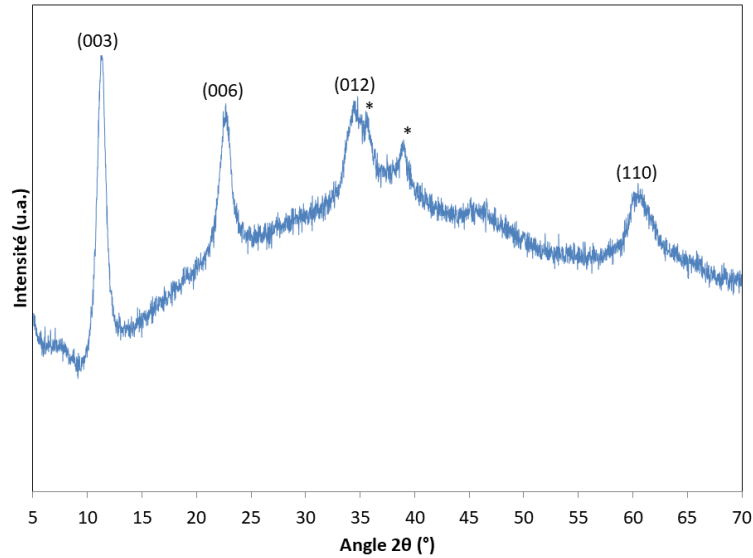


Figure 149 : Diffractogramme X du composé 1 à pH = 10,5
 Les raies signalées par un astérisque sont des raies caractéristiques de CuO (ICSD 16025)

Tableau XLIII : Données relatives aux raies caractéristiques du diffractogramme X du composé 1 à pH = 10,5

| Raie | (003) | (006) | (012) | (110) |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|
| Angle 2θ (°) | 11,22 | 22,68 | 34,48 | 60,47 |
| d_{hkl} (Å) | 7,9 | 3,9 | 2,6 | 1,5 |

D'après les valeurs des distances réticulaires des plans (hkl) exposées dans le **Tableau XLIII**, une légère augmentation de la distance interlamellaire dans la phase HDL formée est constatée, les autres paramètres cristallins restant constants par rapport à ceux du composé synthétisé à pH 7,5 confirmant que la composition de la phase HDL formée dans le produit de coprécipitation n'est pas modifiée par le changement de pH. L'apparition de CuO a également été reportée par Sertsova et al¹⁰⁹ : en effet, ils ont observé la disparition du motif de diffraction propre à la structure HDL lorsque les conditions pH n'étaient plus favorables au profit de la cristallisation d'espèces secondaires comme CuO.

Il est à noter que la présence de CuO n'est pas problématique vis-à-vis de la fluoration, les oxydes ayant tendance à être transformés en fluorures correspondants sous fluoration solide gaz, c'est-à-dire en CuF_2 dans notre cas. Cette dernière est une des phases d'intérêt électrochimique retenues pour la composition du matériau de cathode fluoré final : la présence de CuO n'est donc a priori pas dommageable avant fluoration. En revanche, la minimisation de la proportion de Al^{3+} et Mg^{2+} reste cruciale en raison des propriétés électrochimiques peu intéressantes des fluorures analogues AlF_3 et MgF_2 (voir Préambule). Une deuxième composition de feuillets est donc étudiée, l'accent étant toujours mis sur la formation d'une phase HDL dans la partie cristallisée du matériau.

b) Synthèse de l'HDL $(\text{Cu}_{1,5}\text{Mg}_1)^{\text{II}} (\text{Al}_{0,25}\text{Fe}_1)^{\text{III}}$

Dans le but de minimiser la formation de domaines de métaux fluorés électrochimiquement inactifs dans le produit fluoré final, à savoir AlF_3 et MgF_2 , une seconde composition d'HDL est préparée avec le même rapport atomique $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ de 3/2 mais une plus faible proportion de Al^{III} et Mg^{II} . Sa composition théorique est :



La rapport $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ vérifie toujours une stœchiométrie (2:1) mais la répartition des ions est modifiée à la fois coté divalents et coté trivalents pour minimiser la quantité en Mg^{2+} et en Al^{3+} . Les produits de coprécipitation obtenus à différents pH de synthèse sont étudiés. À un pH de 7,5, la formation d'une structure HDL est constatée comme le montre l'identification des principaux pics de diffraction caractéristiques de ce type de structure indexés sur la Figure 150 présentée en page suivante. De faibles intensités, ces pics de diffraction sont la preuve de l'existence d'une phase HDL peu cristallisée avec une taille moyenne de cristallites d'environ 6,9 nm selon l'axe d'empilement des feuilletts. La signature d'un autre produit cristallisé est également identifiée : après indexation des pics du diffractogramme présenté en Figure 150, la phase identifiée est la paratacamite de formule $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

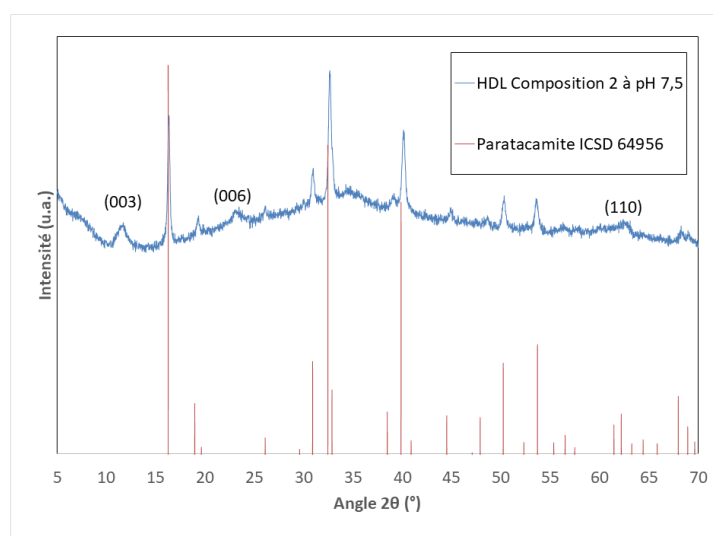


Figure 150 : Diffractogramme X du composé 2 à $\text{pH} = 7,5$ et de la paratacamite d'après Elzey et al.¹¹⁰

D'après les travaux de Elzey et al.¹¹⁰, la paratacamite est un composé qui se forme par l'ajout d'un hydroxyde comme NaOH utilisé dans la synthèse à des sels de cuivre chlorés, à pH neutre et température ambiante. Les conditions expérimentales actuelles étant très similaires, il est nécessaire de modifier les paramètres du protocole afin d'éviter la compétition existante entre la synthèse de l'HDL et la formation de paratacamite. Le pH est augmenté progressivement afin de s'éloigner des conditions de synthèse de la paratacamite, qui est en compétition directe avec la synthèse de l'HDL. Trois autres valeurs de pH sont testées : 8,5, 9,5 et 10,5. La comparaison des trois diffractogrammes X obtenus est présentée en Figure 151. A pH égal à 8,5, un produit faiblement cristallisé est obtenu : l'indexation des

pics indique la coexistence de la paratacamite et de l'HDL désiré, toujours présente à ce pH. A pH égal à 9,5, l'HDL de composition métallique $(\text{Cu}_{1,5}\text{Mg}_1)^{\text{II}} (\text{Al}_{0,25}\text{Fe}_1)^{\text{III}}$ est de nouveau formé tout en évitant la formation de paratacamite. La taille moyenne des cristallites de la phase HDL formée à ce pH est d'environ 7,9 nm selon l'axe d'empilement des feuillets à comparer avec 6,9 nm à pH 7,5. Une phase d'oxyde de cuivre CuO est cependant également formée comme pour le composé 1 de cette étude avec deux pics de diffraction observés à environ $2\theta = 36^\circ$ et 38° .

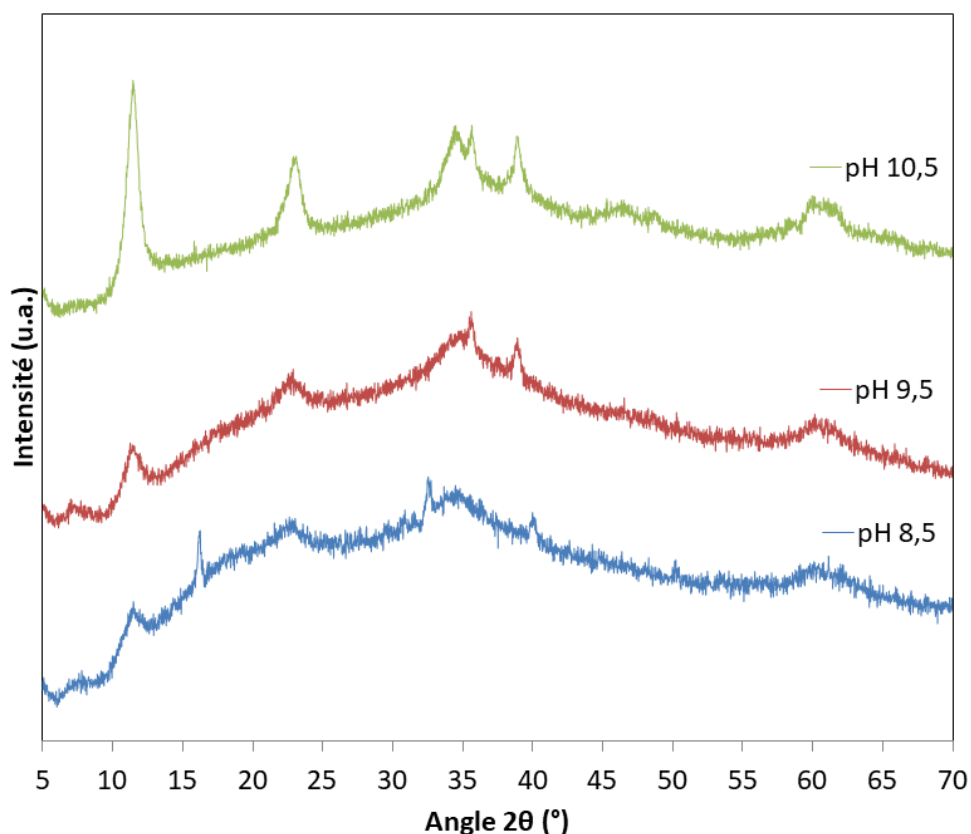


Figure 151 : Diffractogrammes X du composé 2 à différents pH

A pH = 10,5, la phase HDL formée présente une meilleure cristallinité avec une taille moyenne de cristallites selon l'axe d'empilement des feuillets de 9,1 nm contre 7,9 nm à pH 9,5. Les caractéristiques de la phase HDL formée extraites du diffractogramme X sont résumées dans le **Tableau XLIV** et correspondent aux caractéristiques de la phase HDL formée dans les autres cas :

Tableau XLIV : Données relatives aux raies caractéristiques du diffractogramme X du composé 2 à pH = 10,5

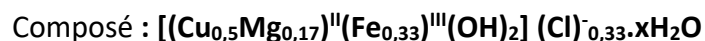
| Raie | (003) | (006) | (012) | (110) |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|
| Angle 2θ (°) | 11,44 | 22,92 | 34,38 | 61,12 |
| d_{hkl} (Å) | 7,7 | 3,8 | 2,6 | 1,5 |

Selon les conditions de synthèse, la cristallinité de la phase HDL obtenue varie mais aussi les phases secondaires formées. Dans le cadre de la suite de l'étude et vis-à-vis de la fluoration, l'HDL de composition métallique $(\text{Cu}_{1,5}\text{Mg}_1)^{\text{II}}(\text{Al}_{0,25}\text{Fe})^{\text{III}}$ le plus intéressant électrochimiquement à utiliser comme précurseur sera synthétisé à pH = 10,5 afin d'éviter la formation de paratacamite ayant lieu autour d'un pH neutre et causant une réaction secondaire en compétition avec la précipitation de l'HDL.

Un schéma de synthèse similaire est suivi pour étudier la formation d'un HDL de composition métallique $(\text{Cu}_{1,5}\text{Mg}_{0,5})^{\text{II}}(\text{Fe}_1)^{\text{III}}$ dont les résultats sont présentés dans la partie suivante.

a. Synthèse de l'HDL $(\text{Cu}_{1,5}\text{Mg}_{0,5})^{\text{II}}(\text{Fe}_1)^{\text{III}}$

Le troisième produit synthétisé est un HDL dénommé $(\text{Cu}_{1,5}\text{Mg}_{0,5})^{\text{II}}(\text{Fe}_1)^{\text{III}}$ de composition théorique:



Comme indiqué précédemment, cette composition est la plus intéressante des trois vis-à-vis de l'application électrochimique visée mais aussi de la stratégie de synthèse sélectionnée dans cette thèse du fait du faible taux de magnésium et de l'absence d'aluminium dans la composition du feuillet. La Figure 152 présente la comparaison des diffractogrammes X des produits de synthèse obtenus par coprécipitation de l'HDL de composition métallique $(\text{Cu}_{1,5}\text{Mg}_{0,5})^{\text{II}}(\text{Fe})^{\text{III}}$ à différents pH. Un résumé de cette étude paramétrique est donné dans le **Tableau XLV**.

A pH 7,5 et 8,5, la phase paratacamite est obtenue comme unique phase dans la partie cristallisée du matériau tandis qu'à pH 9,5, seul de l'oxyde de cuivre CuO est obtenu d'après les indexations sur les diffractogrammes. La cristallisation du composé 3 n'a pu être obtenue qu'à un pH de 10,5. Cela peut s'expliquer par la faible teneur en magnésium et l'absence d'aluminium ne favorisant pas la formation d'une structure HDL stable à des pH plus faibles.

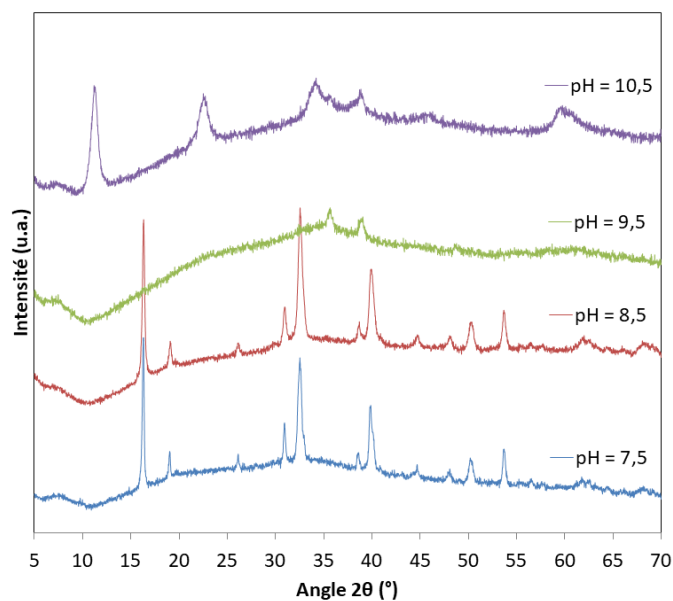


Figure 152 : Diffractogrammes X du composé 3 à différents pH

Tableau XLV : Récapitulatif des données obtenues en fonction du pH des phases identifiées dans les diffractogrammes X lors de la synthèse du composé 3

| pH | 7,5 | 8,5 | 9,5 | 10,5 |
|--------------------------------------------|--------------|--------------|--------|------|
| Taille moyenne des cristallites d'HDL (nm) | Absent | Absent | Absent | 9,2 |
| Autres phases identifiées | Paratacamite | Paratacamite | CuO | CuO |

Une phase HDL cristallisée est donc stabilisée à pH = 10,5 et ce malgré l'absence d'aluminium dans le milieu réactionnel. Des caractérisations plus poussées permettront de garantir la composition du produit et évaluer les écarts entre théorique et expérimental le cas échéant.

c) Caractéristiques de l'HDL retenu

Par comparaison des diffractogrammes X recueillis sur les trois compositions synthétisées à pH 10,5 et présentés en Figure 153, certaines similitudes sont observées. Cela s'explique par des caractéristiques cristallines communes. Pour les pics de diffraction (003) et (006), les positions angulaires de ces pics sont reliées à la distance interlamellaire dont la valeur est imposée par la présence d'anions mais aussi le degré d'hydratation. Ces dernières étant proches pour les trois produits, cela signifie que la substitution cationique n'a pas d'influence notable sur la nature des anions intercalés ni sur le degré d'hydratation de la phase HDL. Pour la raie (110), la position du pic de diffraction est reliée au paramètre de maille caractérisant la distance cation-cation dans le feuillet. Si les compositions métalliques varient légèrement d'un HDL à l'autre, le faible décalage peut s'expliquer par la présence majoritaire de cuivre et de fer imposant ainsi la distance cation-cation entre les différentes phases HDL.

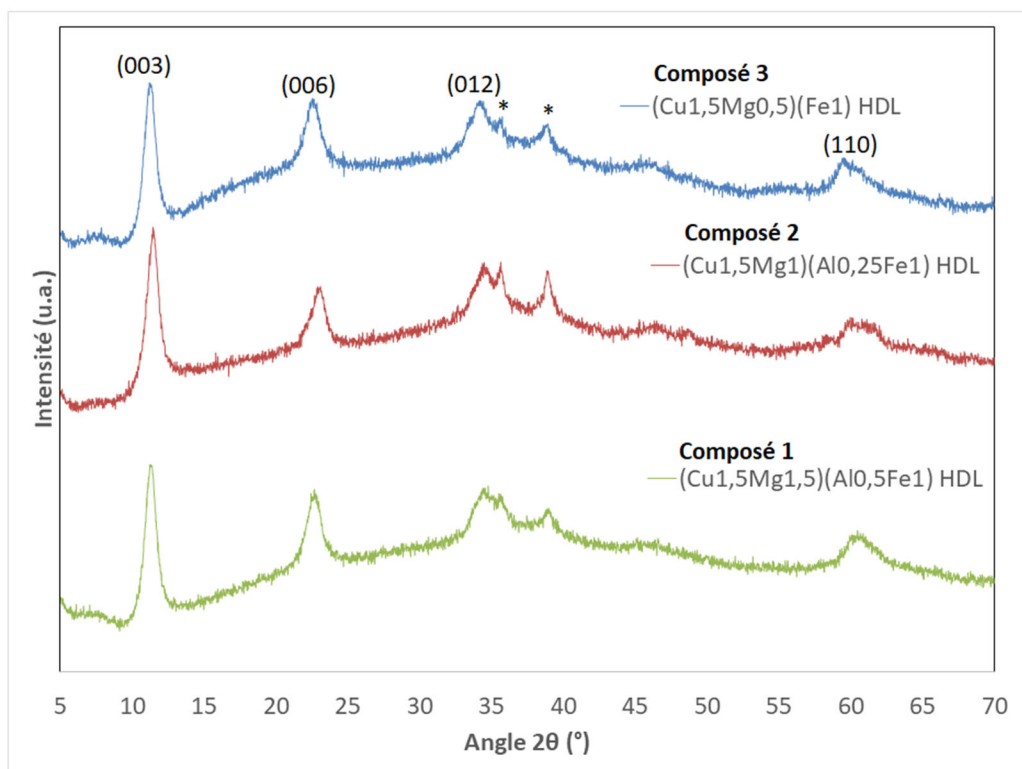


Figure 153 : Diffractogrammes X comparés de différentes compositions métalliques d’HDL chlorés préparés à pH = 10,5. Les raies signalées par un astérisque sont des raies caractéristiques de CuO (ICSD 16025)

Pour la suite de l’étude, le produit de coprécipitation donnant l’HDL noté « **Composé 3** » sur le diffractogramme de la Figure 153 synthétisé à pH = 10,5 est utilisé sous le nom HDL3 dans le reste du chapitre. La composition théorique de ce produit est la suivante :



D’après l’analyse du diffractogramme X correspondant, les caractéristiques cristallines sont résumées dans le **Tableau XLVI**. De plus, la taille moyenne des cristallites est de 9,2 nm d’après la loi de Scherrer selon l’axe d’empilement des feuillets.

Tableau XLVI : Caractéristiques cristallines d’HDL3 formée à pH 10,5

| Raie | (003) | (006) | (012) | (110) |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| Angle 2θ (°) | 11,19 | 22,51 | 34,21 | 59,74 |
| d _{hkl} (Å) | 7,8 | 3,7 | 2,6 | 1,5 |

Le taux d'hydratation de ce composé HDL3 est déterminé en exploitant l'ATG du composé dans la partie suivante. Ce composé est analysé par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP AES) afin d'évaluer la composition métallique réelle du composé. Les résultats sont présentés dans le **Tableau XLVII** :

Tableau XLVII : Concentrations atomiques en ions métalliques évaluées par ICP AES

| HDL composition 3 pH 10,5 | Fe (ppm) | Cu (ppm) | Mg (ppm) | Ratio molaire Fe/Cu/Mg (Incluant la partie d'ions Cu ²⁺ précipitant sous forme de CuO) |
|---------------------------|----------|----------|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | | 31,4/30,3/38,3 % molaire |
| Dosage évalué par ICP AES | 427,8 | 470,8 | 228,2 | Ratio Théorique : 33/50/17% molaire dans le milieu réactionnel avant coprécipitation |

Nous constatons sur ces mesures un taux relatif en cuivre significativement plus faible que celui attendu théoriquement. Il apparaît qu'une grande partie du cuivre introduit dans le milieu réactionnel reste en solution pendant la synthèse et ne précipite pas, que ce soit sous forme d'HDL ou bien de CuO. L'écart entre la stœchiométrie métallique théorique de la phase HDL souhaitée et celle relevée par ICP AES peut être dû à l'impossibilité de former la phase HDL désirée avec un taux de cuivre élevé pour des raisons de stabilité structurale. En effet, Cu²⁺ est un ion Jahn-Teller difficilement stabilisé dans un environnement symétrique comme ce que propose le feuillet HDL dans lequel les ions métalliques M²⁺/M³⁺ adoptent un environnement octaédrique M(OH)₆. Le cuivre excédentaire qui n'a pas pu précipiter dans les feuillets ou sous forme de CuO est alors éliminé lors du lavage.

Le diffractogramme X de HDL3 après affinement grâce à des références de la base cristallographique ICSD est présenté en Figure 154. L'affinement de type Rietveld est effectué par utilisation du logiciel Profex¹⁰³. Les différences de décalage angulaire des raies de diffraction entre le diffractogramme expérimental et le diffractogramme calculé par affinement sont dues à des différences de substitution métallique entre la phase HDL stabilisée dans HDL3 et la phase HDL choisie dans la base de données ICSD. De plus, l'empilement mal défini des feuillets dans la structure de l'HDL par rapport à la référence de la littérature explique l'absence du pic (018) dans le diffractogramme X d'HDL3. Seuls deux pics indexés à la structure de CuO et signalés par des astérisques sont observables en raison de la faible proportion de cette phase mais aussi du caractère mal cristallisé du produit obtenu. Des mesures supplémentaires seraient nécessaires pour quantifier avec précision les différentes phases notamment amorphes présentes dans le produit obtenu comme la Résonance Para Electronique (RPE) pour le CuO. De même, l'étude par ATG présentée ultérieurement dans ce chapitre permettra de caractériser l'ensemble du matériau (amorphe et cristallisé) par analyse quantitative des pertes de masse.

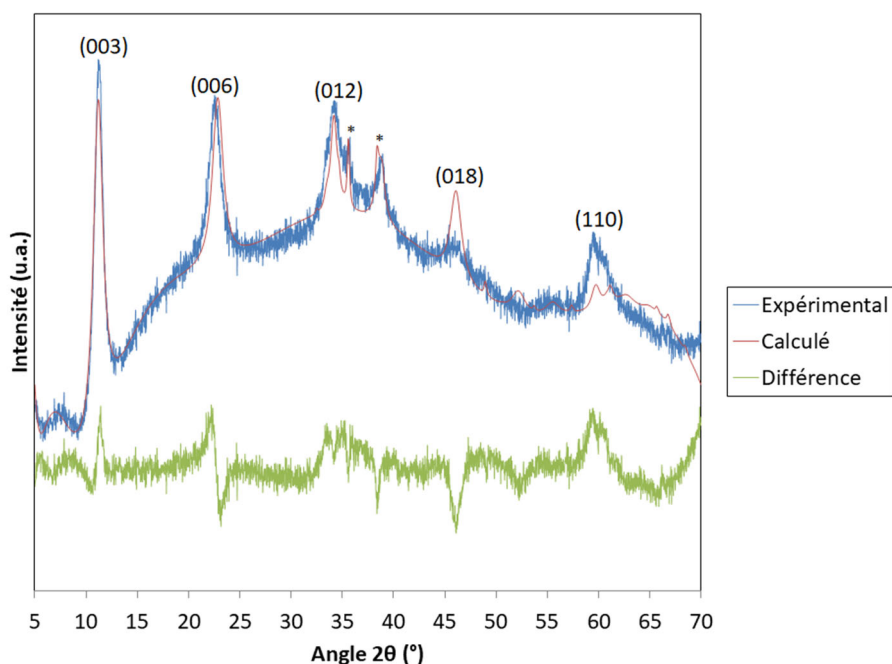


Figure 154 : Diffractogramme X d'HDL3 affiné par méthode Rietveld avec le logiciel Profex avec une référence d'hydrotalcite (ICSD 15202) et de CuO (ICSD 16025)

Pour approfondir ces observations, le composé est également étudié par XAS : les spectres enregistrés au seuil K du fer et du cuivre sont présentés respectivement en Figure 155 et Figure 156.

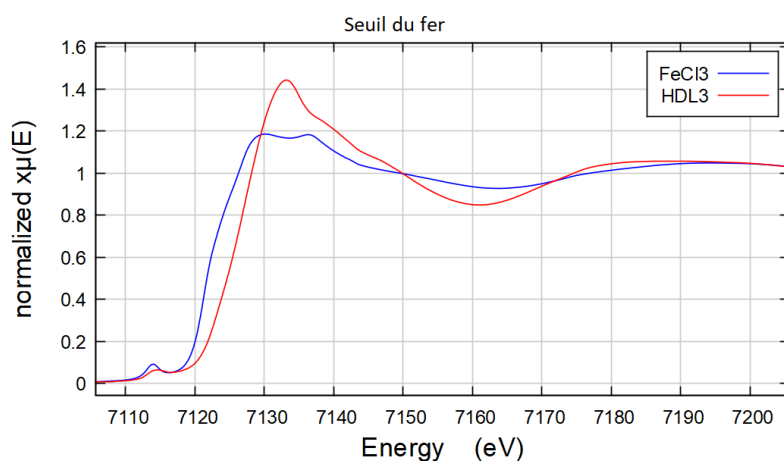


Figure 155 : Spectres d'absorption enregistrés au seuil K du fer de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilisé pour la synthèse et du composé HDL3

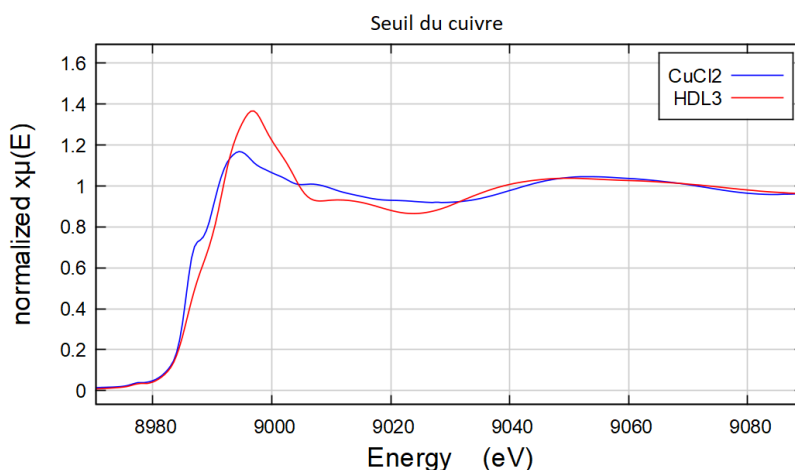


Figure 156 : Spectres d'absorption enregistrés au seuil K du cuivre de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ utilisé pour la synthèse et du composé HDL3

D'après ces mesures, les environnements locaux autour du fer et du cuivre sont modifiés après réaction, confirmant la formation d'une nouvelle structure locale à partir des sels chlorés. Des environnements octaédriques sont néanmoins maintenus dans le composé HDL3 d'après l'absence totale de pics dans la zone de pré-seuil dans les deux cas.

Des informations supplémentaires peuvent également être extraites à partir des distributions pseudo radiales correspondant au traitement de l'EXAFS : celles-ci sont exposées en Figure 157 et en Figure 158 respectivement pour les environnements du fer et du cuivre. Au seuil du fer, deux pics à 1,5 Å et 2,8 Å sont observés et sont représentatifs respectivement de la première et de la deuxième sphère de coordination autour du fer. La largeur, l'intensité des deux pics observés ainsi que l'absence de pics à plus haute distance radiale sont à relier à une faible cristallinité de la phase HDL en raison de l'absence de mûrissement dans le protocole de synthèse utilisé, ceci en cohérence avec les résultats de la diffraction des rayons X. Il est également à noter que contrairement à la caractérisation XAS des échantillons de BP/BPAs qui a été faite avec refroidissement à l'azote liquide à 77 K, les mesures XAS sur les échantillons HDL sont enregistrées à température ambiante. Ainsi, la partie EXAFS du spectre est moins bien définie que dans le cas des analyses sur BPA ce qui explique l'allure générale des distributions pseudo radiales présentant peu de pics. Au seuil du cuivre, la faible intensité du pic correspondant à la deuxième sphère de coordination à 2,8 Å concorde avec l'observation faite au seuil du fer.

Le composé HDL3 a été également analysé par FTIR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy) en mode ATR (Attenuated Total Reflectance). Le spectre obtenu est représenté en Figure 159. Les identifications des pics sont réalisées d'après les travaux de Kloprogge et al.¹¹¹. Le pic large et intense autour de 3400 cm^{-1} correspond aux liaisons O-H des hydroxydes contenus dans le feuillet ainsi qu'à l'hydratation du composé HDL. La bande non délimitée aux faibles nombres d'ondes entre 400 et 800 cm^{-1} correspond à des translations des groupes M-OH, M étant un métal de transition. La bande observée entre 1300 et 1600 cm^{-1} est due à la présence de groupes carbonates CO_3^{2-} .

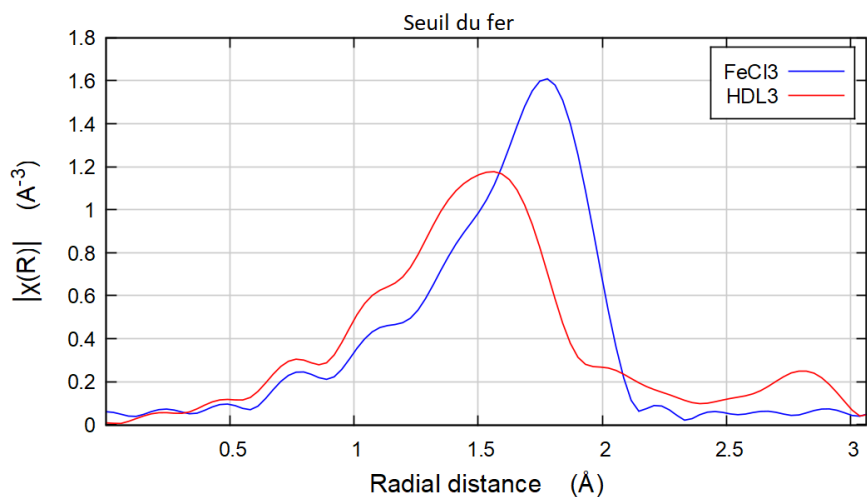


Figure 157 : Distributions pseudo radiales extraites des spectres au seuil K du fer

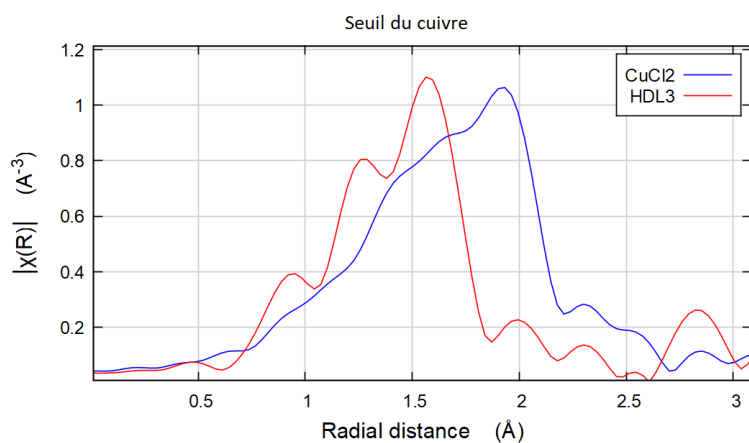


Figure 158 : Distributions pseudo radiales extraites des spectres au seuil K du cuivre

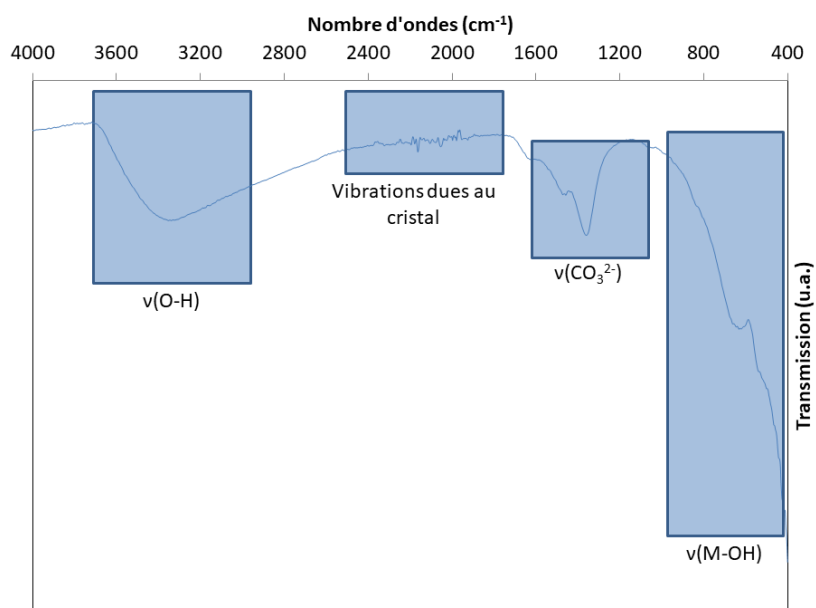


Figure 159 : Spectre infrarouge de HDL3 et identification des principales vibrations

Cette analyse indique donc une pollution du composé par des carbonates : l'origine de cette pollution n'est pas clairement déterminée. La présence de chlorures n'a pu être vérifiée par FTIR, mais leur présence est bien confirmée par des mesures EDX. A la vue des conditions de synthèse, l'échange anionique indésirable observé entre chlorures et carbonates peut prendre son origine du pH de synthèse particulièrement élevé qui favorise la dissolution de CO₂ en solution dès son exposition à l'air même de courte durée. Cette dissolution peut notamment avoir lieu au moment du lavage lors du contact avec l'air ambiant alors que le produit est encore en phase liquide. Cette pollution sera quantifiée par ATG MS dans la partie suivante.

Conclusion sur la préparation du précurseur HDL

Trois compositions de feuillets d'HDL chlorés sont étudiées en portant attention dans chaque cas aux conditions de stabilisation d'une structure HDL par analyse DRX. La valeur du pH de synthèse est un facteur important pour la stabilisation de la structure HDL, aboutissant également à la formation de phases secondaires comme la paratacamite ou l'oxyde de cuivre dans la partie cristallisée du produit formé. Cette étude révèle aussi que la composition la plus souhaitable d'un point de vue électrochimique est stabilisée aux pH les plus basiques testés et sans autres modifications du protocole de préparation.

Ce composé, appelé HDL3 dans le reste du chapitre et de formule théorique $[(\text{Cu}_{0,5}\text{Mg}_{0,17})^{\text{II}}(\text{Fe}_{0,33})^{\text{III}}(\text{OH})_2] \cdot \text{Cl}_{0,33} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, est obtenu par un protocole de coprécipitation simple à mettre en œuvre permettant une synthèse en grande quantité. Des caractérisations plus fines mettent en évidence des déviations par rapport au matériau souhaité comme la formation d'une phase minoritaire d'oxyde de cuivre. Une déficience importante en Cu²⁺ total dans le produit formé est constatée et la présence potentielle de carbonates dans l'espace interlamellaire est mise en lumière par infrarouge. Leur présence sera discutée grâce à l'étude d'évolution thermique.

Sur le même schéma que le chapitre précédent sur les BPAs, le mécanisme d'évolution thermique du produit est ensuite caractérisé afin d'établir un protocole de fluoration et déterminer les réactions successives pouvant engendrer différents produits et/ou morphologies en fonction du contrôle des paramètres de fluoration.

II. Evolution thermique du précurseur HDL et fluoration

a) Evolution thermique du précurseur non fluoré

Dans cette partie, l'évolution thermique de l'HDL formé est étudiée pour établir les plages de températures de transformations successives du gabarit sous Hélium. Sur le même modèle que CuBPA, la Fluoration de Gabarits Multi Métalliques MMTF sera ensuite appliquée à différentes températures pour favoriser un maintien du gabarit ou au contraire favoriser une transformation en fluorures analogues. Les données de l'ATG MS sur HDL3 sous hélium sont présentées en Figure 160.

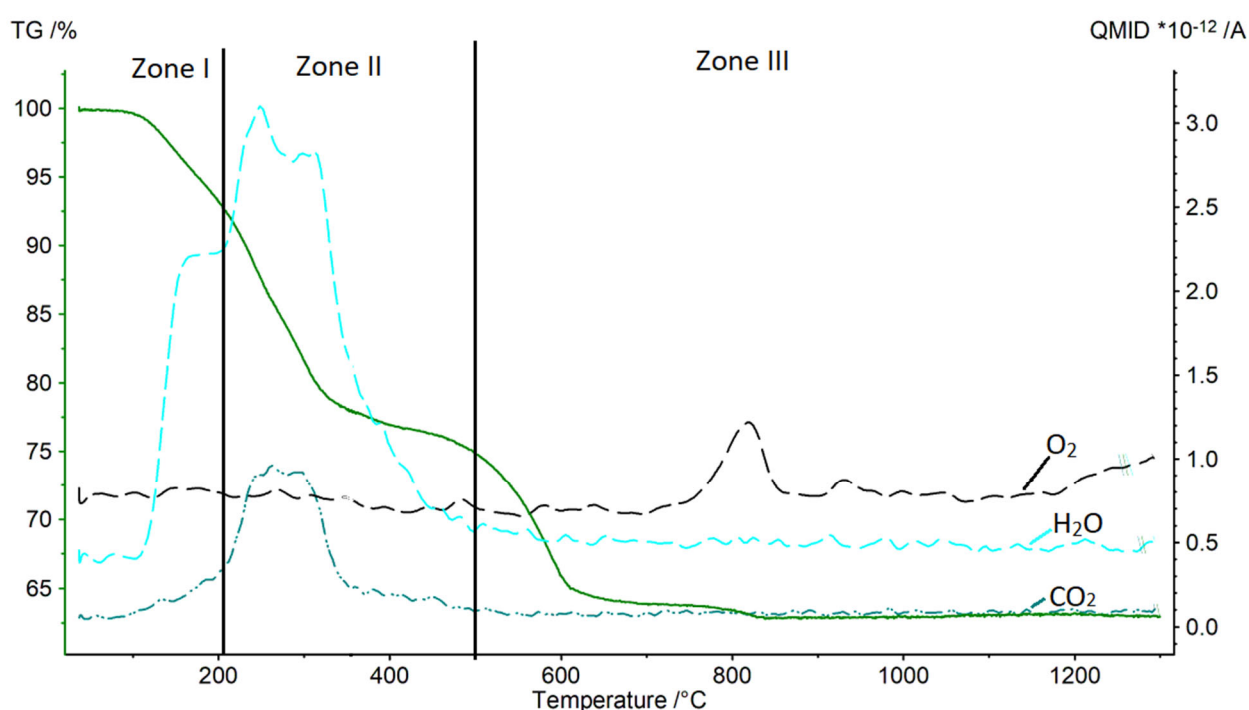


Figure 160 : ATG MS de l'échantillon HDL3 sous hélium

Rampe de température : 10 °C/min

Le trait plein correspond au thermogramme (axe de gauche) tandis que les traits en pointillés correspondent aux intensités mesurées au détecteur MS pour différents gaz (axe de droite commun)

D'après les dégagements de gaz détectés par spectrométrie de masse, le thermogramme peut être séparé en trois zones réactionnelles distinctes. Les événements attribués à chacune d'elles d'après les dégagements gazeux identifiés et les travaux de Constantino et al.⁶³ sont présentés dans le **Tableau XLVIII**.

Tableau XLVIII : Caractéristiques des différentes zones identifiées sur l'ATG MS de HDL3

| | Zone I | Zone II | Zone III |
|----------------------|------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Gamme de température | RT - 215 °C | 215 - 500 °C | 500 - 1300 °C |
| Perte de masse | 8,2 % | 17,1 % | 11,7 % |
| Gaz détectés | H ₂ O | H ₂ O CO ₂ | O ₂ |
| Événement attribué | Déshydratation | Déshydroxylation Décarbonatation | Formation d'oxydes et de spinelles |

La délimitation entre la première et la deuxième zone réactionnelle est choisie à la fin du plateau intermédiaire présent dans le signal MS associé à H₂O (bleu clair) : en effet, la séparation de ce signal de détection en deux augmentations successives provient d'une délimitation entre processus de déshydratation et de déshydroxylation d'après la littérature¹¹². La délimitation entre la deuxième et la troisième zone réactionnelle est choisie lors du retour à la ligne de base de l'intensité du signal MS lié au départ d'H₂O afin de comptabiliser tous les groupements hydroxydes éliminés sous forme d'eau dans la réaction associée à la zone réactionnelle II.

La présence d'un dégagement de CO₂ lors de la deuxième étape confirme la présence de carbonates dans l'espace interlamellaire qui était déjà observée en Infrarouge. Ce dégagement se produit simultanément avec la déshydroxylation qui se manifeste par un dégagement d'H₂O. Par comparaison des intensités relatives au détecteur de CO₂ et H₂O, nous avons déterminé un rapport quantitatif entre H₂O et CO₃²⁻ dans le composé de 9 H₂O pour 1 CO₃²⁻ : cette donnée est prise en compte dans le bilan massique des différentes étapes d'évolution thermique qui est exposé ultérieurement.

D'après cette analyse de l'évolution thermique, trois températures de fluoration sont choisies en analogie à ce qui a été observé sur les BPA. La température de 150 °C se situe légèrement avant le palier de stabilisation intermédiaire du signal MS associé à H₂O dans le mécanisme d'évolution thermique. Cette température est sélectionnée dans le but de favoriser la conservation d'une partie de l'eau d'hydratation avant injection du fluor. L'étude du produit de fluoration à cette température permettra de déterminer si la présence d'H₂O a un impact sur la stabilisation d'une phase hydratée après fluoration comme c'était le cas pour CuBPA à 140 °C avec la formation de [Cu(H₂O)₄]₃.(FeF₆)₂. La température de 200 °C correspond approximativement à la séparation entre déshydratation et déshydroxylation et ainsi permettra d'identifier l'influence de l'état hydraté/déshydraté du précurseur HDL sur son mécanisme de fluoration. Enfin, la température de 350 °C est choisie pour favoriser la déshydroxylation et promouvoir la transformation du gabarit en oxydes et par conséquent en fluorures analogues après fluoration comme c'était le cas pour les BPAs.

Pour identifier l'état du précurseur à ces différentes températures avant injection de fluor, les résidus obtenus après chauffage à 150, 200 et 350 °C sous vide sont analysés par DRX. La mise sous vide correspond au protocole de fluoration appliqué aux HDL présenté ultérieurement et dans lequel le chauffage du précurseur est effectué à pression réduite avant

injection du fluor. Les diffractogrammes X obtenus et superposés à celui du précurseur sont présentés en Figure 161.

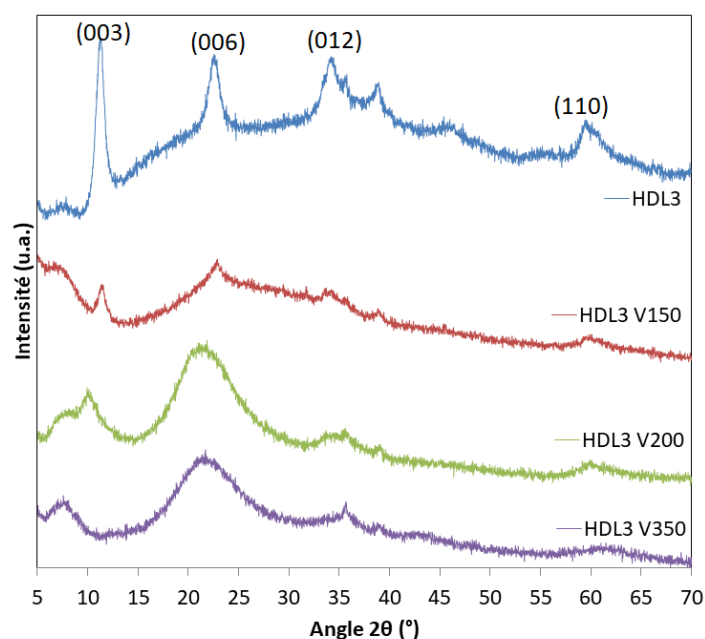


Figure 161 : Diffractogrammes X comparés du précurseur HDL3 et des résidus obtenus après chauffage sous vide à différentes températures

Dans la zone I, l'étape de transformation est attribuée à la déshydratation du produit : la perte de masse est donc associée au degré d'hydratation du produit. Cette déshydratation provoque une amorphisation de la structure HDL comme le montre le diffractogramme X associé après chauffage à 150 °C sous vide. Cette amorphisation est liée à une déstabilisation de l'espace interlamellaire et à une réduction de la taille moyenne des cristallites. Néanmoins, la présence de pics correspondants aux plans (003), (006), (012) et (110) de la structure HDL originale permet d'affirmer que la structure du gabarit est au moins partiellement maintenue après ce traitement thermique.

Dans la zone II, la présence d'un dégagement de CO₂ et d'H₂O entre 215 et 500 °C est liée à la transformation de l'HDL en Oxydes Doubles Lamellaires (ODL) comme le montre plusieurs travaux de la littérature sur la calcination des HDL¹¹³. L'origine de la production de CO₂ a été donnée précédemment en dessous du **Tableau XLVIII**. La transformation structurale associée à cette zone de température se caractérise par une forte amorphisation de la structure d'après les diffractogrammes X des résidus obtenus après chauffage sous vide à 200 et 350 °C et l'absence de pics associés aux plans (006) de la structure HDL. Il est intéressant de noter la présence d'un pic de diffraction associé aux plans (003) de la structure HDL autour de $2\theta = 11^\circ$ dans HDL3 V200 et absent dans HDL3 V350 : une phase HDL en partie cristallisée est donc préservée à 200 °C tandis que celle-ci est absente dans le diffractogramme à 350 °C et donc fortement amorphisée voire transformée entièrement à cette température.

Dans la zone III, la nature du groupement formulaire éliminé provoquant la perte de masse principale observée entre 500 et 700 °C n'a pas pu être déterminée et nécessite des

caractérisations plus poussées. Une très faible perte de masse secondaire (< 1% massique) associée à un dégagement d'O₂ est observée à 800 °C : celle-ci est liée vraisemblablement à une reconstruction de l'ODL en oxydes individuels et spinelles plutôt qu'à un changement de composition.

Les réactions de la phase HDL correspondant à chaque plage de température sont présentées dans le **Tableau XLIX**. En raison du nombre d'inconnues, différentes hypothèses sont établies afin de permettre d'extraire des équations théoriques associées à chacune des pertes de masse identifiées. Ces calculs théoriques supposent par exemple que la totalité des ions métalliques quantifiés précédemment par ICP précipite sous forme d'HDL : la formation d'une phase secondaire de CuO n'est pas considérée dans ces calculs. Dans les autres hypothèses posées, nous avons considéré que le produit à 1300 °C est uniquement constitué d'un mélange d'oxydes de Cu/Mg/Fe en adéquation avec la littérature⁶³ et dont la stœchiométrie 0,31/0,38/0,31 a été caractérisée par ICP AES précédemment. Enfin, un départ d'une molécule d'H₂O par groupement formulaire est considéré lors de la déshydroxylation.

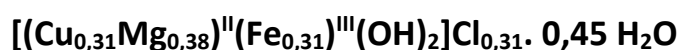
Tableau XLIX : Equations d'évolution thermique approximatives correspondant aux pertes de masse successives observées en ne considérant pas la présence de CuO

| | Réactifs | Produits attendus | Groupes formulaires éliminés |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| RT – 215 °C | $[(Cu_{0,31}Mg_{0,38})^{II}(Fe_{0,31})^{III}(OH)_2](CO_3)_{0,05}Cl_{0,21} \cdot 0,45 H_2O$ | $[(Cu_{0,31}Mg_{0,38})^{II}(Fe_{0,31})^{III}(OH)_2](CO_3)_{0,05}Cl_{0,21}$ | 0,45 H ₂ O |
| 215 – 500 °C | $[(Cu_{0,31}Mg_{0,38})^{II}(Fe_{0,31})^{III}(OH)_2](CO_3)_{0,05}Cl_{0,21}$ | $[(Cu_{0,31}Mg_{0,38})^{II}(Fe_{0,31})^{III}O]Cl_{0,21}$ | 1 H ₂ O (+ 0,05 CO ₃ ²⁻) |
| 500 – 1300 °C | $[(Cu_{0,31}Mg_{0,38})^{II}(Fe_{0,31})^{III}O] \cdot Cl_{0,21}$ | 0,31 CuO + 0,38 MgO + 0,31 FeO (+ Cl ⁻) | Indéterminé |

| | Perte de masse expérimentale | Perte de masse d'après équations |
|---------------|------------------------------|----------------------------------|
| RT – 215 °C | 8,2 % | Utilisé pour la détermination |
| 215 – 500 °C | 17,1 % | 18,1 % |
| 500 – 1300 °C | 11,7 % | Indéterminé |

Pour déterminer le degré d'hydratation, la formule du composé anhydre a d'abord été déterminée par l'étude des deux autres étapes d'évolution thermique. Ensuite, la perte de masse enregistrée dans la première zone réactionnelle étant exclusivement attribuée à la déshydratation du produit, nous avons utilisé celle-ci afin de déterminer le degré d'hydratation et établir que 0,45 équivalents d'H₂O avaient été éliminés.

Les pertes de masse calculées d'après les équations établies pour chaque étape sont cohérentes avec les mesures ATG présentées en Figure 160. La présence de CuO et de carbonates semble vraisemblablement réduite à l'état de traces d'après la bonne correspondance entre pertes de masse expérimentales et théoriques des équations établies. La composition expérimentale d'HDL3 suivante à température ambiante est retenue :



D'après ces équations et les analyses DRX des résidus, nous pouvons affirmer qu'une transition structurale prend place à 200 °C. Celle-ci est liée à la déshydroxylation provoquant

une restructuration importante des feuillets et la suppression de l'espace interlamellaire. Cette température critique peut donc correspondre à une transition dans les effets de la fluoration sur le gabarit qui pourrait être similaire à ce qui a été observé sur CuBPA dans le chapitre précédent, c'est-à-dire une délimitation thermique entre le maintien d'un gabarit multimétallique fluoré à basses températures et la formation de fluorures analogues formés à hautes températures.

Ainsi, d'après cette description générale du mécanisme, le gabarit HDL sous sa forme cristallisée est complètement converti peu après 200 °C sous vide. Pour la suite de ce chapitre portant sur les effets de la fluoration, les températures de 150, 200 et 350 °C sont considérées.

a. Fluoration de l'HDL

Contrairement aux BPA, la méthode de fluoration appliquée aux HDL est une fluoration statique et non dynamique comme résumé dans la Figure 162.

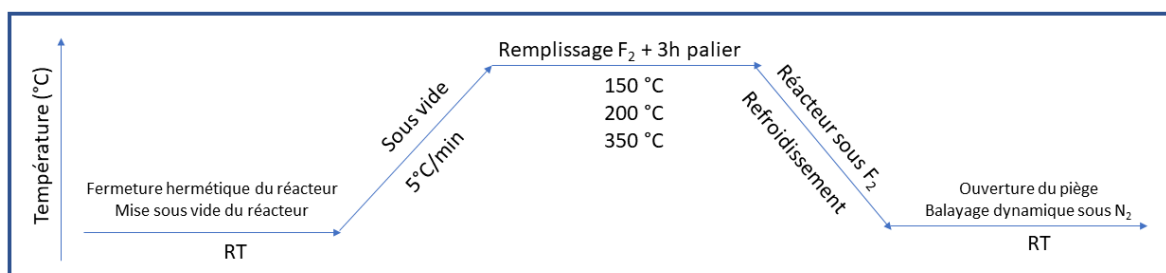


Figure 162 : Programme de fluoration utilisé sur les HDL

Brièvement, l'échantillon est dégazé sous vide avant d'être introduit dans le réacteur. Une fois l'échantillon d'HDL préparé dans la nacelle de nickel passivée et celle-ci mise en place dans le réacteur, celui-ci est isolé par des vannes pneumatiques et mis sous vide par une pompe pour atteindre une pression relative de -1 bar. Une fois le vide stabilisé dans le réacteur au bout d'une heure environ, le chauffage est enclenché pour atteindre différentes températures. Dans le cas des HDL, nous avons choisi 150, 200 et 350 °C en correspondance avec l'étude d'évolution thermique présentée précédemment. La rampe de température est maintenue à 5 °C/min. Une fois la température stabilisée, un flux de F₂ est injecté jusqu'à atteindre une pression relative stabilisée dans le réacteur de -0,2 bar. Un palier de 3h avec la température choisie est appliqué. En fin de traitement thermique, le chauffage est coupé et le réacteur est refroidi graduellement, l'enceinte étant toujours remplie de fluor. Une fois la température ambiante atteinte, la vanne menant au piège à chaux sodée est ouverte afin de capturer le fluor résiduel dans le réacteur. En parallèle, un flux d'azote est injecté en dynamique dans le réacteur afin de stabiliser la pression et de dégazer le plus efficacement possible l'échantillon et le réacteur de toutes traces de fluor excédentaire qui n'aurait pas réagi. L'échantillon est ensuite récupéré, pesé et placé rapidement en boîte à gants pour éviter les hydrolyses et oxydations par l'air ambiant.

La première température de fluoration est 150 °C : celle-ci est choisie pour favoriser le maintien de la structure du gabarit avant injection du fluor comme détaillé dans la partie précédente et ainsi favoriser le maintien d'un gabarit multimétallique après fluoration si cela est possible. Deux autres températures sont sélectionnées à 200 et 350 °C comme températures de transition et favorisant a priori une transformation du gabarit HDL en fluorures analogues respectivement. En effet, à 200 °C, une structure HDL subsiste sous vide avant injection du fluor malgré une déshydratation plus poussée qu'à 150 °C comme le montre les mesures DRX sur les résidus obtenus après chauffage sous vide présentées en Figure 161.

Dans un premier temps, les caractérisations des différents produits de fluoration sont comparées et des différences fondamentales sont relevées. Une étude plus approfondie pour chaque produit de fluoration est ensuite proposée.

En nous basant sur la structure de l'HDL $[(\text{Cu}_{0,31}\text{Mg}_{0,38})^{\text{II}}(\text{Fe}_{0,31})^{\text{III}}(\text{OH})_2]\text{Cl}_{0,31} \cdot 0,45\text{H}_2\text{O}$, différentes réactions avec le fluor sont envisageables et résumées dans le **Tableau L**. Ces hypothèses de réaction sont proposées dans le but d'évaluer les pertes de masse théoriques associées à chacune d'elles. La nature du produit de fluoration pourra ainsi être proposée par correspondance de la perte de masse expérimentale avec ces pertes de masse théoriques. D'après ces équations, des hypothèses sur la formation des produits à différentes températures peuvent être établies. Les bilans massiques expérimentaux de fluoration sont présentés dans le

Tableau LI.

Tableau L : Hypothèses de fluoration sur le gabarit HDL de formule $[(\text{Cu}_{0,31}\text{Mg}_{0,38})^{\text{II}}(\text{Fe}_{0,31})^{\text{III}}(\text{OH})_2]\text{Cl}_{0,31} \cdot 0,45 \text{H}_2\text{O}$ et pertes de masse théoriques associées

| Effet de la fluoration | Evolution de masse attendue après fluoration par rapport à la masse d'HDL3 initiale | Produits envisagés |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Déshydratation | -8,2 % | $[(\text{Cu}_{0,31}\text{Mg}_{0,38})^{\text{II}}(\text{Fe}_{0,31})^{\text{III}}(\text{OH})_2]\text{Cl}_{0,31}$ |
| Déshydratation + Substitution du chlore par le fluor | (-8,2 %) + (-5,1%) => -13,3% | $[(\text{Cu}_{0,31}\text{Mg}_{0,38})^{\text{II}}(\text{Fe}_{0,31})^{\text{III}}(\text{OH})_2]\text{F}_{0,31}$ |
| Déshydratation + Substitution du chlore par le fluor + Déshydroxylation partielle + Substitution partielle des hydroxydes/oxygènes par le fluor | (-8,2 %) + (-5,1%) + (- ? %) + (+ ? %) => plus de 13,3% de perte de masse | $[(\text{Cu}_{0,31}\text{Mg}_{0,38})^{\text{II}}(\text{Fe}_{0,31})^{\text{III}}(\text{OH})_x(\text{O})_{2-x}]\text{F}_y$ => Mélange HDL fluoré et autres phases ? |
| Déshydratation + Substitution du chlore par le fluor + Déshydroxylation totale et Fluoration complète | (-8,2 %) + (-5,1 %) + 4 % => -9,3 % | $0,31 \text{CuF}_2 + 0,38 \text{MgF}_2 + 0,31 \text{FeF}_3$ |

Tableau LI : Bilans massiques des fluorations faites sur HDL3 à différentes températures

| | HDL3 F150 | HDL3 F200 | HDL3 F350 |
|-----------------------------------------------|---------------------------------|------------------------|------------------------|
| Perte de masse expérimentale après fluoration | -18,7 % | -9,5 % | -8,5 % |
| Produits envisagés | HDL fluoré + Autres phases ? | Fluorures analogues | Fluorures analogues |

D'après ces bilans massiques, le produit HDL3 F150 se distingue très nettement des deux autres produits de fluoration qui présentent entre eux un bilan massique similaire. Ainsi, il est probable que le produit de fluoration à 150 °C avec une perte de masse de 18,7 % soit issu d'une transformation incomplète de la phase HDL : la composition du produit est alors difficile à anticiper. En nous référant au tableau étudié, cette réaction pourrait a priori aboutir à un maintien du gabarit HDL grâce au fluor permettant la stabilisation des feuilletts cationiques même après substitution des hydroxydes comme c'était le cas avec le greffage des anions chlorures. La formation de phases de fluorures ne peut cependant pas être exclue, l'avancement dans les différentes réactions exposées dans le **Tableau L** ne pouvant être établi sur un simple bilan massique expérimental.

Au contraire, à 200 et 350 °C, il est probable qu'une conversion en fluorures analogues ait lieu avec une perte de masse d'environ 9,5 %. Ainsi, après un changement de nature chimique prenant place jusqu'à environ 200 °C, un réarrangement cristallin s'opérerait au-delà de cette température comme le témoigne les pertes de masse expérimentales relevées.

Afin de vérifier ces hypothèses, les matériaux obtenus sont caractérisés structuralement. Les trois produits de fluoration sont analysés par Spectroscopie d’Absorption X (XAS) : les comparaisons des spectres d’absorption aux rayons X proches du seuil (XANES) enregistrés au seuil K du fer et du cuivre sont présentées en Figure 163 et en Figure 164 respectivement.

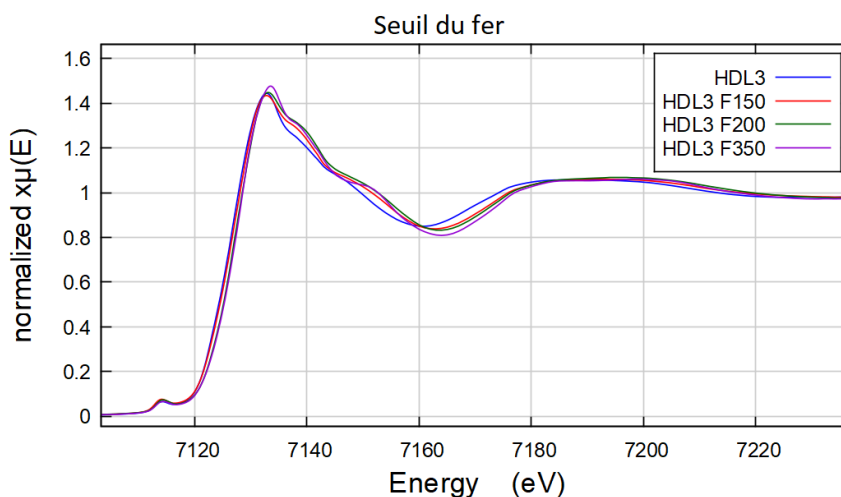


Figure 163 : Spectres XANES enregistrés au seuil K du fer du précurseur HDL et de trois produits de fluoration

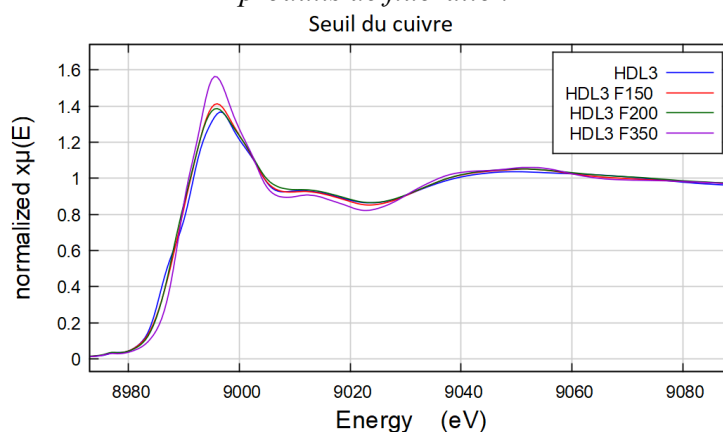


Figure 164 : Spectres XANES enregistrés au seuil K du cuivre du précurseur HDL et de trois produits de fluoration

Par comparaison des spectres au seuil K du fer des produits fluorés avec celui du précurseur non fluoré, le degré d’oxydation du fer est maintenu à +3 avec un environnement majoritairement octaédrique d’après l’intensité faible du pré seuil pour les quatre composés. Contrairement à ce qui était observé pour la fluoration de CuBPA, la température de 200 °C ne correspond donc pas à un réarrangement important des environnements atomiques dans le produit de fluoration. Cette observation est également valable pour le cuivre comme le montre la Figure 164. En effet, les spectres sont très similaires pour le précurseur HDL et les produits de fluoration obtenus à 150 et 200 °C. L’environnement du cuivre est donc similaire dans ces trois produits : la plus forte intensité de la raie blanche pour le produit de fluoration obtenu à 350 °C peut être synonyme d’une meilleure stabilisation du cuivre en sites octaédriques et donc d’un ordre local mieux défini à plus hautes températures de fluoration.

Pour compléter ces données, les distributions pseudo radiales (DPR) extraites des spectres enregistrés loin du seuil (EXAFS) par transformée de Fourier sont présentées en Figure 165 et en Figure 166 au seuil K du fer et du cuivre respectivement. Comme expliqué précédemment, ces mesures ayant été réalisées à température ambiante, la définition de la partie EXAFS du spectre est moins bonne que pour les BP/BPAs, ce qui explique la faible intensité voire l'absence de pics au-delà de la première contribution.

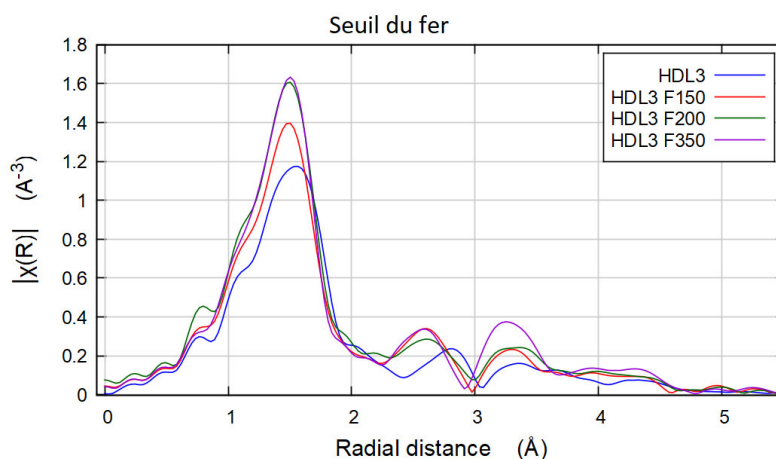


Figure 165 : DPR issues du traitement des spectres EXAFS enregistrés au seuil K du fer du précurseur HDL et de trois produits de fluoration

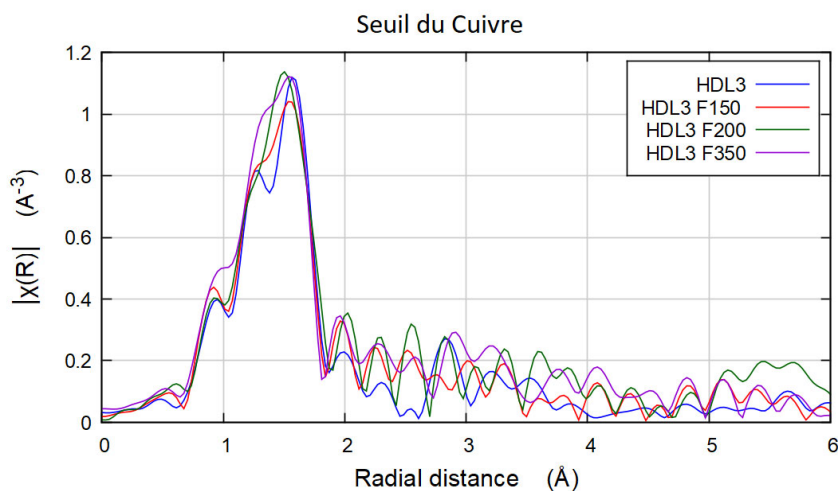


Figure 166 : DPR issues du traitement des spectres EXAFS enregistrés au seuil K du cuivre du précurseur HDL et de trois produits de fluoration

La comparaison des distributions pseudo radiales au seuil K du cuivre présentée en Figure 166 semble indiquer une conservation de l'environnement du cuivre quelque soit le produit. Les environnements du fer d'après les DPR exposées en Figure 165 permettent une première discrimination entre les produits de fluoration. En effet, d'après l'allure des distributions pseudo radiales, le produit de fluoration obtenu à 150 °C se distingue des deux autres produits de fluoration par une intensité plus faible du pic à 1,5 Å.

La comparaison des diffractogrammes X des différents produits de fluoration et du précurseur HDL3 est présentée en Figure 167. Dans un premier temps, les diffractogrammes X des différents produits de fluoration sont comparés et des différences fondamentales sont relevées. Une étude plus approfondie pour chaque produit de fluoration est ensuite proposée.

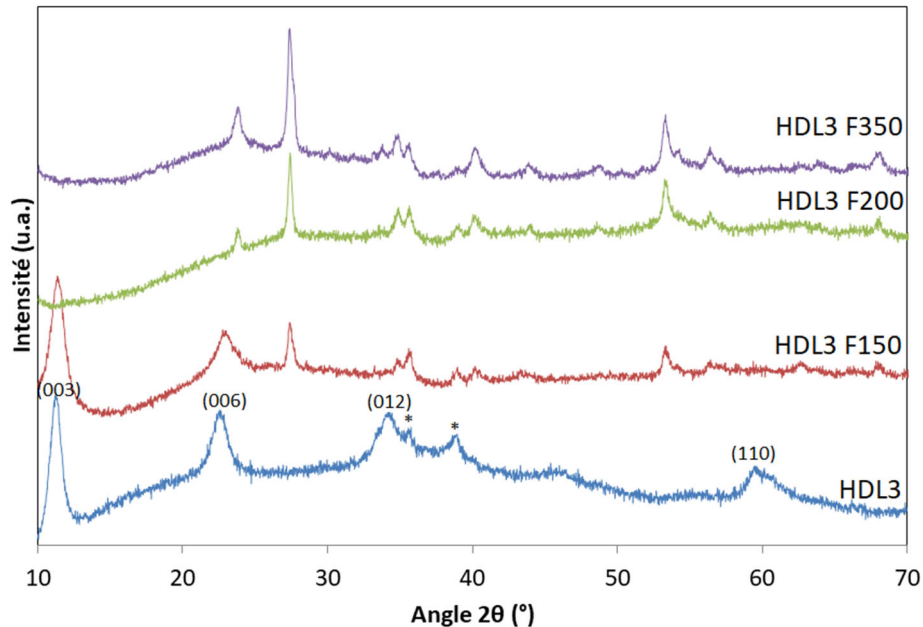


Figure 167 : Diffractogrammes X comparés du précurseur HDL choisi et de trois produits de fluoration obtenus à différentes températures

D'après ces mesures, les produits de fluoration obtenus présentent un motif de diffraction commun avec des pics à $2\theta = 27^\circ$ et 55° par exemple. Le produit issu de la fluoration à 150°C présente également un motif de diffraction supplémentaire : celui-ci correspond à des raies caractéristiques du précurseur HDL à $2\theta = 12^\circ$ et 22° associées aux plans réticulaires (003) et (006). Cela signifie qu'à 150°C , un gabarit HDL est maintenu ce qui est en adéquation avec les hypothèses de fluoration formulées pour ce produit d'après le bilan massique associé à cette fluoration. Les diffractogrammes sont également très similaires pour F200 et F350 et rejoignent l'idée d'un réarrangement atomique plutôt qu'une transformation de phases entre ces deux températures, ce qui est aussi cohérent avec les bilans massiques après ces deux fluorations.

D'après les observations XAS, les environnements locaux du fer et du cuivre dans la phase HDL formée et dans les produits fluorés obtenus à plus hautes températures sont similaires : cela explique l'absence de structure de transition dans la comparaison des diffractogrammes X entre les produits formés à $T < 200^\circ\text{C}$ et $T > 200^\circ\text{C}$ mais aussi la coexistence de la phase HDL avec une phase existante à partir de 150°C et persistant jusqu'à 350°C qui sera identifiée ultérieurement. La fluoration semble donc procéder par réaction progressive du gabarit HDL avec le fluor. Ces résultats peuvent être croisés avec les résultats de Louvain et al.¹¹⁴ portant sur la fluoration d'une phase HDL à base de cobalt et de fer. Les analyses par diffraction des rayons X obtenues sur les produits obtenus à différentes températures dans cette étude de la littérature sont présentées en Figure 168 :

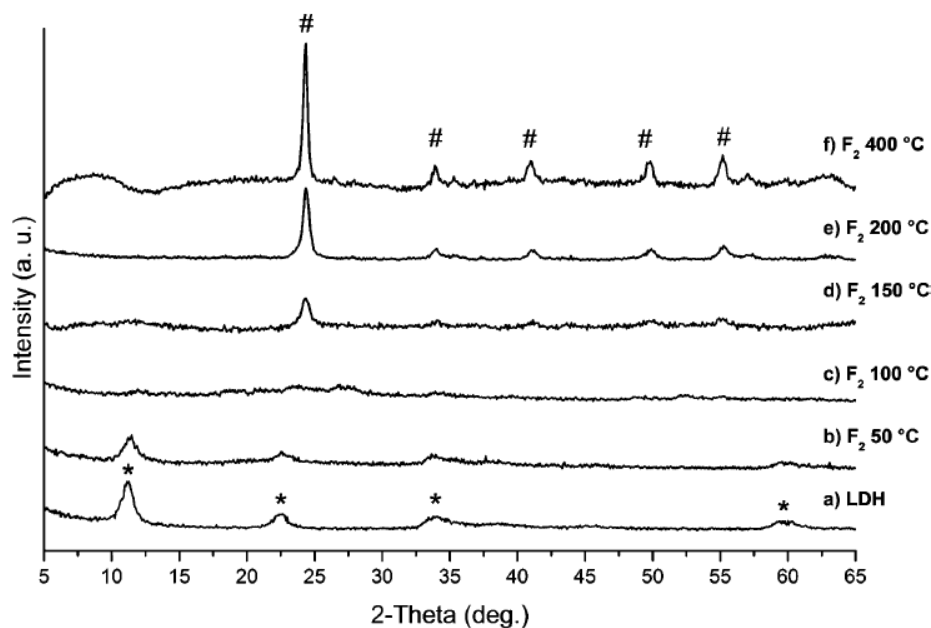


Figure 168 : Diffractogrammes X des produits de fluoration d'une matrice HDL de formule $[\text{Co(II)}_2\text{Fe(III)}]\text{Cl}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les raies identifiées par des dièses correspondent à une phase $r\text{-FeF}_3$ et les astérisques à des plans de la phase HDL originale d'après Louvain et al.¹¹⁴

D'après ces mesures, la coexistence des phases formées à hautes températures avec une phase HDL n'est pas observée. Cela pourrait s'expliquer par la meilleure stabilité du gabarit HDL Mg-Cu-Fe choisi dans cette thèse que le gabarit HDL Co-Fe choisi par Louvain et al. notamment sous atmosphère fluorée fortement oxydante. En effet, les trois éléments métalliques du gabarit HDL3 sont déjà stabilisés dans leur degré d'oxydation le plus élevé (+II pour Mg et Cu, +III pour Fe) contrairement au cobalt dans la phase HDL de cette publication pour laquelle une oxydation de +II à +III est observée sous l'effet oxydant du fluor moléculaire gazeux. Cette sensibilité à l'oxydation du gabarit Co-Fe aboutit à une déstabilisation rapide du gabarit HDL sous fluor contrairement au gabarit HDL de notre étude.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux caractérisations individuelles des trois produits de fluoration, en commençant par le produit fluoré à 150 °C. Le diffractogramme X du produit et son affinement obtenu par méthode Rietveld avec le logiciel Profex¹⁰³ à l'aide de structures références ICSD de quelques composés identifiés dans la phase cristallisée est présenté en Figure 169.

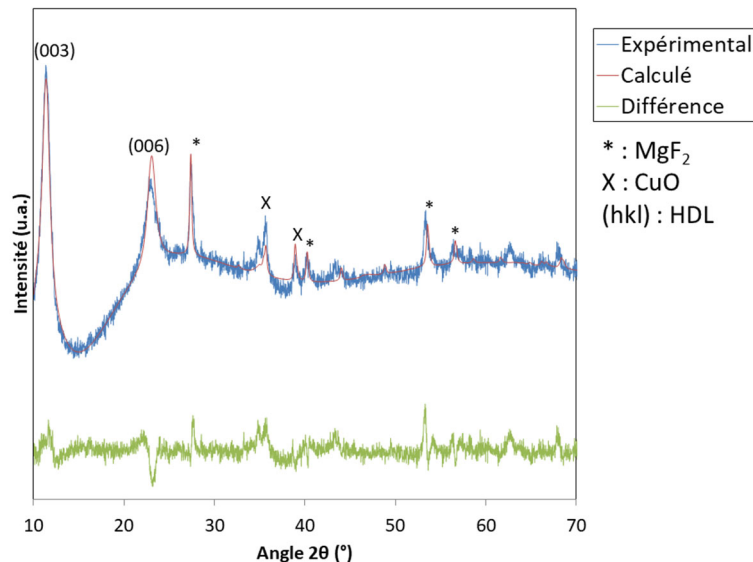


Figure 169 : Diffractogramme X du produit de fluoration obtenu à 150 °C et affinement avec les références ICSD d'une phase hydrotalcite (#15202), CuO (#16025) et MgF₂ (#394)

D'après ces mesures, une phase HDL est présente après fluoration à 150 °C. Seuls deux pics correspondant aux plans (003) et (006) sont visibles : l'absence de pics correspondant aux plans (110) et (012) suggère une très faible longueur de cohérence des feuilletts cationiques formés. Les traces d'oxyde de cuivre existant dans le précurseur sont par ailleurs toujours présentes dans le produit de fluoration : vraisemblablement, la température de fluoration de 150 °C n'est pas suffisante pour la convertir en fluorure de cuivre. Une phase de MgF₂ relativement bien cristallisée est à noter : ce composé est le seul fluorure binaire identifié dans le produit, ce qui suggère que la température de cristallisation de MgF₂ est plus faible que celle de FeF₃ ou CuF₂. Pour corroborer cette observation, les constantes d'équilibre Keq de chacune des équations de formation des fluorures sont comparées d'après les données thermodynamiques fournies par FactSage¹¹⁵. Ces données confirment l'ordre de cristallisation observé MgF₂ -> FeF₃ -> CuF₂.

La conservation du gabarit HDL peut s'expliquer par la capacité du fluor à substituer partiellement les hydroxydes des feuilletts tout en permettant le maintien de la structure des feuilletts cationiques comme relevé par différents travaux sur des HDL fluorés^{11,12}.

Pour corroborer l'existence de cette phase HDL fluorée, les analyses XAS sur le produit fluoré, le précurseur HDL et des fluorures références enregistrés au seuil K du fer et du cuivre sont présentées en Figure 170 et en Figure 171 respectivement.

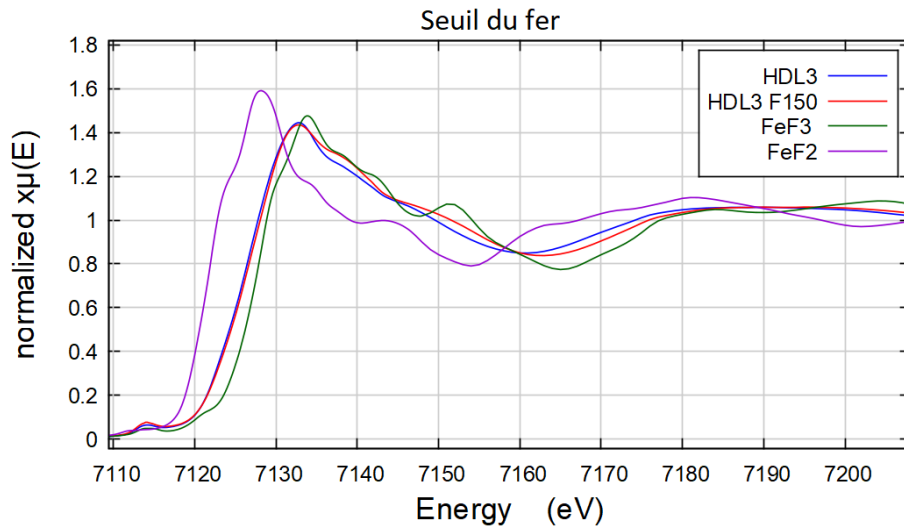


Figure 170 : Spectres d'absorption aux rayons X de HDL3 F150 et de composés références enregistrés au seuil K du fer

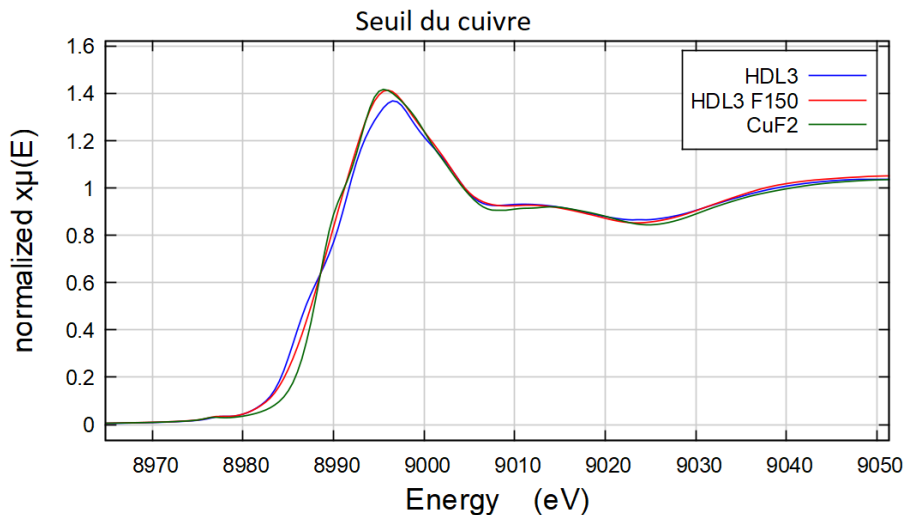


Figure 171 : Spectres d'absorption aux rayons X de HDL3 F150 et de composés références enregistrés au seuil K du cuivre

D'après ces mesures, l'environnement du fer et du cuivre dans le précurseur HDL3 et dans HDL3 F150 sont assez similaires. De plus, il se distingue de celui de FeF_3 pour celui du fer, confirmant un environnement local du fer dans HDL3 F150 différent de celui d'un fluorure binaire et au contraire plus proche de celui présent dans le précurseur non fluoré. Ces observations confirment qu'une fluoration à 150 °C n'est pas suffisante pour provoquer la déconstruction de la structure HDL. Le produit de fluoration de l'HDL obtenu à 150 °C présente donc une phase cristallisée d'HDL en coexistence avec une phase MgF_2 : le maintien d'une structure HDL fluorée et en conséquence d'un gabarit multimétallique fluoré est donc possible.

Nous avons ensuite étudié les produits de fluoration obtenus à 200 et 350 °C. Les diffractogrammes X affinés par méthode Rietveld avec des références ICSD de phases

identifiées sont présentés en Figure 172 et en Figure 173 pour HDL3 F200 et HDL3 F350 respectivement.

Dans les deux diffractogrammes X, des pics de diffraction indexables à des phases de fluorures MgF_2 , CuF_2 et $r-FeF_3$ sont présents : la finesse de ces pics témoigne du caractère cristallin de ces phases. Par ailleurs, nous remarquons que la présence de CuO est encore manifeste dans le produit de fluoration à 200 °C tandis que le CuO n'est plus présent à 350 °C, confirmant sa conversion à plus hautes températures. A 350 °C, un massif de pics de diffraction autour de $2\theta = 35^\circ$ qui n'est pas présent à 200 °C n'a pas pu être indexé. L'arrangement cristallin et le degré de cristallisation semblent donc légèrement différents pour ces deux températures de fluoration.

Pour mieux comprendre ces différences entre les deux produits, des analyses XAS sont comparées à des produits références. Ces mesures enregistrées au seuil K du fer et du cuivre sont exposées en Figure 174 et en Figure 175 respectivement. D'après ces analyses, l'environnement du fer et du cuivre demeurent tous deux similaires dans le produit de fluoration obtenu à 200 et 350 °C mais aussi à ceux des composés références CuF_2 et $r-FeF_3$, confirmant les observations faites sur les résultats DRX. De légères différences dans les intensités de raies blanches sont observées mais ne permettent pas de statuer sur une distinction entre les produits. Ainsi, seul un réarrangement cristallin à grande longueur de cohérence s'opère entre ces deux températures et se traduit par de légères différences dans le diffractogramme X des deux produits.

Pour compléter ces caractérisations, la comparaison des thermogrammes obtenus sur le précurseur HDL3 et les 3 produits de fluoration est présentée en Figure 176. La perte de masse enregistrée à 180 °C pour les trois produits de fluoration correspond à une hydratation des différents produits due à leur exposition à l'air avant mesures : elle n'est pas prise en compte dans la description des événements thermiques pour chacun de ces produits. En dehors de cette perte de masse, tous les produits de fluoration sont stables thermiquement au moins jusqu'à leur température de fluoration, ce qui confirme l'ancrage du fluor dans ces produits de fluoration. D'après ces analyses, le produit obtenu après fluoration à 350 °C est relativement stable jusqu'à 1000 °C, son thermogramme ne présentant pas de pertes de masse significatives jusqu'à cette température. En revanche, les thermogrammes d'HDL3 F150 et HDL3 F200 présentent des pertes de masse communes notamment à 600 °C. Ces pertes de masse sont également présentes dans le thermogramme du précurseur HDL non fluoré, et peut suggérer la présence d'une phase HDL non seulement dans le produit fluoré à 150 °C comme confirmé par DRX mais aussi dans le produit fluoré à 200 °C. Ainsi, ces résultats indiquent que la conversion de la phase HDL en fluorures analogues n'est pas complète à 200 °C ce qui rejoint les résultats de DRX obtenus sur les résidus après chauffage du gabarit HDL. Il est néanmoins difficile de quantifier cette phase dans le produit final.

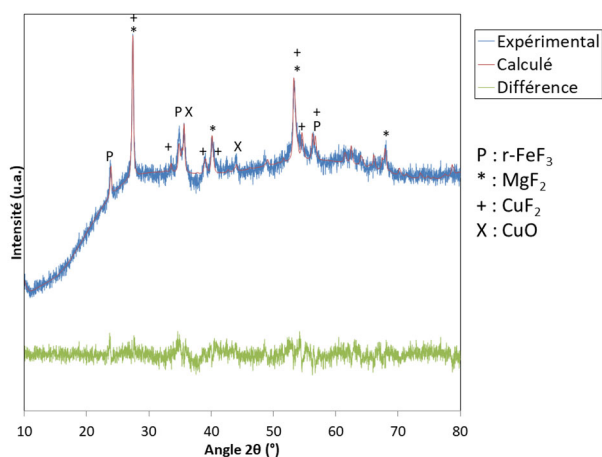


Figure 172 : Diffractogramme X du produit de fluoration obtenu à 200 °C et affinement avec les références ICSD de $r\text{-FeF}_3$ (#41120), MgF_2 (#394), CuO (#16025) et CuF_2 (#71833)

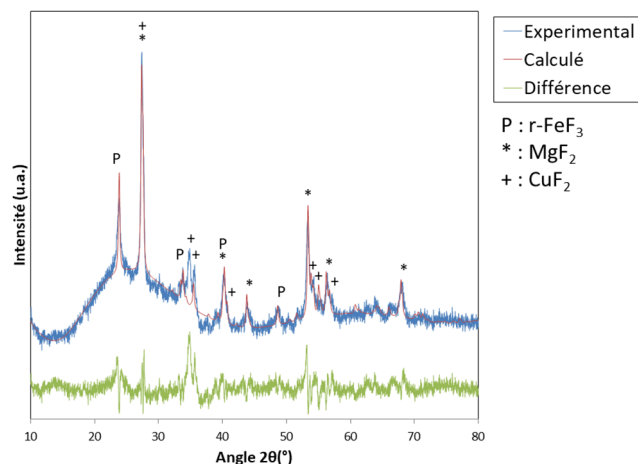


Figure 173 : Diffractogramme X du produit de fluoration obtenu à 350 °C et affinement avec les références ICSD de $r\text{-FeF}_3$ (#41120), MgF_2 (#394) et CuF_2 (#71833)

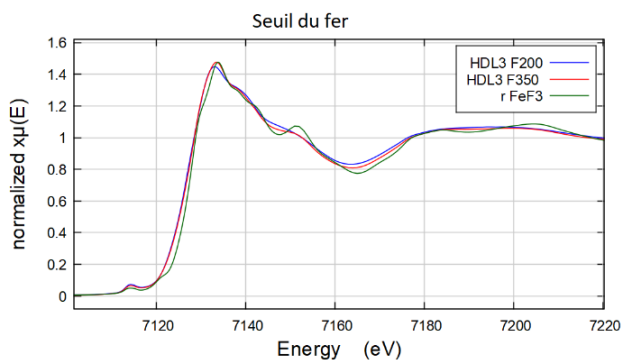


Figure 174 : Spectres d'absorption X enregistrés au seuil K du fer des produits de fluoration à 200 et 350 °C et comparaison avec $r\text{-FeF}_3$

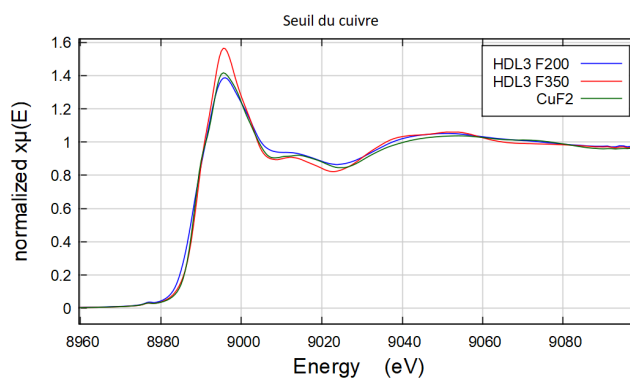


Figure 175 : Spectres d'absorption X enregistrés au seuil K du fer des produits de fluoration à 200 et 350 °C et comparaison avec CuF_2

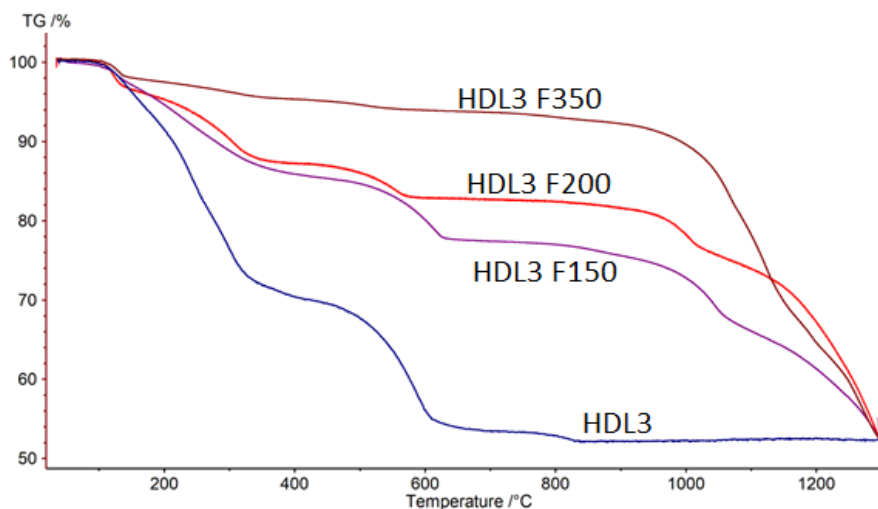


Figure 176 : Thermogrammes comparés d'HDL3 et des produits de fluoration obtenus sous Hélium Rampe de température : 10 °C/min

III. Propriétés électrochimiques d'HDL fluorés

Les caractérisations électrochimiques sont conduites en présence de l'électrolyte polymère choisi précédemment (voir Annexe 3) afin d'éviter des réactions de dégradation indésirables, la stabilité de ces produits dans les électrolytes organiques étant très médiocre. Cela permet également d'évaluer la compatibilité de ces matériaux avec les batteries lithium tout solide (ASSB).

Cette étude est menée en deux temps avec deux types de cathodes préparées différemment et présentées en Annexe 5. Dans une première sous partie, les propriétés électrochimiques sont évaluées avec des cathodes non imprégnées par l'électrolyte polymère. Les cathodes non imprégnées sont utilisées pour s'affranchir des problèmes de compatibilité et de formation d'interfaces qui pourraient survenir lors de la l'imprégnation des HDL fluorés avec l'électrolyte polymère.

Dans une deuxième sous partie, des cathodes imprégnées sont utilisées pour favoriser la cyclabilité des processus électrochimiques grâce au contact direct plus développé entre matériau actif et électrolyte polymère. L'influence de l'imprégnation sur le mécanisme électrochimique est évaluée notamment lors du premier cycle galvanostatique avant de présenter les résultats de cyclabilité sur 10 cycles.

a) Etude du mécanisme

Cette étude électrochimique a pour but d'identifier les différences de mécanismes, dans un premier temps en fonction de la température de fluoration puis de les comparer à des matériaux références étudiés précédemment comme CuBPA F350 ou au produit de cobroyage mécanique $3 \text{ CuF}_2/2 \text{ FeF}_3$.

Il est important de noter que les produits de fluoration de l'HDL contiennent du MgF_2 : pour rappel, celui-ci est électrochimiquement inactif d'après les nombreuses publications l'utilisant comme coating aussi bien pour matériaux d'électrode positive^{116,117} que négative¹¹⁸ en batteries Lithium. Le **Tableau LII** redonne quelques caractéristiques électrochimiques des trois phases de fluorures qui ont été identifiées dans les compositions cristallines des produits de fluoration de HDL3.

Tableau LII : Caractéristiques théoriques des métaux fluorés présents dans les produits de fluoration d'HDL3¹⁰⁵

| | Potentiel redox théorique (en V vs Li^+/Li) et nombre d'électrons échangés |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| MgF_2 | 0,54 (2 e ⁻) |
| CuF_2 | 3,54 (2 e ⁻) |
| FeF_3 | 2,73 (3 e ⁻) |

Cette caractéristique de MgF_2 sera discutée ultérieurement lors de la comparaison des propriétés électrochimiques de produits de fluoration de l'HDL avec les autres produits de référence.

Dans un premier temps, nous comparons le comportement électrochimique des trois produits de fluoration sélectionnés. Le premier cycle de voltammétrie cyclique à 0,02 mV/s obtenu sur chacun de ces trois produits est présenté en Figure 177.

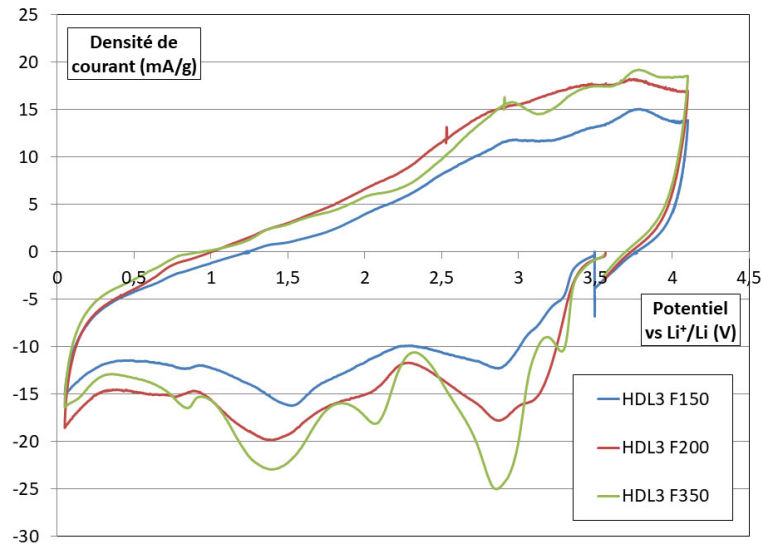


Figure 177 : Comparaison du premier cycle des voltammétries cycliques sur les trois produits de fluoration d'HDL3 à 0,02 mV/s

La densité de courant a été déterminée en divisant le courant mesuré par la masse de produit HDL fluoré contenue dans le dépôt

D'après cette comparaison, l'activité redox des produits de fluoration de l'HDL augmente en fonction de la température de fluoration. Cette différence d'activité ne peut pas être attribuée à une variation des degrés d'oxydation, les analyses XAS et DRX ayant confirmé que les degrés d'oxydation étaient maintenus à Cu^{2+} et Fe^{3+} d'après l'étude de la position de la raie blanche en XAS pour ces deux métaux de transition et Mg^{2+} en raison de la formation de MgF_2 constatée par DRX. La différence d'activité redox peut être reliée à une différence d'activité électrochimique des phases stabilisées dans chacun des trois produits. En effet, d'après la caractérisation des matériaux fluorés, la conversion de la matrice HDL en fluorures analogues se produit progressivement sans structure de transition. Si nous émettons l'hypothèse que la phase HDL formée est moins active électrochimiquement que les fluorures analogues, une amélioration de l'activité redox serait observée en fonction du taux de transformation du gabarit HDL en fluorures analogues. Cette hypothèse est établie sur le fait que la structure cristalline de l'HDL est plus dense et complexe que les phases de fluorures simples, aboutissant à des mécanismes électrochimiques entravés lorsqu'ils induisent des déconstructions/reconstructions de phases notamment lors de la conversion et donc à une baisse de l'activité redox.

Suivant ce raisonnement, cela explique une activité redox légèrement plus faible pour HDL3 F150 en raison de la proportion de gabarit HDL constatée en DRX. Néanmoins, les écarts de densités de courant mesurés pour HDL3 F150 et les deux autres échantillons sont assez faibles : la phase HDL formée dans les produits fluorés HDL3 F150 et HDL3 F200 a donc une activité électrochimique à peine plus faible que celle des fluorures analogues présents dans HDL3 F350 et a plutôt un impact sur la définition des pics observés dans le voltammogramme.

En effet, la meilleure définition des pics redox pour le produit de fluoration obtenu à 350 °C par rapport à celui obtenu à 200 °C est la conséquence de la cristallisation progressive des phases de métaux fluorés simples entre ces deux températures mais aussi de l'absence de phase HDL dans le produit de fluoration à 350°C comme montré par les analyses ATG MS. Cette meilleure cristallisation et l'absence de gabarit HDL dans HDL3 F350 permet une meilleure séparation physique des domaines redox et un mécanisme électrochimique plus découpé en étapes électrochimiques distinctes.

Enfin, il est intéressant de noter que la tendance générale observée dans l'évolution du mécanisme électrochimique des produits de fluoration de l'HDL avec la température de fluoration est différente de celle observée pour les CuBPA fluorés. Cette observation confirme l'existence de mécanismes de fluoration différents pour les deux gabarits aboutissant à ces évolutions de comportements électrochimiques.

En effet, dans le cas de CuBPA fluoré, l'existence d'une structure de transition autour de 200 °C entre deux produits de fluoration de structures très différentes ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3 \cdot (\text{FeF}_6)_2$ à basses températures, CuF_2 et FeF_3 à hautes températures) se traduisait par des performances électrochimiques fortement altérées. Cette réduction de l'activité redox s'expliquait par la densité des centres redox importante à 200 °C manifestée notamment par un réarrangement important de l'environnement local des ions Cu^{2+} à cette température. L'évolution de l'activité redox en fonction de la température de fluoration observée pour les CuBPA était alors : $\text{CuBPA F200} < \text{CuBPA F140} < \text{CuBPA F350}$.

Dans le cas de l'HDL, la possibilité d'une intercalation topochimique du fluor à la place des hydroxydes dans la structure des feuillets cationiques permet cette conversion structurale progressive du gabarit en fluorures analogues liée au taux de fluoration permise par une augmentation de température. La phase HDL fluorée étant a priori légèrement moins active électrochimiquement que les phases de fluorures simples d'après l'analyse du premier cycle de voltammétrie des trois produits de fluoration d'HDL3, l'évolution de l'activité redox est reliée au taux de conversion du gabarit HDL, d'où l'évolution observée : $\text{HDL3 F150} < \text{HDL3 F200} < \text{HDL3 F350}$.

Pour confirmer l'évolution sensible de l'activité redox en fonction de la température de fluoration observée au premier cycle notamment entre 200 et 350 °C, le deuxième cycle de voltammétrie cyclique des trois produits de fluoration est étudié : la comparaison est présentée en Figure 178.

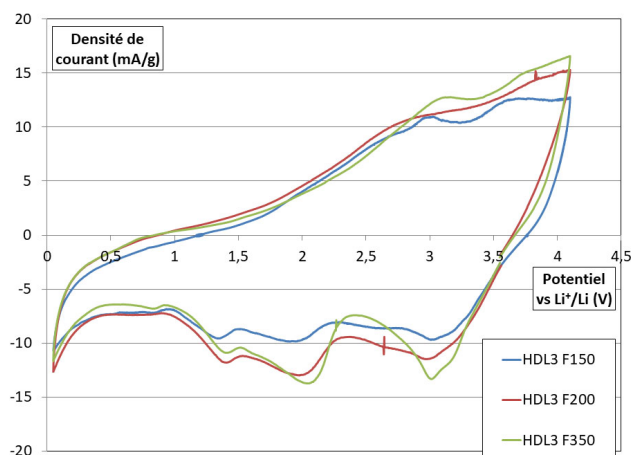


Figure 178 : Comparaison du deuxième cycle des voltammétries cycliques sur les trois produits de fluoration d'HDL3 à 0,02 mV/s. La densité de courant a été déterminée en divisant le courant mesuré par la masse de produit HDL fluoré contenue dans le dépôt

D'après ces résultats, l'activité électrochimique des trois échantillons est proche lors du deuxième cycle : cette observation irait dans le sens de propriétés électrochimiques similaires malgré la présence d'une phase HDL dans HDL3 F150 et HDL3 F200 d'après l'ATG MS. Il est intéressant de noter que cette tendance n'est pas présente dans le premier cycle : la meilleure activité redox de HDL3 F350 dans le premier cycle par rapport à HDL3 F200 et HDL3 F150 était expliquée par une meilleure séparation des phases électrochimiques avant cyclage mais aussi par l'absence d'une phase d'HDL fluorée. L'activité électrochimique quasi équivalente observée lors de la charge successive et lors du deuxième cycle pourrait s'expliquer par un « broyage » électrochimique ayant lieu lors de la première réduction et après lequel le mélange de phases devient alors similaire pour les trois échantillons. Il pourra être intéressant de comparer les cyclabilités à long terme des trois produits. Les comportements électrochimiques des trois produits fluorés sont également comparés lors d'un cyclage galvanostatique en Figure 179.

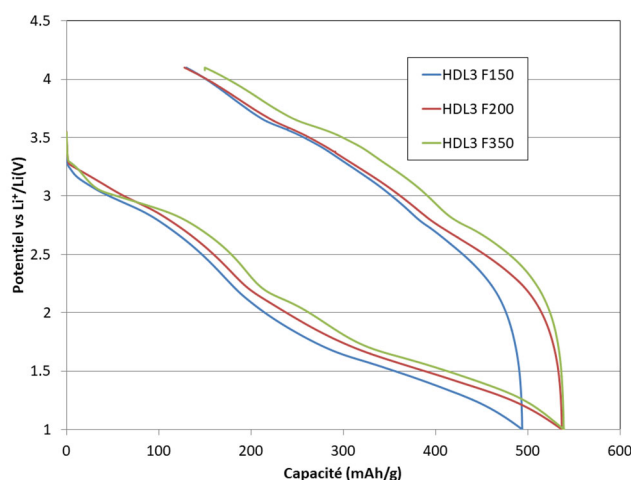


Figure 179 : Comparaison des cyclages galvanostatiques en considérant la totalité de la masse du dépôt en HDL fluoré comme égale à la masse active du dépôt. Densité de courant : 10 mA/g de masse d'HDL contenu dans le dépôt en réduction et 2 mA/g en oxydation

Il est intéressant de noter que la capacité en première décharge est très similaire pour les trois produits de fluoration. Ainsi, la présence d'une phase HDL dans HDL3 F150 et HDL3 F200 n'induit pas une diminution importante du nombre d'électrons échangés par rapport à HDL3 F350. Ces résultats de cyclages galvanostatiques sont cohérents avec les observations faites en voltammétrie cyclique. La présence d'un gabarit HDL dans le produit de fluoration semble plutôt avoir un impact sur l'allure de la courbe galvanostatique avec un lissage plus marqué pour HDL3 F200 par rapport à HDL3 F350 à taux de fluoration équivalent.

Les comportements d'HDL3 F200 et HDL3 F350 sont ensuite étudiés plus en détail et comparés au produit de co-broyage mécanique de 3 CuF₂ et de 2 FeF₃ et à CuBPA F350. Pour cette comparaison, il est important de considérer les phases électrochimiquement actives aussi bien dans la fenêtre de potentiel 1 – 4,1 V vs Li⁺/Li que dans la fenêtre élargie 0,05 – 4,1 V. Pour le calcul de la densité de courant et de la capacité pour les HDL fluorés, en supposant une composition de cathode {0,31 CuF₂ + 0,38 MgF₂ + 0,31 FeF₃} issue de la transformation totale en fluorures analogues de la composition métallique d'HDL3 caractérisée par ICP AES (**Tableau XLVII**), seule la partie électrochimiquement active {0,31 CuF₂ + 0,31 FeF₃} du dépôt d'HDL fluoré est considérée. Cela revient à considérer que 26,3 % de la masse du dépôt d'HDL est inactif électrochimiquement aussi bien en voltammétrie cyclique qu'en cyclage galvanostatique : la présence de cette phase ne sera pas prise en compte dans ces calculs de densité de courant et de capacité. En effet, nous considérons que cette phase MgF₂ présente en grande quantité pourra être minimisée ultérieurement par différents procédés, que ce soit dans le précurseur HDL non fluoré en travaillant sur la stabilisation du cuivre au sein des feuillets ou dans le précurseur fluoré par l'utilisation de « selective etching » par exemple.

Il est cependant à noter que l'ajout de MgF₂ peut être bénéfique pour l'amélioration de propriétés électrochimiques de la cathode comme une meilleure stabilité électrolytique ou une meilleure cyclabilité d'après la littérature^{116,117,119}. Une étude serait nécessaire pour minimiser la masse de MgF₂ dans les produits de fluoration d'HDL3 tout en maintenant les avantages que cette phase peut procurer au mécanisme électrochimique.

En raison de la présence de cette phase de MgF₂, les densités de courant rapportées à la masse active contenue dans les dépôts d'HDL fluorés sont donc légèrement différentes pour HDL3 F200 et HDL3 F350 par rapport à CuBPA F350 et le produit de cobroyage mécanique. Elles sont égales à 13,6 mA/g en réduction et 2,7 mA/g en oxydation de {CuF₂ + FeF₃} contenu dans le dépôt d'HDL fluoré contrairement à 10 mA/g en réduction et 2 mA/g en oxydation appliquées aux deux autres produits références. La comparaison des cyclages galvanostatiques obtenus dans ces conditions pour HDL3 F200, HDL3 F350, CuBPA F350 et le produit de cobroyage mécanique 3 CuF₂/2 FeF₃ est présentée en Figure 180. Une comparaison entre capacité théorique attendue et capacité expérimentale relevée dans la 1^{ère} décharge est également proposée dans le **Tableau LIII**.

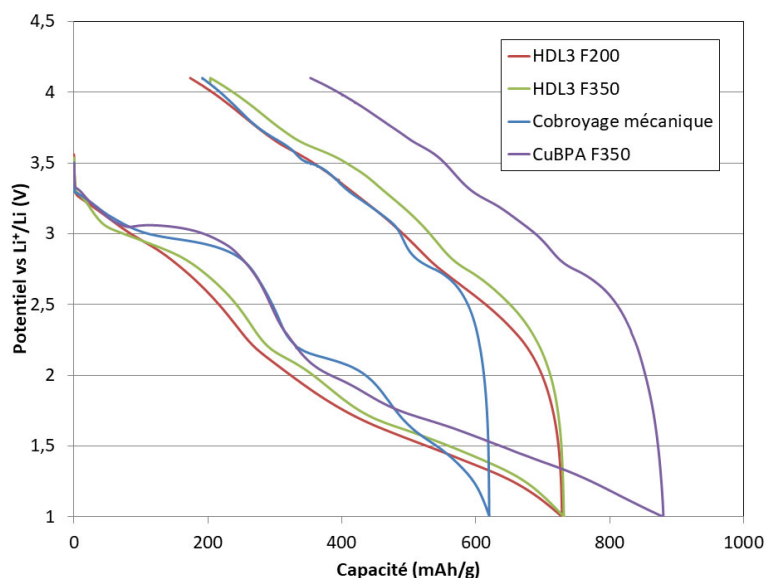


Figure 180 : Comparaison du premier cycle galvanostatique sur deux produits de fluoration de l'HDL, du cobroyage mécanique 3 CuF₂/2 FeF₃ et de CuBPA F350

Densité de courant pour cobroyage mécanique et CuBPA F350 :

10 mA/g de masse de cobroyage mécanique/CuBPA F350 en réduction, 2 mA/g en oxydation

Densité de courant pour HDL F200 et HDL F350 : 13,6 mA/g de {CuF₂ + FeF₃} contenu dans le dépôt d'HDL en réduction, 2,7 mA/g en oxydation

**Tableau LIII : Valeurs de capacités expérimentales et théoriques pour les différents composés (voir Annexe 5 pour les méthodes de calcul)
{Composition théorique en fluorures considérée pour les calculs}**

| Produit fluoré | HDL3 F200 {0,31 CuF ₂ + 0,31 FeF ₃ + 0,38 MgF ₂ } | HDL3 F350 {0,31 CuF ₂ + 0,31 FeF ₃ + 0,38 MgF ₂ } | Cobroyage mécanique {0,6 CuF ₂ + 0,4 FeF ₃ } | CuBPA F350 {0,6 CuF ₂ + 0,4 FeF ₃ } |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Capacité expérimentale de 1 ^{ère} décharge en considérant la partie électrochimiquement active du produit fluoré | 731 mAh/g | 731 mAh/g | 620 mAh/g | 878 mAh/g |
| Récupération de capacité en 1 ^{ère} charge (%) | 76 % | 73 % | 68 % | 59 % |
| Capacité théorique en considérant la partie électrochimiquement active du produit fluoré | 626 mAh/g | 626 mAh/g | 607 mAh/g | 607 mAh/g |

Pour commenter ces valeurs, il est important de garder à l'esprit que nous ne prenons en compte que la partie électrochimiquement active du dépôt : dans le cas des HDL3 fluorés, cela revient à considérer que notre dépôt est idéalement uniquement constitué de CuF₂ et FeF₃. Ces résultats « idéalisés » permettent néanmoins d'évaluer les propriétés électrochimiques atteignables des HDL fluorés lorsque le pourcentage de MgF₂ sera optimisé.

La capacité obtenue en première décharge de HDL3 F200 et HDL3 F350 est légèrement supérieure à la capacité théorique attendue pour ces produits comme le montre le **Tableau**

LIII ce qui suggère que la totalité du processus redox du produit a eu lieu, l'excès de capacité étant vraisemblablement dû à des réactions irréversibles. Le potentiel moyen de réaction des deux HDL fluorés est plus faible que pour le matériau de cobroyage contrairement à CuBPA F350 : cette observation peut être reliée à la présence d'une phase isolante et électrochimiquement inactive qu'est le MgF_2 , causant une augmentation de la polarisation et un abaissement des potentiels de réaction en décharge. Cependant, la rétention de capacité en 1^{ère} charge est plus intéressante pour les deux HDL fluorés que les deux autres produits : cette caractéristique pourrait se révéler particulièrement intéressante si elle est conservée sur plusieurs cycles.

Pour mieux caractériser les différences de comportements électrochimiques, les signatures électrochimiques obtenues en voltammétrie cyclique sont comparées en Figure 181 pour le premier cycle. Les étapes électrochimiques identifiées précédemment lors de l'étude de CuBPA F350 sont signalées par des étiquettes numériques : les caractéristiques de ces étapes redox sont comparées dans le **Tableau LIV** pour le premier cycle. Pour le calcul de la densité de courant, seule la masse $\{0,31 CuF_2 + 0,31 FeF_3\}$ du dépôt d'HDL est considérée comme expliqué précédemment. De manière générale, les pics présents dans les voltammogrammes de HDL3 F200 et HDL3 F350 peuvent être indexés aux différentes étapes redox identifiées précédemment pour CuBPA F350 et le cobroyage mécanique. Le mécanisme est donc similaire pour ces quatre produits. Pour la comparaison des intensités relatives des pics redox, il convient de garder à l'esprit la composition métallique réelle de l'HDL d'après les mesures ICP. En effet, si le ratio métallique idéal visé lors de la synthèse était $(Cu_{0,5}Mg_{0,17})^{II} (Fe_{0,33})^{III}$, il est apparu que la composition cationique réelle est $(Cu_{0,31}Mg_{0,38})^{II} (Fe_{0,31})^{III}$. Ainsi, le rapport molaire Cu/Fe n'est pas 1,5 mais plutôt 1, modifiant les proportions relatives de phases fluorées électrochimiquement actives CuF_2/FeF_3 par rapport à CuBPA F350 et le cobroyage mécanique $3 CuF_2/2 FeF_3$ considéré dans les mesures électrochimiques présentées. Néanmoins, les deux produits de fluoration de l'HDL présentent une meilleure activité électrochimique ou au moins similaire au cobroyage mécanique lors du premier cycle étudié sur toute la gamme de potentiel, aussi bien pour les pics indexés aux étapes redox de CuF_2 que FeF_3 . Cette observation confirme l'intérêt de la méthode de Fluoruration des Gabarits Multimétalliques MMTF dans l'élaboration de cathodes multimétalliques fluorées, valable avec CuBPA mais aussi avec les gabarits HDL.

Par comparaison entre CuBPA F350 et HDL3 F350, il est intéressant de noter que la définition et la séparation des pics est meilleure pour HDL3 F350 que CuBPA F350, notamment en observant l'allure du voltammogramme lors de la 1^{ère} décharge en dessous de 2,5 V ainsi que lors de la charge successive. Cette observation pourrait être reliée à la présence d'une phase électrochimiquement inactive MgF_2 : il est possible que ces domaines de MgF_2 accentuent la séparation des domaines CuF_2 et FeF_3 dans les produits de fluoration de l'HDL par rapport à CuBPA F350. La différence de ratio métallique CuF_2/FeF_3 entre CuBPA F350 (rapport massique CuF_2/FeF_3 57/43 %) et HDL3 F350 (rapport massique CuF_2/FeF_3 47/53 %) est particulièrement visible dans la première décharge dans l'étape **2** lors de la réduction de CuF_2 . En effet, cela explique l'intensité plus importante du pic correspondant **2** pour CuBPA F350 par rapport à HDL3 F350. L'étape de conversion en dessous de 2,5 V montre également des différences importantes entre CuBPA F350 et HDL3 F350. Pour CuBPA F350, un unique pic

large intense est relevé pour la conversion de Li_xFeF_3 . Celui-ci correspond à la fusion des pics **3** et **4** attribués à une conversion $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^0$ se produisant en deux étapes pour le produit de cobroyage. Ce découpage de la conversion en deux étapes est également observé pour HDL3 F350 avec un premier pic à 2,1 V numéroté **3** sur la Figure 181 suivi du pic **4** plus large et intense. Lors de la charge qui suit, les trois mêmes pics sont identifiés pour CuBPA F350 et HDL3 F350, confirmant un mécanisme similaire pour les deux produits. Une légère amélioration de l'intensité moyenne est à relever pour HDL3 F200 et HDL3 F350, pouvant mener à une meilleure rétention de capacité entre la première décharge et la première charge comme observée dans la comparaison des cyclages galvanostatiques en Figure 180. Pour aller plus loin dans la comparaison des mécanismes électrochimiques, les voltammogrammes obtenus dans le deuxième cycle sur les mêmes batteries sont présentés en Figure 182 et les caractéristiques redox comparées sont résumées dans le **Tableau LV**. Lors du deuxième cycle, il est intéressant de noter que contrairement à CuBPA F350, HDL3 F350 et HDL3 F200 conservent des améliorations dans la densité de courant moyenne par rapport au cobroyage mécanique aussi bien en 2^e décharge qu'en 2^e charge. Cet effet est particulièrement visible sur le pic numéroté **10** et correspondant à la réduction $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^0$. Le potentiel de réaction est par ailleurs similaire entre les deux produits HDL fluorés par rapport au cobroyage mécanique ce qui n'est pas le cas pour CuBPA F350 qui présente un potentiel de réaction légèrement plus faible notamment sur ce pic **10**. Ces améliorations d'activité électrochimique apportées par les HDL fluorés par rapport à CuBPA F350 peuvent être dues à la présence de MgF_2 . En effet, il a été relevé dans la littérature que l'ajout de cette phase a un effet non négligeable sur la rétention de capacité¹¹⁶⁻¹¹⁹ en limitant les réactions indésirables avec l'électrolyte notamment à hautes températures. Dans notre cas, il est probable que MgF_2 joue un rôle de « phase tampon » pour modérer les changements de volume des domaines de FeF_3 et CuF_2 ayant lieu lors d'une conversion « totale » en améliorant la séparation physique des domaines dans le composé multimétallique fluoré final et inhibant l'apparition de contraintes mécaniques lors de ces changements volumiques. L'influence de cette phase de MgF_2 ainsi que la minimisation de sa présence pour obtenir une formulation de cathode optimisée pourrait par ailleurs en améliorer les effets tout en évitant une baisse trop importante de la densité énergétique de la batterie, cette phase étant électrochimiquement inactive comme exposé précédemment et constituant une masse « inerte ».

Nous pouvons aussi relever les résultats assez similaires entre HDL3 F200 et HDL3 F350 : HDL3 F200 présente en effet également des améliorations dans le mécanisme électrochimique par rapport à CuBPA F350 et le cobroyage mécanique, améliorations plus visibles dans le second cycle que dans le premier. Cette caractéristique laisse suggérer une meilleure rétention de capacité pour HDL3 F350 mais aussi HDL3 F200 que pour CuBPA F350 et le cobroyage mécanique $3 \text{CuF}_2/2 \text{FeF}_3$. L'étude cyclage long sur 10 cycles utilisant des cathodes imprégnées permettra de confirmer l'amélioration des performances et de comparer la rétention de capacité entre HDL3 F200, HDL3 F350 et le produit de cobroyage mécanique.

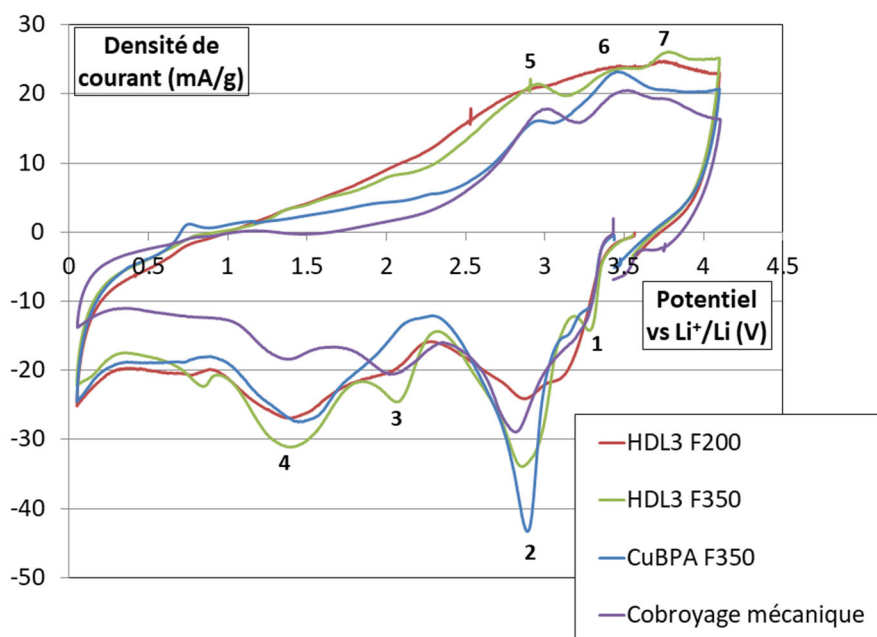


Figure 181 : Comparaison du premier cycle des voltammétries cycliques sur deux produits de fluoruration d'HDL3, le produit de cobroyage mécanique 0,6 CuF₂/0,4 FeF₃ et CuBPA F350 à 0,02 mV/s. La densité de courant a été déterminée en divisant le courant mesuré par la masse de produit cobroyage mécanique/CuBPA F350 dans la cathode utilisée. Pour les produits HDL fluorés, seule la partie {0,31 FeF₃ + 0,31 CuF₂} du dépôt d'HDL est prise en compte

Tableau LIV : Indexation des événements redox et caractéristiques des pics observés en voltammétrie cyclique dans la signature de différents produits fluorés par rapport à la courbe théorique 3 CuF₂/2 FeF₃ au premier cycle

| Pic | Gamme de potentiel (V vs. Li ⁺ /Li) | Evènement redox d'après la courbe théorique | Cobroyage mécanique | CuBPA F350 | HDL3 F200 | HDL3 F350 |
|-----|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------|-----------|-----------|
| 1 | 3,4 - 3,1 V (D) | FeF ₃ + x Li ⁺ + x e ⁻ → Li _x FeF ₃ | + | + | + | + |
| 2 | 3,1 - 2,6 V (D) | CuF ₂ + 2 Li ⁺ + 2 e ⁻ → Cu + 2 LiF | + | ++ | + | + |
| 3 | 1,8 - 1,5 V (D) | Li _x FeF ₃ + (3-x) Li ⁺ + (3-x) e ⁻ → Fe + 3 LiF | ↗ + | ↔ | ↗ | ↗ + |
| 4 | 1,4 - 1,2 V (D) | En une ou deux étapes distinctes | + | ++ | ++ | ++ |
| 5 | 2,8 - 3,1 V (C) | Fe + 3 LiF → Li _x FeF ₃ + (3-x) Li ⁺ + (3-x) e ⁻ | + | + | ++ | ++ |
| 6 | 3,3 - 3,6 V (C) | Li _x FeF ₃ → FeF ₃ + x Li ⁺ + x e ⁻ | + | + | + | + |
| 7 | 3,7 - 3,9 V (C) | Cu + 2LiF → CuF ₂ + 2 Li ⁺ + 2 e ⁻ | + | + | ++ | ++ |

Symboles : D : décharge, C : charge

Intensité : Similaire =, Plus intense +, Très intense ++

Potentiel : Variation de potentiel ↗ or ↘, élargissement ↔

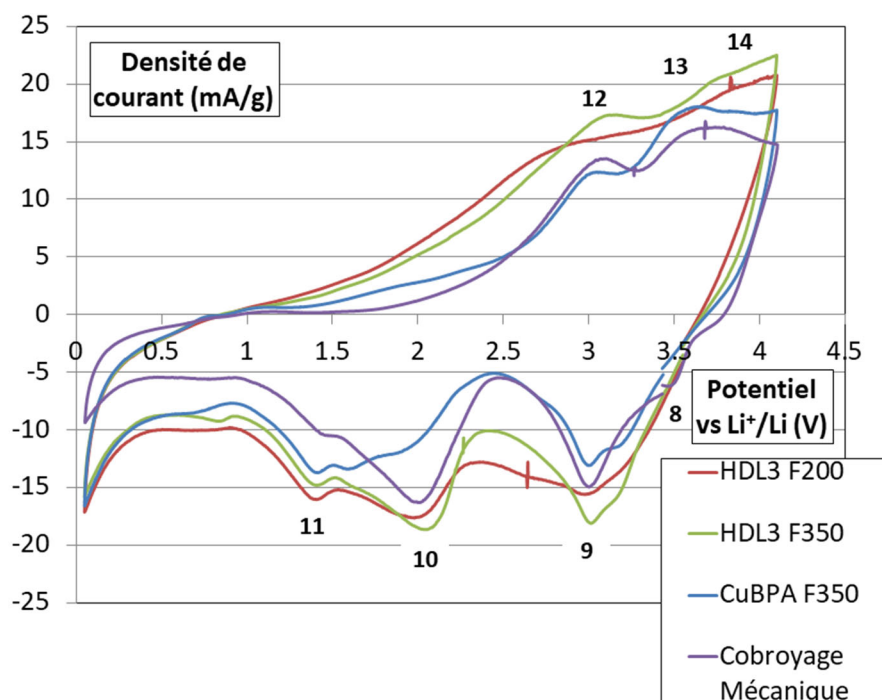


Figure 182 : Comparaison du deuxième cycle des voltammétries cycliques sur deux produits de fluoruration d'HDL3, le produit de cobroyage mécanique $3 \text{ CuF}_2/2 \text{ FeF}_3$ et CuBPA F350 à $0,02 \text{ mV/s}$ La densité de courant a été déterminée en divisant le courant mesuré par la masse de produit de cobroyage mécanique/ CuBPA F350 déposée sur le spacer Pour les produits HDL fluorés, seule la partie $\{\text{FeF}_3 + \text{CuF}_2\}$ du dépôt d'HDL est prise en compte

Tableau LV : Indexations redox et caractéristiques des pics observés en voltamétrie cyclique dans la signature du cobroyage mécanique, de CuBPA F350 , de HDL3 F200 et HDL3 F350 par rapport à la courbe théorique $3 \text{ CuF}_2/2 \text{ FeF}_3$ dans le deuxième cycle

| Pic | Gamme de potentiel (V vs. Li^+/Li) | Evènement redox d'après la courbe théorique | Cobroyage mécanique | CuBPA F350 | HDL3 F200 | HDL3 F350 |
|-----|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 8 | 3,5 - 3,2 V (D) | $\text{CuF}_2 + 2 \text{ Li}^+ + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Cu} + 2 \text{ LiF}$ | = | = | = | = |
| 9 | 3,2 - 2,7 V (D) | $\text{FeF}_3 + x \text{ Li}^+ + x \text{ e}^- \rightarrow \text{Li}_x\text{FeF}_3$ | \leftrightarrow ↗ + | \leftrightarrow ↗ + | \leftrightarrow ↗ + | \leftrightarrow ↗ ++ |
| 10 | 2,1 - 1,5 V (D) | Conversion $\text{Li}_x\text{FeF}_3 + (3-x) \text{ Li}^+ + (3-x) \text{ e}^- \rightarrow \text{Fe} + 3 \text{ LiF}$ | ↗ \leftrightarrow ++ | \leftrightarrow + | ↗ \leftrightarrow ++ | ↗ \leftrightarrow ++ |
| 11 | 1,5 - 1,4 V (D) | Réaction irréversible | / | / | / | / |
| 12 | 2,7 - 3,1 V (C) | $\text{Fe} + 3 \text{ LiF} \rightarrow \text{Li}_x\text{FeF}_3 + (3-x) \text{ Li}^+ + (3-x) \text{ e}^-$ | + | + | ++ | ++ |
| 13 | 3,4 - 3,6 V (C) | $\text{Li}_x\text{FeF}_3 \rightarrow \text{FeF}_3 + x \text{ Li}^+ + x \text{ e}^-$ | + | + | + | + |
| 14 | 3,7 - 3,9 V (C) | $\text{Cu} + 2\text{LiF} \rightarrow \text{CuF}_2 + 2 \text{ Li}^+ + 2 \text{ e}^-$ | + | + | + | + |

Symboles : D : décharge, C : charge

Intensité : Similaire =, Plus intense +, Très intense ++

Potentiel : Variation de potentiel ↗ or ↘, élargissement ↔

b) Cathodes pré-imprégnées et cyclages longues durées

Dans cette partie, nous avons donc utilisé des cathodes imprégnées préalablement par l'électrolyte polymère comme présenté dans l'Annexe 5 : Préparation des dispositifs de tests électrochimiques et protocoles de mesures utilisés. Dans un premier temps, nous avons cherché à évaluer l'influence du processus d'imprégnation sur le mécanisme électrochimique du premier cycle galvanostatique des produits de fluoration d'HDL3. Les mesures galvanostatiques relevées pour HDL3 F150, HDL3 F200 et HDL3 F350 sont présentées respectivement en Figure 183, Figure 184 et Figure 185.

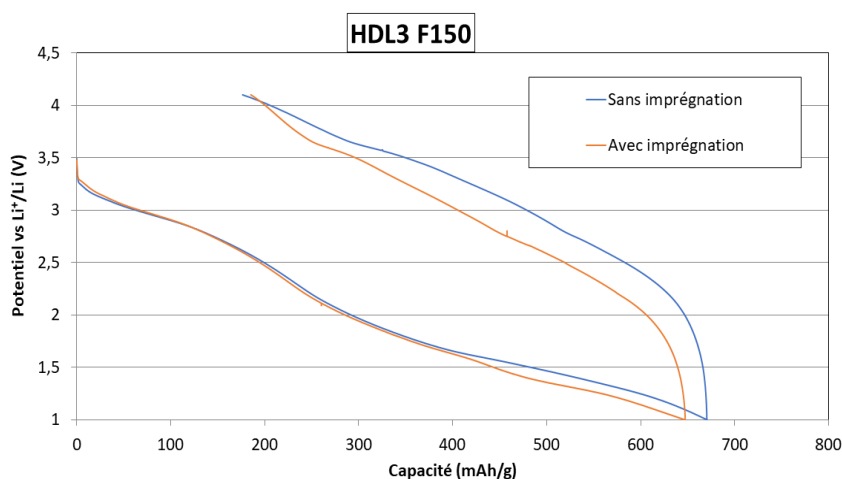


Figure 183 : Cyclage galvanostatique de HDL3 F150 avec une cathode non imprégnée et une cathode imprégnée par l'électrolyte polymère.
Densités de courant : 13,6 mA/g de masse active $\{CuF_2 + FeF_3\}$ contenu dans le produit HDL fluoré en décharge, 2,7 mA/g en charge

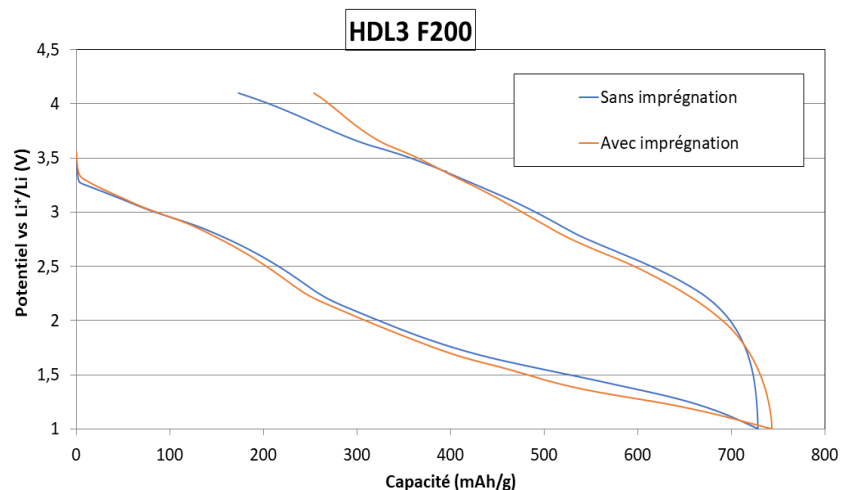


Figure 184 : Cyclage galvanostatique de HDL3 F200 avec une cathode non imprégnée et une cathode imprégnée par l'électrolyte polymère.
Densités de courant : 13,6 mA/g de masse active $\{CuF_2 + FeF_3\}$ contenu dans le produit HDL fluoré en décharge, 2,7 mA/g en charge

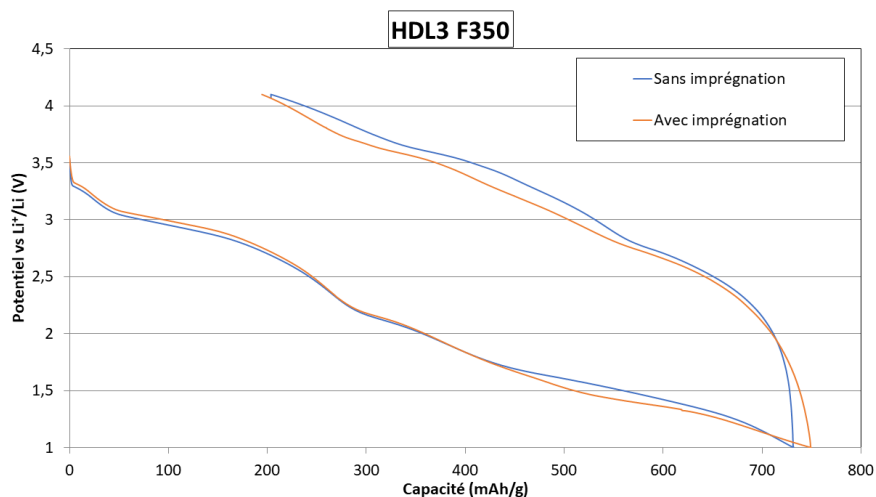


Figure 185 : Cyclage galvanostatique de HDL3 F350 avec une cathode non imprégnée et une cathode imprégnée par l'électrolyte polymère.
 Densités de courant : 13,6 mA/g de masse active {CuF₂ + FeF₃} contenu dans le produit HDL fluoré en décharge, 2,7 mA/g en charge

Par comparaison des profils galvanostatiques obtenus sans et avec imprégnation pour les trois produits fluorés, nous pouvons confirmer que ce processus n'a pas d'influence significative sur le profil galvanostatique et donc sur le mécanisme électrochimique. Les différences observées sont en effet attribuées aux variations liées à la méthode d'élaboration des cathodes utilisée donnant un écart expérimental sur la capacité du matériau de $\pm 10\%$. Cette conclusion rejoint le résultat obtenu dans le Chapitre 2 sur le produit de cobroyage mécanique 3 CuF₂ / 2 FeF₃ au premier cycle où aucun effet significatif n'avait été également relevé.

Après avoir confirmé que le processus d'imprégnation n'avait pas d'influence sur le mécanisme électrochimique des produits de fluoration d'HDL3 au premier cycle, nous avons cherché à évaluer le gain en rétention de capacité sur 10 cycles apporté par l'imprégnation pour les HDL fluorés par rapport au produit de cobroyage. Il est important de noter que, pour cette étude de cyclage, la borne haute de la fenêtre de potentiel de cyclage a été fixée à 3,8 V et non 4,1 V à partir de la deuxième décharge comme expliqué dans le chapitre 2

L'évolution de la capacité en décharge obtenue pour les trois produits de fluoration d'HDL3 et le cobroyage mécanique 3 CuF₂/2 FeF₃ est présentée en Figure 186.

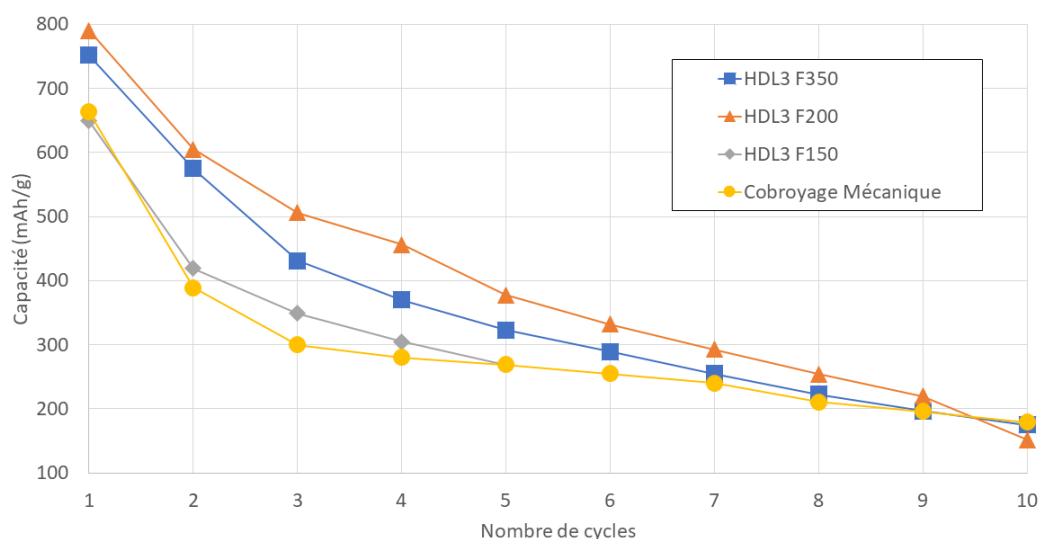


Figure 186 : Evolution de la capacité en décharge sur les 10 premiers cycles Fenêtre de potentiel 1-4,1 V pour le premier cycle puis 1-3,8 V

Densités de courant par rapport à la masse active :

13,6 mA/g en décharge, 2,7 mA/g en charge pour les trois produits de fluoration de l'HDL,

10 mA/g de masse active en décharge et 2 mA/g en charge pour le produit de cobroyage mécanique CuF₂/FeF₃

D'après ces résultats, les trois produits de fluoration présentent des capacités similaires ou supérieures au produit de cobroyage sur 10 cycles : cette caractéristique valide la pertinence de la méthode de Fluoration des Gabarits Multimétalliques MMTF appliquée aux HDL pour l'élaboration de matériaux de cathode fluorés, y compris pour HDL3 F150 sur 5 cycles. Par ailleurs, il est intéressant de noter que les capacités obtenues avec HDL3 F200 sont similaires ou sensiblement supérieures à celles de HDL3 F350, confirmant la tendance observée d'après l'étude comparative des voltammétries cycliques obtenues sur ces deux produits en Figure 177 et Figure 178.

En revanche, quel que soit le produit considéré, la capacité continue de décliner au fur et à mesure des cycles pour atteindre une valeur d'environ 150 - 200 mAh/g : cela peut être dû à une combinaison de facteurs handicapants pour le bon déroulement du mécanisme redox. Ainsi, il est probable que la présence du polymère ait tendance à inhiber les déconstructions/reconstructions de phases notamment lors de l'étape de conversion aussi bien en charge qu'en décharge. De même, en raison des variations volumiques ayant lieu lors de ce processus électrochimique, il est possible qu'au fur et à mesure des cycles, le contact entre matériau actif et électrolyte polymère s'en retrouve détérioré par l'apparition locale de cavités même si cet effet est atténué par l'imprégnation.

Pour corroborer ces affirmations, nous présentons en Figure 187 l'évolution du rapport de la capacité en charge par rapport à celle en décharge lors d'un même cycle et ceci sur 10 cycles de ces mêmes matériaux.

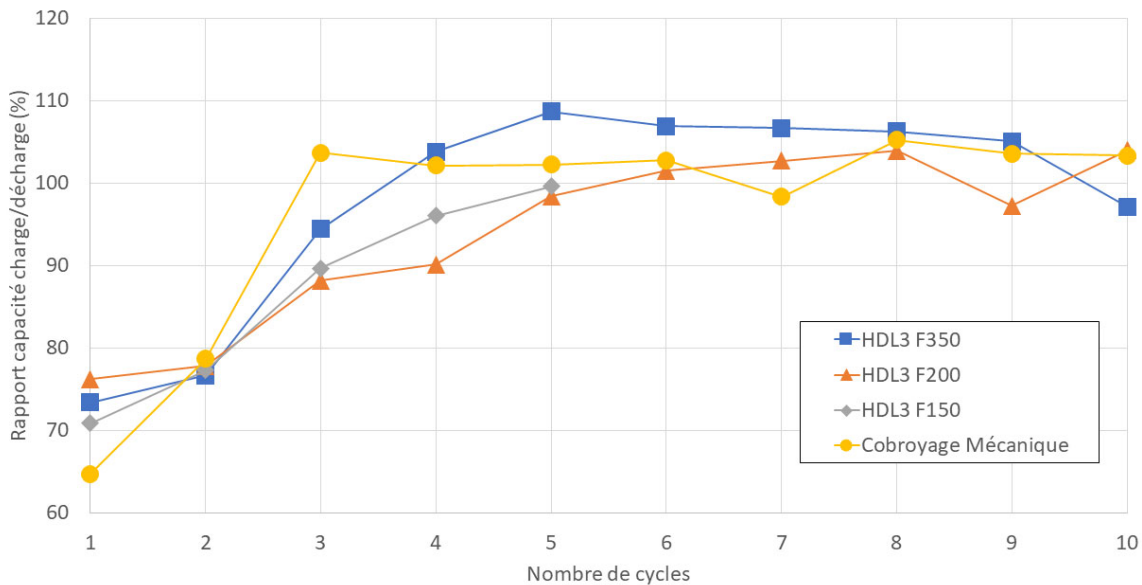


Figure 187 : Rapport de la capacité en décharge par rapport celle en charge sur les dix premiers cycles

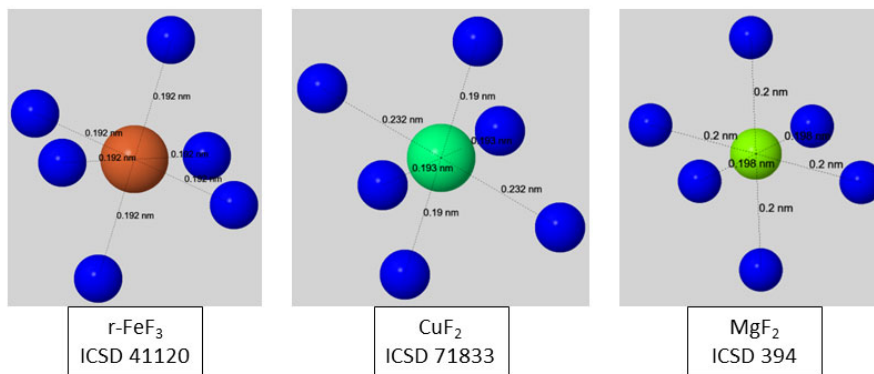
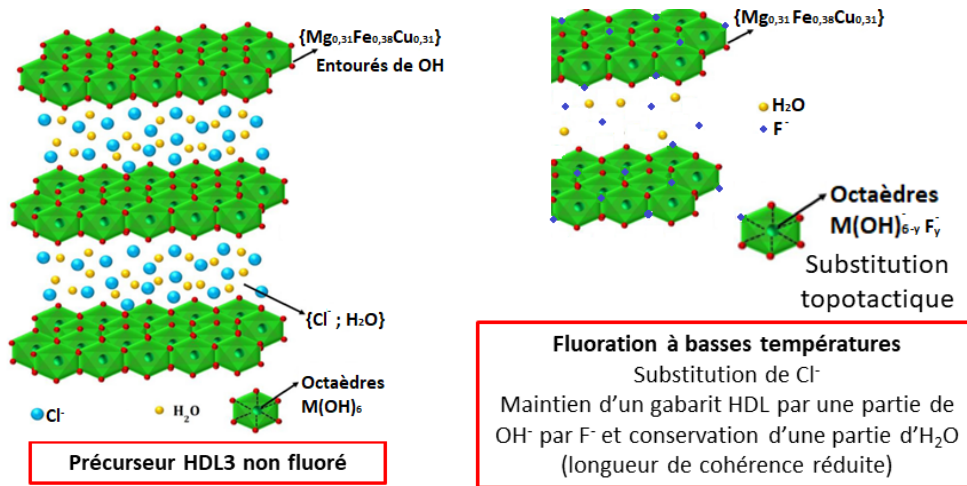
D'après ces mesures, la rétention de capacité lors de la première charge est plus importante pour les trois produits de fluoration d'HDL3 que pour le produit de cobroyage mécanique, confirmant l'étude des propriétés électrochimiques et notamment les résultats de premier cycle galvanostatique (cathode non imprégnée) présentés en Figure 179.

Après stabilisation du rapport charge/décharge, des baisses ponctuelles sont observées (7^{ème} cycle pour le produit de cobroyage mécanique ou 9^{ème} cycle pour HDL3 F200 par exemple) et témoignent de la difficulté à stabiliser le processus électrochimique. Ce problème de stabilisation est également visible par un plateau de la rétention de capacité charge/décharge légèrement supérieur à 100%, synonyme d'un processus de décharge limitant. Il est possible que la décharge du matériau fluoré soit inhibée en raison de la gêne stérique apportée par l'électrolyte polymère dans la cathode : en effet, il est avéré que le processus de conversion s'accompagne de nombreuses déconstructions/reconstructions de phases et donc de déplacements atomiques. La diffusion atomique lors de ces phases de réarrangements serait donc affectée par la présence de l'électrolyte polymère.

Conclusion sur la fluoration d'un composé de type HDL

Contrairement à ce qui avait été observé lors de la fluoration des BPA, la fluoration des HDL se produit par transformation progressive du gabarit HDL : en effet, aucun réarrangement local majeur n'est observé autour du cuivre ou du fer d'après les mesures XAS. Dans le cas de CuBPA, la structure du gabarit BPA ne peut être maintenue après fluoration : à la place, une phase multimétallique fluorée stable de formule $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3 \cdot (\text{FeF}_6)_2$ est formée. Dans le cas des HDL, une substitution progressive des hydroxydes par le fluor dans la structure des feuillets cationiques accompagnée de la formation simultanée de fluorures analogues MgF_2 , CuF_2 et $r\text{-FeF}_3$ est possible : l'absence de réarrangements locaux drastiques entre phases stabilisées à basses et hautes températures explique ce comportement. Le mécanisme d'action du fluor sur la structure de l'HDL est résumé dans la Figure 188. Ce schéma montre qu'un environnement octaédrique aussi bien autour du fer que du cuivre est maintenu tout au long du processus de fluoration, depuis le précurseur non fluoré jusqu'aux fluorures analogues stabilisés aux hautes températures.

Le fluor substitue les hydroxydes présents dans les feuillets cationiques tout en maintenant la structure HDL comme le montre Wu et al.¹²⁰. A 150 °C, une coexistence de phases cristallisées d'HDL et de MgF_2 est constatée dans le diffractogramme X. Autour de 200 °C, la présence de cette phase HDL n'est plus observable par DRX : cependant, elle est encore présente dans le produit de fluoration obtenu à 200 °C comme le montre l'analyse des thermogrammes. La similarité entre les masses molaires du fluor (19 g/mol) et des hydroxydes (17 g/mol) explique les bilans massiques semblables après fluoration à 200 et 350 °C malgré la présence de cette phase HDL. Il est donc difficile d'évaluer la proportion de cette phase dans HDL3 F200. Il sera intéressant de comparer les propriétés électrochimiques des produits de fluoration afin d'évaluer l'influence de la présence d'une phase HDL.



Fluoruration à hautes températures
Conversion progressive et totale de la matrice HDL en fluorures analogues
CuF₂ ; MgF₂ ; r-FeF₃

Figure 188 : Résumé de l'évolution structurale observée et notamment des environnements atomiques lors de la fluoruration de HDL3
Schéma adapté de la structure HDL de Shadpour Mallakpour et al.⁵⁹ et les informations tirées de la base de références ICSD

Conclusion

Dans ce chapitre, l'étude paramétrique de la synthèse de différentes compositions d'HDL est étudiée afin d'obtenir une phase HDL à base de Cu^{2+} et de Fe^{3+} dont la stœchiométrie métallique idéale est la plus proche possible de celle présente dans CuBPA afin de transposer et comparer les résultats à composition métallique équivalente de l'effet de la fluoration de Gabarits Multi Métalliques MMTF appliquée à deux types de gabarits différents. Dans cette thèse, le choix a été fait de minimiser la proportion d'ions structurants Mg et Al ajoutés dans la phase HDL formée, les propriétés électrochimiques de leurs équivalents fluorés MgF_2 et AlF_3 étant peu intéressantes. Une phase HDL de composition théorique $[(\text{Cu}_{0,5}\text{Mg}_{0,17})^{\text{II}}(\text{Fe}_{0,33})^{\text{III}}(\text{OH})_2] (\text{Cl})_{0,33} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ est ainsi préparée par coprécipitation à $\text{pH} = 10,5$.

Après caractérisation du précurseur non fluoré, des déviations par rapport à la composition idéale comme la présence de traces de carbonates et de CuO mais aussi un ratio métallique très différent de celui visé sont constatées. En effet, cette composition métallique est trop instable pour qu'une phase HDL correspondante soit stabilisée avec le protocole utilisé.

Finalement, une phase HDL de composition expérimentale $[(\text{Cu}_{0,31}\text{Mg}_{0,38})^{\text{II}}(\text{Fe}_{0,31})^{\text{III}}(\text{OH})_2]\text{Cl}_{0,31} \cdot 0,45\text{H}_2\text{O}$ est retenue après validation par étude de l'évolution thermique. Celle-ci a révélé l'existence d'étapes de transformation successives et bien délimitées thermiquement, notamment la perte de la structure du gabarit HDL autour de $200\text{ }^\circ\text{C}$.

A partir de cette étude de stabilité thermique, trois températures sont retenues pour la fluoration : 150 , 200 et $350\text{ }^\circ\text{C}$. Les caractérisations des produits fluorés ont permis de définir un mécanisme de fluoration différent de celui de CuBPA. L'absence de structure de transition et de réarrangements locaux importants est mise en lumière et permet d'affirmer que la fluoration de l'HDL aboutit à la conversion progressive de la structure HDL en phases de fluorures analogues CuF_2 , MgF_2 et $r\text{-FeF}_3$. A $150\text{ }^\circ\text{C}$, la formation d'une phase HDL fluorée est constatée, confirmant la possibilité de maintenir un gabarit multimétallique après fluoration par échange topochimique des hydroxydes des feuillets cationiques par le fluor. Celle-ci est encore présente en petite quantité dans le produit de fluoration à $200\text{ }^\circ\text{C}$ d'après l'analyse de l'évolution thermique. La transformation de la phase HDL en fluorures analogues est donc complète peu après $200\text{ }^\circ\text{C}$ avec la formation d'un produit multiphasique $\{0,31\text{ CuF}_2 + 0,38\text{ MgF}_2 + 0,31\text{ r-FeF}_3\}$.

L'étude du mécanisme électrochimique met en avant une amélioration de la rétention de capacité grâce notamment à la formation d'une phase de MgF_2 qui joue le rôle de « phase tampon » lors des variations de volumes causées par la conversion des phases de CuF_2 et « LiFeF_3 ».

L'optimisation de la formulation du précurseur HDL ou bien du matériau fluoré par post traitement pourrait permettre d'optimiser la quantité de MgF_2 électrochimiquement inactive tout en conservant les bénéfices qu'apporte l'utilisation du gabarit HDL comme

précurseur de fluoration au mécanisme électrochimique de la cathode multimétallique fluorée finale par rapport aux matériaux analogues obtenus par cobroyage mécanique.

L'utilisation de cathodes composites intégrant directement l'électrolyte polymère a également été étudiée et permet de confirmer l'intérêt de la méthode MMTF sur les HDL pour la préparation de cathodes multimétalliques fluorées par rapport au cobroyage mécanique sur 10 cycles. L'optimisation de différents paramètres comme la quantité de MgF_2 , le processus d'imprégnation et la fenêtre de potentiel de cyclage permettront d'obtenir des cathodes multimétalliques fluorées imprégnées particulièrement intéressantes pour une utilisation en batteries tout solide ASSB.

Conclusion générale

Pour les applications spatiales, une densité d'énergie massique et volumique maximale est primordiale pour maximiser l'autonomie des satellites de même que réduire la place et la masse prise par les dispositifs de stockage électrochimique embarqués dans les missions. Différentes voies d'amélioration sont identifiées dans la littérature. Tout d'abord, l'élaboration de batteries tout solide permet l'utilisation de lithium métallique en anode et un gain de performances important par rapport aux matériaux d'anode choisis en batteries lithium ion. L'emploi de lithium métallique en anode ouvre également le choix du matériau de cathode aux matériaux non lithiés : les propriétés électrochimiques de différents métaux fluorés sont relevées dans la littérature, notamment CuF_2 pour son haut potentiel redox, FeF_3 pour sa capacité spécifique plus élevée et MnF_2 pour sa cyclabilité. La formulation de cathodes multimétalliques fluorées semble efficace pour améliorer leurs performances tout en tirant parti des avantages de chaque métal fluoré sélectionné au sein d'un même matériau de cathode. Ces matériaux sont cependant majoritairement préparés par cobroyage dans la littérature et cette technique n'est pas adaptable à l'échelle industrielle. A la place, nous avons envisagé et développé au cours de ces travaux de thèse la fluoration de précurseurs multimétalliques pour obtenir des matériaux multimétalliques fluorés aux propriétés structurales et électrochimiques inédites. Les propriétés structurales de deux familles de matériaux que sont les Bleus de Prusse et Analogues et les Hydroxydes Doubles Lamellaires ont ainsi été étudiées pour évaluer leur potentialité vis-à-vis de la fluoration.

L'étude électrochimique des fluorures en présence de l'électrolyte solide polymère choisi, développée dans le chapitre 2, a mis en évidence une compatibilité et même une amélioration de la stabilité électrochimique de ces matériaux en batteries lithium par rapport au cas où un électrolyte liquide organique est utilisé en limitant les réactions indésirables entre matériaux fluorés et électrolyte dans les conditions de cyclage utilisées. D'après la littérature, une méthode d'imprégnation de l'électrolyte polymère pour la formation de cathodes composites a été élaborée : des améliorations de rétention de capacité ont été observées par rapport au cas non imprégné avec une capacité pratiquement doublée en 10^{ème} décharge pour un même matériau actif. L'apport d'un matériau multimétallique fluoré pour une meilleure rétention de capacité et une hystérèse plus faible est également confirmé par comparaison des comportements électrochimiques des métaux fluorés simples avec des produits issus de leur cobroyage mécanique $3 \text{CuF}_2/2 \text{FeF}_2$ et $3 \text{CuF}_2/2 \text{FeF}_3$. De meilleures performances ont été relevées avec l'emploi d'un composite fluoré biphasique $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ par rapport au composite fluoré $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ adoptant majoritairement un comportement structural de solution solide, c'est-à-dire dont la structure est celle de FeF_2 dans laquelle des ions Cu^{2+} sont stabilisés. En effet, 41% de la capacité de 1^{ère} décharge est conservée en 5^e décharge pour $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ contre seulement 24% pour $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ dans les mêmes conditions de cyclage. Cette observation a été attribuée aux différences de propriétés de déplacements atomiques dans les deux types de produits : en effet, les déplacements atomiques des centres redox sont directement reliés aux comportements électrochimiques des métaux fluorés en raison des nombreuses étapes de déconstruction/reconstruction de phases que le mécanisme redox implique notamment en conversion. Dans le cas d'un composite biphasique $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$, ces déplacements seraient donc plus aisés en permettant d'induire plus de distance entre les centres redox contrairement à la formation d'une structure cristalline unique dans laquelle les

centres redox sont plus contraints et ont moins de volume libre dans $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$, ce qui expliquerait les comportements observés.

La préparation des matériaux multimétalliques par cobroyage n'étant pas envisageable pour une échelle pilote industriel mais aussi pour mieux réguler cette distance entre centres redox qui est primordiale d'après l'étude du chapitre 2 sur $\text{CuF}_2/\text{FeF}_2$ et $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$, nous avons ensuite proposé une technique de Fluoration de Gabarits MultiMétalliques (MultiMetallic Template Fluorination MMTF). Celle-ci a d'abord été élaborée sur les Bleus de Prusse et Analogues (BP/BPAs). Les caractéristiques structurales de cette famille de matériaux ont été explorées notamment la versatilité de composition pouvant être obtenue tout en maintenant la structure type des BP/BPAs. Le mécanisme d'évolution thermique d'une sélection de matériaux a ensuite été caractérisé et a révélé un comportement singulier de cette famille de matériaux sur des plages de températures distinctes. Après l'étude des produits de fluoration, il apparaît en effet que leur composition et leur structure soient, toutes deux, dépendantes non seulement de la composition métallique du précurseur non fluoré mais aussi du traitement thermique appliqué. Par l'étude d'un Bleu de Prusse Analogue cuivré, nous avons ainsi mis en avant la possibilité de maintenir une structure multimétallique fluorée par fluoration à basses températures ou au contraire de promouvoir la formation d'un composite fluoré biphasique $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$, confirmant la versatilité offerte par la Fluoration de Gabarits MultiMétalliques pour obtenir des produits aux propriétés structurales variées. Les propriétés électrochimiques du produit de fluoration obtenu à hautes températures sous la forme d'un composite biphasique $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ ont été évaluées en milieu électrolyte polymère. Celui-ci présente des améliorations par rapport au matériau de composition métallique analogue $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ obtenu par cobroyage mécanique qui se manifestent sous la forme de potentiels redox plus intéressants et de densités de courant plus développées dans les voltammogrammes. Cette étude confirme la potentialité de la MMTF pour la préparation de cathodes multimétalliques fluorées.

La transposition de la MMTF à un autre type de gabarits multimétalliques a été explorée dans le dernier chapitre sur les HDL : ces matériaux présentent en effet des propriétés similaires aux Bleus de Prusse et Analogues comme une grande versatilité de composition, une structure ouverte facilitant la diffusion du fluor et un mécanisme d'évolution thermique découpé en étapes successives. Pour ce chapitre, un ratio molaire théorique relatif Cu/Fe proche de celui présent dans le Bleu de Prusse cuivré étudié précédemment a été privilégié. Par ailleurs, nous avons choisi de minimiser au maximum la proportion d'ions structurants Al et Mg dans le produit HDL retenu en raison des propriétés électrochimiques de leurs équivalents fluorés peu intéressantes. Après caractérisations poussées, la composition métallique de celui-ci présente une forte déficience en cuivre par rapport à la composition théorique attendue : celle-ci a été attribuée aux effets de distorsion Jahn Teller typiques des ions Cu^{2+} empêchant la stabilisation des feuilletts cationiques souhaités. Le mécanisme de fluoration procède par substitution topotactique des hydroxydes par le fluor à basses températures, permettant ainsi un maintien de la structure HDL caractéristique. Avec une augmentation de température, la formation de composés définis de type MgF_2 , CuF_2 et FeF_3 devient plus favorable thermodynamiquement que la stabilisation d'une structure HDL. Contrairement à CuBPA, la MMTF appliquée aux HDL provoque une conversion graduelle du

gabarit HDL plutôt que sa transformation immédiate en une autre structure à basses températures. Dans les deux cas, le produit de fluoration obtenu à hautes températures est un composite fluoré multiphasique à hautes températures. Dans le cas des HDL, le composite fluoré formé comprend une proportion importante de MgF_2 qui est une phase inactive électrochimiquement dans les conditions de cyclage utilisées. Néanmoins, la présence de cette phase semble apporter des améliorations de rétention de capacité par l'effet « tampon » qu'elle induit vraisemblablement sur les variations de volume au cours du cyclage électrochimique. Par étude de cyclabilité avec cathodes imprégnées, une amélioration de la capacité spécifique (calculée par rapport à la masse active du dépôt) de 5^e décharge de 41% est ainsi observée pour le produit de fluoration de l'HDL choisi à 200 °C par rapport au produit de cobroyage mécanique $3 CuF_2/2 FeF_3$ dans les conditions de cyclage utilisées. Cette double étude de cas confirme la pertinence de la Fluoration de Gabarits MultiMétalliques pour synthétiser des produits fluorés aux propriétés électrochimiques intéressantes.

Différentes voies d'exploration sont à privilégier d'après les résultats présentés dans ce manuscrit. Du point de vue de la préparation des gabarits multimétalliques utilisés, une optimisation de la proportion d'ions Mg^{2+} dans la phase HDL choisie semble primordiale. En effet, la présence de la phase MgF_2 dans les HDL fluorés semble jouer un rôle important du point de vue de la modération des changements de volume de phases. Ces changements de volume conditionnent la cyclabilité de l'étape de conversion et son exploitation dans la batterie finale : elle est donc améliorée par la présence de MgF_2 . Cependant, la minimisation du pourcentage massique de MgF_2 est essentielle. En effet, un équilibre doit être trouvé pour minimiser sa proportion et maximiser la densité d'énergie de la cathode finale, MgF_2 étant électrochimiquement inactive et constituant de ce point de vue une charge inerte dans le matériau de cathode et donc dans la batterie finale. Cette minimisation pourrait passer par un traitement post synthèse d'un HDL de composition {Cu Mg Al} voire {Cu Mg Al Fe} soit avant fluoration soit après fluoration par des méthodes « selective etching » qui restent à être identifiées mais largement reportées pour d'autres familles de matériaux dans la littérature. La technique MMTF appliquée à d'autres gabarits comme les Metal Organic Frameworks (MOFs) ou les Zéolithes pourrait également aboutir à la formation de structures inédites de matériaux multimétalliques fluorés. En effet, il pourrait être intéressant d'évaluer si le comportement en fluoration de ces gabarits est différent de ceux observés. Par exemple, si celui-ci se rapproche du mécanisme de fluoration observée pour les BPA, c'est-à-dire une transformation dès les basses températures en une phase fluorée structurellement très différente du gabarit BPA initial, ou de celui observé pour les HDL, c'est-à-dire une conversion progressive de la structure du gabarit sélectionné en fluorures analogues avec possibilité de maintenir le gabarit par substitution topochimique de certains éléments de sa structure par le fluor à basses températures.

L'amélioration des propriétés électrochimiques comprend différents axes de recherche. Tout d'abord, la méthode d'imprégnation pour l'élaboration de cathodes composites avec une rétention de capacité optimisée nous paraît déterminante pour la conception de batteries tout solide. Cette mise en forme pourrait inclure l'utilisation de formes carbonées comme support pour la formation de cathodes composites tout-en-un à l'image de ce qui a été obtenu dans une première étude de la littérature avec des nanotubes

de carbones imprégnés par un électrolyte polymère et sur lesquelles les particules de matériau actif sont greffées par synthèse in situ²². L'étude électrochimique concernant la compatibilité des fluorures avec l'électrolyte solide polymère choisi a notamment révélé une perte de capacité rapide : il est nécessaire de déterminer si celle-ci est due à la méthode d'imprégnation utilisée dans cette thèse ou bien aux contraintes de réversibilité connues et dues à la conversion voire à une combinaison des deux. Une solution pour comprendre cet effet pourrait prendre la forme d'analyses ex situ post mortem (c'est-à-dire sur des cathodes extraites en fin de cyclage) comme de la Microscopie Electronique à Balayage pour caractériser l'évolution du contact surfacique matériau actif/électrolyte polymère. Elle pourrait aussi inclure des analyses structurales in situ comme de la Spectroscopie d'Absorption X : celle-ci a notamment été utilisée sur FeF_3 lors de la thèse de Diane Delbègue à l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand et en collaboration avec le Centre National des Etudes Spatiales. Le traitement de ces travaux a abouti à une publication sur la description du mécanisme redox de FeF_3 en électrolyte liquide organique en fonction de sa variété allotropique. Les analyses XAS pourraient ici renseigner sur les différences de mécanisme causées par la présence de l'électrolyte polymère. Une thèse intitulée « Vers des batteries lithium polymère à base de fluorures de fer » par Régis Porhriel au LEPMI (Grenoble) est en cours au moment de la rédaction de ce manuscrit et inclut la compréhension de ces phénomènes. J'ai d'ailleurs eu l'occasion de collaborer sur ce projet via des comparaisons de résultats et l'envoi de matériaux au cours de ma thèse. Il pourrait également être intéressant de comparer les résultats d'une telle étude sur un métal fluoré simple comme FeF_3 , avec les résultats obtenus dans les mêmes conditions sur un produit de cobroyage $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ mais aussi sur les composites fluorés $\text{CuF}_2/\text{FeF}_3$ et $\text{CuF}_2/\text{MgF}_2/\text{FeF}_3$ préparés par MMTF à hautes températures de CuBPA et de l'HDL choisi respectivement afin d'identifier les origines des améliorations de rétention de capacités qui ont pu être observées. Il serait également intéressant de procéder à une étude de long cyclage sur une fenêtre de potentiel réduite centrée sur l'étape d'insertion de FeF_3 , c'est-à-dire entre 2,1 et 3,8 V afin d'identifier si le manque de cyclabilité est davantage lié aux contraintes de conductivité et de gêne stérique apportées par l'électrolyte polymère dans la cathode composite ou à l'exploitation de l'étape électrochimique de conversion connue pour sa mauvaise cyclabilité.

Références

- (1) Delbegue, D. Accumulateur Lithium-Ion à Cathode de Fluorures de Métaux de Transition. *Université Clermont Auvergne*. 2017.
- (2) Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G. Li-Ion Battery Materials: Present and Future. *Materials Today* **2015**, *18* (5), 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
- (3) Tarascon, J.-M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **2001**, *414* (6861), 359–367. <https://doi.org/10.1038/35104644>.
- (4) Xue, Z.; He, D.; Xie, X. Poly(Ethylene Oxide)-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (38), 19218–19253. <https://doi.org/10.1039/C5TA03471J>.
- (5) Agrawal, R. C.; Pandey, G. P. Solid Polymer Electrolytes: Materials Designing and All-Solid-State Battery Applications: An Overview. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, *41* (22), 223001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/22/223001>.
- (6) Phan, T. N.; Issa, S.; Gimes, D. Poly(Ethylene Oxide)-Based Block Copolymer Electrolytes for Lithium Metal Batteries: PEO-Based BCEs for LMBs. *Polym. Int.* **2019**, *68* (1), 7–13. <https://doi.org/10.1002/pi.5677>.
- (7) Yue, L.; Ma, J.; Zhang, J.; Zhao, J.; Dong, S.; Liu, Z.; Cui, G.; Chen, L. All Solid-State Polymer Electrolytes for High-Performance Lithium Ion Batteries. *Energy Storage Materials* **2016**, *5*, 139–164. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.07.003>.
- (8) Zeng, H.; Ji, X.; Tsai, F.; Zhang, Q.; Jiang, T.; Li, R. K. Y.; Shi, H.; Luan, S.; Shi, D. Enhanced Cycling Performance for All-Solid-State Lithium Ion Battery with LiFePO₄ Composite Cathode Encapsulated by Poly (Ethylene Glycol) (PEG) Based Polymer Electrolyte. *Solid State Ionics* **2018**, *320*, 92–99. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.02.040>.
- (9) Reddy, M. A.; Fichtner, M. Fluoride Cathodes for Secondary Batteries. In *Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion*; Elsevier, 2015; pp 51–76. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800679-5.00003-8>.
- (10) Rozier, P.; Tarascon, J. M. Review—Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (14), A2490–A2499. <https://doi.org/10.1149/2.0111514jes>.
- (11) Myung, S.-T.; Sakurada, S.; Yashiro, H.; Sun, Y.-K. Iron Trifluoride Synthesized via Evaporation Method and Its Application to Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of Power Sources* **2013**, *223*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.027>.
- (12) Louvain, N.; Fakhry, A.; Bonnet, P.; El-Ghozzi, M.; Guérin, K.; Sougrati, M.-T.; Jumas, J.-C.; Willmann, P. One-Shot versus Stepwise Gas–Solid Synthesis of Iron Trifluoride: Investigation of Pure Molecular F₂ Fluorination of Chloride Precursors. *CrystEngComm* **2013**, *15* (18), 3664. <https://doi.org/10.1039/c3ce27033e>.
- (13) Tan, H. J.; Smith, H. L.; Kim, L.; Harding, T. K.; Jones, S. C.; Fultz, B. Electrochemical Cycling and Lithium Insertion in Nanostructured FeF₃ Cathodes. *Journal of the Electrochemical Society* **2014**, *161* (3), A445–A449. <https://doi.org/10.1149/2.096403jes>.
- (14) Liu, P.; Vajo, J. J.; Wang, J. S.; Li, W.; Liu, J. Thermodynamics and Kinetics of the Li/FeF₃ Reaction by Electrochemical Analysis. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (10), 6467–6473. <https://doi.org/10.1021/jp211927g>.
- (15) Wu, F.; Yushin, G. Conversion Cathodes for Rechargeable Lithium and Lithium-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10* (2), 435–459. <https://doi.org/10.1039/C6EE02326F>.
- (16) Doe, R. E.; Persson, K. A.; Meng, Y. S.; Ceder, G. First-Principles Investigation of the Li–Fe–F Phase Diagram and Equilibrium and Nonequilibrium Conversion Reactions of

- Iron Fluorides with Lithium. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (16), 5274–5283. <https://doi.org/10.1021/cm801105p>.
- (17) Eveillard, F.; Gervillié, C.; Taviot-Guého, C.; Leroux, F.; Guérin, K.; Sougrati, M. T.; Belin, S.; Delbègue, D. Unravelling Lithiation Mechanisms of Iron Trifluoride by *Operando* X-Ray Absorption Spectroscopy and MCR-ALS Chemometric Tools. *New J. Chem.* **2020**, 10.1039/C9NJ06321H. <https://doi.org/10.1039/C9NJ06321H>.
- (18) Hua, X.; Eggeman, A. S.; Castillo-Martínez, E.; Robert, R.; Geddes, H. S.; Lu, Z.; Pickard, C. J.; Meng, W.; Wiaderek, K. M.; Pereira, N.; Amatucci, G. G.; Midgley, P. A.; Chapman, K. W.; Steiner, U.; Goodwin, A. L.; Grey, C. P. Revisiting Metal Fluorides as Lithium-Ion Battery Cathodes. *Nat. Mater.* **2021**. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-00893-1>.
- (19) Qiu, D.; Fu, L.; Zhan, C.; Lu, J.; Wu, D. Seeding Iron Trifluoride Nanoparticles on Reduced Graphite Oxide for Lithium-Ion Batteries with Enhanced Loading and Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (35), 29505–29510. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b08526>.
- (20) Guérin, K.; Delbègue, D.; Louvain, N.; Doubtsof, L.; Hamwi, A.; Laik, B.; Pereira-Ramos, J.-P.; Tahar-sougrati, M.; Jumas, J.-C.; Willmann, P.; Cénac-Morthe, C. Rhombohedral Iron Trifluoride with a Hierarchized Macroporous/Mesoporous Texture from Gaseous Fluorination of Iron Disilicide. *Materials Chemistry and Physics* **2016**, *173*, 355–363. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.02.023>.
- (21) Fu, W.; Zhao, E.; Sun, Z.; Ren, X.; Magasinski, A.; Yushin, G. Iron Fluoride-Carbon Nanocomposite Nanofibers as Free-Standing Cathodes for High-Energy Lithium Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (32), 1801711. <https://doi.org/10.1002/adfm.201801711>.
- (22) Huang, Q.; Turcheniuk, K.; Ren, X.; Magasinski, A.; Song, A.-Y.; Xiao, Y.; Kim, D.; Yushin, G. Cycle Stability of Conversion-Type Iron Fluoride Lithium Battery Cathode at Elevated Temperatures in Polymer Electrolyte Composites. *Nat. Mater.* **2019**, *18* (12), 1343–1349. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0472-7>.
- (23) Wang, F.; Robert, R.; Chernova, N. A.; Pereira, N.; Omenya, F.; Badway, F.; Hua, X.; Ruotolo, M.; Zhang, R.; Wu, L.; Volkov, V.; Su, D.; Key, B.; Whittingham, M. S.; Grey, C. P.; Amatucci, G. G.; Zhu, Y.; Graetz, J. Conversion Reaction Mechanisms in Lithium Ion Batteries: Study of the Binary Metal Fluoride Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (46), 18828–18836. <https://doi.org/10.1021/ja206268a>.
- (24) Hua, X.; Robert, R.; Du, L.-S.; Wiaderek, K. M.; Leskes, M.; Chapman, K. W.; Chupas, P. J.; Grey, C. P. Comprehensive Study of the CuF_2 Conversion Reaction Mechanism in a Lithium Ion Battery. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (28), 15169–15184. <https://doi.org/10.1021/jp503902z>.
- (25) Bensalah, N.; Turki, D.; Kamand, F. Z.; Saoud, K. Hierarchical Nanostructured MWCNT- MnF_2 Composites With Stable Electrochemical Properties as Cathode Material for Lithium Ion Batteries. *Phys. Status Solidi A* **2018**, *215* (14), 1800151. <https://doi.org/10.1002/pssa.201800151>.
- (26) Bensalah, N.; Turki, D.; Saoud, K. Surfactant-Aided Impregnation of MnF_2 into CNT Fabrics as Cathode Material with High Electrochemical Performance for Lithium Ion Batteries. *Materials & Design* **2018**, *147*, 167–174. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.03.045>.
- (27) Zhang, L.; Reddy, M. A.; Lin, X.-M.; Zhao-Karger, Z.; Fichtner, M. A Novel Conversion Anode Composite for Lithium Ion Batteries Based on MnF_2 /Carbon Nanotubes with

- Hierarchical Structure. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, 724, 1101–1108. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.138>.
- (28) Rui, K.; Wen, Z.; Huang, X.; Lu, Y.; Jin, J.; Shen, C. High-Performance Lithium Storage in an Ultrafine Manganese Fluoride Nanorod Anode with Enhanced Electrochemical Activation Based on Conversion Reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18 (5), 3780–3787. <https://doi.org/10.1039/C5CP07361H>.
- (29) Ding, J.; Zhou, X.; Wang, H.; Yang, J.; Gao, Y.; Tang, J. 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 Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11 (4), 3852–3860. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b17069>.
- (30) Gordon, D.; Huang, Q.; Magasinski, A.; Ramanujapuram, A.; Bensalah, N.; Yushin, G. Mixed Metal Difluorides as High Capacity Conversion-Type Cathodes: Impact of Composition on Stability and Performance. *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8 (19), 1800213. <https://doi.org/10.1002/aenm.201800213>.
- (31) Omenya, F.; Zagarella, N. J.; Rana, J.; Zhang, H.; Siu, C.; Zhou, H.; Wen, B.; Chernova, N. A.; Piper, L. F. J.; Zhou, G.; Whittingham, M. S. Intrinsic Challenges to the Electrochemical Reversibility of the High Energy Density Copper(II) Fluoride Cathode Material. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, 2 (7), 5243–5253. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00938>.
- (32) Wang, F.; Kim, S.-W.; Seo, D.-H.; Kang, K.; Wang, L.; Su, D.; Vajo, J. J.; Wang, J.; Graetz, J. Ternary Metal Fluorides as High-Energy Cathodes with Low Cycling Hysteresis. *Nature Communications* **2015**, 6 (1), 6668. <https://doi.org/10.1038/ncomms7668>.
- (33) Li, J.; Xu, S.; Huang, S.; Lu, L.; Lan, L.; Li, S. In Situ Synthesis of $\text{Fe}(1-x)\text{Co}_x\text{F}_3/\text{MWCNT}$ Nanocomposites with Excellent Electrochemical Performance for Lithium-Ion Batteries. *J Mater Sci* **2018**, 53 (4), 2697–2708. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1685-2>.
- (34) Liu, L.; Zhou, M.; Yi, L.; Guo, H.; Tan, J.; Shu, H.; Yang, X.; Yang, Z.; Wang, X. Excellent Cycle Performance of Co-Doped FeF_3/C Nanocomposite Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (34), 17539. <https://doi.org/10.1039/c2jm32936k>.
- (35) Zhang, Z.; Yang, Z.; Li, Y.; Wang, X. Revealing the Doping Mechanism and Effect of Cobalt on the HTB-Type Iron Fluoride: A First-Principle Study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2018**, 123, 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2018.07.001>.
- (36) Ma, F.; Li, Q.; Wang, T.; Zhang, H.; Wu, G. Energy Storage Materials Derived from Prussian Blue Analogues. *Science Bulletin* **2017**, 62 (5), 358–368. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.01.030>.
- (37) Sharma, V. K.; Mitra, S.; Kumar, A.; Yusuf, S. M.; Juranyi, F.; Mukhopadhyay, R. Diffusion of Water in Molecular Magnet $\text{Cu}_{0.75}\text{Mn}_{0.75}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. *J. Phys.: Condens. Matter* **2011**, 23 (44), 446002. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/44/446002>.
- (38) Chen, Y.-C.; Cheng, S.; Xia, H.; Min, Y.-L. Morphology Controllable Preparation of Nanocube $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, 436, 1140–1144. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.07.027>.
- (39) Zakaria, M. B.; Chikyow, T. Recent Advances in Prussian Blue and Prussian Blue Analogues: Synthesis and Thermal Treatments. *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, 352, 328–345. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.014>.

- (40) Prout, W. E.; Russell, E. R.; Groh, H. J. Ion Exchange Absorption of Cesium by Potassium Hexacyanocobalt (II) Ferrate (II). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1965**, *27* (2), 473–479. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(65\)80367-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(65)80367-0).
- (41) Holmes, S. M.; Whelpley, A. S.; Girolami, G. S. Nanocomposite of a Chromium Prussian Blue with TiO₂. Redox Reactions and the Synthesis of Prussian Blue Molecule-Based Magnets. *Polyhedron* **2007**, *26* (9–11), 2291–2298. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.11.015>.
- (42) Jiao, S.; Tuo, J.; Xie, H.; Cai, Z.; Wang, S.; Zhu, J. The Electrochemical Performance of Cu₃[Fe(CN)₆]₂ as a Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. *Materials Research Bulletin* **2017**, *86*, 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.10.019>.
- (43) Reguera, E.; Rodríguez-Hernández, J.; Champi, A.; Duque, J. G.; Granado, E.; Rettori, C. Unique Coordination of Copper in Hexacyanometallates. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2006**, *220* (12), 1609–1619. <https://doi.org/10.1524/zpch.2006.220.12.1609>.
- (44) Deng, G.-Z.; Zhong, L.-X.; Sun, Y.-Q.; Liu, Z.-Y.; Wang, Q.; Gao, D.-Z.; Zhang, G.-Y.; Xu, Y.-Y. Synthesis and Magnetic Behavior of Prussian Blue Analogues Mn₃[Fe(CN)₆]₂·12H₂O Porous Nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry* **2018**, *268*, 175–181. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.08.037>.
- (45) Li, C. H.; Peprah, M. K.; Asakura, D.; Meisel, M. W.; Okubo, M.; Talham, D. R. Stepwise Reduction of Electrochemically Lithiated Core–Shell Heterostructures Based on the Prussian Blue Analogue Coordination Polymers K_{0.1}Cu[Fe(CN)₆]_{0.7}·3.5H₂O and K_{0.1}Ni[Fe(CN)₆]_{0.7}·4.4H₂O. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (5), 1524–1530. <https://doi.org/10.1021/cm503639a>.
- (46) Ma, X.-H.; Jia, W.; Wang, J.; Zhou, J.-H.; Wu, Y.-D.; Wei, Y.-Y.; Zi, Z.-F.; Dai, J.-M. Synthesis of Copper Hexacyanoferrate Nanoflake as a Cathode for Sodium-Ion Batteries. *Ceramics International* **2019**, *45* (1), 740–746. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.238>.
- (47) Okubo, M.; Honma, I. Ternary Metal Prussian Blue Analogue Nanoparticles as Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (45), 15881. <https://doi.org/10.1039/c3dt51369f>.
- (48) Wang, R. Y.; Shyam, B.; Stone, K. H.; Weker, J. N.; Pasta, M.; Lee, H.-W.; Toney, M. F.; Cui, Y. Reversible Multivalent (Monovalent, Divalent, Trivalent) Ion Insertion in Open Framework Materials. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (12), 1401869. <https://doi.org/10.1002/aenm.201401869>.
- (49) Xiong, P.; Zeng, G.; Zeng, L.; Wei, M. Prussian Blue Analogues Mn[Fe(CN)₆]_{0.6667}·nH₂O Cubes as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (38), 16746–16751. <https://doi.org/10.1039/C5DT03030G>.
- (50) Zhou, F.-C.; Sun, Y.-H.; Li, J.-Q.; Nan, J.-M. K₁–Mn₁₊₂[Fe(CN)₆]_yH₂O Prussian Blue Analogues as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Applied Surface Science* **2018**, *444*, 650–660. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.102>.
- (51) Wang, N.; Ma, W.; Du, Y.; Ren, Z.; Han, B.; Zhang, L.; Sun, B.; Xu, P.; Han, X. Prussian Blue Microcrystals with Morphology Evolution as a High-Performance Photo-Fenton Catalyst for Degradation of Organic Pollutants. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (1), 1174–1184. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14987>.
- (52) Li, Y.; Hu, J.; Yang, K.; Cao, B.; Li, Z.; Yang, L.; Pan, F. Synthetic Control of Prussian Blue Derived Nano-Materials for Energy Storage and Conversion Application. *Materials Today Energy* **2019**, *14*, 100332. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2019.07.003>.

- (53) Martínez-García, R.; Knobel, M.; Reguera, E. Thermal-Induced Changes in Molecular Magnets Based on Prussian Blue Analogues. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (14), 7296–7303. <https://doi.org/10.1021/jp0555551>.
- (54) Åkerblom, I. E.; Ojwang, D. O.; Grins, J.; Svensson, G. A Thermogravimetric Study of Thermal Dehydration of Copper Hexacyanoferrate by Means of Model-Free Kinetic Analysis. *J Therm Anal Calorim* **2017**, *129* (2), 721–731. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6280-x>.
- (55) Sharma, V. K.; Mitra, S.; Thakur, N.; Yusuf, S. M.; Juranyi, F.; Mukhopadhyay, R. Dynamics of Water in Prussian Blue Analogues: Neutron Scattering Study. *Journal of Applied Physics* **2014**, *116* (3), 034909. <https://doi.org/10.1063/1.4890722>.
- (56) Aparicio, C.; Filip, J.; Machala, L. From Prussian Blue to Iron Carbides: High-Temperature XRD Monitoring of Thermal Transformation under Inert Gases. *Powder Diffraction* **2017**, *32* (S1), S207–S212. <https://doi.org/10.1017/S0885715617000471>.
- (57) Gu, X.; Liu, Z.; Liu, H.; Pei, C.; Feng, L. Fluorination of ZIF-67 Framework Templated Prussian Blue Analogue Nano-Box for Efficient Electrochemical Oxygen Evolution Reaction. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *403*, 126371. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126371>.
- (58) Pei, C.; Chen, H.; Dong, B.; Yu, X.; Feng, L. Electrochemical Oxygen Evolution Reaction Efficiently Catalyzed by a Novel Porous Iron-Cobalt-Fluoride Nanocube Easily Derived from 3-Dimensional Prussian Blue Analogue. *Journal of Power Sources* **2019**, *424*, 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.03.089>.
- (59) Shadpour Mallakpour; Hatami, M.; Hussain, C. M. Recent Innovations in Functionalized Layered Double Hydroxides: Fabrication, Characterization, and Industrial Applications. *Advances in Colloid and Interface Science* **2020**, *283*, 102216. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102216>.
- (60) Nawal Drici. Hydroxydes Doubles Lamellaires, Synthèse, Caractérisation et Propriétés. Matériaux. Université Sorbonne Paris Cité, 2015. Français. NNT : 2015USPCD007. Tel-01488539.
- (61) Liu, T.; Zhou, H.; Zhong, G.; Yan, X.; Su, X.; Lin, Z. Synthesis of NiFeAl LDHs from Electroplating Sludge and Their Excellent Supercapacitor Performance. *Journal of Hazardous Materials* **2021**, *404*, 124113. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124113>.
- (62) Costa, D. G.; Rocha, A. B.; Souza, W. F.; Chiaro, S. S. X.; Leitão, A. A. Comparative Structural, Thermodynamic and Electronic Analyses of ZnAlAn– Hydrotalcite-like Compounds (An–Cl–, F–, Br–, OH–, CO₃^{2–} or NO₃[–]): An Ab Initio Study. *Applied Clay Science* **2012**, *56*, 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.11.014>.
- (63) Constantino, V. R. L.; Pinnavaia, T. J. Basic Properties of Mg₂₊₁-XAl_{3+x} Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions. *Inorg. Chem.* **1995**, *34* (4), 883–892. <https://doi.org/10.1021/ic00108a020>.
- (64) Morpurgo, S.; Jacono, M. L.; Porta, P. Copper–Zinc–Cobalt–Aluminium–Chromium Hydroxycarbonates and Mixed Oxides. *Journal of Solid State Chemistry* **1996**, *122* (2), 324–332. <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0121>.
- (65) Yun, S. K.; Pinnavaia, T. J. Water Content and Particle Texture of Synthetic Hydrotalcite-like Layered Double Hydroxides. *Chem. Mater.* **1995**, *7* (2), 348–354. <https://doi.org/10.1021/cm00050a017>.
- (66) Galvão, T. L. P.; Neves, C. S.; Caetano, A. P. F.; Maia, F.; Mata, D.; Malheiro, E.; Ferreira, M. J.; Bastos, A. C.; Salak, A. N.; Gomes, J. R. B.; Tedim, J.; Ferreira, M. G. S. Control of

- Crystallite and Particle Size in the Synthesis of Layered Double Hydroxides: Macromolecular Insights and a Complementary Modeling Tool. *Journal of Colloid and Interface Science* **2016**, *468*, 86–94. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.038>.
- (67) Carja, G.; Nakamura, R.; Aida, T.; Niiyama, H. Textural Properties of Layered Double Hydroxides: Effect of Magnesium Substitution by Copper or Iron. *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *47* (2–3), 275–284. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00387-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00387-0).
- (68) Rad, T. S.; Ansarian, Z.; Soltani, R. D. C.; Khataee, A.; Orooji, Y.; Vafaei, F. Sonophotocatalytic Activities of FeCuMg and CrCuMg LDHs: Influencing Factors, Antibacterial Effects, and Intermediate Determination. *Journal of Hazardous Materials* **2020**, *399*, 123062. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123062>.
- (69) Roussel, H.; Briois, V.; Elkaim, E.; de Roy, A.; Besse, J. P. Cationic Order and Structure of [Zn–Cr–Cl] and [Cu–Cr–Cl] Layered Double Hydroxides: A XRD and EXAFS Study. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (25), 5915–5923. <https://doi.org/10.1021/jp0000735>.
- (70) Wu, L.; Peng, B.; Li, Q.; Wang, Q.; Yan, X.; Li, K.; Lin, Q. Effects of Cu²⁺ Incorporation on ZnAl-Layered Double Hydroxide. *New J. Chem.* **2020**, *44* (14), 5293–5302. <https://doi.org/10.1039/D0NJ00278J>.
- (71) Wong, F.; Buchheit, R. G. Utilizing the Structural Memory Effect of Layered Double Hydroxides for Sensing Water Uptake in Organic Coatings. *Progress in Organic Coatings* **2004**, *51* (2), 91–102. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.07.001>.
- (72) Tichit, D.; Bennani, M. N.; Figueras, F.; Ruiz, J. R. Decomposition Processes and Characterization of the Surface Basicity of Cl⁻ and CO₃²⁻ Hydrotalcites. *Langmuir* **1998**, *14* (8), 2086–2091. <https://doi.org/10.1021/la970543v>.
- (73) Gao, P.; Li, F.; Zhang, L.; Zhao, N.; Xiao, F.; Wei, W.; Zhong, L.; Sun, Y. Influence of Fluorine on the Performance of Fluorine-Modified Cu/Zn/Al Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Journal of CO₂ Utilization* **2013**, *2*, 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2013.06.003>.
- (74) Rives, V. Characterisation of Layered Double Hydroxides and Their Decomposition Products. *Materials Chemistry and Physics* **2002**, *75* (1–3), 19–25. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00024-X](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00024-X).
- (75) Valente, J. S.; Hernandez-Cortez, J.; Cantu, M. S.; Ferrat, G.; López-Salinas, E. Calcined Layered Double Hydroxides Mg–Me–Al (Me: Cu, Fe, Ni, Zn) as Bifunctional Catalysts. *Catalysis Today* **2010**, *150* (3–4), 340–345. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.08.020>.
- (76) Wu, G.; Wang, X.; Wei, W.; Sun, Y. Fluorine-Modified Mg–Al Mixed Oxides: A Solid Base with Variable Basic Sites and Tunable Basicity. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *377* (1–2), 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.01.023>.
- (77) Zhang, X.; Wang, D.; Ma, J.; Wei, W. Fluorinated Mg–Al Hydrotalcites Derived Basic Catalysts for Transesterification of Glycerol with Dimethyl Carbonate. *Catal Lett* **2017**, *147* (5), 1181–1196. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2013-9>.
- (78) Jabłońska, M.; Chmielarz, L.; Węgrzyn, A.; Guzik, K.; Piwowarska, Z.; Witkowski, S.; Walton, R. I.; Dunne, P. W.; Kovanda, F. Thermal Transformations of Cu–Mg (Zn)–Al(Fe) Hydrotalcite-like Materials into Metal Oxide Systems and Their Catalytic Activity in Selective Oxidation of Ammonia to Dinitrogen. *J Therm Anal Calorim* **2013**, *114* (2), 731–747. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2935-9>.

- (79) Louvain, N.; Peyroux, J.; Dubois, M.; Simond, W.; Leroux, F. Efficient Fluorinating Agent through Topochemical Fluorination of Co–Fe Layered Double Hydroxides. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (2), 852–860. <https://doi.org/10.1021/ic402193x>.
- (80) Li, M.; Liu, H.; Feng, L. Fluoridation-Induced High-Performance Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction: A Mini Review. *Electrochemistry Communications* **2021**, *122*, 106901. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106901>.
- (81) Gu, X.; Ji, Y.-G.; Tian, J.; Wu, X.; Feng, L. Combined MOF Derivation and Fluorination Imparted Efficient Synergism of Fe-Co Fluoride for Oxygen Evolution Reaction. *Chemical Engineering Journal* **2022**, *427*, 131576. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131576>.
- (82) Ma, F.; Wu, Q.; Liu, M.; Zheng, L.; Tong, F.; Wang, Z.; Wang, P.; Liu, Y.; Cheng, H.; Dai, Y.; Zheng, Z.; Fan, Y.; Huang, B. Surface Fluorination Engineering of NiFe Prussian Blue Analogue Derivatives for Highly Efficient Oxygen Evolution Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (4), 5142–5152. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c20886>.
- (83) Lin, D.; Liu, Y.; Cui, Y. Reviving the Lithium Metal Anode for High-Energy Batteries. *Nature Nanotech* **2017**, *12* (3), 194–206. <https://doi.org/10.1038/nnano.2017.16>.
- (84) Villa, C.; Kim, S.; Lu, Y.; Dravid, V. P.; Wu, J. Cu-Substituted NiF₂ as a Cathode Material for Li-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (1), 647–654. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b15791>.
- (85) Li, J.; Xu, L.; Wei, K.; Ma, S.; Liu, X.; Zhao, Y.; Cui, Y. In Situ Forming of Ternary Metal Fluoride Thin Films with Excellent Li Storage Performance by Pulsed Laser Deposition. *Ionics* **2020**, *26* (7), 3367–3375. <https://doi.org/10.1007/s11581-020-03528-2>.
- (86) Wang, F.; Kim, S.-W.; Seo, D.-H.; Kang, K.; Wang, L.; Su, D.; Vajo, J. J.; Wang, J.; Graetz, J. Ternary Metal Fluorides as High-Energy Cathodes with Low Cycling Hysteresis. *Nat Commun* **2015**, *6* (1), 6668. <https://doi.org/10.1038/ncomms7668>.
- (87) Ding, J.; Zhou, X.; Wang, H.; Yang, J.; Gao, Y.; Tang, J. Mn-Doped Fe_{1-x}Mn_xF₃·0.33H₂O/C Cathodes for Li-Ion Batteries: First-Principles Calculations and Experimental Study. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (4), 3852–3860. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b17069>.
- (88) Guérin, K.; Delbègue, D.; Louvain, N.; Doubtsof, L.; Hamwi, A.; Laik, B.; Pereira-Ramos, J.-P.; Tahar-sougrati, M.; Jumas, J.-C.; Willmann, P.; Cénac-Morthe, C. Rhombohedral Iron Trifluoride with a Hierarchized Macroporous/Mesoporous Texture from Gaseous Fluorination of Iron Disilicide. *Materials Chemistry and Physics* **2016**, *173*, 355–363. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.02.023>.
- (89) Zhang, H.; Liu, C.; Zheng, L.; Xu, F.; Feng, W.; Li, H.; Huang, X.; Armand, M.; Nie, J.; Zhou, Z. Lithium Bis(Fluorosulfonyl)Imide/Poly(Ethylene Oxide) Polymer Electrolyte. *Electrochimica Acta* **2014**, *133*, 529–538. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.099>.
- (90) Hua, X.; Eggeman, A. S.; Castillo-Martínez, E.; Robert, R.; Geddes, H. S.; Lu, Z.; Pickard, C. J.; Meng, W.; Wiaderek, K. M.; Pereira, N.; Amatucci, G. G.; Midgley, P. A.; Chapman, K. W.; Steiner, U.; Goodwin, A. L.; Grey, C. P. Revisiting Metal Fluorides as Lithium-Ion Battery Cathodes. *Nat. Mater.* **2021**. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-00893-1>.
- (91) Hua, X.; Robert, R.; Du, L.-S.; Wiaderek, K. M.; Leskes, M.; Chapman, K. W.; Chupas, P. J.; Grey, C. P. Comprehensive Study of the CuF₂ Conversion Reaction Mechanism in a Lithium Ion Battery. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (28), 15169–15184. <https://doi.org/10.1021/jp503902z>.

- (92) Kim, Y. The Effect of Plasticizers on Transport and Electrochemical Properties of PEO-Based Electrolytes for Lithium Rechargeable Batteries. *Solid State Ionics* **2002**, *149* (1–2), 29–37. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00130-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00130-3).
- (93) Bonino, F.; Scrosati, B.; Selvaggi, A. The Lithium-Polymer Electrolyte Interface. I. Lithium Cyclability. *Solid State Ionics* **1986**, *18–19*, 1050–1053. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90307-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90307-3).
- (94) Hallinan, D. T.; Balsara, N. P. Polymer Electrolytes. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2013**, *43* (1), 503–525. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-071312-121705>.
- (95) Samain, L.; Grandjean, F.; Long, G. J.; Martinetto, P.; Bordet, P.; Strivay, D. Relationship between the Synthesis of Prussian Blue Pigments, Their Color, Physical Properties, and Their Behavior in Paint Layers. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (19), 9693–9712. <https://doi.org/10.1021/jp3111327>.
- (96) Ito, A.; Suenaga, M.; Ôno, K. Mössbauer Study of Soluble Prussian Blue, Insoluble Prussian Blue, and Turnbull's Blue. *The Journal of Chemical Physics* **1968**, *48* (8), 3597–3599. <https://doi.org/10.1063/1.1669656>.
- (97) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst A* **1976**, *32* (5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- (98) Eveillard, F.; Gervillié, C.; Taviot-Guého, C.; Leroux, F.; Guérin, K.; Sougrati, M. T.; Belin, S.; Delbègue, D. Unravelling Lithiation Mechanisms of Iron Trifluoride by *Operando* X-Ray Absorption Spectroscopy and MCR-ALS Chemometric Tools. *New J. Chem.* **2020**, 10.1039/C9NJ06321H. <https://doi.org/10.1039/C9NJ06321H>.
- (99) Adak, S.; Hartl, M.; Daemen, L.; Fohntung, E.; Nakotte, H. Study of Oxidation States of the Transition Metals in a Series of Prussian Blue Analogs Using X-Ray Absorption near Edge Structure (XANES) Spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2017**, *214*, 8–19. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2016.11.011>.
- (100) Kulesza, P. J.; Zamponi, S.; Berrettoni, M.; Marassi, R.; Malik, M. A. Preparation, Spectroscopic Characterization and Electrochemical Charging of the Sodium-Containing Analogue of Prussian Blue. *Electrochimica Acta* **1995**, *40* (6), 681–688. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)00348-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)00348-5).
- (101) Jiménez-Gallegos, J.; Rodríguez-Hernández, J.; Yee-Madeira, H.; Reguera, E. Structure of Porous Copper Prussian Blue Analogues: Nature of Their High H₂ Storage Capacity. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (11), 5043–5048. <https://doi.org/10.1021/jp910544j>.
- (102) Patrick, R. A. D.; Mosselmans, J. F. W.; Charnock, J. M.; England, K. E. R.; Helz, G. R.; Garner, C. D.; Vaughan, D. J. The Structure of Amorphous Copper Sulfide Precipitates: An X-Ray Absorption Study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1997**, *61* (10), 2023–2036. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00061-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00061-6).
- (103) Doebelin, N.; Kleeberg, R. Profex: A Graphical User Interface for the Rietveld Refinement Program BGMN. *J Appl Crystallogr* **2015**, *48* (5), 1573–1580. <https://doi.org/10.1107/S1600576715014685>.
- (104) Kummer, S.; Babel, D. Die Anti-Perowskitartige Kristallstruktur von Tris[Tetraquokupfer(II)]-Bis[Hexafluorometallaten(III)], Cu₃M₂F₁₂·12H₂O (M = V, Cr, Fe) / The Anti-Perovskite-Like Crystal Structure of Tris[Tetraquocopper(II)]-Bis[Hexafluorometallates(III)], Cu₃M₂F₁₂ · 12H₂O (M = V, Cr, Fe). *Zeitschrift für Naturforschung B* **1987**, *42* (11), 1403–1410. <https://doi.org/10.1515/znb-1987-1107>.

- (105) Reddy, M. A.; Fichtner, M. Fluoride Cathodes for Secondary Batteries. In *Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion*; Elsevier, 2015; pp 51–76. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800679-5.00003-8>.
- (106) Trujillano, R.; Holgado, M. J.; González, J. L.; Rives, V. CuAlFe Layered Double Hydroxides with and Anionic Surfactants with Different Alkyl Chains in the Interlayer. *Solid State Sciences* **2005**, *7* (8), 931–935. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.03.003>.
- (107) Zhang, L. H.; Xiang, X.; Zhang, L.; Li, F.; Zhu, J.; Evans, D. G.; Duan, X. Influence of Iron Substitution on Formation and Structure of Cu-Based Mixed Oxides Derived from Layered Double Hydroxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2008**, *69* (5–6), 1098–1101. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.10.002>.
- (108) Bukhtiyarova, M. V. A Review on Effect of Synthesis Conditions on the Formation of Layered Double Hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry* **2019**, *269*, 494–506. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.018>.
- (109) Sertsova, A. A.; Subcheva, E. N.; Yurtov, E. V. Synthesis and Study of Structure Formation of Layered Double Hydroxides Based on Mg, Zn, Cu, and Al. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2015**, *60* (1), 23–32. <https://doi.org/10.1134/S0036023615010167>.
- (110) Elzey, S.; Baltrusaitis, J.; Bian, S.; Grassian, V. H. Formation of Paratacamite Nanomaterials via the Conversion of Aged and Oxidized Copper Nanoparticles in Hydrochloric Acidic Media. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (9), 3162. <https://doi.org/10.1039/c0jm03705b>.
- (111) Klopogge, J. T.; Frost, R. L. Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopic Study of the Local Structure of Mg-, Ni-, and Co-Hydrotalcites. *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, *146* (2), 506–515. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8413>.
- (112) Pérez, M. R.; Barriga, C.; Fernández, J. M.; Rives, V.; Ulibarri, M. A. Synthesis of Cd/(Al+Fe) Layered Double Hydroxides and Characterization of the Calcination Products. *Journal of Solid State Chemistry* **2007**, *180* (12), 3434–3442. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.09.035>.
- (113) Huang, J.; Yang, Z.; Wang, R.; Zhang, Z.; Feng, Z.; Xie, X. Zn–Al Layered Double Oxides as High-Performance Anode Materials for Zinc-Based Secondary Battery. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (14), 7429–7436. <https://doi.org/10.1039/C5TA00279F>.
- (114) Louvain, N.; Peyroux, J.; Dubois, M.; Simond, W.; Leroux, F. Efficient Fluorinating Agent through Topochemical Fluorination of Co–Fe Layered Double Hydroxides. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (2), 852–860. <https://doi.org/10.1021/ic402193x>.
- (115) Bale, C. W.; Bélisle, E.; Chartrand, P.; Deckerov, S. A.; Eriksson, G.; Gheribi, A. E.; Hack, K.; Jung, I.-H.; Kang, Y.-B.; Melançon, J.; Pelton, A. D.; Petersen, S.; Robelin, C.; Sangster, J.; Spencer, P.; Van Ende, M.-A. FactSage Thermochemical Software and Databases, 2010–2016. *Calphad* **2016**, *54*, 35–53. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.05.002>.
- (116) Lee, H. J.; Park, Y. J. Interface Characterization of MgF₂-Coated LiCoO₂ Thin Films. *Solid State Ionics* **2013**, *230*, 86–91. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.08.003>.
- (117) Bai, Y.; Jiang, K.; Sun, S.; Wu, Q.; Lu, X.; Wan, N. Performance Improvement of LiCoO₂ by MgF₂ Surface Modification and Mechanism Exploration. *Electrochimica Acta* **2014**, *134*, 347–354. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.155>.
- (118) Xu, Q.; Yang, X.; Rao, M.; Lin, D.; Yan, K.; Du, R.; Xu, J.; Zhang, Y.; Ye, D.; Yang, S.; Zhou, G.; Lu, Y.; Qiu, Y. High Energy Density Lithium Metal Batteries Enabled by a Porous Graphene/MgF₂ Framework. *Energy Storage Materials* **2020**, *26*, 73–82. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.028>.

- (119) Kraytsberg, A.; Drezner, H.; Auinat, M.; Shapira, A.; Solomatin, N.; Axmann, P.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Ein-Eli, Y. Atomic Layer Deposition of a Particularized Protective MgF_2 Film on a Li-Ion Battery $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ Cathode Powder Material. *ChemNanoMat* **2015**, *1* (8), 577–585. <https://doi.org/10.1002/cnma.201500149>.
- (120) Wu, G.; Wang, X.; Wei, W.; Sun, Y. Fluorine-Modified Mg–Al Mixed Oxides: A Solid Base with Variable Basic Sites and Tunable Basicity. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *377* (1–2), 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.01.023>.
- (121) Ravel, B.; Newville, M. ATHENA , ARTEMIS , HEPHAESTUS : Data Analysis for X-Ray Absorption Spectroscopy Using IFEFFIT. *J Synchrotron Rad* **2005**, *12* (4), 537–541. <https://doi.org/10.1107/S0909049505012719>.
- (122) Wang, F.; Kim, S.-W.; Seo, D.-H.; Kang, K.; Wang, L.; Su, D.; Vajo, J. J.; Wang, J.; Graetz, J. Ternary Metal Fluorides as High-Energy Cathodes with Low Cycling Hysteresis. *Nature Communications* **2015**, *6* (1), 6668. <https://doi.org/10.1038/ncomms7668>.

Annexes

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Annexe 1 : Principe de la Diffraction des Rayons X (DRX) | p.240 |
| Annexe 2 : Principe de la Spectroscopie d’Absorption des rayons X | p.242 |
| Annexe 3 : Fiche technique de l’électrolyte polymère PEO/LiTFSI Nanomyte® produit par NEI Corporation™ et élaboration des membranes | p.247 |
| Annexe 4 : Synthèse d’HDL par coprécipitation | p.249 |
| Annexe 5 : Préparation des dispositifs de tests électrochimiques et protocoles de mesures utilisés | p.250 |
| Annexe 6 : Protocole de synthèse des Bleus de Prusse et Analogues (BP/BPAs) | p.253 |
| Annexe 7 : Cyclages supplémentaires en électrolyte liquide organique | p.256 |
| Annexe 8 : Publication, brevet et protocole de cobroyage utilisé | p.258 |

Annexe 1 : Principe de la Diffraction des Rayons X (DRX)

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires $\{h,k,l\}$. Les distances interréticulaires sont de l'ordre de $0.15 \text{ \AA} - 15 \text{ \AA}$ et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons X.

Un faisceau de rayons X monochromatique ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ pour notre appareil de mesure de type Panalytical X-Pert Pro) et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou **loi de Bragg** est réalisée :

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

n : ordre de la diffraction
 λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X
 d : distance de deux plans réticulaires
 θ : angle d'incidence des rayons X

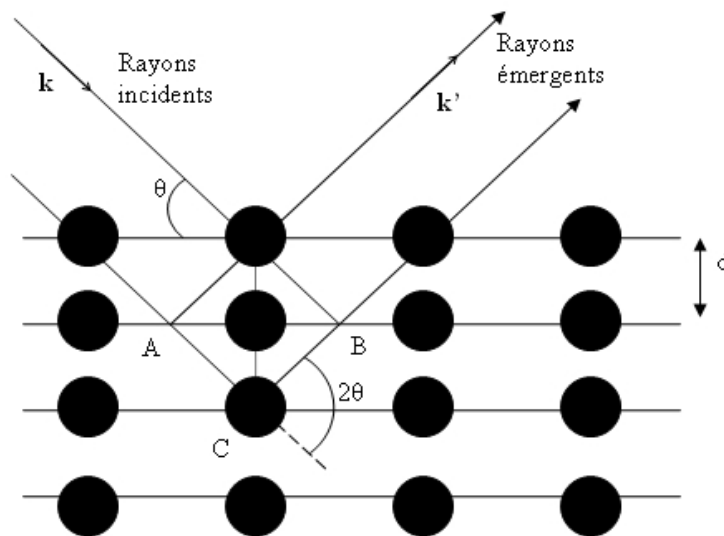


Figure 189 : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires.
 θ est l'angle de Bragg.

Nous pouvons également déduire la taille des domaines cristallins. En effet, lorsque la condition de Bragg est satisfaite pour un plan (hkl) (c.-à-d. $2\theta = 2\theta_{hkl}$), les rayons diffractés par deux plans atomiques successifs sont en phase, donc les intensités s'additionnent. Supposons que nous nous écartons maintenant légèrement des conditions de Bragg ($2\theta = 2\theta_{hkl} + \epsilon$), il n'y a alors qu'un léger déphasage α entre les rayons diffractés par deux plans successifs, donc les intensités s'additionnent également. En fait, le rayon diffracté par le premier plan atomique

sera annulé par le premier rayon en opposition de phase, donc le rayon diffracté par le plan $m = \pi/\alpha$.

S'il y a moins de m plans dans la cristallite, alors l'intensité ne sera pas nulle pour cet angle de diffraction $2\theta_{hkl} + \epsilon$. Ce sera le cas si la cristallite est plus petite que $m \cdot d$ (d étant la distance interréticulaire des plans (hkl)).

Donc, par rapport à un pic mesuré sur un échantillon à gros cristallites, on a un élargissement du pic H_l qui est donné par la **formule de Scherrer** (1918) :

$$H_l = k \cdot \lambda / (\tau \cdot \cos(\theta))$$

Où k est un facteur de forme qui vaut 0,89 en utilisant la largeur à mi-hauteur, τ est le diamètre de la cristallite (en Å), λ est la longueur d'onde des rayons X et H_l est la largeur à mi-hauteur convertie en radians. Il est à noter que la taille de cristallites calculée avec cette formule ne permet de donner qu'une estimation qualitative dans le cas d'un échantillon polycristallins dans lequel ces tailles seraient variables.

Annexe 2 : Principe de la Spectroscopie d'Absorption des rayons X

Pour compléter l'étude structurale par diffraction aux rayons X, nous avons eu recours à une technique permettant de sonder l'environnement local d'un élément : la spectroscopie d'absorption X. Le terme spectroscopie d'absorption X est un terme général qui regroupe deux phénomènes : l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) et le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). La méthode de spectroscopie XAS consiste à suivre l'évolution du coefficient d'absorption d'un échantillon en fonction de l'énergie du faisceau incident. Le phénomène physique à l'origine des variations de ce coefficient est l'absorption d'un photon X, suivi de l'éjection d'un électron de cœur de l'atome absorbant. La Figure 190 représente un spectre d'absorption classique dans lequel on distingue trois parties : le préseuil, le seuil et les oscillations lointaines.

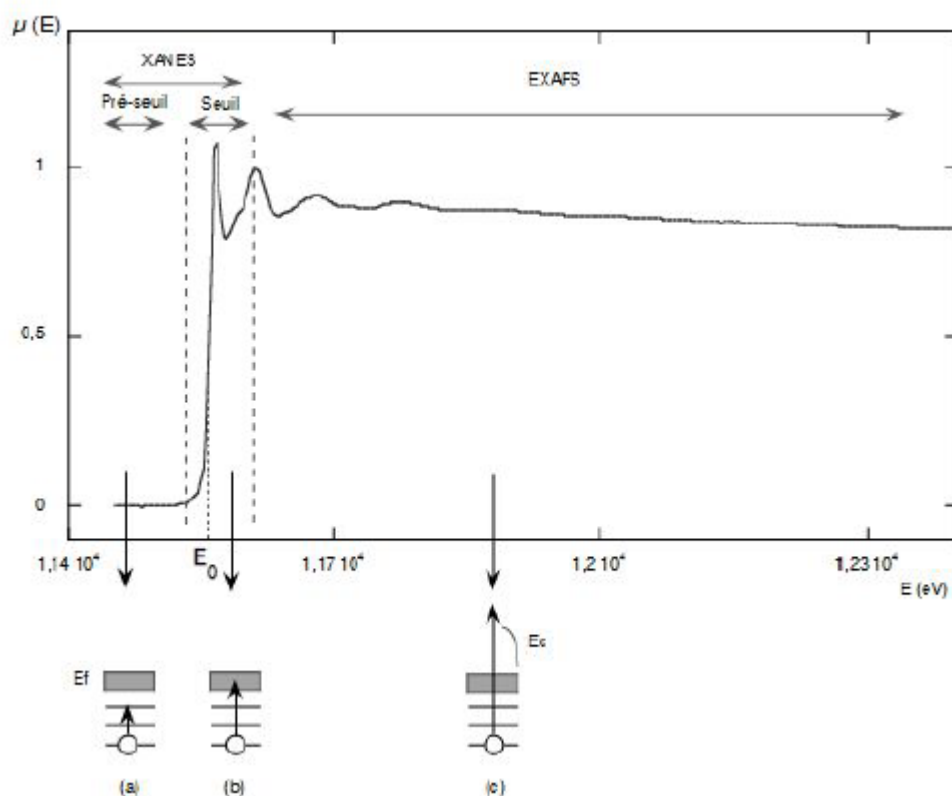


Figure 190: Exemple d'un spectre d'absorption

Ces différents domaines résultent du même phénomène physique, cependant les frontières ne sont pas fondamentalement définies. Le préseuil et la région du seuil qui s'étendent jusqu'à 50 eV après le saut d'absorption, sont appelés XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) et les oscillations qui s'étendent après sont appelées EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Le balayage en énergie ($E=h\nu$, énergie du photon incident) est effectué au voisinage d'un seuil d'absorption de l'atome dont on souhaite étudier l'environnement (dans le cas de cette étude : le fer, le cuivre ou le manganèse). Lorsque l'énergie est inférieure au seuil étudié (E_0), l'absorption est faible et le coefficient d'absorption présente alors une décroissance monotone. Dans la région du préseuil, il peut y avoir des transitions électroniques vers des

états discrets. Les variations de l'absorption dans cette zone sont donc liées à la structure électronique de l'atome ou de la molécule. Lorsque l'on atteint l'énergie d'ionisation, on observe une brutale augmentation du coefficient d'absorption. Un électron de cœur est alors éjecté, on l'appelle photoélectron, son énergie cinétique est $E_c = E - E_0$, où E est l'énergie du photon. La présence d'un préseuil indique une distorsion de la symétrie autour de l'atome absorbeur et donc un écart par rapport à un environnement octaédrique parfait. La région du seuil renvoie à l'état d'oxydation de l'atome absorbeur : en effet, l'énergie de seuil varie avec la structure électronique de l'atome, elle varie donc non seulement en fonction de l'élément chimique étudié mais aussi en fonction de son état d'oxydation.

Le terme EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) concerne la partie oscillatoire de l'absorption du rayonnement X en fonction de l'énergie, au-delà du seuil d'absorption. Cette absorption peut être représentée par le coefficient μ et est obtenue le plus fréquemment par la mesure de l'atténuation du rayonnement X lors de son passage à travers un matériau.

Lorsque l'énergie est trop faible (avant le seuil), l'extraction d'un électron du niveau 1s (pour un seuil K) ou 2s, 2p (pour un seuil L) est impossible puisqu'aucun état vide n'est assez proche pour une transition. En revanche, si l'énergie augmente, la transition vers un niveau vide plus élevé en énergie peut avoir lieu et cela correspond à une brutale augmentation du coefficient d'absorption. Les phénomènes survenant dans cette zone peuvent alors donner des renseignements sur les niveaux électroniques du composé étudié. Pour les valeurs plus élevées de l'énergie, le photoélectron provenant de l'état de départ est éjecté dans le milieu avec une énergie cinétique E_c égale à la différence entre l'énergie du photon et celle correspondant au seuil d'absorption. L'état final du photoélectron éjecté de l'atome peut être représenté dans une description ondulatoire par une onde sphérique dont l'origine est située sur l'atome absorbeur du rayonnement X. Si cet atome possède un atome voisin, ce dernier va rétrodiffuser l'onde initiale, donnant naissance à une onde rentrante. L'état final du système est alors la somme de l'onde directe et de toutes les ondes rétrodiffusées par tous les voisins de l'atome excité. C'est l'interférence entre ces ondes qui conduit à la variation sinusoïdale de l'absorption en fonction de l'énergie. L'amplitude et la fréquence de cette modulation dépendent respectivement de la nature des voisins et de leurs distances par rapport à l'atome absorbeur.

Néanmoins, cette description reste très schématique. En effet, une approche rigoureuse doit décrire comment le coefficient d'absorption est modulé par l'opérateur décrivant l'interaction dipolaire du champ électrique du rayonnement avec les fonctions d'onde incidente et finale du photoélectron (règle d'or de FERMI).

Dans le cas le plus fréquent d'une seule diffusion d'un seul électron à courte distance, l'absorption EXAFS peut être exprimée et normalisée par l'équation (1) valable pour des énergies suffisamment éloignées du seuil (>50 eV) et des désordres statiques ou thermiques modérés.

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_1(E)}{\mu_1(E) - \mu_0(E)} \quad (1)$$

$\mu(E)$ est le signal observé, $\mu_1(E)$ l'absorption atomique pure qu'aurait le composé sans les oscillations EXAFS et $\mu_0(E)$ l'absorption monotone de l'échantillon sans la discontinuité créée par le saut d'absorption au voisinage du seuil.

Pour pouvoir relier plus facilement $\chi(E)$ aux paramètres structuraux, on convertit l'énergie dans l'espace des vecteurs d'onde k selon la relation :

$$k = \sqrt{\frac{2m_e \cdot (E - E_0)}{h^2}} \quad (2)$$

La théorie, interprétée dans une approximation d'ondes planes, conduit alors à l'expression générale suivante :

$$k \cdot \chi(k) = S_0^2 \sum_j N_j \cdot F_j(k) \cdot e^{(-2\sigma_j^2 k^2)} \cdot e^{\left(\frac{-2r_j}{\lambda_j(k)}\right)} \cdot \frac{\sin[2kr_j + \varphi_{ij}(k)]}{r_j^2} \quad (3)$$

Avec

S_0^2 est un facteur d'échelle

N_j est le nombre de voisins du type j

$F_j(k)$ est l'amplitude de la rétrodiffusion par ces atomes

σ_j est le facteur de Debye-Waller qui prend en compte à la fois la vibration thermique et le désordre statique

r_j est la distance de ces atomes à l'atome absorbeur

$\lambda_j(k)$ est le libre parcours moyen de l'électron

$\varphi_{ij}(k)$ est le déphasage total du photoélectron qui dépend de la nature des atomes absorbeurs et rétrodiffuseurs

Un signal EXAFS est donc la somme d'ondes dues chacune à un type d'atome différent et/ou situé à une distance différente. Chacune de ces ondes individuelles peut être caractérisées par son amplitude et sa fréquence. L'amplitude dépend du nombre d'atomes rétrodiffuseurs de ce type et à cette distance, ainsi que leur pouvoir de rétrodiffusion liée à leur nature. La fréquence varie en fonction de la distance absorbeur-rétrodiffuseur et bien entendu, du déphasage d'origine atomique résultat du temps d'interaction du photoélectron avec les potentiels atomiques. On peut ainsi définir deux groupes de variables à l'intérieur desquels il existe une très forte corrélation : $\{F(k), \sigma, \lambda, N\}$ et $\{\phi(k), E_0, r\}$. Ces corrélations peuvent rendre l'interprétation d'un spectre expérimental très délicate. Ainsi N et σ influant de façon comparable sur l'intensité du signal, il pourra être difficile voire impossible, de discriminer entre une distorsion de l'environnement et la diminution du nombre de voisins, ces deux phénomènes atténuant le signal de manière assez semblable. La présence du terme $(r_j)^2$ au dénominateur dans l'équation (3) illustre, entre autres choses, la spécificité de la technique en ce qu'elle n'est sensible qu'au très proche environnement de l'atome central. On peut estimer ainsi que le signal EXAFS ne concerne que les trois ou quatre premières couches d'atomes à une distance de 10Å. On comprend alors que ce soit une technique de choix pour

l'étude de l'ordre local. A partir de l'équation (3), il est possible de simuler un signal d'EXAFS et, par un processus itératif, d'affiner un certain nombre des paramètres ci-dessus décrits, à partir d'un spectre expérimental. Parmi les différents paramètres, F_j et ϕ_{ij} sont caractéristiques de la nature des atomes absorbeurs et rétrodiffuseurs. Ils peuvent être obtenus soit à partir de valeurs théoriques tabulées, soit par le traitement de signaux EXAFS de composés modèles aussi proches que possible des produits étudiés. Dans ce dernier cas, on admet le plus souvent qu'il n'y a pas de modification du libre parcours moyen de l'électron et λ_j n'est alors pas affiné (λ_j apparaît souvent dans les expressions à travers le paramètre Γ : $\lambda_j(k) = k/\Gamma$). Si on utilise des valeurs théoriques, il faut alors multiplier par un facteur supplémentaire (S_0^2), le facteur d'échelle traduisant le fait que tous les électrons contribuant au saut d'absorption ne contribuent pas au phénomène EXAFS. On doit lui attribuer normalement une valeur fixe dépendant du numéro atomique de l'atome absorbeur. Les affinements des spectres expérimentaux porteront donc généralement sur la détermination de la nature, du nombre et des distances des atomes rétrodiffuseurs ainsi que sur la dispersion de ces distances, aussi bien statique que dynamique.

Pour les mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X, les échantillons ont été préparés par dilution avec de la cellulose et pressés en pastilles. Tout contact des produits fluorés avec l'air ambiant lors des mesures a été évité en plaçant la pastille dans du Kapton. 3 scans successifs ont été effectués pour assurer la reproductibilité des mesures.

Les mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) aux seuils K de Cu et Fe **présentées dans le chapitre III (BP/BPA)** ont été effectuées à 80K en mode transmission sur la ligne SAMBA2 du Synchrotron SOLEIL (Gif-sur-Yvette, France). Un monochromateur Si (220) à focalisation sagittale a été utilisé. L'intensité du faisceau de rayons X monochromatique a été mesurée par des détecteurs à chambres d'ionisation. Des pas d'énergie équidistants de 0,7 eV ont été utilisés. L'étalonnage a été établi par des mesures d'absorption simultanées de feuilles métalliques de Fe et Cu. Les données ont été moyennées et normalisées à l'aide du logiciel ATHENA¹²¹.

Les mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) aux seuils K de Cu et Fe **présentées dans le chapitre IV (HDL)** ont été effectuées à température ambiante sur la ligne ROCK du synchrotron SOLEIL. Le courant de la machine était de 450 mA en mode de recharge hybride. Le faisceau est focalisé horizontalement grâce à un miroir toroïdal à revêtement Ir ; les harmoniques ont été supprimées grâce à deux miroirs inclinés à 3,5 mrad et nous avons utilisé des bandes B4C. Nous utilisons le monochromateur EXAFS rapide Si (111) et la taille du faisceau était de 2,5 mm horizontalement et de 0,650 mm verticalement à la position de l'échantillon. Le signal a été collecté dans des chambres d'ionisation de gaz comme détecteurs et ces trois détecteurs en série permettent l'enregistrement simultané de la feuille de métal Fe ou de Cu, qui ont été utilisées comme références pour calibrer l'énergie pour chaque spectre. 2 points ont été collectés sur chaque échantillon pour assurer la répétabilité des mesures. Des pas d'énergie équidistants de 0,5 eV ont été utilisés. L'étalonnage énergétique et la normalisation ont été effectués à l'aide d'interfaces graphiques disponibles sur la ligne de lumière ROCK. Les spectres XAS ont été traités par le logiciel ATHENA¹²¹.

Plus d'informations sur les lignes de lumière concernées peuvent être trouvées dans les références bibliographiques suivantes :

C. La Fontaine, S. Belin, L. Barthe, O. Roudenko & V. Briois (2020) ROCK: A Beamline Tailored for Catalysis and Energy-Related Materials from ms Time Resolution to μm Spatial Resolution, *Synchrotron Radiation News*, 33:1, 20-25

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/08940886.2020.1701372>

V. Briois, C. La Fontaine, S. Belin, L. Barthe, T. Moreno, V. Pinty, A. Carcy, R. Girardot and E. Fonda, ROCK : the new Quick-EXAFS beamline at SOLEIL *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2016, **712**, 012149. <http://iopscience.iop.org/1742-6596/712/1/012149>

V. Briois, E. Fonda, S. Belin, L. Barthe, C. La Fontaine, F. Langlois, M. Ribbens, F. Villain, UVX 2010–10e Colloque sur les Sources Cohérentes et Incohérentes UV, Applications et Développements Récents, VUV et X, 2011, pp. 41–47

Annexe 3 : Fiche technique de l'électrolyte polymère PEO/LiTFSI Nanomyte® produit par NEI Corporation™ et élaboration des membranes



NANOMYTE® H-Polymer Specification Sheet

PHYSICAL CHARACTERISTICS

Components: PEO-based polymer electrolyte with lithium salt

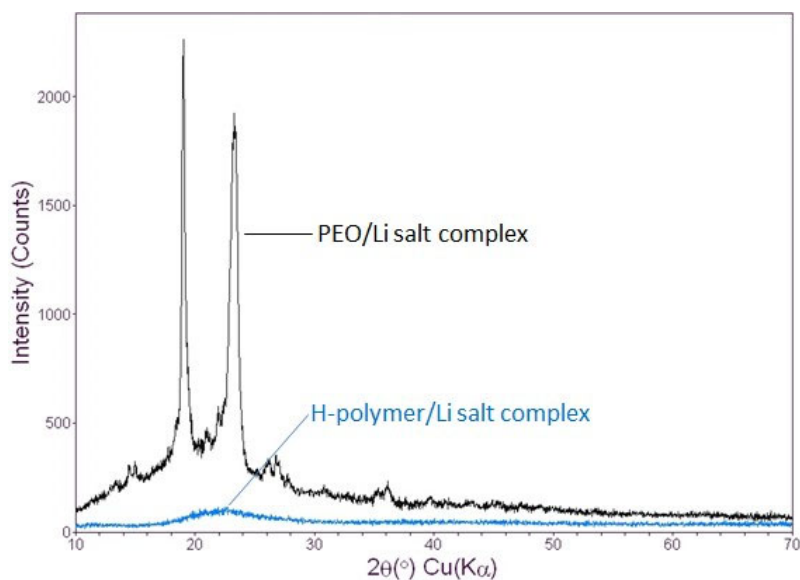
Form: Solid monolith

Color: Yellowish / off-white

Crystallinity: Amorphous

Glass Transition Temperature: < 0 °C

Ionic Conductivity: 5×10^{-5} S/cm (@ RT)



XRD patterns of H-polymer and PEO

USES

1. H-polymer can be used as a separator, by itself, or in combination with an inorganic solid electrolyte.
2. H-polymer can also be used as a lithium-ion conductive binder to reduce the interfacial resistance between cathode or anode particles.

APPLICATION NOTES

1. H-polymer readily dissolves in common organic solvents such as acetonitrile.
2. A 10 – 20% by weight concentration is recommended.
3. As a conductive binder, H-polymer can replace part of the PVDF binder and is soluble in NMP.

STORAGE & HANDLING

Precautions for Safe Handling

Appropriate personal protective equipment should be used at all times. Avoid contact with eyes and skin. Toxic if swallowed or in contact with skin. Provide good ventilation or extraction, and avoid breathing vapors. Avoid formation of dust.

Conditions for Safe Storage

Keep container tightly closed in a dry and well-ventilated place. Storage class (TRGS 510): Non-combustible, acute toxic Cat.3

/ toxic hazardous materials or hazardous materials causing chronic effects

Refer to SDS for complete information on the safe handling of this material.

Protocole de préparation des membranes d'électrolytes polymères

Le polymère utilisé se présente sous la forme d'agglomérats translucides macroscopiques. D'après les indications du fournisseur, le polymère peut remplacer les membranes séparatrices présentes dans les batteries utilisant des électrolytes liquides organiques tout en servant d'électrolyte. La mise en forme choisie est la préparation de l'électrolyte sous forme de membranes. En effet, nous pouvons imaginer la possibilité de calandrer l'électrolyte polymère directement lors de la préparation des électrodes pour des dispositifs type 18650.

Le polymère est soluble dans la plupart des solvants organiques comme l'acétonitrile. Afin d'éviter les problèmes de solubilité dues à l'humidité lors de l'élaboration de la membrane, le polymère étant peu soluble dans l'eau, le polymère est dissous dans de l'acétonitrile anhydre en boîte à gants. Le mélange est placé sous agitation jusqu'à homogénéisation de la solution. La concentration massique est choisie à 15% comme recommandé par l'industriel. La masse de polymère est choisie afin de former une membrane de 200 μm dans la coupelle en Téflon choisie.

La solution est ensuite coulée dans la coupelle hors de la boîte à gants. Le solvant acétonitrile est laissé en évaporation sous hotte jusqu'à élimination complète. Aucun post traitement n'a été effectué sur ces membranes. Le polymère forme un film utilisable directement en dispositif pile bouton. Les utilisations de cette membrane dans les dispositifs électrochimiques sont détaillées dans les annexes portant sur l'assemblage de piles boutons (Annexe 5 : Préparation des dispositifs de tests électrochimiques et protocoles de mesures utilisés).

Annexe 4 : Synthèse d'HDL par coprécipitation

Lors de la coprécipitation, un mélange de sels chlorés des métaux souhaités (Fe, Mg, Cu et Al) dissous dans de l'eau est précipité par un ajout de soude. La synthèse se fait lentement sous agitation pour favoriser la formation des feuillets d'HDL, sous flux constant d'azote pour éviter la présence de carbonates et à pH contrôlé (via un logiciel qui régule l'ajout de soude) propice à la précipitation des cations souhaités dans une réaction du type :



Figure 191 : Montage de coprécipitation à régulation de pH utilisé pour la synthèse d'HDL

Une fois l'addition terminée, l'HDL est laissé sous agitation pendant 3h de mûrissement pour permettre l'apparition de cristallites. Il est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer d'éventuelles traces de NaCl. Le produit solide issu de la coprécipitation est récupéré après centrifugation et mis à sécher à 40 °C. La poudre est utilisée telle quelle pour les différentes caractérisations et les fluorations par la suite.

vide à 80 °C pendant 6 heures afin d'éliminer toute trace d'humidité, de solvant et d'oxygène. Après séchage, les dépôts sont pesés avec précision pour connaître la masse de matière active sur le plot puis stockés sous atmosphère inerte dans une boîte à gants.

Des caractérisations électrochimiques sont également faites en utilisant des cathodes préimprégnées par l'électrolyte polymère : le principe est détaillé dans le chapitre bibliographique (Chapitre 1 : Etude bibliographique). L'idée est d'intégrer directement l'électrolyte polymère dans la cathode afin de maximiser le contact avec le matériau actif. De plus, d'après les indications du fournisseur NEI Corporation™ (Annexe 3 : Fiche technique de l'électrolyte polymère PEO/LiTFSI Nanomyte® produit par NEI Corporation™ et élaboration des membranes), le polymère peut efficacement remplacer le PVDF dans le rôle du liant solide en agissant comme structurant en plus de son rôle d'électrolyte.

Dans un premier temps, 300 mg de H Polymer© est dissous dans 20 mL de PC : une solution homogène est obtenue après agitation. Le matériau fluoré cobroyé avec du carbone (proportions massiques 50/50 détaillées précédemment) est dispersé dans le mélange à base de carbonate de propylène et de Nanomyte préparé précédemment. La formulation visée est un mélange Matériau fluoré/Noir de carbone/H Polymer© avec des proportions massiques 35/35/30 % respectivement. Le dépôt sec est obtenu comme précédemment avec prélèvement à la seringue et séchage du solvant sur plaque chauffante puis dans un évaporateur sous vide à 80 °C pendant 6 heures. Le dépôt est ensuite assemblé comme précédemment d'après le dispositif type pile bouton présenté en Figure 192b) avec une membrane de H Polymer© (Annexe 3 : Fiche technique de l'électrolyte polymère PEO/LiTFSI Nanomyte® produit par NEI Corporation™ et élaboration des membranes).

2. Conditions de mesures électrochimiques

Les propriétés électrochimiques des batteries constituées des matériaux d'intérêt sont évaluées sur des potentiostats de Biologic (BCS-805, VMP2 ou MPG2). Les cyclages sont faits à 60 °C afin de compenser la mauvaise conductivité des fluorures mais aussi des électrolytes solides utilisés.

Afin d'identifier les mécanismes redox des différents produits, les batteries à base des matériaux sont étudiés par voltammétrie cyclique sur une très large gamme de potentiel 0,05 – 4,1V et avec une vitesse de balayage de 0,02 mV/s. Après une période de relaxation de 5 heures, le cyclage est commencé en décharge. Plusieurs cycles charge-décharge sont ensuite effectués dans les mêmes conditions. Les courants enregistrés en fonction du potentiel $I = f(E)$ sont ensuite convertis en densités de courant afin de normaliser les résultats électrochimiques par rapport à la masse active effective du dépôt. De même, les matériaux ont été caractérisés par cyclage galvanostatique : après une période de relaxation de 5 heures, une décharge à 10 mA/g de masse active est appliquée jusqu'à 1V puis une charge à 2 mA/g de masse active est appliquée jusqu'à 4,1V. La batterie à base du matériau est cyclée avec ces paramètres sur plusieurs cycles.

3. Calcul de capacités

La capacité spécifique en mAh/g est reliée à la quantité d'électrons stockés ou produits par le matériau actif en décharge ou charge. La capacité expérimentale est calculée par la formule ci-dessous :

$$C = \frac{t \cdot d}{3600} \text{ avec } C : \text{Capacité en mAh/g} \quad t : \text{temps passé en secondes en charge/décharge en s}$$

d : densité de courant en mA/g

Cette valeur sera notamment comparée à la valeur de capacité théorique du matériau déterminée à partir du nombre d'électrons échangé et de la masse molaire. Pour les fluorures multimétalliques, la formule utilisée est également présentée ci-dessous.

| Formule de calcul pour un composé unique | Formule pour un composé mixte (Composé 1 et 2) |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $Q = \frac{n \cdot F}{M \cdot 3,6}$ <p>Q : Capacité en mAh/g n : nombre d'électrons échangé F : Constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹) M : Masse molaire (g/mol)</p> | $Q = \frac{((x1 \cdot n1) + (x2 \cdot n2)) \cdot F}{((x1 \cdot M1) + (x2 \cdot M2)) \cdot 3,6}$ <p>Q : Capacité en mAh/g x1 et x2 : pourcentage molaire du composé 1 et 2 (entre 0 et 1) n1 et n2 : nombre d'électrons échangés par le composé 1 et 2 respectivement F : Constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹) M1 et M2 : Masse molaire du composé 1 et 2</p> <p>Exemple de calcul pour le produit de cobroyage 0,6 CuF₂ + 0,4 FeF₃</p> $Q = \frac{((0,6 \cdot 2) + (0,4 \cdot 3)) \cdot 96500}{((0,6 \cdot (63,55 + 19 \cdot 2)) + (0,4 \cdot (55,85 + 3 \cdot 19))) \cdot 3,6} = 607 \text{ mAh/g}$ <p>Calcul pour HDL3 fluoré : composition théorique {0,31 r-FeF₃ + 0,38 MgF₂ + 0,31 CuF₂} => 26,7% de masse électrochimique inactive</p> $Q = (1 - 0,737) \cdot \frac{((0,31 \cdot 2) + (0,31 \cdot 3)) \cdot 96500}{(0,31 \cdot (63,55 + 19 \cdot 2)) + 0,31 \cdot (55,85 + 19 \cdot 3)) \cdot 3,6} = 461 \text{ mAh/g}$ |

Les densités d'énergie massique et volumique peuvent également être calculées avec les formules ci-dessous :

$$EM = Q \cdot E \text{ et } EV = EM \cdot \rho$$

EM : Energie massique (Wh/kg) Q : capacité (Ah/kg) E : potentiel de réaction (V)

EV : Energie volumique (Wh/L) et ρ masse volumique (kg/dm³)

Annexe 6 : Protocole de synthèse des Bleus de Prusse et Analogues (BP/BPAs)

Tous les échantillons ont été synthétisés de la façon suivante, adaptée de protocoles issus de la littérature ¹. Les différents réactifs commerciaux ont été utilisés directement sans purification préliminaire. Deux solutions aqueuses sont préparées. Une solution contenant les ions M(II): celle-ci est constituée soit d'un ion M(II) seul, soit un mélange d'ions M(II) auquel cas les sels sont rajoutés dans les proportions stœchiométriques visées dans le composé final. Fe(II) a été ajouté sous forme de FeSO₄.7H₂O, Mn(II) sous forme de MnCl₂.4H₂O et Cu(II) sous forme de CuCl₂.2H₂O. Une autre solution de K₃Fe(CN)₆ est préparée séparément.

Un rapport entre les concentrations molaires des deux solutions M(II)/K₃Fe(CN)₆ est fixé à 4/2 (bien qu'un rapport molaire M(II)/Fe(III) de 3/2 est attendu dans le produit BPA final, nous l'avons fixé à 4/2 car, d'après la littérature, cela permet de minimiser la quantité d'ions potassium résiduels de la décomposition du K₃Fe(CN)₆ dans le produit final). Aucune saturation de solution n'a été observée avec les concentrations choisies comme le montre le tableau ci-dessous comparant les solubilités théoriques des différents réactifs aux concentrations massiques utilisées.

| Réactif | K ₃ [Fe(CN) ₆] | FeSO ₄ .7 H ₂ O | CuCl ₂ .2 H ₂ O | MnCl ₂ .2 H ₂ O |
|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Concentration massique maximale utilisée (g/100 mL) | 2 | 3,3 | 2,2 | 2,3 |
| Solubilité du sel dans l'eau pure d'après données des réactifs (g/100 mL) | 46,4 | 29,51 | 75,7 | 73,9 |

Les deux solutions sont mélangées dans leur intégralité instantanément dans un bécher : le précipité se forme immédiatement, marqué par l'apparition d'une solution colloïdale. Les couleurs suivantes ont été observées pour les 3 composés principaux :

FeBP = Bleu foncé MnBPA = Marron CuBPA = Vert foncé

Le mélange est placé sous agitation pendant environ 5 minutes pour homogénéiser la solution et s'assurer de la réaction complète. La solution est ensuite répartie dans des godets de centrifugation : une première centrifugation permet la précipitation des particules colloïdales dans le fond de ceux-ci. Les centrifugations sont faites à 4500 tours/min pendant 10 minutes.

Le surnageant est éliminé, le précipité demeurant au fond des godets est redispersé dans de l'eau par agitation manuelle puis replacé en centrifugation pour lavage. Le procédé de lavage est répété au minimum 3 fois avec de l'eau distillée pure. Pour les composés contenant 50% ou plus de manganèse dans le mélange d'ions +II, le lavage est fait à l'éthanol pur en raison de problème de dissolution.

Le produit est récupéré sous la forme d'un précipité très hydraté et est placé à l'étuve à 50°C pendant au moins 24h. La masse sèche récupérée est proche de 100% de rendement si on considère le produit comme complètement anhydre (la masse obtenue peut être légèrement supérieure et peut être due à de l'hydratation résiduelle).

Le produit est broyé manuellement sous forme d'une poudre la plus fine possible et placé en pilulier. Elle est ensuite utilisée directement sous cette forme pour les différentes caractérisations et les fluorations.

Les diffractogrammes X obtenus pour les 3 binaires CuBPA, FeBP et MnBPA sont présentés en a), b) et c) respectivement avec des diffractogrammes X références correspondants de la base de données ICSD :

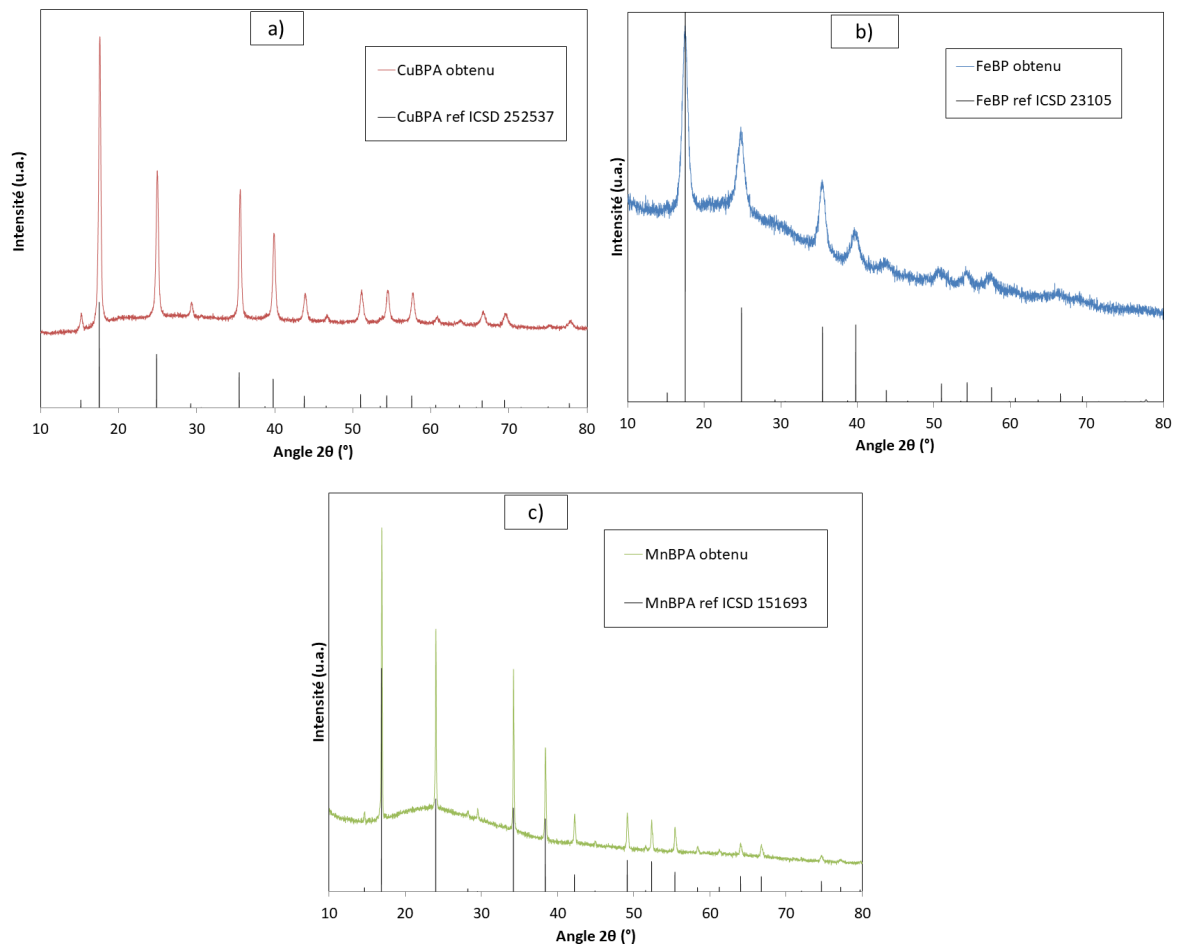


Figure 193 : Comparaisons des diffractogrammes X des trois composés binaires avec les références associées d'après la base de données ICSD

Une comparaison entre les diffractogrammes X de deux produits issus de deux synthèses distinctes de CuBPA est présentée en Figure 194.

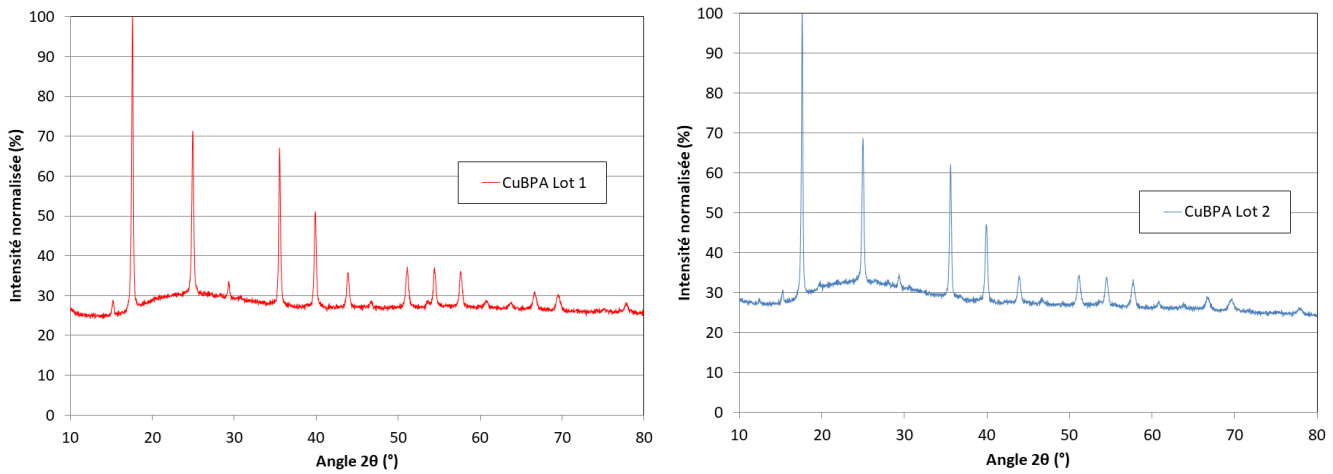


Figure 194 : Diffractogrammes X de deux produits CuBPA issus de deux synthèses différentes.

Une normalisation par rapport au pic de plus forte intensité a été effectuée pour faciliter la comparaison

Les intensités relatives varient légèrement entre les deux synthèses, notamment les pics de diffraction à 25 et 35°, correspondant à (220) et (400), respectivement. Cela signifie que l'occupation atomique est légèrement différente d'un lot de synthèse à l'autre même si la structure cristalline est globalement maintenue.

Annexe 7 : Cyclages supplémentaires en électrolyte liquide organique

Les différentes batteries contenant des métaux fluorés simples étudiés dans le chapitre 2 (CuF_2 , FeF_2 et FeF_3 dans lequel les caractérisations structurales des produits sont présentées) ont été évaluées par voltammétrie cyclique en présence d'un électrolyte liquide organique PC LiClO_4 1M à 60 °C à 0,02 mV/s. Ces cycles mettent en avant des problèmes de stabilité notamment au 3^e cycle sous la forme de variations rapides et parfois très intenses de la densité de courant calculée. Celles-ci ont été attribuées à des problèmes de stabilité de l'électrolyte liquide organique en raison de la température élevée de cyclage, de la vitesse de balayage particulièrement faible catalysant les réactions de décomposition électrolytique mais aussi des métaux fluorés étant connus pour être particulièrement instables en électrolytes liquides organiques. Les voltammogrammes du 1^{er} et du 3^e cycle obtenus pour CuF_2 , FeF_2 et FeF_3 sont présentés respectivement en Figure 195, Figure 196 et Figure 197.

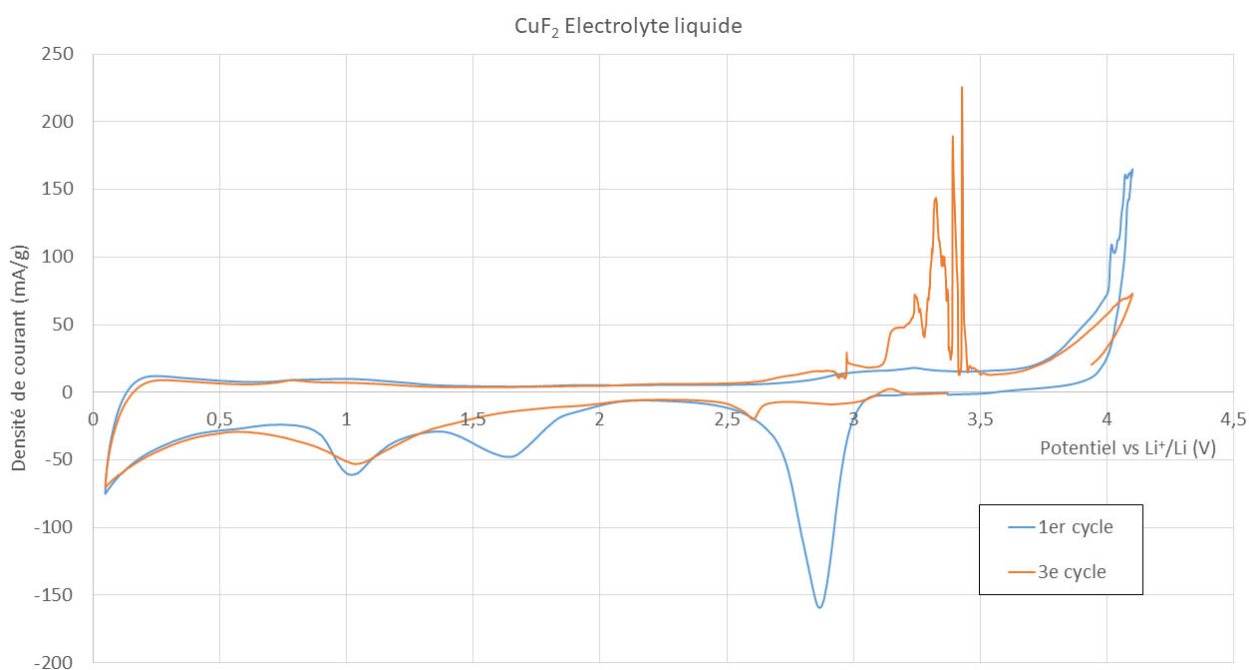


Figure 195 : Voltammogrammes du 1^{er} et du 3^e cycle obtenus à 0,02 mV/s de batteries à cathode à base de CuF_2 en présence d'un électrolyte liquide organique PC LiClO_4 1M

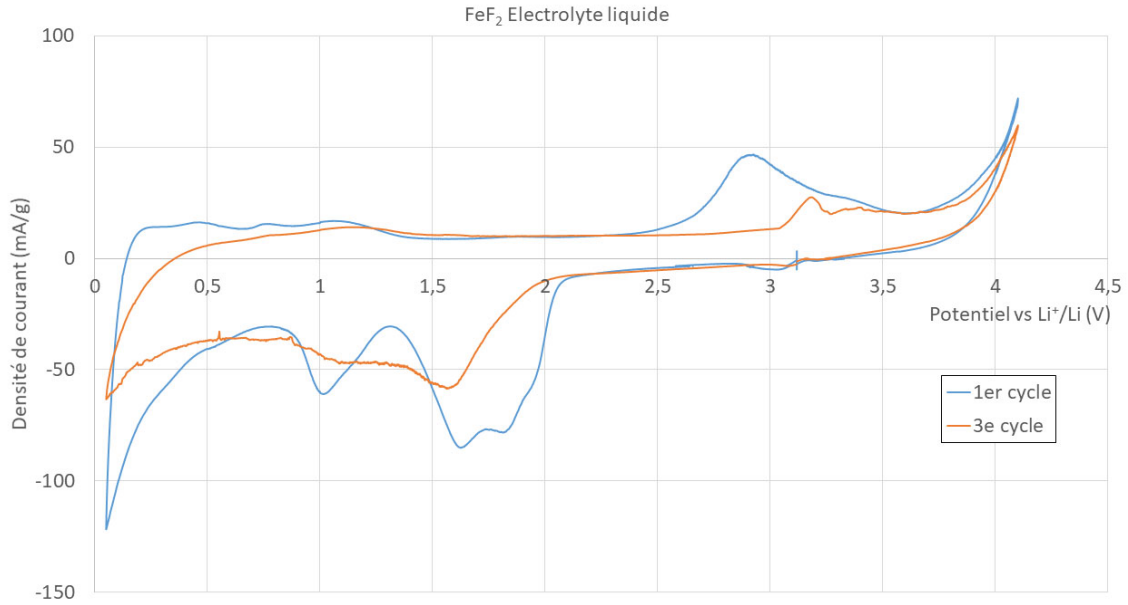


Figure 196 : Voltammogrammes du 1^{er} et du 3^e cycle obtenus à 0,02 mV/s de batteries à cathode à base de FeF₂ en présence d'un électrolyte liquide organique PC LiClO₄ 1M

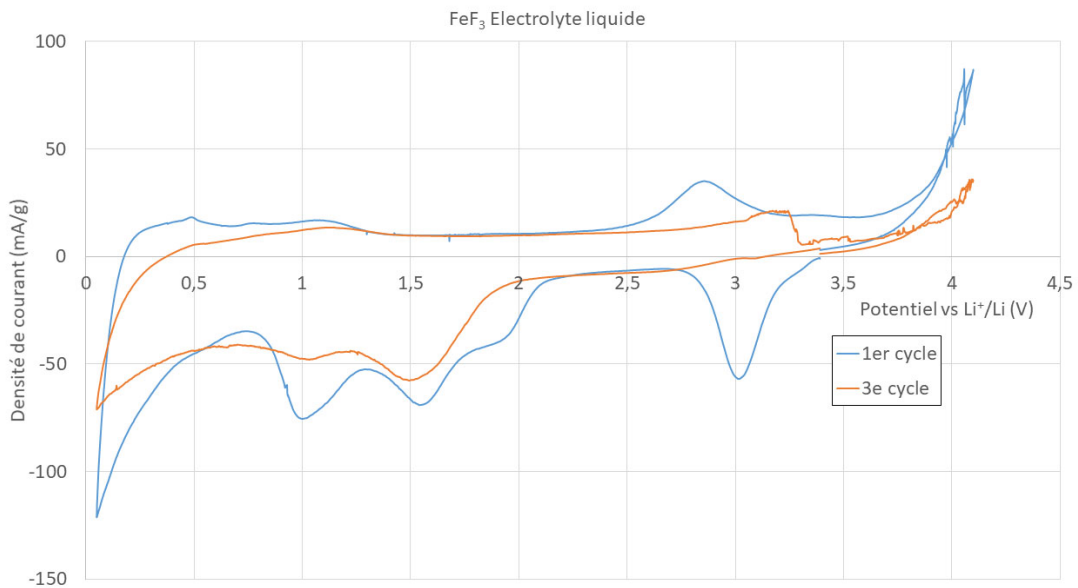


Figure 197 : Voltammogrammes du 1^{er} et du 3^e cycle obtenus à 0,02 mV/s de batteries à cathode à base de FeF₃ en présence d'un électrolyte liquide organique PC LiClO₄ 1M

Pour ces trois fluorures en première décharge, un pic distinct et centré sur 1V est visible. Ce pic n'est pas présent lorsque le cyclage est fait en présence d'un électrolyte polymère : il est donc attribué à une réaction redox entre la cathode et l'électrolyte liquide organique PC LiClO₄ 1M employé bien que la nature exacte de cette réaction n'ait pas encore été identifiée. Il pourrait s'agir d'une réaction de passivation avec le noir de carbone présent en grande quantité dans l'électrode.

Annexe 8 : Publication, brevet et protocole de cobroyage utilisé

La préparation des matériaux obtenus par cobroyage de fluorures a été calquée sur une publication mais aussi un brevet publié par une équipe de recherche menée par Wang et al¹²². Le brevet, qui n'a pas été maintenu au-delà de 2017, est disponible sur le site de l'US Patent and Trademark Office (Numéro 20160336597). Des diffractogrammes X de différents produits obtenus par cobroyage de CuF_2 et FeF_2 tirés de la publication¹²² sont présentés en Figure 198.

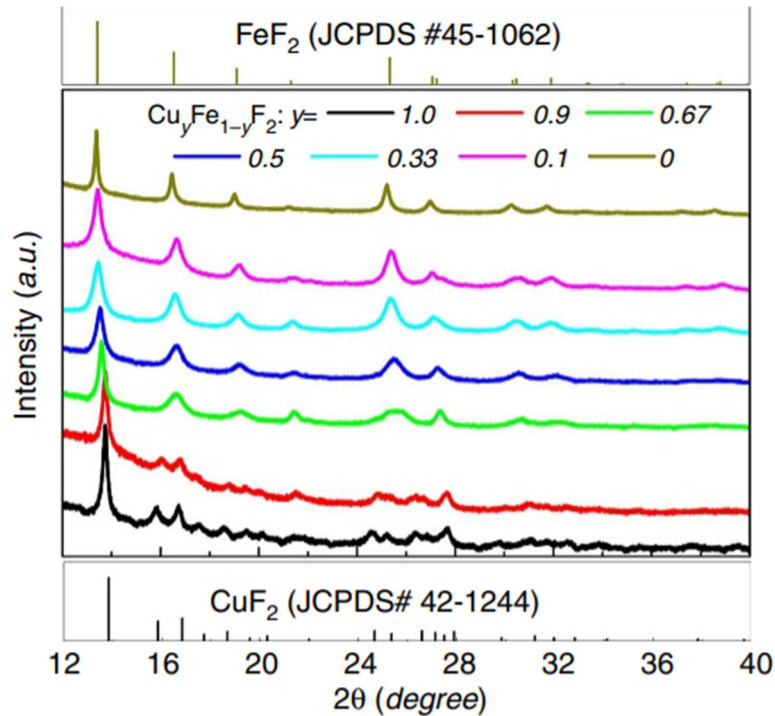


Figure 198 : Diffractogrammes X de différents produits obtenus par cobroyage de CuF_2 et FeF_2 ajoutés dans différentes proportions molaires

Le protocole utilisé est un broyage planétaire à 300 rpm pendant 12h sous Argon. Cette technique a permis dans leur cas d'obtenir une solution solide des fluorures, adoptant la structure cristalline de FeF_2 avec des substitutions partielles de Fe^{2+} par Cu^{2+} . Le principe de la technique est résumé en Figure 199:

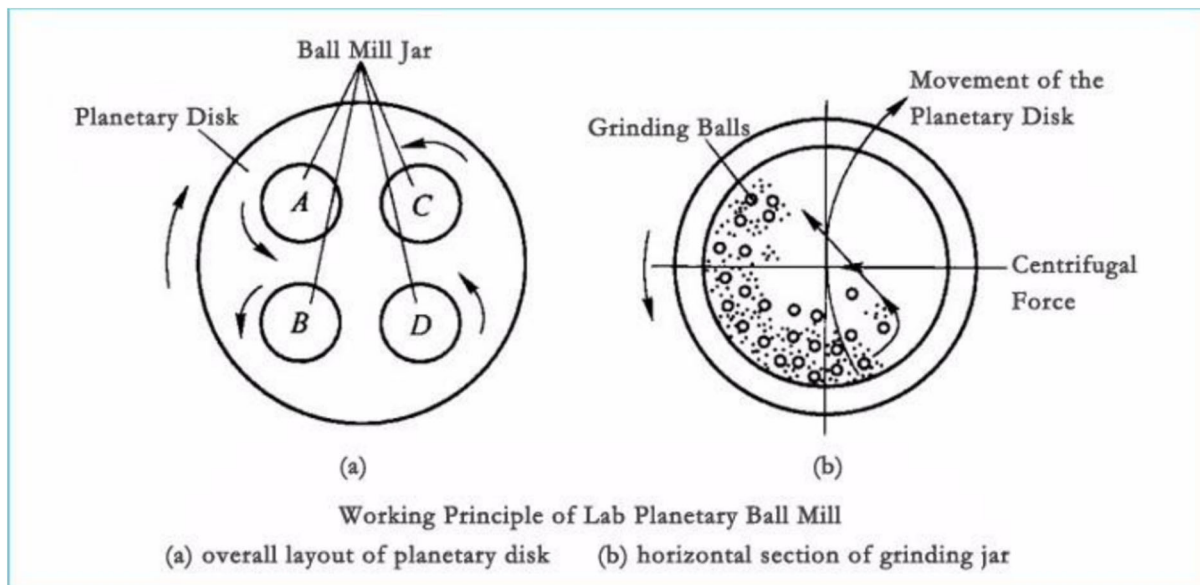


Figure 199 : Principe du broyage planétaire

Sous l'effet de la rotation, les billes placées dans le bol viennent créer des échauffements locaux intenses au contact de l'enceinte et de la poudre permettant des réactions céramiques entre les différentes poudres. Cela provoque donc un mélange des deux poudres voire la formation d'une nouvelle structure à l'image de la solution solide de fluorures obtenue dans la publication mais aussi une réduction de la taille des particules.

Le protocole de broyage utilisé pour la préparation des matériaux de cobroyage de cette thèse $3 \text{ CuF}_2/2 \text{ FeF}_3$ et $3 \text{ CuF}_2/2 \text{ FeF}_2$ a été calqué sur le protocole de la publication¹²², à savoir 12 heures de broyage sous Argon à 300 RPM. Les poudres obtenues après cobroyage ont été utilisées directement telles quelles pour les caractérisations structurales.

Il est à noter que le produit de cobroyage a ensuite été lui-même cobroyé avec du carbone dans les mêmes conditions que les autres matériaux fluorés pour les caractérisations électrochimiques (mélange 50/50 massique avec du noir de carbone à 350 RPM pendant 6h). Les structures des produits obtenus sont commentées dans le Chapitre 2 : Propriétés électrochimiques des fluorures multimétalliques préparés par cobroyage et compatibilité avec les électrolytes solides.

Résumé

Les batteries lithium ion sont largement répandues dans le domaine spatial afin d'assurer l'autonomie énergétique des satellites. Cependant, la demande en densités d'énergie de ces dispositifs ne cesse de croître. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'opportunité de développement des batteries lithium dites tout solide (ASSB) : en effet, celles-ci permettent l'emploi de lithium métallique en anode (capacité environ 10 fois supérieure à celle du graphite utilisé actuellement) qui pourrait permettre un gain notable de performances. De plus, cela permettrait également l'emploi de matériaux non lithiés en cathode, comme les métaux fluorés aux capacités théoriques également très intéressantes et au moins deux fois supérieures à celle des meilleures cathodes $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ actuelles. Dans ces travaux, nous avons considéré un mix énergétique à base de CuF_2 pour son haut potentiel redox, FeF_3 pour sa forte capacité théorique et MnF_2 pour sa cyclabilité. Pour améliorer la réversibilité de ces matériaux de conversion, nous avons élaboré une technique innovante de préparation de matériaux multimétalliques fluorés par la fluoration gaz solide (MultiMetallic Template Fluorination MMTF) de gabarits tels que les Hydroxydes Doubles Lamellaires HDL et les Bleus de Prusse et Analogues BPA. Cette technique est généralisable à d'autres matrices. Cette méthode, procédant par une étude structurale (DRX, XAS) et thermique (ATG MS) préliminaire à une adaptation de la méthodologie de fluoration, permet d'obtenir des matériaux de cathode fluorés pouvant maintenir le gabarit initial ou mixant intimement les fluorures. Les propriétés électrochimiques en sont alors améliorées tant par rapport à celles des fluorures simples que celles de fluorures cobroyés à composition redox active équivalente.

Mots clés : XAS, DRX, ATG MS, ASSB, HDL, BPA, Fluoration Gaz Solide, Voltammétrie Cyclique, cyclage galvanostatique

Abstract

Lithium-ion batteries are widely used in the space industry to ensure the energy autonomy of satellites. However, there is a growing demand for higher energy densities for these devices. In this work, we took an interest in the development opportunity of so-called all solid lithium batteries (ASSB): indeed, these allow the use of metallic lithium in anode (capacity approximately 10 times greater than that of graphite currently). which could allow a significant gain in performance. In addition, this also enables the use of non-lithiated cathode materials, such as metal fluorides potentially doubling the theoretical capacities obtained with the best $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ cathodes in current use. In this work, we considered an energy mix based on CuF_2 for its high redox potential, FeF_3 for its high theoretical capacity and MnF_2 for its cyclability. To improve the reversibility of these conversion materials, we have developed an innovative technique for preparing multimetallic fluorides by solid gas fluorination (MultiMetallic Template Fluorination MMTF) of templates such as Layered Double Hydroxides LDH as well as Prussian Blue and its Analogs PBA: this method can be generalized to other templates. This technique, proceeding by a structural (XRD, XAS) and thermal (TGA MS) preliminary study leading to a tuning of the fluorination protocol, enables the synthesis of fluorinated cathode materials which can maintain the initial template or mix fluorides intimately. The electrochemical properties are then improved both with respect to those of simple fluorides and those of ball milled fluorides with similar active redox sites composition.

Keywords : XAS, XRD, TGA MS, ASSB, LDH, PBA, Solid Gas Fluorination, Cyclic Voltammetry, Galvanostatic cycling