



**HAL**  
open science

# Synthèse et caractérisation de matériaux oxyfluorés à structure cubique face centrée désordonnée pour cathodes de batteries au lithium

Sébastien de Windt

► **To cite this version:**

Sébastien de Windt. Synthèse et caractérisation de matériaux oxyfluorés à structure cubique face centrée désordonnée pour cathodes de batteries au lithium. Matériaux. Université Clermont Auvergne, 2023. Français. NNT : 2023UCFA0093 . tel-04480242

**HAL Id: tel-04480242**

**<https://theses.hal.science/tel-04480242>**

Submitted on 27 Feb 2024

**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.



**UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE**  
**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES**  
**THESE**

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE**

*Spécialité : Chimie des matériaux, nanomatériaux et procédés*

Par **Sébastien DE WINDT**

**Synthèse et caractérisation de matériaux oxyfluorés  
à structure cubique face centrée désordonnée  
pour cathodes de batteries au lithium**

Soutenue le 13 novembre 2023

<b>Rapporteurs :</b>	Mme <b>Dany Carlier</b> , Professeure – Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux M. <b>Nicolas Louvain</b> , Maître de Conférences – Institut Charles Gerhardt Montpellier
<b>Examineurs :</b>	M. <b>Fabrice Leroux</b> , Directeur de recherche – Université Clermont Auvergne, ICCF ( <i>Président du jury</i> ) Mme <b>Raphaële Clément</b> , Assistant professor – University of California – Materials M. <b>Sébastien Martinet</b> , Ingénieur – Université Grenoble Alpes, CEA, Liten, DEHT M. <b>Pierre-Etienne Cabelguen</b> , Ingénieur – Umicore
<b>Directeur de thèse :</b>	Mme <b>Katia Guerin-Araujo Da Silva</b> , Maître de conférences – Université Clermont Auvergne, ICCF
<b>Co-directeur de thèse :</b>	M. <b>Marc Dubois</b> , Professeur – Université Clermont Auvergne, ICCF
<b>Invités :</b>	M. <b>Auvergniot Jérémie</b> , Ingénieur – Umicore Mme <b>Gschwind Fabienne</b> , Ingénieure – Umicore





## Table des matières

Remerciements.....	1
Liste des abréviations.....	2
Introduction générale .....	3
I. Etude bibliographique.....	7
A. Des batteries pour stocker l'électricité : enjeux et technologies .....	10
1. Les principales familles de batteries.....	10
2. Les principales technologies de batteries lithium-ion .....	11
3. Sécuriser l'approvisionnement le long de la chaîne de production des matériaux de cathode .....	14
B. Des matériaux de cathodes à structure désordonnée pour dépasser la technologie NMC : la classe des CDRS.....	16
1. Structure cristallographique des CDRS et mécanisme de diffusion des ions lithium .....	17
2. Critère de percolation macroscopique du réseau de diffusion des lithium, flexibilité compositionnelle et température de désordre des CDRS.....	20
3. Les métaux d <sup>0</sup> stabilisent les CDRS .....	23
4. L'activité redox des oxygènes explique les performances des CDRS .....	25
5. Limitations techniques des CDRS et pistes pour y remédier .....	29
6. Les CDRS oxyfluorés à base de manganèse .....	35
C. Diversifier les précurseurs fluorés aux CDRS .....	43
1. Etat de l'art des candidats précurseurs à base de manganèse .....	43
2. A la recherche d'oxyfluorures de manganèse : état de l'art des méthodes de fluoration .....	47
3. Feuille de route de ce travail de doctorat.....	49
II. Techniques et protocoles de caractérisation .....	52
Introduction .....	55
1. Nomenclature.....	56

A.	Equipements de synthèse .....	58
1.	Dispositif de fluoration - voie gaz-solide .....	58
2.	Dispositif de calcination – voie solide-solide.....	63
3.	Enceintes hydrothermales – voie solvothermale .....	65
4.	Broyeur planétaire à boulets – voie mécano-chimique.....	65
B.	Techniques de routine .....	66
1.	Mesure de pression in-situ.....	66
2.	Pesée .....	74
3.	Diffraction des rayons X sur poudre (DRX) .....	76
4.	Résonance paramagnétique électronique (RPE).....	78
C.	Techniques complémentaires .....	91
1.	Dosage des ions fluorures.....	91
2.	Microscopie électronique à balayage (MEB) et cartographies de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), de surface ou en coupe ...	95
3.	Résonance magnétique nucléaire à l'état solide (RMN) .....	97
D.	Techniques exceptionnelles.....	100
1.	Analyse thermogravimétrique couplée spectrométrie de masse (ATG-MS) .....	100
2.	Spectroscopie d'absorption X (XAS).....	102
III.	Fluoruration solide-gaz d'oxydes de manganèse .....	105
A.	Etude préliminaire .....	107
1.	Fluorations classiques : reproduction des principaux résultats de la littérature .....	107
2.	Modélisation thermodynamique : la fluoruration sous-stœchiométrique de MnO .....	112
B.	Etude de la fluoruration de MnO.....	115
1.	Fluorations sous-stœchiométriques : sortir du puit thermodynamique menant à MnF <sub>3</sub> .....	115

2.	Fluorations cinétiques : protocole d'exploration de l'axe des températures .....	122
3.	Oxyfluorations sous-stœchiométriques .....	128
4.	Effet de la température d'oxyfluoration .....	133
C.	Etude de la fluoration des autres oxydes des manganèse.....	136
1.	Etude de l'oxyfluoration de $Mn_3O_4$ : protocole d'exploration de l'axe des stœchiométries .....	136
2.	Etude de l'oxyfluoration de $Mn_2O_3$ : protocole de suivi cinétique.....	145
D.	Etudes incomplètes de fluoration .....	153
1.	Etude de la fluoration de $MnO_2$ .....	153
2.	Etude de la fluoration de $MnOOH$ .....	154
	Conclusion et résumés graphiques du chapitre .....	158
IV.	Synthèses lithiées.....	161
A.	Etude de la lithiation des oxyfluorures de manganèse par calcination ..	163
1.	Calcinations sous air .....	163
2.	Calcinations sous vide .....	167
3.	Variation de la stœchiométrie en fluor .....	173
4.	Variation du précurseur oxyfluorure .....	176
5.	Variation du précurseur lithié .....	179
	Conclusion du sous-chapitre .....	182
B.	Etude de la fluoration d'oxydes de manganèse lithiés .....	183
1.	Fluoration de $LiMnO_2$ .....	183
2.	Fluoration d'autres oxydes de manganèse lithiés .....	189
3.	Synthèse par mécano-chimie d'un oxyfluorure de manganèse lithié ..	191
	Conclusion du deuxième sous-chapitre .....	195
	Conclusions et résumés graphiques.....	196
V.	Fluorations one-pot.....	199
A.	$Li_2O$ comme précurseur lithié .....	201

B.	LiBr comme précurseur lithié .....	208
1.	Série one-pot à base de LiBr et MnO .....	209
2.	Série one-pot en parallèle à base de LiBr et Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ou MnO <sub>2</sub> .....	216
3.	Série one-pot à base de LiBr et MnO <sub>2</sub> .....	218
4.	Série one-pot à base de LiBr et de Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	226
5.	Précision sur les synthèses one-pot à température d'oxyfluoration de leur précurseur oxyde de manganèse .....	229
C.	LiOH comme précurseur lithié .....	231
	Conclusion, résumés graphiques et perspectives .....	238
	Conclusion générale .....	241
	Bibliographie .....	245
	Annexes .....	255
A.	Effet du mécano-broyage sur la distribution de tailles de particules d'un composé de référence .....	257
B.	Etude de stabilité à l'air des produits de fluoration par Kiliann Faucher (L3, stage de pré-professionnalisation) .....	259
C.	Etude XPS des composés par Julien Vinches (M2, stage de fin d'étude).... .....	264
D.	Lignes de code python .....	269
1.	Lignes de code python – correction de la ligne de base .....	269
2.	Ajustements exponentiels des courbes de pression dans le cadre du protocole de fluoration « pas-à-pas » .....	269
3.	Analyse des spectres RPE .....	270
4.	Déconvolution des spectres EDX .....	273
E.	Divers .....	275

## Remerciements

Je remercie Tomy pour tout le savoir-faire manuel qu'il m'a transmis, et pour sa grande contribution aux réacteurs de fluoration et de calcination que j'ai été amené à utiliser. J'aurais été à la rue sur de nombreux points sans lui. Je remercie aussi Anthony et Nicolas Batisse pour leurs conseils techniques et avances de matériel qui m'ont tant simplifié la vie.

Je remercie Nicolas Suchet, mon co-bureau de début de thèse, pour le savoir-faire qu'il m'a transmis, pour ses retours sur mon cheminement de thèse, pour ses conseils macro en solo-queue et pour ses nombreuses invitations chez lui ou en balade. Je remercie Julien et Oumaima pour m'avoir accompagné au synchrotron et accepté de faire des pastilles non-stop pendant trois jours. Je remercie Kiliann pour son travail sur la stabilité à l'air de mes produits, et Julien pour les analyses XPS. Je remercie Alexis pour les nombreuses invitations en randonnée. Enfin, je remercie tous les doctorants, stagiaires, post-docs et non-permanents, avec qui j'ai passé de bons moments au labo.

Je remercie Joël pour ses outils, prototypes et astuces, et Rodolphe pour les diffractions X sur poudre. Je remercie Lawrence pour ses ATG-MS et son accompagnement en RPE, je remercie Elodie pour les RMN et je remercie Nathalie pour un paquet de choses, y compris ceux envoyés. Je remercie Emmy, Arnaud et toute l'équipe d'Olen pour les différentes observations MEB et cartographies EDX.

Je remercie mes encadrants Katia et Marc, qui m'ont laissé une grande liberté dans mes recherches tout en restant intéressés et disponibles pour en discuter à tout moment. Je remercie Jérémie et toute l'équipe d'Umicore pour avoir suivi avec assiduité et implication mon travail, c'était réellement gratifiant. Je remercie aussi Kevin et tous les permanents avec qui j'ai pu échanger des idées ou des balles de Paddel. Et je remercie Stéphanie et le support administratif pour leurs chaleureux accueils.

Je remercie Loan pour les nombreuses discussions sur nos travaux respectifs, je remercie aussi Hugo et mes autres amis avec qui j'ai pu en discuter. Enfin, je remercie mon père pour ses mises en garde de chercheur et le reste de ma famille pour leur soutien.

## Liste des abréviations

### O

O-TM : site tétraédrique ne possédant aucun sommet occupé par un Métal de Transition

### A

ATG-MS : Analyse ThermoGravimétrique couplée avec de la Spectrométrie de Masse

### C

CAM : Matériau Actif de Cathode

CDRS : Matériau actif de Cathode pour batterie au lithium à structure cubique (RockSalt) Désordonnée

### D

$\Delta H_{pp}$  : largeur pic-à-pic d'un spectre de de résonance paramagnétique électronique

DEMS : Couplage entre une cellule Electrochimique et un Spectromètre de Masse

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de Densité, méthode de calcul en chimie quantique

DRX : Diffraction des Rayons X

### E

EDX : Spectroscopie de rayons X à Dispersion d'Energie

### I

$I_{RPE}$  : Intensité RPE, information quantitative extraite d'un spectre de Résonance Paramagnétique Electronique normalisé par la masse de l'échantillon analysé

### L

LFP : Matériau actif de cathode pour batterie au lithium à composition chimique Li-Fe-P-O

### M

MEB : Microscopie à Balayage Electronique

### N

NCA : Matériau actif de cathode pour batterie au lithium à composition chimique Li-Ni-Co-Al-O

NMC : Matériau actif de cathode pour batterie au lithium à composition chimique Li-Ni-Mn-Co-O

### R

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

RPE : Résonance Paramagnétique Electronique

rpm : rotation par minute

### T

TEM : Microscopie Electronique en Transmission

### X

XANES : Spectroscopie d'Absorption des rayons X focalisée sur la région proche du seuil d'absorption (Near-Edge)

XAS : Spectroscopie d'Absorption des rayons X

XPS : Spectrométrie de Photoélectrons induits par rayons X

# Introduction générale



Les oxydes de métaux de transition lithiés à base de nickel, manganèse et cobalt, les « NMC », sont sans conteste la famille de matériau actif de cathode pour batterie lithium-ion la plus vendue<sup>1</sup>. Du point de vue stratégique, la dépendance de ce matériau en l'élément cobalt induit cependant un risque d'approvisionnement important, du fait de la forte concentration du marché du cobalt. En effet, pas moins de 66% de la demande mondiale en cet élément était assurée par la seule République Démocratique du Congo en 2022<sup>2</sup>. Ainsi, des efforts de recherche largement encouragés par l'industrie sont actuellement réalisés afin de mettre au point des matériaux de cathodes performants se passant de cobalt. Par ailleurs, une attention croissante est portée sur le caractère durable de l'approvisionnement en métaux du marché de masse. Ainsi, et à défaut de l'existence actuelle d'un système permettant le recyclage massif du nickel, les industries automobiles encouragent le développement de chimies riches en manganèse.

L'entreprise Umicore, partenaire industriel de cette thèse, s'inscrit dans cette démarche et a mis en place un large programme de recherche et développement ayant pour objectif le développement de matériaux « post-NMC ». Parmi d'autres pistes, elle porte un intérêt certain aux oxydes cubiques dits « désordonnés ». Il s'agit d'une classe de matériaux actifs de cathode riches en lithium et dénués de cobalt et de nickel qui suscite actuellement un réel engouement au sein de la communauté scientifique, comme l'attestent les 10 revues leur ayant été consacrées entre 2020 et 2023<sup>3-12</sup>. Dans ce cadre, Umicore a choisi d'allier des programmes de recherche en interne à de nombreuses collaborations avec le monde académique, comme en témoignent entre autres celles avec le CEA Liten de Grenoble, l'université de Californie à Santa Barbara ou l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand.

Cette démarche permet de mettre en contact des équipes développant des savoir-faire de pointe pertinents dans le cadre d'une recherche sur les matériaux cubiques désordonnés. Ceux-ci ont en effet été identifiés comme étant des états d'équilibre à haute température métastables à température ambiante, et l'on comprend alors l'importance stratégique des protocoles de synthèse solide par voie micro-onde développés à Santa-Barbara, permettant des montées et descente en température très rapides. De plus, ces oxydes montrent des pertes de performances aigües après un certain nombre de cycles de charge-décharge, et leur oxyfluoration a été identifiée comme un moyen efficace de répondre à cette limitation<sup>4</sup>, d'où la valeur des protocoles avancés de fluoration développés à Clermont-Ferrand. Les travaux présentés dans ce manuscrit constituent par ailleurs en un sens la suite des travaux de thèse de Damien Guegan<sup>13</sup>, fruit d'une collaboration entre Umicore et le CEA Liten, dont le savoir-faire

pointu en ce qui concerne les synthèses tout-solide avait permis la synthèse effective d'un matériau fluoré désordonné de formule brute  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{1.4}\text{F}_{0.1}$ . La voie tout-solide n'ayant cependant pas permis d'augmenter davantage les taux de fluoration, il avait été suggéré en perspectives d'explorer d'autres voies de synthèse pour parvenir à cette fin. La voie gaz-solide, par réaction avec le fluor moléculaire, est ainsi étudiée dans le cadre de la collaboration entre Umicore et Clermont-Ferrand, avec pour horizon la synthèse d'oxyfluorures de manganèse lithiés à structure désordonnée.

Le présent manuscrit est structuré en cinq parties :

1. **Un état de l'art est réalisé.** Il s'intéresse aux enjeux et technologies actuelles du marché des batteries, puis présente les principales caractéristiques et propriétés des matériaux de cathode désordonnés. Il couvre ensuite leurs différentes limitations techniques et présente plusieurs solutions identifiées pour y remédier. Enfin, il s'intéresse aux précurseurs de manganèse fluorés et aux méthodes de fluoration permettant de les former.
2. **Les protocoles de synthèse et de caractérisation sont détaillés.** Des protocoles de caractérisation fins et innovants ont été développés dans le cadre de ce travail, en utilisant de manière non-conventionnelle des techniques de caractérisation classiques. En exemples, un protocole développé sur les mesures de pression permet en une expérience le recensement et la mesure des températures auxquelles les différents mécanismes de fluoration s'activent. Un autre permet à partir des mesures de RPE d'identifier la nature chimique des composés analysés, par comparaison avec une base de données dédiée.
3. **La fluoration gaz-solide des oxydes de manganèse est étudiée.** L'objectif est de fournir une large gamme de précurseurs oxyfluorés pour les futures synthèses de matériaux désordonnés. Différents protocoles avancés de fluoration permettent de montrer que la réaction de  $\text{MnO}$  avec le fluor moléculaire est plus complexe que ce qui est rapporté dans la littérature, et plusieurs oxyfluorures sont ainsi identifiés et purifiés. La réactivité de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  est également étudiée sur les plans thermodynamique comme cinétique.
4. **La lithiation des précurseurs oxyfluorures est étudiée, ainsi que la fluoration d'oxyde de manganèse lithiés.** Les lithiations par voie solide réalisées conduisent à la ségrégation des phases fluorures et oxydes. La fluoration de  $\text{LiMnO}_2$  semble au contraire conduire à la formation d'oxyfluorures de manganèse lithiés homogènes.

5. **Les fluorations one-pot sont étudiées.** Ces synthèses consistent à fluorer par voie gaz-solide des mélanges de précurseurs. Les protocoles d'explorations permettent de tirer le meilleur parti du grand nombre de degrés de liberté de cette technique, et des composés d'intérêt sont formés.

# I. Etude bibliographique

I. Etude bibliographique.....	7
A. Des batteries pour stocker l'électricité : enjeux et technologies .....	10
1. Les principales familles de batteries.....	10
2. Les principales technologies de batteries lithium-ion .....	11
3. Sécuriser l'approvisionnement le long de la chaîne de production des matériaux de cathode .....	14
B. Des matériaux de cathodes à structure désordonnée pour dépasser la technologie NMC : la classe des CDRS.....	16
1. Structure cristallographique des CDRS et mécanisme de diffusion des ions lithium .....	17
2. Critère de percolation macroscopique du réseau de diffusion des lithium, flexibilité compositionnelle et température de désordre des CDRS.....	20
3. Les métaux d <sup>0</sup> stabilisent les CDRS .....	23
4. L'activité redox des oxygènes explique les performances des CDRS .....	25
5. Limitations techniques des CDRS et pistes pour y remédier .....	29
a) Le contrôle de la morphologie .....	30
b) Les traitements de surface.....	32
c) L'oxyfluoruration .....	33
6. Les CDRS oxyfluorés à base de manganèse .....	35
a) Revue des CDRS oxyfluorés à redox manganèse du point de vue de l'électrochimie .....	35
b) Revue des CDRS oxyfluorés à redox manganèse du point de vue des conditions de synthèses et des méthodes de caractérisations.....	38
C. Diversifier les précurseurs fluorés aux CDRS .....	43
1. Etat de l'art des candidats précurseurs à base de manganèse.....	43
a) Les fluorures de manganèse .....	43
b) Les fluorures de manganèse lithiés .....	45
c) Les oxyfluorures de manganèse .....	45

d) Les oxyfluorures de manganèse lithiés .....	45
e) Résumé des précurseurs potentiels aux CDRS oxyfluorés à redox manganèse .....	46
2. A la recherche d'oxyfluorures de manganèse : état de l'art des méthodes de fluoration .....	47
3. Feuille de route de ce travail de doctorat.....	49

## A. Des batteries pour stocker l'électricité : enjeux et technologies

Les travaux de recherche rapportés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le contexte scientifique du stockage de l'énergie électrique. L'électricité n'est en effet pas un matériau qui peut être stocké, contrairement aux hydrocarbures, et sa conversion réversible en un médium stable dans le temps est un défi technologique d'actualité en 2023<sup>1</sup>. Le stockage électrochimique est une des familles de procédés développés pour répondre à cette problématique. Il se démarque des autres procédés par son indépendance vis-à-vis des conditions géographiques locales, par son importante densité énergétique permettant de l'incorporer aux objets portables, par ses temps caractéristiques de charge et décharge adaptés au rythme de vie humain, et enfin par ses temps caractéristiques d'autodécharge grands devant ce même rythme de vie. Le stockage électrochimique de l'électricité est particulièrement adapté aux équipements numériques, et l'industrie automobile investit massivement pour étendre son utilisation aux équipements de transport. Les producteurs d'énergie renouvelable nourrissent également des attentes envers cette famille de procédés pour résoudre les défis de production intermittente et de faible tolérance des réseaux électriques face aux déséquilibres entre production et consommation.

### 1. Les principales familles de batteries

Les batteries concentrent la majeure partie des dépôts de brevets dans le domaine du stockage électrochimique<sup>1</sup>. L'unité de base de la batterie est la cellule électrochimique, qui est principalement constituée d'une électrode positive en mode générateur appelée cathode, d'un électrolyte et d'une anode. La nature de ces trois éléments permet de classer les batteries en différentes familles, et trois familles majeures dominent le marché des batteries : les batteries au plomb, au nickel et au lithium. Les cellules de la famille des batteries au plomb sont composées d'une cathode en plomb, d'une anode également en plomb et d'une solution d'acide sulfurique pour électrolyte. Celles de la famille des batteries au nickel sont composées d'une cathode en nickel, d'une solution d'hydroxyde de potassium pour électrolyte, et d'une anode dont la nature varie d'une technologie à l'autre. Enfin, les cellules de la famille des batteries au lithium ont pour point commun l'utilisation de lithium comme porteur de charge et varient grandement en composition d'une technologie à l'autre. Les avantages et défauts du représentant principal de chacune de ces trois familles sont détaillés Figure 1.

Batterie Plomb-acide	Batterie Nickel-Métal Hydrure	Batteries Li-ion
<p><b>Avantages :</b>                      Prix compétitif                      Densité de puissance massique très élevée                      Bonne performance opérationnelle à basse et haute température</p>	<p><b>Avantages :</b>                      Bon niveau de sécurité                      Bonne performance opérationnelle à basse et haute température                      Moins toxique pour l'environnement que la technologie Nickel-Cadmium</p>	<p><b>Avantages :</b>                      Densité d'énergie massique élevée                      Durée de vie étendue                      Temps de charge rapide</p>
<p><b>Limites :</b>                      Faible densité énergétique massique                      Temps de charge très long                      Durée de vie limitée                      Plomb toxique pour l'environnement</p>	<p><b>Limites :</b>                      Coût élevé                      Gestion de la charge complexe                      Durée de vie</p>	<p><b>Limites :</b>                      Risques d'instabilité et combustion                      Mauvaise performance opérationnelle à basse et haute température</p>
<p>+ Très compétitif pour les véhicules thermiques et UPS</p>	<p>+ Utilisé dans les véhicules hybrides comme la Toyota Prius</p>	<p>+ Très compétitif pour les produits électroniques grand public</p>
<p>- Peu compétitif sur les autres applications de stockage</p>	<p>- Moins compétitif sur les produits électroniques grand public</p>	<p>- Peu adapté dans les avions où les normes incendies sont strictes</p>

Figure 1. Synthèse des points forts et points faibles respectifs des trois principales familles de batteries<sup>1</sup>.

De façon schématique, les batteries plomb-acide occupent le marché de la mobilité thermique, les batteries nickel-hydrure concernent des marchés de niche comme l'aérospatial et les batteries Li-ion monopolisent le marché des appareils électroniques, ainsi que le marché émergent de la mobilité électrique, ce qui devrait amener leur proportion à croître.

## 2. Les principales technologies de batteries lithium-ion

Les batteries lithium-ion (Li-ion) sont les principales représentantes des batteries au lithium. Leurs cellules électrochimiques sont généralement constituées d'une anode en graphite, d'un électrolyte constitué d'un sel de  $\text{LiPF}_6$  dissous dans un mélange de carbonates, et d'une cathode dont les matériaux actifs de cathode (CAM en anglais) varient grandement d'une technologie à l'autre. Ces technologies portent d'ailleurs généralement le nom du matériau actif de leur cathode. La Figure 2 présente les cinq principales compositions de CAM. Quatre d'entre elles sont des oxydes lamellaires qui se différencient par leur composition en métaux de transition. Les technologies LCO et LMO contiennent un métal de transition unique, respectivement le cobalt et le manganèse avec pour formule générale  $\text{LiCoO}_2$  et  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Celles NCA et NMC présentent en revanche un mélange de trois métaux de transition, incluant le nickel et le cobalt pour les deux technologies, et respectivement l'aluminium ou le manganèse. Les compositions chimiques correspondantes sont ainsi  $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$  et  $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ . Enfin, le matériau actif de la technologie LFP est un phosphate de fer de composition générale  $\text{LiFePO}_4$ .



	Lithium Cobalt Oxide	Lithium Manganèse Oxide	Lithium Fer Phosphate	Lithium- Nickel-Cobalt- Aluminium	Lithium Nickel Manganèse Cobalt Oxide
<b>Abréviation</b>	LCO ; Li-cobalt	LMO	LFP ; Li-phosphate	NCA ; Li-aluminium	NMC
<b>Mise sur le marché</b>	1991	1996	1996	1999	2008
<b>Composé chimique</b>	LiCoO <sub>2</sub>	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	LiFePO <sub>4</sub>	LiNiCoAlO <sub>2</sub>	LiNiMnCoO <sub>2</sub>
<b>Composants de cathode</b>	Cobalt	Manganèse	Phosphate de fer lithié	Nickel ; Cobalt ; Aluminium	Nickel ; Manganèse ; Cobalt

Figure 2. Date de mise sur le marché et composants des cinq principales compositions de matériaux actifs de cathode<sup>1</sup>

Les matériaux de cathode représentent la part la plus lourde et la plus chère des batteries, et leur développement est critique pour l'avenir des différentes technologies<sup>14</sup>. La Figure 3a représente la structure de coût d'une cellule électrochimique de type NMC, et illustre l'importance de la part du coût total attribuée aux matériaux constituant une cellule (74% du total, suivi par l'amortissement du matériel de production à 12% et la main d'œuvre à 7%). La Figure 3b détaille la répartition de coût au sein de cette part « matériaux », et illustre la part importante de coût attribuée au matériaux actif de cathode (32% du total, suivi par le séparateur à 18%, l'électrolyte à 15% et enfin l'anode à 11%). Ce coût élevé est en partie justifié par la présence de métaux chers dans les compositions des matériaux de cathode tels que le cobalt (13 000 \$.tonne<sup>-1</sup>) ou le nickel (11 000 \$.tonne<sup>-1</sup>). La Figure 3 détaille le coût et l'abondance des différents précurseurs métalliques utilisés pour la synthèse des matériaux actifs de cathode. Les deux métaux les moins chers parmi cette liste sont le manganèse (1100 \$.tonne<sup>-1</sup>) et le fer (110 \$.tonne<sup>-1</sup>). Ils font par ailleurs partie des métaux les plus abondants dans la croûte terrestre (1.10<sup>6</sup> et 5.10<sup>7</sup> ppb respectivement contre 1.10<sup>5</sup> et 3.10<sup>4</sup> pour le nickel et le cobalt).

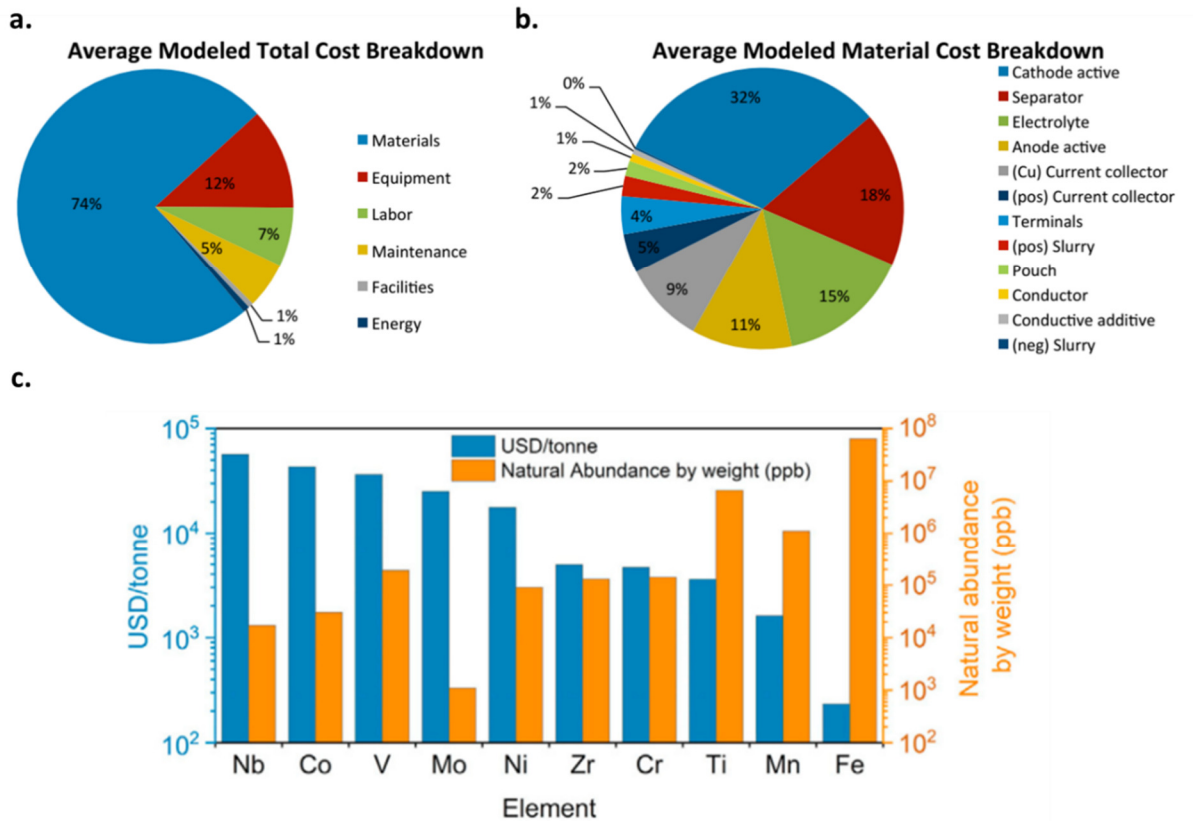


Figure 3. (a) Répartition du prix de production d'une batterie Li-ion (en 2015)<sup>14</sup> (b) Répartition par composant de la part « Materials » de la figure a<sup>14</sup>. (c) Prix (barres bleues) et abondance naturelle (barres orange) des différents métaux de transition (en 2022). Les échelles sont logarithmiques<sup>3</sup>.

La technologie NMC est caractérisée par d'importantes densités d'énergie et de puissance, et s'est largement imposée sur le marché mondial. L'utilisation de nickel et de cobalt la rend cependant plus chère à produire que la technologie LFP, caractérisée par de plus faibles densités d'énergie mais à un moindre coût et par une plus longue durée de vie. La technologie LFP s'avère ainsi particulièrement adaptée aux transports en communs électriques, qui ne nécessitent pas une grande autonomie. La Chine, premier marché au monde représentant 50% de la demande mondiale en 2020, en a massivement équipé ses autobus électriques<sup>1</sup>. La part de marché de la technologie LFP n'est donc pas négligeable devant celle de la technologie NMC, bien qu'étant légèrement inférieure en 2018. Les parts de marché des trois autres technologies de batterie Li-ion sont bien plus faibles, et la croissance du marché de la mobilité électrique devrait accentuer cet écart. Les répartitions du marché mondial en termes de technologies et en termes de pays sont représentées Figure 4.

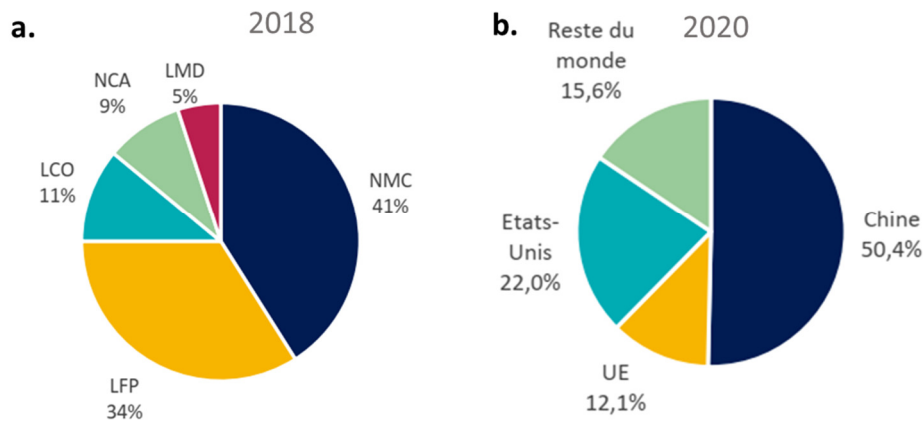


Figure 4. (a) Structure du marché mondial des batteries Li-ion, par type de batterie (en unités produites)<sup>1</sup>. (b) Part de la demande mondiale en batterie (en Gwh)<sup>1</sup>

D'importants efforts de recherche ont été fournis depuis les années 90 afin d'optimiser les performances des CAM de type NMC. Une des approches qui a porté ses fruits a consisté à étudier la variation des performances électrochimiques de ces matériaux fonction des ratios stœchiométriques Ni:Mn:Co. Ces rapports stœchiométriques servent aujourd'hui de nomenclature pour désigner les différentes variations de NMC synthétisées. La littérature a par exemple vu la NMC 523 succéder à la NMC 111, puis être elle-même délaissée pour la NMC 622 puis la NMC 811 avec comme tendance générale la réduction de la part de cobalt à chaque nouvelle variation de NMC.

### 3. Sécuriser l'approvisionnement le long de la chaîne de production des matériaux de cathode

La montée en puissance de l'industrie chinoise a par ailleurs fait émerger un deuxième critère d'optimisation de ces matériaux parmi les communautés occidentales : la résilience des chaînes de valeurs. Une chaîne de valeur résiliente est une chaîne qui est capable d'assurer son approvisionnement en matière, et d'assurer une certaine stabilité des coûts de production. Cette résilience passe en particulier par la diversification des sources d'approvisionnement en minerai brut, produits raffinés et éléments préfabriqués (cathode, anode etc...). Or, la croissance de l'industrie chinoise a amené les entreprises de ce pays à atteindre une position de quasi-monopole sur une collection de matériaux et à divers échelons de la chaîne. La Figure 5 représente les parts de marché de l'Europe, des Etats-Unis et de la Chine pour différentes étapes de la chaîne de valeur spécifique aux batteries pour la mobilité électrique, et fournit des exemples de quasi-monopole chinois. Les produits raffinés à base de cobalt sont ainsi produits à 82% par l'industrie chinoise, et cette proportion UE monte à 93% pour ceux à base de manganèse

et à 100% pour la qualité de graphite actuellement utilisée pour les anodes de batteries Li-ion NMC. Cette prise de conscience a entre autres amené l'Union Européenne à définir des listes de minéraux critiques tous les trois ans depuis 2011, dont le cobalt et le lithium font systématiquement partie, et que le manganèse et le nickel viennent de rejoindre dans la version de 2023.

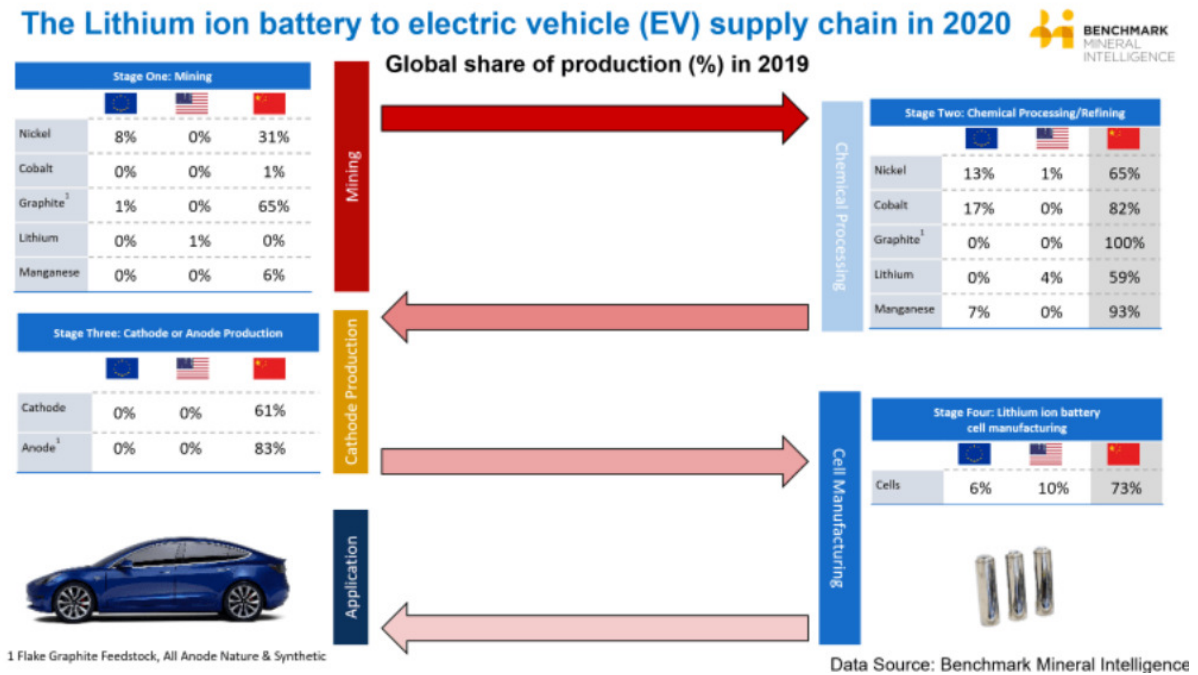


Figure 5. Parts de marché respectifs de l'union européenne, des Etats-Unis et de la Chine des différents échelons de la chaîne de production des batteries destinées aux véhicules électriques<sup>15</sup>.

Il est donc intéressant d'un point de vue coût de remplacer le cobalt et le nickel par des métaux moins chers, et il est important d'un point de vue résilience d'être capable de varier les compositions des cathodes afin de réduire les risques d'approvisionnement et de fluctuation de coûts inhérents à la nature très concentrée du marché des batteries sur la majorité de sa chaîne de valeur.

En résumé, le terme NMC désigne la technologie de batterie Li-ion la plus produite en 2018, dont la cathode est principalement constituée d'un oxyde de trois métaux de transitions : le nickel, le manganèse et le cobalt. Cette composition chimique induit cependant un risque de prix et d'approvisionnement du fait de la faible abondance du nickel et du cobalt dans la croûte terrestre et de l'importante concentration des marchés le long de sa chaîne de production. Il est donc industriellement intéressant de développer des technologies plus souples du point de vue de la composition afin de gagner en résilience.

## B. Des matériaux de cathodes à structure désordonnée pour dépasser la technologie NMC : la classe des CDRS

Les matériaux actifs de cathode dits « riches en lithium et désordonnés » se distinguent par leur grande flexibilité compositionnelle, et présentent des performances initiales supérieures à celles des NMC 811 (Pour les CDRS : 200 – 350 mAh.g<sup>-1</sup> en capacités massiques et 700 – 1100 Wh.kg<sup>-1</sup> en énergies massiques et pour les NMC 811 : 200 mAh.g<sup>-1</sup> et 750 Wh.kg<sup>-1</sup>. Les valeurs sont calculées pour le matériau actif seul, et ne prennent ainsi par exemple pas en compte l'anode dans la mesure de masse)<sup>3</sup>. Une rationalisation de cette flexibilité compositionnelle est proposée dans le paragraphe I.2. Pour ces deux raisons, ces matériaux apparaissent comme des candidats prometteurs pour compléter les NMC. La Table 1 compare leurs points forts et faibles à ceux des NMC.

Il n'y a pas encore de consensus sur le nom de cette classe de matériaux, et les dix revues scientifiques leur ayant été dédiées entre 2019 et 2023 utilisent respectivement les termes « DRX » (Disordered Rocksalts)<sup>3,5-8</sup>, « LEDRXs » (Lithium Excess Disordered Rocksalts)<sup>9,10</sup>, « CDRS » (Cathode Disordered Rocksalts)<sup>4</sup>, « LDO » (Lithium Disordered Oxides)<sup>11</sup>, « DLRO » (Disordered Lithium-Rich Oxides)<sup>12</sup> ou « lithium-excess compounds with rocksalt-related structure »<sup>10</sup>. Afin d'éviter toute confusion avec la technique d'analyse par diffraction des rayons X (également abrégée en « DRX »), le terme CDRS est retenu dans ce manuscrit de thèse et sera employé au masculin puisque désignant un matériau actif.

	Points forts	Points faibles
<b>Oxydes lamellaires</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bonnes performances en puissance et bonne cyclabilité</li> <li>• Chaînes de production en place</li> <li>• Optimisé depuis vingt ans</li> <li>• Procédés redox simples</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dépendance en cobalt (risques de coût et d'approvisionnement)</li> <li>• Leviers d'améliorations faibles ou incrémentaux</li> <li>• Faible stabilité thermique (problème de sécurité)</li> </ul>
<b>CDRS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Large flexibilité compositionnelle (se passer du cobalt toxique)</li> <li>• Excès en lithium (importantes capacités théoriques)</li> <li>• Structure cristalline stable</li> <li>• Stabilité thermique (diminue les risques d'accident)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Importantes pertes de capacité (mauvaise cyclabilité)</li> <li>• Mauvaises performances en puissance</li> <li>• Densité de poudre faible</li> <li>• Difficulté de la synthèse, en particulier pour ceux oxyfluorés</li> </ul>

Table 1. Résumé des points forts et points faibles respectifs des matériaux actifs ordonnés et désordonnés. Adapté de <sup>4</sup>.

La Figure 6 représente le potentiel moyen de décharge fonction de la capacité massique pour une collection de CDRS, et les lignes en pointillé mettent en évidence les énergies massiques correspondantes. Les NMC et NCA commerciaux sont agrégés en un ovale gris et servent de référence. Cette figure illustre la grande diversité compositionnelle des CDRS publiés avant 2020, et l'on y voit des compositions à base de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Nb, Mo. Ces compositions présentent des énergies massiques de l'ordre de celles des NMC, parfois même supérieures, avec en moyenne de plus faibles potentiels de décharge pour de plus grandes capacités massiques. En particulier, les compositions à redox manganèse se distinguent comme étant les plus performantes en termes d'énergie massique.

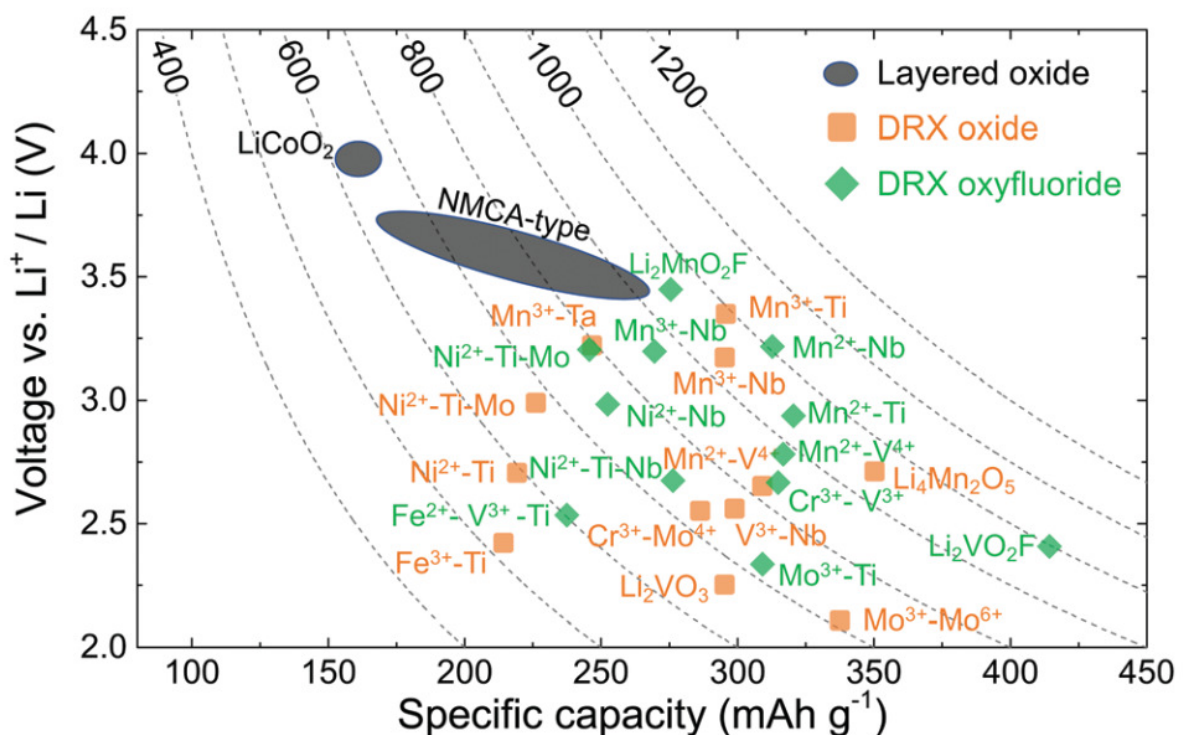


Figure 6. Potentiel de décharge moyen en fonction de la capacité massique pour une collection de CDRS<sup>5</sup>. L'acronyme NMCA englobe les familles de matériaux NMC et NCA. Les courbes en pointillé représentent les densités massiques d'énergie des CDRS.

## 1. Structure cristallographique des CDRS et mécanisme de diffusion des ions lithium

Les CDRS possèdent une structure cristalline de type NaCl (« Rocksalt » en anglais), de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  et désignée «  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> » lorsqu'elle est désordonnée<sup>5</sup>. Les oxygènes du matériau sont organisés en un sous-réseau anionique à structure cubique face centrée. Les métaux (lithiums et métaux de transitions) occupent les sites octaédriques de ce



sous-réseau d'oxygène, qui sont ainsi organisés en un sous-réseau anionique à structure cubique face centrée. C'est la nature de la répartition de ces métaux qui différencie les CDRS des oxydes lamellaires de type NMC (dont la structure ordonnée est désignée «  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  »). Dans le cas des oxydes lamellaires, les cations sont ségrégués et forment des plans distincts de lithium et de métaux de transition. Dans le cas des CDRS, lithiums et métaux de transitions sont répartis de façon parfaitement aléatoire dans le sous-réseau cationique. La Figure 7ab illustre par un schéma ces deux natures de répartition cationique.

Le chemin de moindre énergie permettant aux lithiums de diffuser d'un site octaédrique à son voisin passe par le site tétraédrique présent entre ces deux octaèdres, ou plus précisément entre ces deux octaèdres plus deux autres puisque ce tétraèdre intermédiaire a quatre faces. Il existe ainsi trois configurations tétraédriques différentes selon la nature de l'occupation de ces deux autres octaèdres : la configuration « 2-TM » si un métal de transition occupe chacun des deux octaèdres, « 0-TM » dans le cas symétrique où aucun métal de transition n'occupe ces deux octaèdres et « 1-TM » dans les deux cas intermédiaires. Ces trois configurations tétraédriques sont illustrées Figure 7c. Dans les oxydes lamellaires, l'organisation planaire des lithiums NMC conduit tous les tétraèdres à être en configuration 1-TM. Dans les CDRS, l'arrangement aléatoire des cations conduit au contraire à la présence statistique de chacune des trois configurations.

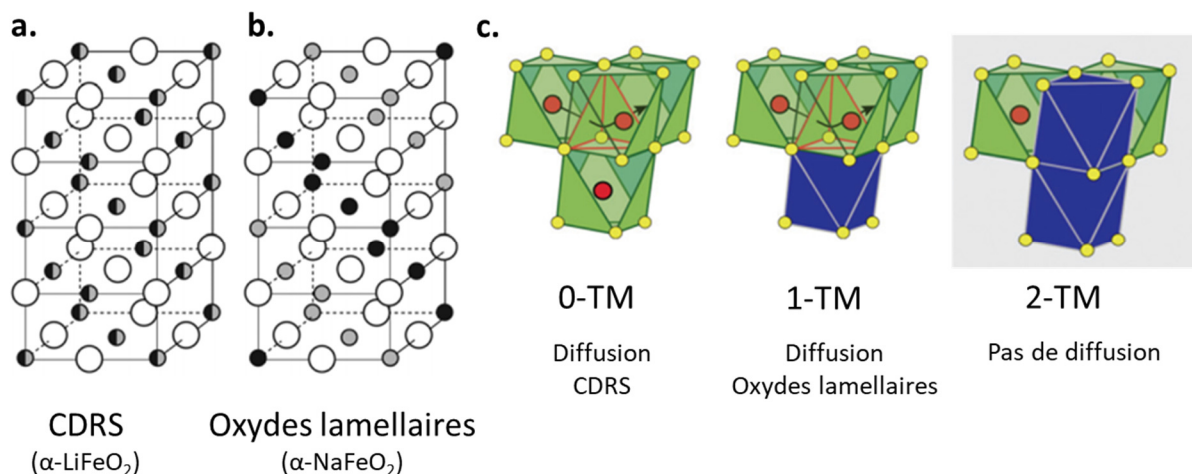


Figure 7. (a) Structure cristalline d'un CDRS. Les cercles blancs représentent les atomes d'oxygène et les cercles bicolores noir/gris représentent les cations<sup>16</sup>. (b) Structure cristalline d'un oxyde lamellaire de type NMC. Les cercles blancs représentent les atomes d'oxygène, les cercles noirs représentent les métaux de transition et les cercles gris représentent les lithiums<sup>16</sup>. (c) Représentation en rouge d'un site tétraédrique de diffusion dont chacune des faces est partagée avec un site octaédrique voisin. Les sites octaédriques sont verts s'ils sont occupés par un ion lithium dans le matériau originel, et bleu s'ils sont occupés par un métal de transition. Les cercles jaunes représentent les oxygènes et les cercles rouge les lithiums.<sup>5</sup>

La barrière de potentiel à la diffusion des lithiums dépend directement de la taille du site tétraédrique intermédiaire et de sa configuration x-TM. On conçoit intuitivement que la répulsion électrostatique subie par le lithium diffusant par le site tétraédrique dépend de ces deux paramètres, et des calculs par DFT permettent d'en estimer des valeurs quantitatives<sup>17,18</sup>. Ces calculs sont graphiquement illustrés Figure 8.

Dans le cas des oxydes lamellaires, la barrière potentielle calculée pour la configuration 1-TM est de l'ordre de 700 meV, valeur trop élevée pour permettre une diffusion rapide des lithiums à température ambiante. En revanche, une fois la diffusion amorcée, l'extraction de lithium induit la formation de lacunes. La présence de lacunes en lithium conduit à la conversion des configurations « 1-TM(1-Li) » en « 1-TM(0-Li) ». Dans ce cas, les barrières de potentiel calculées sont bien plus faibles, de l'ordre de 400 meV, et permettent une diffusion rapide à température ambiante. Ce phénomène est généralement invoqué pour expliquer les importants coefficients de diffusion mesurés expérimentalement. La déplétion des plans de lithium au cours de la charge induit cependant une diminution de la taille caractéristique des tétraèdres intermédiaires, ce qui augmente légèrement la barrière de potentiel du fait de la répulsion électrostatique du métal de transition au quatrième sommet<sup>5</sup>.

Dans le cas des CDRS, la présence de deux métaux de transition rend les barrières de potentiel des configurations 2-TM bien trop élevées pour permettre la diffusion des lithiums à température ambiante. La taille caractéristique des tétraèdres intermédiaires est par ailleurs plus faible pour les CDRS que pour les oxydes lamellaires<sup>18</sup>. Cette taille caractéristique est typiquement de l'ordre de 2.35-2.40 Å, et les barrières de potentielles calculées pour les configurations 1-TM sont ainsi de l'ordre de 500 meV (Figure 8b). La diffusion des lithiums via les configurations 1-TM est ainsi prédite négligeable à température ambiante. En revanche, l'absence de métaux de transition dans les configurations 0-TM induit de faibles barrières potentielles de l'ordre de 300 meV, dont la valeur dépend peu de la taille du site tétraédrique. La diffusion microscopique du lithium s'effectue donc uniquement via les 0-TM dans le cas des CDRS.



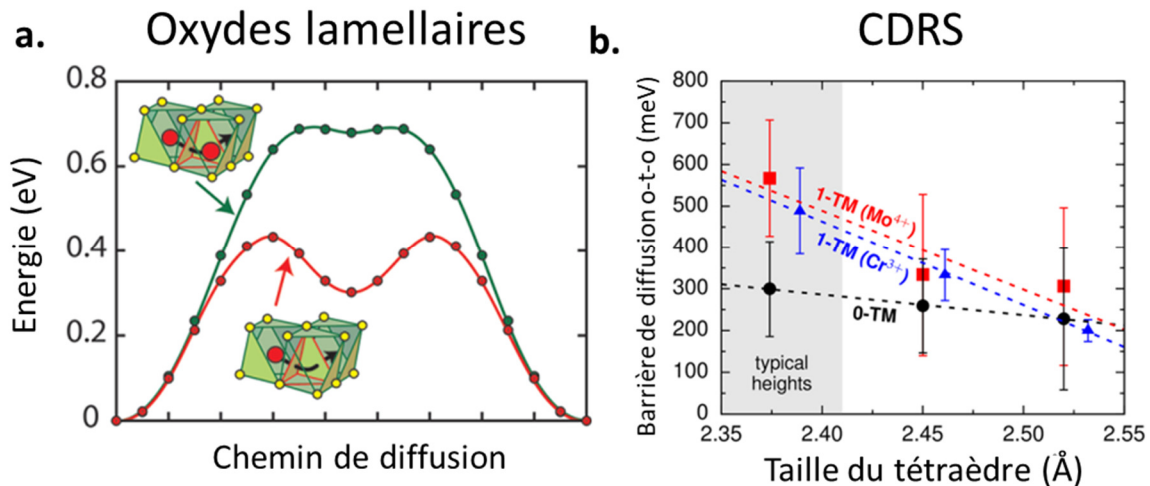


Figure 8. (a) Energie potentielle du système fonction le long du chemin de diffusion dans le cas d'une lacune simple (vert), et dans le cas d'une double lacune (rouge)<sup>17</sup>. (b) Valeur de la barrière de potentiel à la migration des ions lithium fonction de la taille caractéristique du site tétraédrique pour les configurations 1-TM et 0-TM. La zone grise correspond aux tailles de site typiques des CDRS<sup>18</sup>.

Enfin, la diffusion macroscopique du lithium nécessite la percolation des tétraèdres à configuration compatible avec la diffusion locale du lithium. La diffusion macroscopique impose ainsi l'existence de chemins de diffusion permettant aux lithiums de rejoindre la surface du matériau depuis son cœur en passant de configuration compatible à configuration compatible. Dans le cas des oxydes lamellaires, l'organisation planaire des tétraèdres 1-TM assure de façon triviale la percolation macroscopique des configurations compatibles. Dans le cas des CDRS, la diffusion macroscopique des lithiums doit en revanche procéder par un réseau 3D de tétraèdres 0-TM. Ceux-ci sont cependant statistiquement sous-représentés et présents en nombre insuffisant dans les CDRS stœchiométriques pour assurer la percolation des tétraèdres 0-TM. Cette propriété de non-percolation a été vérifiée expérimentalement dans les années 1990<sup>19</sup> et la classe des matériaux CDRS a été déclarée électrochimiquement inactive, ce qui a conduit la communauté scientifique à délaisser les projets de recherche à son sujet.

## 2. Critère de percolation macroscopique du réseau de diffusion des lithium, flexibilité compositionnelle et température de désordre des CDRS

C'est dans les années 2010 que ce paradigme a été remis en cause. En effet, il a été rapporté qu'un matériau de cathode de formule  $\text{Li}_{1.2}\text{Mo}_{0.47}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_2$ , bien connu pour se désordonner après quelques cycles, continuait à montrer une capacité réversible importante malgré cette modification structurale<sup>18</sup>. Suite à cette observation, des travaux de modélisation ont prédit le caractère percolant de ces configurations 0-TM dans le cas où la sur-stœchiométrie

en lithium est suffisamment importante<sup>16</sup>, rationalisant ainsi la capacité mesurée pour  $\text{Li}_{1.2}\text{Mo}_{0.47}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_2$  désordonné. Les calculs de DFT présentés prédisent le nombre de lithiums extractibles par formule brute fonction de la stœchiométrie du matériau originel (Figure 9a). La ligne supérieure de ce graphe correspond à un matériau théorique dont les cations sont parfaitement désordonnés. Sous cette hypothèse, le nombre de lithiums extractible est nul pour un matériau stœchiométrique «  $x = 1$  ». Il devient en revanche positif non nul dès 10% d'excès en lithium «  $x = 1.1$  », et les calculs prédisent la possibilité d'extraire un lithium par formule brute dès 30% d'excès «  $x = 1.3$  ». Cette quantité diminue légèrement s'il existe des ordres locaux, en particulier lorsque le taux de désordre est inférieur à 60%. Une preuve empirique apportée la même année confirme cette prédiction. La capacité massique d'un composé désordonné à métaux de transition mixtes Ni-Ti avec 20% d'excès en lithium est en effet mesurée deux fois plus importante que celle du composé stœchiométrique correspondant (225  $\text{mAh.g}^{-1}$  au lieu de 110  $\text{mAh.g}^{-1}$ )<sup>18</sup>. Il s'agit d'un des travaux précurseurs apportant une preuve de concept à l'utilisation de CDRS comme matériaux de cathodes pour batteries Li-ion.

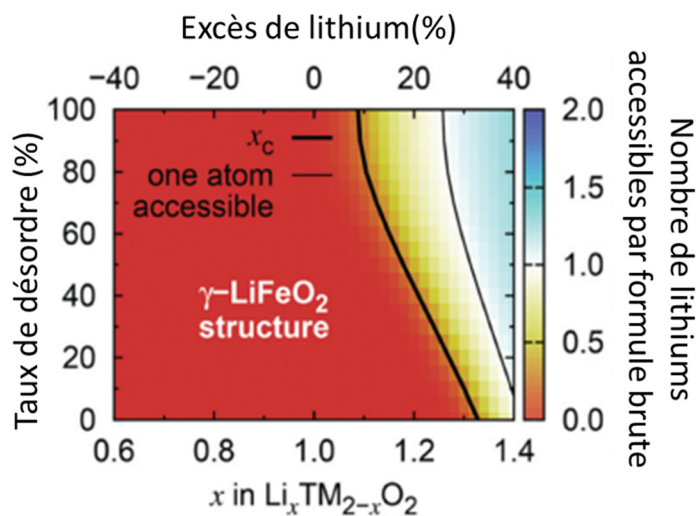


Figure 9. (a) Nombre de lithiums accessible par formule brute d'un CDRS fonction de la qualité du désordre et de l'excès en lithium<sup>16</sup>.

Dans le cas des oxydes lamellaires, de nombreux métaux de transition, purs ou en mélange, peuvent être utilisés pour synthétiser des matériaux de pristine. Cependant, seuls les cations avec une forte affinité énergétique pour les sites octaédriques vont rester en place lors du dépeuplement des plans de lithium pendant la charge, du fait de l'importante barrière de potentiel empêchant leur diffusion<sup>20</sup>. Les valeurs de ces barrières de potentiel peuvent être estimés par DFT, et la Table 2 en présente une collection. Les nombres d'oxydations présentés dans la table ne sont pas nécessairement représentatifs de la réalité physique de l'état

d'oxydation des métaux de transition dans les composés lamellaires, mais ont été publiés tels quels et laissés comme tels par souci d'honnêteté.

Ion métallique	Cr <sup>4+</sup>	V	Ti <sup>4+</sup>	Fe	Cu	Co <sup>4+</sup>	Mn <sup>4+</sup>	Ni <sup>4+</sup>
Barrière de potentiel de diffusion (meV)	540	570	640	760	1000	1300	2100	2600

Table 2. Barrières de potentiel de la diffusion des métaux de transitions via le site tétraédrique dans un oxyde lamellaire. Ces barrières sont calculées par DFT, et une ambiguïté des résultats de calcul ont conduit les auteurs à omettre par précaution le nombre d'oxydation pour V, Fe et Cu<sup>20</sup>.

Les cations qui vont s'oxyder au cours de la charge doivent par ailleurs conserver cette propriété lors du changement de leur état d'oxydation. Les couples Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>4+</sup> et Co<sup>3+</sup>/Co<sup>4+</sup> font partie des rares couples redox vérifiant cette propriété, ce qui explique la difficulté à remplacer le cobalt et le nickel dans les cathodes de type NMC<sup>5</sup>. En particulier, Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> ne possède pas cette propriété, raison pour laquelle le manganèse n'assume pas de rôle redox dans les NMC, et ne peut donc se substituer au cobalt et au nickel.

Dans le cas des CDRS, il n'y a pas de distinction conceptuelle entre les sites « lithium » et les sites « métaux de transition », puisque tous les cations sont aléatoirement distribués. Un grand nombre de métaux, purs ou en mélange, peuvent ainsi être utilisés et un CDRS prouve de concept homogène et à base de 12 métaux de transition différents a été rapporté<sup>21</sup>. Une des raisons à l'origine de cette grande flexibilité compositionnelle vient du fait qu'aucun des CDRS ne corresponde à un état fondamental. Les CDRS sont en effet des états d'équilibre haute température et ne sont que métastables à température ambiante. Afin de produire ces composés par calcination, la température de synthèse doit donc être supérieure à une température critique dite « température de désordre », et cette étape de chauffe doit généralement s'accompagner d'une étape de trempe afin d'empêcher cinétiquement la réorganisation du matériau.

Il est possible d'estimer les températures de désordre par calcul. Des prédictions par DFT ont été réalisées sur des composés de formule brute LiMO<sub>2</sub> avec M un métal de transition parmi Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co et Cu<sup>22</sup>. Les températures correspondantes tracées Figure 10 illustrent la forte dépendance de la température de désordre selon la nature du métal de transition. Ces températures critiques varient en effet de 400°C pour le titane à 5600°C pour le cobalt. La majorité des métaux de transitions se trouve cependant dans une zone comprise entre 950°K et 2450°K.

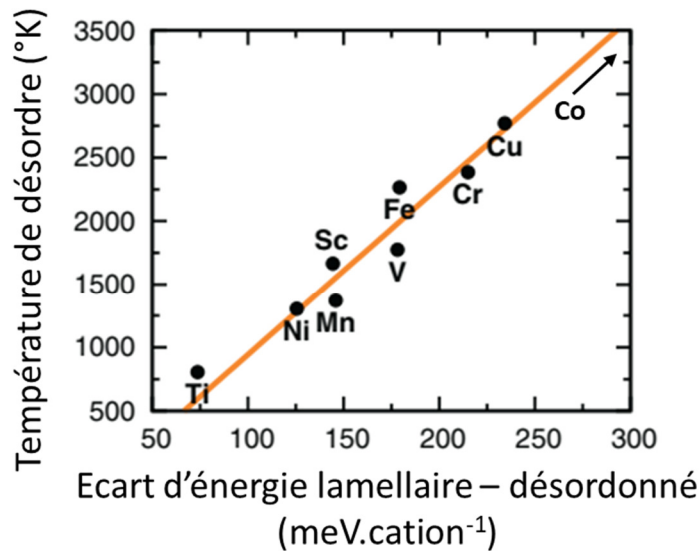


Figure 10. (b) Température de désordre fonction de l'écart d'énergie entre l'état thermodynamique lamellaire et l'état métastable désordonné pour des composés de formule brute  $\text{LiMO}_2$  avec  $M$  un métal de transition.  $\text{LiCoO}_2$  possède une température de désordre supérieure à  $6000\text{ °K}$  et est omis par souci de clarté<sup>22</sup>.

### 3. Les métaux $d^0$ stabilisent les CDRS

Dans une étude ultérieure, le même groupe a rationalisé cette propriété du titane en suggérant que la propension au désordre d'un métal de transition est directement liée à l'état d'occupation de ses orbitales « d »<sup>23</sup>. Ils concluent en particulier que les métaux à configuration ionique  $d^0$  sont particulièrement favorable au désordre, ou plutôt ne sont pas affectés par le désordre.

Par définition, la structure des CDRS nécessite en effet que tous les cations adoptent la même configuration octaédrique. Cette configuration standard diffère généralement de la configuration qu'adopteraient ces cations dans la structure cristallographique de plus basse énergie. On conçoit intuitivement que les distances interatomiques « oxygène – métal » soient différentes des distances « oxygène – lithium » à l'état fondamental. Or la structure des CDRS suppose justement que ces deux distances soient égales. Il est ainsi possible de modéliser la transition ordre-désordre par une distorsion des configurations octaédriques, ce qui permet de calculer des énergies de désordre qui seront converties en températures de désordre<sup>23</sup>.

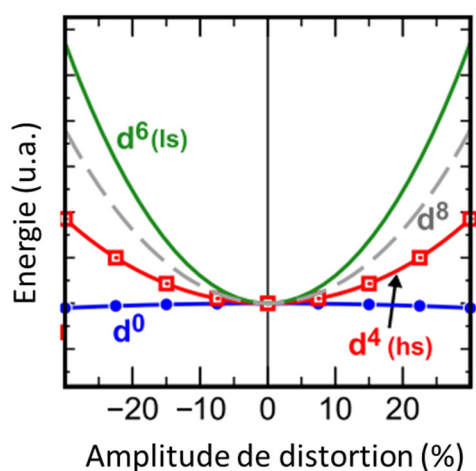


Figure 11. (a) Energie de distortion fonction de l'amplitude de distortion orthogonale du site octaédrique, pour différents remplissages de l'orbitale d du métal de transition<sup>23</sup>.

La Figure 13a représente ces énergies de désordre d'un composé modèle  $\text{Li}(\text{Métal})\text{O}_2$  fonction de l'intensité de la distortion pour quatre configurations électroniques  $d^x$  différentes. Les calculs prédisent une hausse d'énergie convexe pour tous les métaux de transition, à l'exception des métaux à configuration  $d^0$ . La modification de la longueur des liaisons aurait donc un coût énergétique négligeable les métaux  $d^0$ . Ces composés perdent naturellement cette propriété s'ils changent d'état d'oxydation et doivent donc rester inactifs d'un point de vue redox. Les utiliser comme métaux actifs d'un matériau de cathode n'aurait donc aucun sens. En revanche, leur ajout à des compositions à métaux de transition actifs permet de réduire l'énergie volumique de désordre, puisque celle-ci serait moyennée entre l'énergie de désordre importante des métaux actifs et l'énergie de désordre nulle des métaux  $d^0$ . Doper un CDRS en métal  $d^0$  rend ainsi sa synthèse plus accessible, au prix d'une légère perte en performance massique. De nombreux CDRS à cations mixtes synthétisés dans la littérature comportent ainsi un métal de transition  $d^0$ , et les plus populaires sont  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{Nb}^{5+}$ . Une revue effectuée dans la partie « Les CDRS oxyfluorés à base de manganèse » viendra prouver ce point.

La popularité ou non des métaux  $d^0$  s'explique par leur efficacité à réduire les températures de désordre, mais également par leur tendance ou non à influencer sur les ordres locaux. Les CDRS sont en effet généralement imparfaitement désordonnés, et il a été montré que la substitution d'un métal  $d^0$  par un autre pouvait réduire de moitié la part de lithium extractible<sup>24</sup>. La Figure 12a présente la part de lithium extractible pour deux compositions modèles  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}(\text{Zr ou Ti})_{0.4}\text{O}_2$ . Ces résultats de calcul DFT prédisent une fraction extractible de l'ordre de 70% pour un CDRS parfaitement désordonné, 35% pour un CDRS dopé au  $\text{Ti}^{4+}$  et de 0% pour un CDRS dopé au  $\text{Zr}^{4+}$  dès lors que la taille caractéristique des

particules est suffisamment grande. Ces résultats sont expliqués par la propriété qu'ont les métaux  $d^0$  à influencer sur l'ordre local pour favoriser ou défavoriser l'apparition statistique des configurations 0-TM. Dès lors que la fraction des 0-TM devient trop faible, les sites de diffusion microscopique ne percolent plus, et ce malgré la sur-stœchiométrie en lithium.

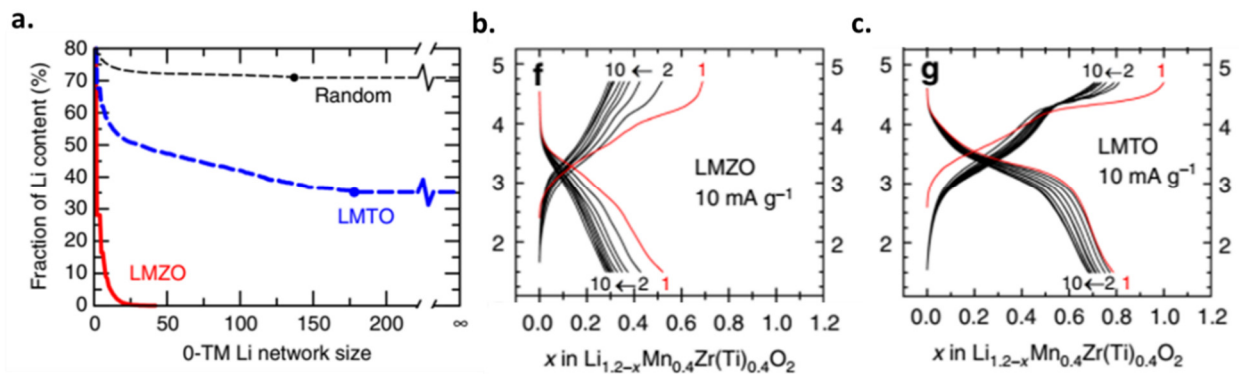


Figure 12. (a) Calcul par DFT de la part de lithium extractible fonction de la taille de particule mesurée en distance de diffusion pour trois matériaux modèles  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$  (LMZO),  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$  (LMTO) et un  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{M}_{0.4}\text{O}_2$  parfaitement désordonné. (b) et (c) Courbes de cyclage galvanostatique pour les LMZO et LMTO synthétisés.

En pratique, les lithiums proches de la surface seront toujours extractibles, même dans le cas où le matériau est dopé au  $\text{Zr}^{4+}$ . Les courbes de cyclage galvanostatique d'un matériau  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$  synthétisé expérimentalement permettent en effet d'estimer la proportion de lithium extractible à 25%. Cette valeur est cependant estimée à 60 % dans le cas d'un matériau  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ . En accord avec les prédictions par DFT, les performances en capacité extractible du matériau dopé au  $\text{Ti}^{4+}$  sont bien supérieures à celles du matériau dopé au  $\text{Zr}^{4+}$ . Il a par ailleurs été montré qu'augmenter le nombre de métaux de transitions différents d'un CDRS permettait de réduire l'impact des ordres locaux et de se rapprocher du désordre total<sup>21</sup>. Enfin, il a été rapporté qu'un de ces matériaux dits « à haute entropie » à base de 6 métaux de transitions différents pouvait délivrer une capacité de 100 mAh.g<sup>-1</sup>, même en absence de sur-stœchiométrie en lithium<sup>25</sup>. Bien que faible au standard des CDRS, cette capacité est supérieure à la capacité prédite par DFT pour un matériau parfaitement désordonné, indiquant un potentiel effet positif de l'ordre local.

#### 4. L'activité redox des oxygènes explique les performances des CDRS

Dans le cas des oxydes lamellaires, les capacités théoriques sont calculées à partir de la teneur en lithium et de la capacité d'oxydation des métaux de transition. La capacité de l'oxygène à participer aux phénomènes redox n'est généralement pas considérée. En effet,

l'hybridation des orbitales de l'oxygène avec celles des métaux de transition leur confère en théorie un niveau d'énergie trop bas pour être impliquées dans les phénomènes redox des fenêtres de potentiel usuellement appliquées<sup>26</sup>. La Figure 13a illustre cette ségrégation énergétique claire des orbitales de l'oxygène par rapport aux orbitales des métaux.

Les CDRS présentent cependant des capacités initiales plus élevées que les capacités théoriques calculées selon cette méthodologie. Pour expliquer cette observation, il a été prouvé qu'une partie importante de ces capacités provient de l'activité redox des oxygènes de la structure. En effet, la répartition aléatoire des cations dans les CDRS génère statistiquement des oxygènes sous-coordonnés en métaux de transition ou à coordination asymétrique. Il est alors possible d'obtenir des alignements de type Li-O-Li où l'orbitale O 2p d'un axe donné n'est hybridée avec aucun métal de transition. Dans ce cas, l'énergie de cette orbitale est suffisamment haute pour intervenir dans les procédés redox. En guise de référence, l'oxydation de l'oxygène commence vers 3V dans les composés purement ioniques de type  $\text{Li}_2\text{O}_2$ <sup>27</sup> qui présentent naturellement ces orbitales non hybridées. La Figure 13b représente les différentes orbitales fonction de leur énergie dans le cas où il existe des environnements Li-O-Li.

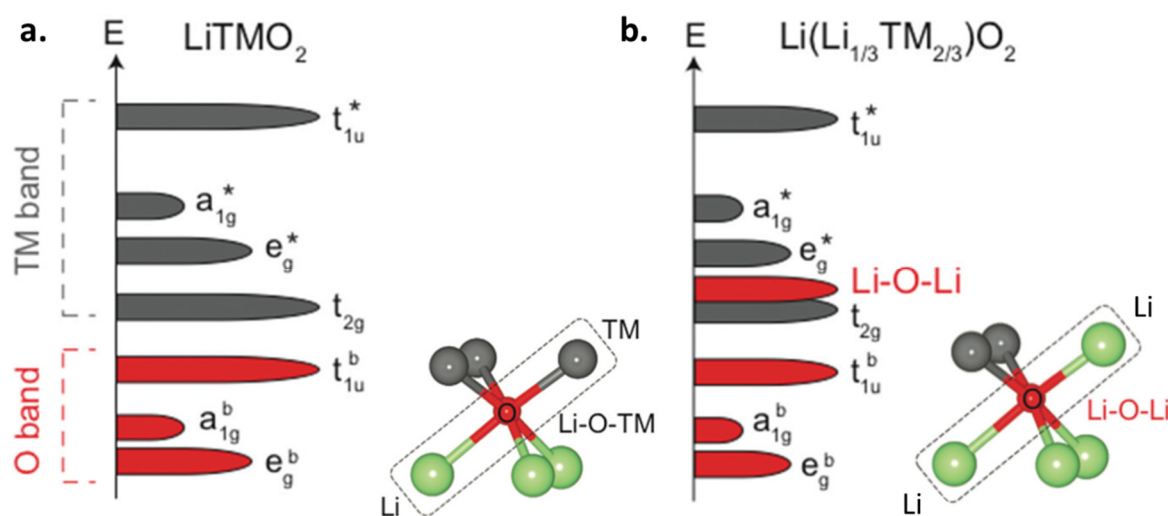


Figure 13. (a) Niveaux d'énergie des orbitales hybrides oxygène-métal dans le cas d'un oxyde lamellaire<sup>26</sup>. (b) Niveaux d'énergie des orbitales hybrides oxygène-métal et O 2p non hybridées dans le cas d'un CDRS, en prenant pour exemple un environnement localement riche en lithium<sup>26</sup>.

Les CDRS à composition Mn-Nb présentent des preuves empiriques de cette double activité redox métal/oxygène particulièrement visuelles, puisque les fenêtres de potentiels auxquelles ces réactions prennent place sont disjointes. Par rigueur, il a été prouvé par XAS et DFT que l'état d'oxydation du niobium ne variait pas dans les fenêtres de potentiel utilisées pour l'étude des CDRS (généralement 1.5V – 4.8V)<sup>28</sup>.



L'activité redox du manganèse a ensuite été prouvée, également par XAS. En effet, il existe une relation linéaire entre l'énergie de seuil  $E_0$  et le nombre d'oxydation moyen des manganèses d'un composé. La Figure 14a représente les spectres XANES au seuil du manganèse d'une collection de matériaux partiellement chargés à formule brute  $\text{Li}_x\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ <sup>29</sup>, et les énergies de seuil correspondantes sont représentées Figure 14b. Aux faibles taux de charge (donc aux fortes teneurs en lithium), l'énergie de seuil du manganèse augmente significativement avec l'extraction de lithium, ce qui traduit une augmentation du nombre d'oxydation moyen des manganèses et rend compte de leur activité redox. En revanche, cette énergie de seuil ne varie plus aux forts taux de charge, indiquant l'inactivité du manganèse. L'oxygène est le seul autre atome présent dans la structure, il est donc légitime de penser que l'oxygène s'oxyde afin de maintenir l'électroneutralité du matériau lors de l'extraction des ions lithium. Pour prouver ce point, les spectres XAS au seuil K de l'oxygène ont été acquis et analysés par mesure de l'intensité du pic correspondant à la bande p. La modification de cette intensité rendraient compte d'une modification de l'état électronique de l'oxygène. Les valeurs d'intensité mesurées sont constantes aux faibles taux de charge, puis augmentent passé un seuil de charge correspondant au seuil d'arrêt de l'activité du manganèse. L'oxygène prend donc part aux phénomènes redox des CDRS, et les fenêtres d'activité du manganèse et de l'oxygène sont disjointes dans le cas d'un composé Mn-Nb. Au moins une autre étude est parvenue à la même conclusion par une méthode différente à base de titrage en phase gaz<sup>30</sup>.



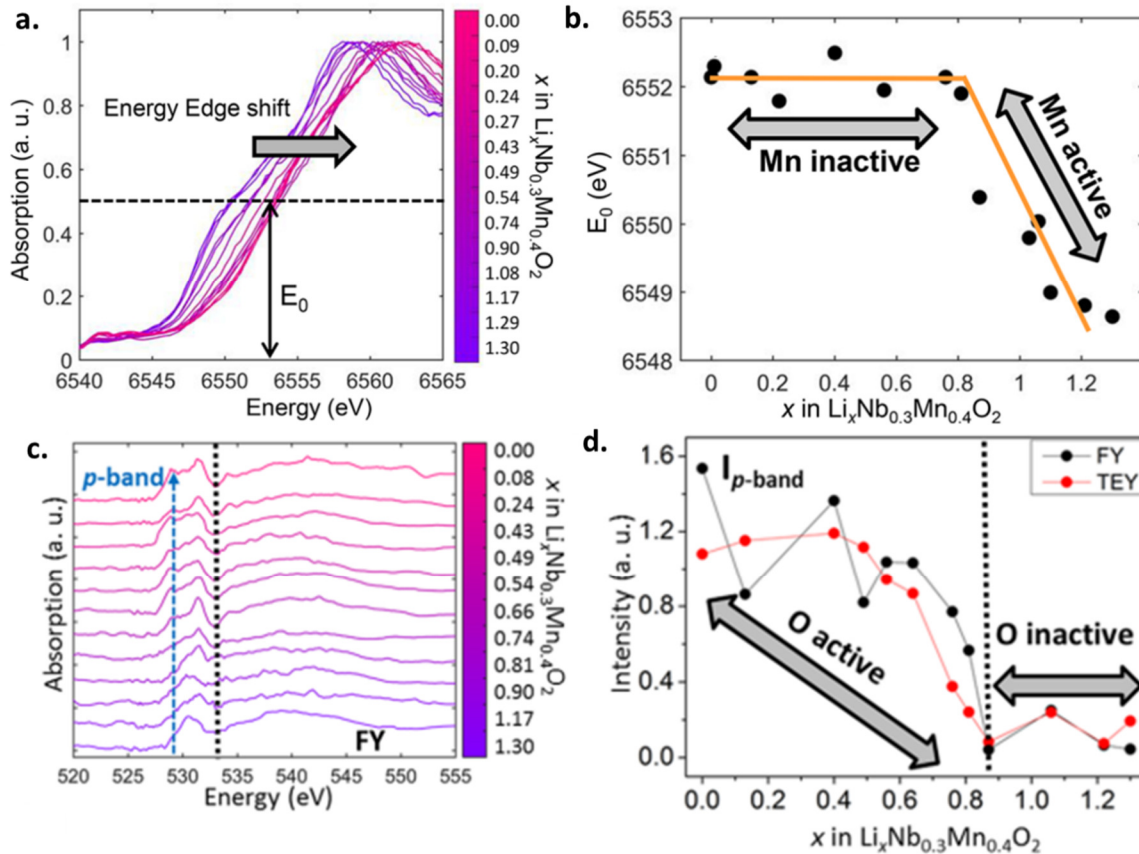


Figure 14. (a) Spectres XANES au seuil du manganèse fonction du taux de délithiation du matériau de CDRS<sup>31</sup>. (b) Energies de seuil pour chacun des spectres de la figure a<sup>31</sup>. (c) Spectres XAS en fluorescence au seuil de l'oxygène fonction du taux de délithiation du matériau de CDRS<sup>31</sup>. (d) Intensités en fluorescence (FY) mesurées sur le spectre c, et intensités en transmission (TEY) mesurées sur une série de spectres correspondants aux mêmes taux de délithiations<sup>31</sup>.

Cette succession d'activité a également été mise en avant par étude des cycles galvanostatiques correspondant à des charges partielles (donc de délithiations partielles) d'un CDRS à formule brute  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.625}\text{Nb}_{0.175}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ <sup>32</sup>. Ces cycles représentés Figure 15ab sont dérivés afin de mieux mettre en évidence les plateaux rendant compte des phénomènes redox sous-jacents. La présence de deux pics de dérivée successifs à 3.4V et 4.5V rend compte de la présence de deux phénomènes redox distincts, respectivement attribués à l'oxydation du manganèse et à l'oxydation de l'oxygène. L'état électronique précis de ces oxygènes partiellement oxydés ne fait pas encore consensus dans la communauté scientifique, et des preuves en faveur de l'existence de molécules de dioxygènes piégées à l'état solide ont été apportées par diffusion inélastique résonante de rayons X (Resonant Inelastic X-ray Scattering ou RIXS)<sup>33</sup>. La courbe du matériau chargé tracée Figure 15c présente en effet une progression vibrationnelle typique des liaisons O-O.

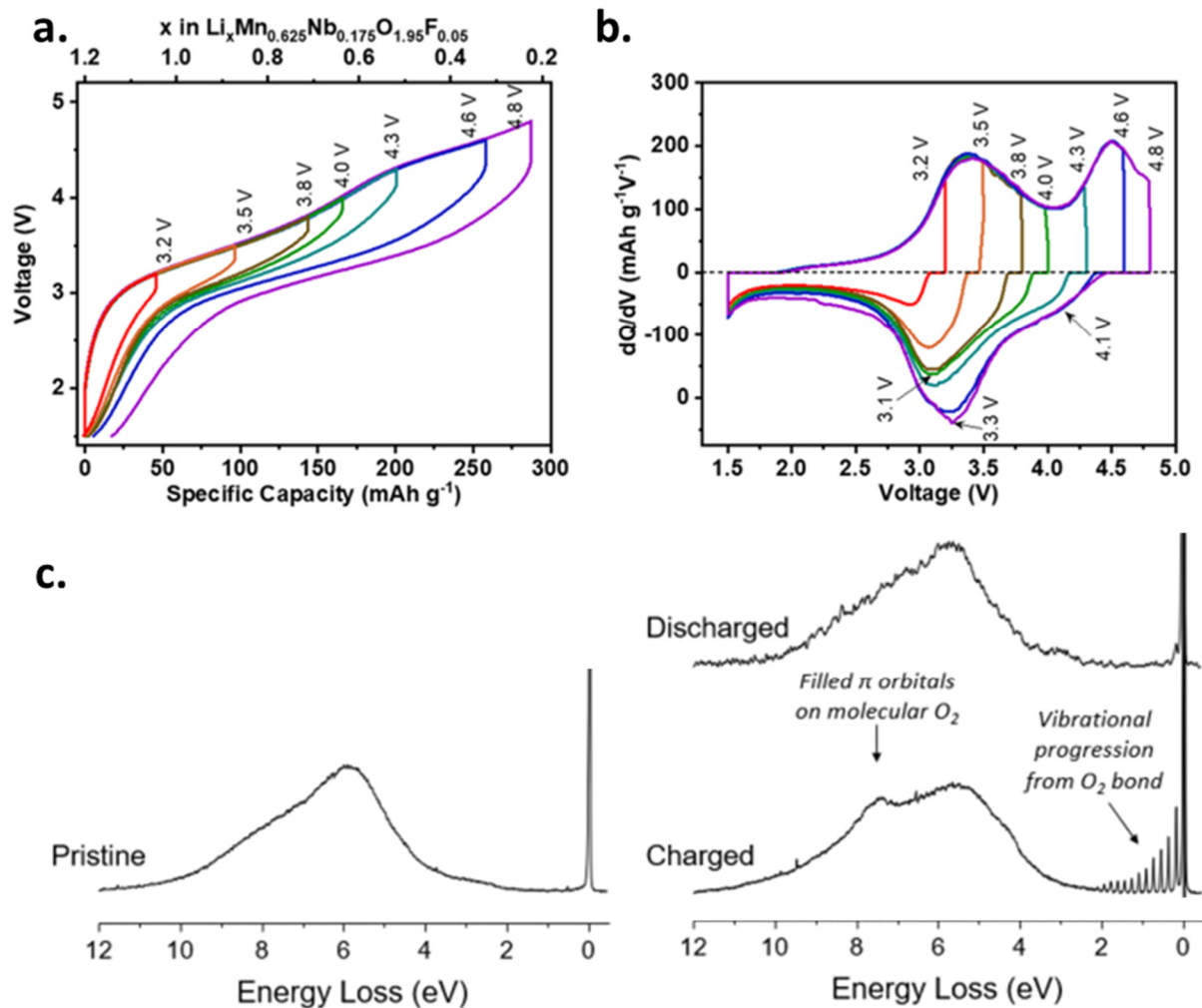


Figure 15. (a) Courbes de cyclage galvanostatique réalisées à  $20 \text{ mA.g}^{-1}$  entre  $1.5 \text{ V}$  et une borne supérieure indiquée sur la figure  $a^{32}$ . (b) Dérivée de la capacité fonction du potentiel pour les courbes de la figure  $a^{32}$ . (c) RIXS au seuil K de l'oxygène pour un CDRS de formule brute  $\text{Li}_{0.8}\text{MnO}_2\text{F}$  réversiblement chargé jusqu'à  $\text{Li}_{0.8}\text{MnO}_2\text{F}^{33}$

## 5. Limitations techniques des CDRS et pistes pour y remédier

L'activité redox de l'oxygène permet aux CDRS de présenter des capacités initiales importantes, mais les analyses par couplage d'une cellule électrochimique avec un spectromètre de masse (Differential Electrochemical Mass Spectrometry ou DEMS) présentées Figure 15 mettent en évidence d'importantes émissions de dioxygène dans la zone des hauts potentiels. Cette activité redox s'accompagne donc de pertes irréversibles en oxygène qui induisent des pertes de capacité, et limitent grandement la cyclabilité des CDRS<sup>28,34</sup>. Ces matériaux présentent par ailleurs de mauvaises performances en puissance<sup>35,36</sup>, en partie dues à de faibles valeurs de diffusivités du lithium (de l'ordre de  $10^{-16}$ - $10^{-15} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  contre  $10^{-10}$ - $10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour  $\text{LiCoO}_2$ <sup>37</sup> et  $10^{-11}$ - $10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ <sup>38</sup>)<sup>3</sup>. Enfin, les CDRS présentent

généralement des hystérèses importantes entre tensions moyennes de charge et de décharge<sup>4</sup>, ce qui limite la densité massique d'énergie de ces matériaux.

Trois catégories de stratégies sont fréquemment explorées afin de remédier à ces limitations : le contrôle de la morphologie, les traitements de surface et le dopage au fluor<sup>4</sup>. Un exemple représentatif de chacune de ces trois stratégies est présenté ci-après.

*a) Le contrôle de la morphologie*

La réduction de la taille caractéristique des particules d'un CDRS permet d'en augmenter la capacité et la tenue en puissance.

La Figure 16abc représente les images MEB de trois CDRS à formule brute  $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_{0.4}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_2$ <sup>39</sup>. Ces trois matériaux diffèrent uniquement par leur broyage ou non en post-traitement permettant contrôler la taille caractéristique de leurs particules. Les images MEB permettent d'estimer une réduction de la taille de particule de 7  $\mu\text{m}$  pour le matériau non broyé à 0.7  $\mu\text{m}$  pour les particules broyées pendant 18h<sup>39</sup>. Les courbes de cyclage galvanostatique correspondant à ces trois matériaux présentées Figure 16def prouvent l'importante augmentation des capacités mesurées fonction de la taille de particule. Ces capacités passent de 45-60  $\text{mAh.g}^{-1}$  pour le matériau non broyé à 150-250  $\text{mAh.g}^{-1}$  pour le matériau broyé pendant 18h.

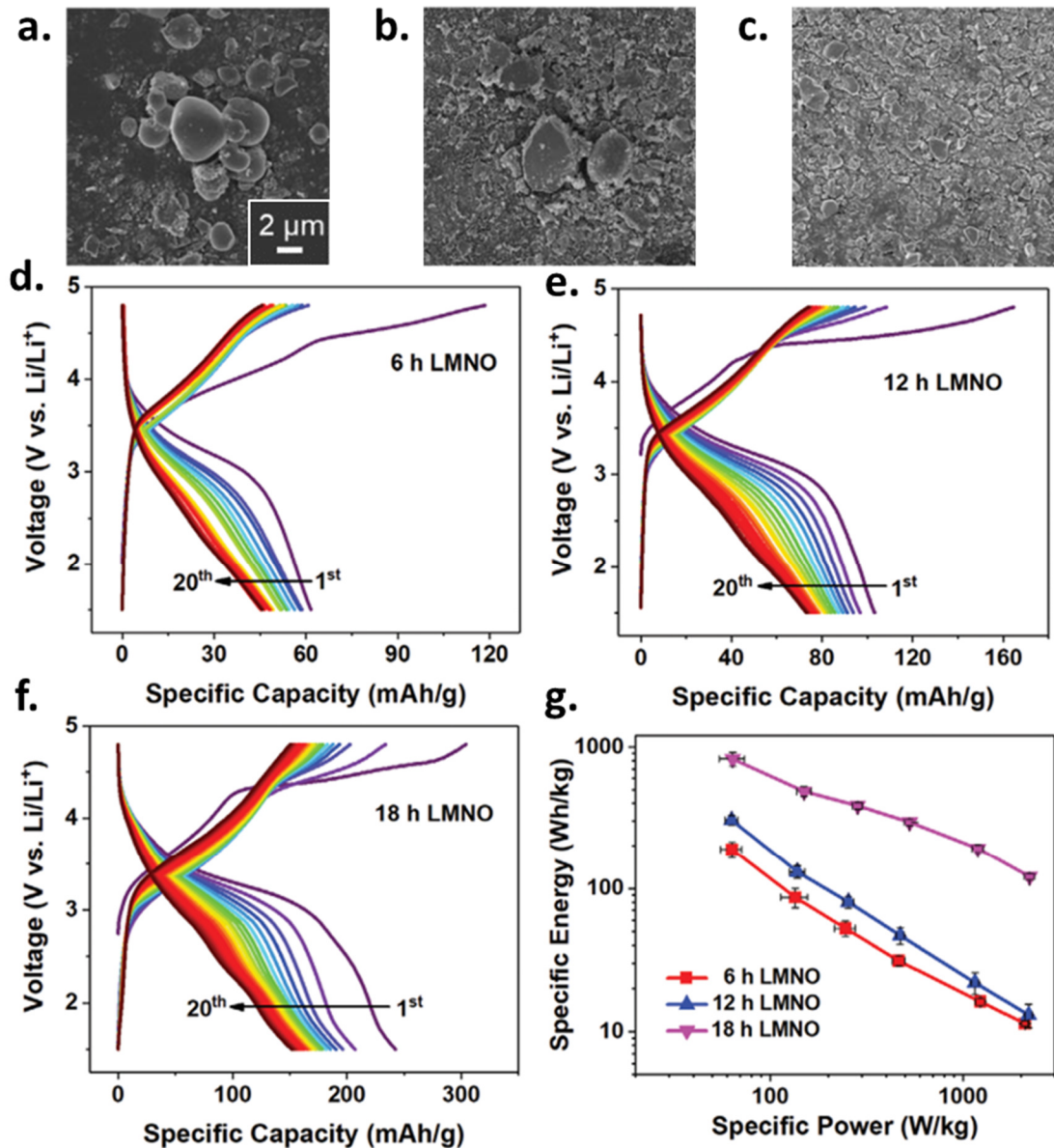


Figure 16. (a) Clichés MEB d'un CDRS de formule brute  $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_{0.4}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_2$  après 6h de mécano-broyage (vitesse de rotation non précisée). (b) De même après 12h de broyage. (c) De même après 18h de broyage. (d) Courbes de cyclage galvanostatique du composé broyé pendant 6h. (e) De même pour 12h (f) De même pour 18h. (g) Energie spécifique en fonction de la puissance spécifique mesurée pour les trois matériaux<sup>39</sup>.

En complément, des cyclages en fonction de l'intensité de courant ont été réalisées pour ces trois matériaux, et les énergies spécifiques mesurées sont tracées fonction des puissances spécifiques appliquées Figure 16g. On observe dans les trois cas une dépendance exponentielle entre énergie massique et puissance, dont le préfacteur augmente avec la réduction de taille de particule. Le point de mesure à  $2 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$  prouve en particulier que le broyage du matériau pendant 18h permet d'augmenter l'énergie spécifique du matériau d'un facteur 10 par rapport au matériau non broyé.

b) *Les traitements de surface*

Le traitement de la surface d'un CDRS par un revêtement conducteur permet d'en améliorer les performances en puissance, et le traitement par un revêtement protecteur permet d'en améliorer la cyclabilité.

La Figure 17a représente les capacités mesurées pour deux CDRS de formule brute  $\text{Li}_{1.24}\text{Fe}_{0.38}\text{Ti}_{0.38}\text{O}_2$ , fonction de l'intensité de courant appliquée<sup>40</sup>. Le matériau LFT-CNT a été revêtu de nano-tubes de carbones en post-traitement et le matériau LFT n'a pas subi de post-traitement. Les mesures de capacité massique de LFT-CNT sont systématiquement supérieures à celles de LFT, et cet écart entre les deux matériaux est d'autant plus marqué lorsque l'intensité de courant est élevée. En particulier, le matériau LFT-CNT conserve une capacité de l'ordre de  $75 \text{ mAh.g}^{-1}$  à 5C quand la capacité du matériau LFT atteint difficilement les  $25 \text{ mAh.g}^{-1}$ . L'ajout d'une couche de matériau conducteur à la surface d'un CDRS permet donc d'améliorer ses performances en puissance.

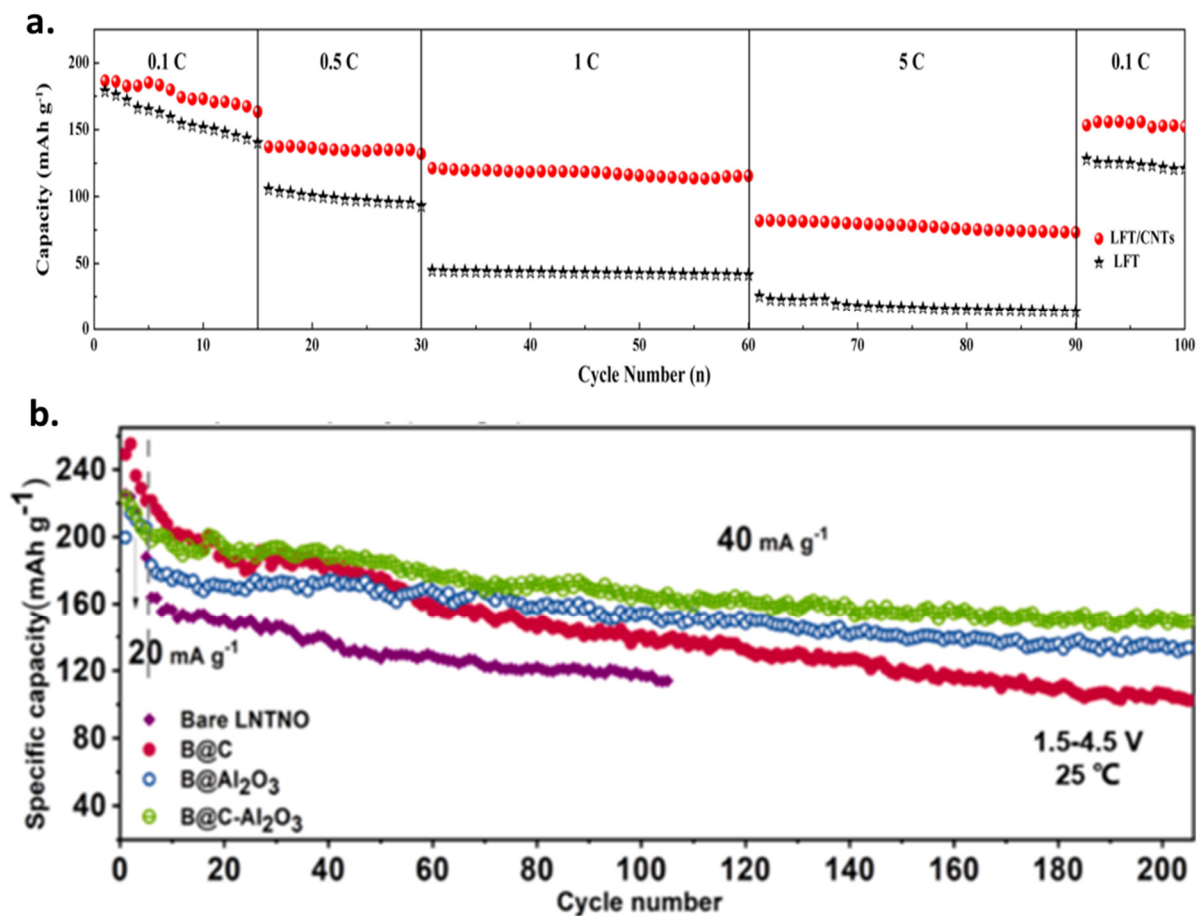


Figure 17. (a) Capacité massique fonction du numéro de cycle et fonction de l'intensité de courant utilisée pour deux CDRS de formule brute  $\text{Li}_{1.24}\text{Fe}_{0.38}\text{Ti}_{0.38}\text{O}_2$  avec (LFT/CNTs) et sans (LFT) nanotubes de carbone à leur surface<sup>40</sup>. (b) Capacité massique fonction du numéro de cycle pour quatre CDRS de formule brute  $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_2$  avec ou sans carbone à leur surface et avec ou sans couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  à leur surface<sup>41</sup>.

Par ailleurs, les capacités spécifiques mesurées pour les 200 premiers cycles de quatre CDRS à formule brute  $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_2$  traités ou non par ajout d'une couche de surface de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et/ou de carbone sont représenté Figure 17b<sup>41</sup>. Les capacités massiques des matériaux mesurées à 40 mA.g<sup>-1</sup> sont plus importantes lorsque ceux-ci sont recouverts d'une couche conductrice de carbone, en accord avec l'étude sur les revêtements de nanotubes de carbone, et les pertes de capacités sont plus faibles pour les matériaux recouverts d'une couche d'oxyde d'aluminium. Cette observation est valable que cette couche soit appliquée seule ou co-appliquée avec la couche de carbone. L'ajout d'une couche de surface chimiquement inerte semble donc améliorer les performances en cyclages des CDRS.

### c) *L'oxyfluoration*

La fluoration partielle permet d'améliorer la cyclabilité des matériaux actifs de cathode<sup>4</sup>.

Dans le cas des matériaux lamellaires stœchiométriques en lithium, l'incorporation effective de fluor a largement été sujette à débat dans les années 2000. Deux études rapportent à ce sujet la synthèse de matériaux de type NMC oxyfluorés<sup>42,43</sup>. Ils mesurent par affinement Rietveld les paramètres de maille a et c des phases cristallisées de leurs composés, et observent une augmentation de ces paramètres proportionnelle à la concentration en fluor mesurée par chromatographie. Ils attribuent ces variations à l'incorporation de fluor dans le cœur des matériaux. Deux autres études rapportent la synthèse de matériaux similaires par des protocoles de synthèse très proches<sup>44,45</sup>, et prouvent par XPS et/ou RMN la présence de LiF à la surface des particules. La preuve par XPS permet en particulier de montrer qu'il existe un maximum de concentration en fluor à une distance non mesurée de l'extrême surface, puis que la concentration mesurée décroît avec la profondeur. Ils en déduisent la présence d'une couche de LiF en surface et l'insolubilité du fluor dans les oxydes lamellaires. Ils n'avaient cependant pas mesuré de variation significative de leurs paramètres de maille, ce qui limite la pertinence de la comparaison de ces deux groupes de résultats. Enfin, une troisième étude<sup>46</sup> rapporte la synthèse par un protocole également similaire de deux composés avec variation significative des paramètres de maille en plus de la détection de LiF par RMN. Cette étude apporte une hypothèse contradictoire selon laquelle la variation de paramètre de maille est induite par des variations de stœchiométries Ni:Mn:Co et non la conséquence d'une fluoration de cœur. Les auteurs en concluent que la fluoration de leurs matériaux consiste uniquement en une couche surfacique de LiF.



Dans le cas des CDRS, de nombreuses études rapportent au contraire la synthèse de matériaux homogènement dopés au fluor. La preuve de cette incorporation de cœur est généralement apportée par STEM-EDX, couplée à des analyses chimiques (dosages des ions fluorures<sup>36</sup>, ICP-MS<sup>34</sup>). L'utilisation de microscopie TEM permet d'obtenir par coupe des images en profondeur, ce qui en fait une technique pertinente pour prouver la fluoration de cœur. Une série de CDRS de formule brute  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6+0.5x}\text{Nb}_{0.2-0.5x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$  avec  $x$  compris entre 0 et 0,4 a par exemple été rapportée<sup>47</sup>. La Figure 18 représente les capacités massiques mesurées pour trois de ces composés aux taux de dopage valant respectivement  $x = 0$  (LMNO),  $x = 0.1$  (LMF05) et  $x = 0.2$  (LMF10). Ces capacités sont mesurées pour le 1<sup>er</sup> et le 50<sup>e</sup> cycle à 20 mA.h.g<sup>-1</sup>.

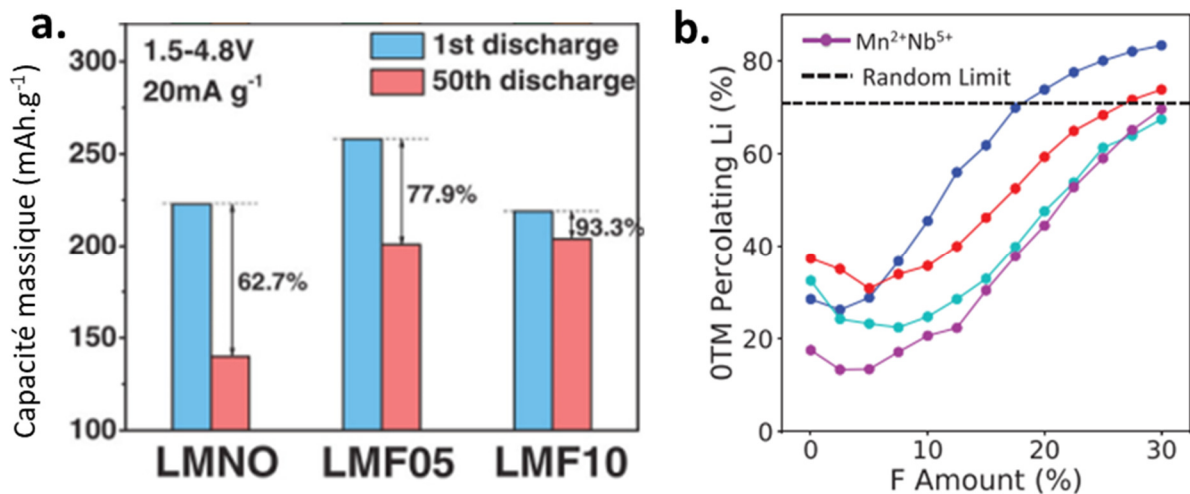


Figure 18. (a) Capacités massiques de trois CDRS de formule brute  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6+0.5x}\text{Nb}_{0.2-0.5x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$  avec  $x = 0$  (LMNO),  $x = 0.1$  (LMF05) et  $x = 0.2$  (LMF10) pour une intensité de courant de 10 mA.g<sup>-1</sup>. (b) De même pour une densité de courant de 20 mA.g<sup>-1</sup>.<sup>47</sup>

L'incorporation de fluor par substitution anionique augmente la capacité massique initiale des matériaux. Cette augmentation ne semble pas être linéaire mais semble atteindre un maximum entre 0 et 10 % de substitution. Des calculs DFT présentés Figure 18b caractérisent par ailleurs l'effet théorique de la fluoration sur le taux de percolation des 0-TM<sup>48</sup>. Ces calculs prédisent un effet neutre ou légèrement délétère aux faibles taux de fluoration, puis un effet positif passé un certain seuil de fluoration. Théorie et expérience sont en désaccord concernant l'effet de la fluoration sur les performances en capacité, indiquant une action potentiellement plus complexe que la simple modification du taux de percolation. Cependant, les mesures de capacité après 5 cycles permettent de prouver que la fluoration améliore nettement la cyclabilité des CDRS. En effet, une autre étude a prouvé par DEMS la capacité du fluor à diminuer les pertes en oxygènes<sup>49</sup>. Les résultats de cette étude sont présentés Figure 19 et comparent les

émissions de gaz en cours de cyclage pour deux matériaux de formule brute  $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.375}\text{Ti}_{0.375}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_2$  (LN15) et  $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.45}\text{Ti}_{0.3}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{1.85}\text{F}_{0.15}$ .

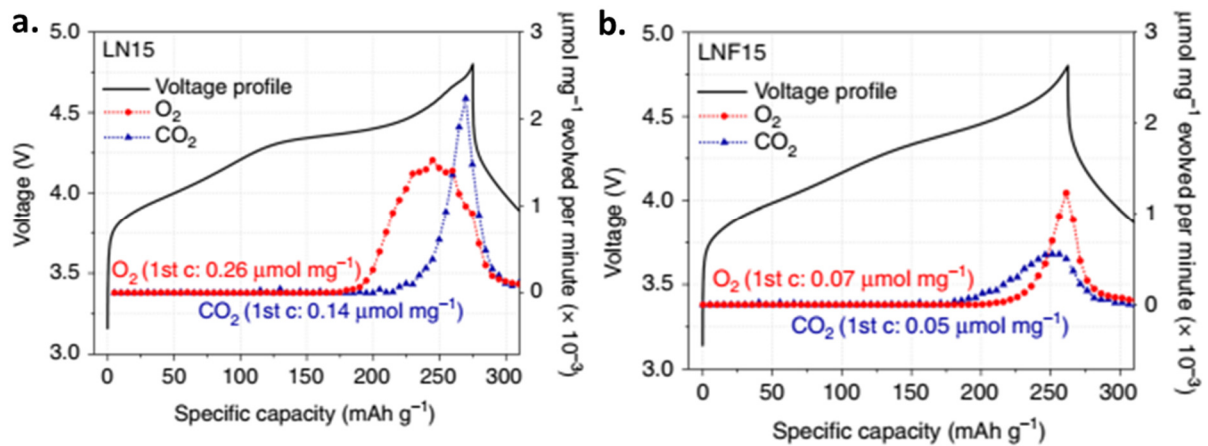


Figure 19. (a) Potentiel fonction de la capacité spécifique pour une étape de première charge d'un CDRS de formule brute  $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.375}\text{Ti}_{0.375}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_2$ . Les analyses par DEMS des gaz émis sont représentées en rouge ( $\text{O}_2$ ) et bleu ( $\text{CO}_2$ )<sup>49</sup>. (b) De même pour un CDRS fluoré de formule brute  $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.45}\text{Ti}_{0.3}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{1.85}\text{F}_{0.15}$ <sup>49</sup>.

## 6. Les CDRS oxyfluorés à base de manganèse

La fluoration des CDRS est donc retenue comme une solution technique permettant de répondre à la principale faiblesse générique de cette classe de matériaux : leur mauvaise cyclabilité. Par ailleurs, il a été montré au début de cette partie que les CDRS arborant les meilleures performances en énergie massique sont ceux basés sur l'activité redox du manganèse (Figure 6). Enfin, il a été montré dans la première partie qu'il était souhaitable de produire des matériaux sans nickel et sans cobalt, pour des raisons de prix comme pour des raisons de sécurité de l'approvisionnement (Figure 3c).

Pour ces trois raisons, il a été décidé de limiter le spectre de ce travail de doctorat aux CDRS oxyfluorés à redox manganèse exemptes de nickel et de cobalt. En toute transparence, cette volonté avait été exprimée explicitement par le financeur Umicore dès le début de ces travaux de doctorant.

### a) Revue des CDRS oxyfluorés à redox manganèse du point de vue de l'électrochimie

La Table 3 présente une revue des CDRS oxyfluorés à redox manganèse, classées par méthode de synthèse. La majorité des compositions de CDRS de cette table fait appel au titane ou au niobium comme métal de transition d<sup>0</sup>. Il existe tout de même un nombre non négligeable



de compositions sans métal d<sup>0</sup>, mais elles ont toutes pour point commun d’avoir été synthétisées par mécano-chimie. A notre connaissance, aucune CDRS à redox manganèse sans métal d<sup>0</sup> n’a été synthétisée par calcination. La plupart sont des compositions Li-Mn-O-F, sans autre métal que le manganèse, mais le dopage au vanadium ou au magnésium a aussi été rapporté.

Composition visée	CAM: Carbone: Liant (% masse)	Fenêtre de potentiels (V)	Densité de courant (mA.g <sup>-1</sup> )	Capacité initiale en décharge (mAh.g <sup>-1</sup> )	Densité d’énergie (Wh.kg <sup>-1</sup> )	Rétention de capacité (10 cycles : 20 cycles)	Ref
-------------------	-------------------------------	---------------------------	--	--	--	---	-----

*Synthèse par calcination*

Li <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.63</sub> Nb <sub>0.17</sub> O <sub>1.95</sub> F <sub>0.05</sub>	70 :20 :10	1.5 – 4.8	10	272	823	90% : 84%	47
Li <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.65</sub> Nb <sub>0.15</sub> O <sub>1.9</sub> F <sub>0.1</sub>				252	759	96% : 92%	
Li <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.68</sub> Nb <sub>0.12</sub> O <sub>1.85</sub> F <sub>0.15</sub>				233	710	100%:100%	
Li <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.45</sub> Ti <sub>0.35</sub> O <sub>1.95</sub> F <sub>0.05</sub>	80 :10 :10	1.5 – 4.8	30	244	763	87% : 75%	50
Li <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.3</sub> O <sub>1.9</sub> F <sub>0.1</sub>				244	764	92% : 75%	
Li <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.55</sub> Ti <sub>0.25</sub> O <sub>1.85</sub> F <sub>0.15</sub>				275	844	86% : 79%	
Li <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.6</sub> Ti <sub>0.2</sub> O <sub>1.8</sub> F <sub>0.2</sub>				199	611	-	
Li <sub>1.3</sub> Mn <sub>0.4</sub> Ti <sub>0.3</sub> O <sub>1.7</sub> F <sub>0.3</sub>	70 :20 :10	1.5 – 4.7	20	220	704	A : 84 %	21
Li <sub>1.3</sub> Mn <sub>0.4</sub> Ti <sub>0.1</sub> Nb <sub>0.2</sub>				220		86% : 83%	
Li <sub>1.3</sub> Mn <sub>0.2</sub> Cr <sub>0.2</sub> Ti <sub>0.1</sub> Nb <sub>0.2</sub> O <sub>1.7</sub> F <sub>0.3</sub>				307	955	A : 76%	
Li <sub>1.25</sub> Mn <sub>0.45</sub> Ti <sub>0.3</sub> O <sub>1.8</sub> F <sub>0.2</sub>	70 :20 :10	1.5 – 4.8	20	279	899	85% : 79%	51
Li <sub>1.25</sub> Mg <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.45</sub> Nb <sub>0.2</sub> O <sub>1.8</sub> F <sub>0.2</sub>				290	905	81% : 72%	
Li <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.65</sub> Nb <sub>0.175</sub> O <sub>1.95</sub> F <sub>0.05</sub>	70:20:10	1.5 – 4.8	15	288	-	82%: 76%	32
Li <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.63</sub> Nb <sub>0.17</sub> O <sub>1.95</sub> F <sub>0.05</sub>	70:20:10	1.5 – 4.8	10	270	855	90% : 92%	36
Li <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.65</sub> Nb <sub>0.15</sub> O <sub>1.9</sub> F <sub>0.1</sub>				241	770	93%: 94%	
Li <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.7</sub> Nb <sub>0.1</sub> O <sub>1.8</sub> F <sub>0.2</sub>				207	640	111%:118 %	
Li <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.63</sub> Nb <sub>0.17</sub> O <sub>1.95</sub> F <sub>0.05</sub>	70:20:10	1.5 – 4.8	30	200	-	-	52
Li <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.3</sub> O <sub>1.9</sub> F <sub>0.1</sub>	70:20:10	1.5 – 4.8	10 - 20	190	-	92% : 94%	53
Li <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.6</sub> Ti <sub>0.2</sub> O <sub>1.8</sub> F <sub>0.2</sub>				191	-	106%:112%	
Li <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.7</sub> Ti <sub>0.1</sub> O <sub>1.7</sub> F <sub>0.3</sub>				199	-	136%:144%	
Li <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.55</sub> Ti <sub>0.25</sub> O <sub>1.85</sub> F <sub>0.15</sub>	60:30:10	1.5 – 4.8	20	313	987	86% : 81%	54
Li <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.6</sub> Ti <sub>0.2</sub> O <sub>1.8</sub> F <sub>0.2</sub>	70:20:10	1.5 – 4.8	10	233	754	105%:108%	55

*Synthèse par mécano-chimie*

Li <sub>2</sub> Mn <sub>0.67</sub> Nb <sub>0.33</sub> O <sub>2</sub> F	60 :30 :10	1.5 – 5.0	20	304	945	82% : 69%	56
Li <sub>2</sub> Mn <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> F				321	932	89% : 74%	
Li <sub>1.17</sub> Mn <sub>0.34</sub> V <sub>0.49</sub> O <sub>1.8</sub> F <sub>0.2</sub>	70 :20 :10	1.5 – 4.6	20	290	781	92% : 78%	57
Li <sub>1.13</sub> Mn <sub>0.4</sub> V <sub>0.47</sub> O <sub>1.8</sub> F <sub>0.2</sub>				303	799	90% : 74%	
Li <sub>1.23</sub> Mn <sub>0.26</sub> V <sub>0.52</sub> O <sub>1.8</sub> F <sub>0.2</sub>				284	746	89% : 79%	
Li <sub>2</sub> MnO <sub>2</sub> F	80 :10 :10	2 – 4.8	22	283	962	76% : 69%	58
Li <sub>1.33</sub> Mn <sub>0.67</sub> O <sub>1.33</sub> F <sub>0.67</sub>	70:20:10	1.5 – 5.0	20	290	950	90% : 77%	59
Li <sub>1.33</sub> Mn <sub>0.67</sub> O <sub>1.5</sub> F <sub>0.5</sub>				319	1016	87% : 78%	

$\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_{1.67}\text{F}_{0.33}$				349	1103	82% : 69%	
$\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{1.33}\text{F}_{0.67}$				256	822	95% : 89%	
$\text{Li}_{1.68}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{3.7}\text{F}_{0.3}$	70:20:10	1.5 – 4.8	50	363	1103	89% : 82%	60
$\text{Li}_{1.68}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{3.4}\text{F}_{0.6}$				305	931	95% : 89%	
$\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_{1.33}\text{F}_{0.67}$	70 :20 :10	1.5 – 4.8	20	267	876	91% : 88%	51
$\text{Li}_{1.23}\text{Mg}_{0.1}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_{1.33}\text{F}_{0.67}$				260	806	96% : 93%	
$\text{Li}_{1.33}\text{Mg}_{0.1}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_{1.33}\text{F}_{0.67}$				309	1001	89% : 85%	
$\text{Li}_{1.28}\text{Mg}_{0.1}\text{Mn}_{0.62}\text{O}_{1.33}\text{F}_{0.67}$				275	871	90% : 87%	
$\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_{0.4}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_{1.6}\text{F}_{0.4}$	60 :30 :10	2.0 – 4.5	-	-	-	-	61
$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_{1.6}\text{F}_{0.4}$							
$\text{Li}_{0.9}\text{Mn}_{0.4}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_{1.6}\text{F}_{0.4}$							
$\text{Li}_{1.47}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{3.7}\text{F}_{0.3}$	70 :20 :10	1.5 – 4.8	50	350	1045	87% : 83%	62
$\text{Li}_{1.68}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{3.7}\text{F}_{0.3}$				363	1104	83% : 72%	
$\text{Li}_2\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{3.7}\text{F}_{0.3}$				354	1092	85% : 77%	
<i>Synthèse <math>\mu</math>-onde</i>							
$\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_{0.4}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$	70 :20 :10	1.5 – 4.8	-	270	850	83% : 65%	63

Table 3. Synthèse des performances électrochimiques des CDRS oxyfluorés contenant du manganèse. Adapté de<sup>3</sup> et amplement complété.

Les CDRS sont des matériaux peu conducteurs, et la fluoration amplifie cette mauvaise conduction électronique. Lors de la formulation en électrode, ces matériaux actifs sont systématiquement mélangés à un matériau carboné pour assurer la conduction électronique et à un polymère pour assurer la cohésion mécanique de l'ensemble. Les ratios massiques « matériau actif (CAM) : conducteur : liant » listés dans la seconde colonne montrent que les formulations sont relativement pauvres en matériau actif, avec généralement 70 % en masse de celui-ci. Cela conduit à l'obtention d'électrodes poreuses limitant la capacité volumique des matériaux, bien que celle-ci soit généralement peu étudiée<sup>3</sup>. Afin d'apporter un point de comparaison, les ratios typiques des différentes familles de cathodes sont présentés Table 4. La Table 3 montre également que les fenêtres de potentiel appliquées sont très élevées. En effet, celles-ci vont typiquement de 1.5 à 4.8 V, ce qui est plus large que la fenêtre de stabilité de la plupart des électrolytes dont la décomposition commence généralement au-delà de 4.3 V. Le montage des CDRS en cellule avec des électrolytes plus résistants est une piste envisagée pour améliorer leur cyclabilité<sup>8</sup>. Enfin, la Table 3 permet de prouver que les densités massiques d'énergie des CDRS oxyfluorés à redox manganèse sont élevées, en particulier densités d'énergie des composés synthétisés par mécano-chimie sans métal de transition d<sup>0</sup>. Afin d'apporter un point de comparaison, les densités massiques d'énergie typiques des autres familles de matériaux actifs de cathode sont présentées Table 4.

**Table 2. Estimation of the gravimetric and volumetric energy densities of representative cathodes**

Cathode	Theoretical crystal density (g/cm)	Electrode composition <sup>a</sup>	Electrode density (g/cm)	Specific energy (Wh/kg-AM)	Grav. energy density (Wh/kg-cathode)	Vol. energy density (Wh/l-cathode)	Ref.
Mn-DRX <sup>b</sup>	4.0	80:10:10	2.16	800	640	1,380	est. <sup>c</sup>
				900	720	1,553	
				1,000	800	1,726	
NMC811 <sup>d</sup>	4.78	94:4:2	3.3	760	710	2,350	100
LNO <sup>e</sup>	4.8	90:5:5	3.0	820	740	2,210	101
LFP <sup>f</sup>	3.6	85:10:5	2.0	580	500	1,000	102
LMR <sup>g</sup>	4.23	94:3:3	2.5	950	900	2,230	103

 Table 4. Quelques propriétés électrochimiques typiques pour chacune des principales familles de matériaux actifs de cathode pour batterie Li-ion.<sup>3</sup>

b) *Revue des CDRS oxyfluorés à redox manganèse du point de vue des conditions de synthèses et des méthodes de caractérisations*

La Table 5. présente une revue des CDRS oxyfluorés à redox manganèse du point de vue des compositions, voies de synthèses, précurseurs fluorés et méthodes de caractérisations utilisées pour prouver l'incorporation de fluor. On observe une grande homogénéité des méthodes de synthèses. La majeure partie des composés à faibles taux de fluoration sont synthétisés par calcination ou par mécano-chimie, et la totalité des composés à forts taux en fluor le sont par mécano-chimie.

On observe également une faible diversité des précurseurs fluorés. La majorité des synthèses utilisent LiF pour source de fluor, qui est un composé particulièrement stable donc peu réactif. Quelques rares synthèses impliquent d'autres précurseurs fluorés (MnF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>F ou PTFE). Les travaux correspondants sont généralement très récents.

Composition visée	Conditions de synthèse	Précurseur fluoré	Preuve de la fluoration de cœur	ref
<i>Synthèse par calcination</i>				
Li <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.63</sub> Nb <sub>0.17</sub> O <sub>1.95</sub> F <sub>0.05</sub>	300 rpm 4h	LiF	<sup>19</sup> F RMN	47
Li <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.65</sub> Nb <sub>0.15</sub> O <sub>1.9</sub> F <sub>0.1</sub>	1000°C sous Ar 7h + trempe		Electrode ISE	
Li <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.68</sub> Nb <sub>0.12</sub> O <sub>1.85</sub> F <sub>0.15</sub>	Broyage sous Ar			
Li <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.45</sub> Ti <sub>0.35</sub> O <sub>1.95</sub> F <sub>0.05</sub>	300 rpm 6h puis séchage	LiF	MEB - EDX	50
Li <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.3</sub> O <sub>1.9</sub> F <sub>0.1</sub>	950°C sous Ar 16h sans trempe		XAS (F K-edge)	
Li <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.55</sub> Ti <sub>0.25</sub> O <sub>1.85</sub> F <sub>0.15</sub>	Mélange avec noir d'acétylène		DRX (variation de a)	
Li <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.6</sub> Ti <sub>0.2</sub> O <sub>1.8</sub> F <sub>0.2</sub>	500 rpm 24h			

$\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{1.7}\text{F}_{0.3}$	180 rpm 12h avec éthanol	LiF	TEM - EDX $^{19}\text{F}$ RMN Electrode ISE	21
$\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{Nb}_{0.2}$	Séchage 70°C la nuit			
$\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{1.7}\text{F}_{0.3}$	600°C sous Ar 3h 1000°C sous Ar 6h + trempe Broyage sous Ar			
$\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$	250 rpm 12h avec éthanol	LiF MgF <sub>2</sub>	TEM - EDX $^{19}\text{F}$ RMN	51
$\text{Li}_{1.25}\text{Mg}_{0.1}\text{Mn}_{0.45}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$	Séchage la nuit 600°C sous Ar 2h 1000°C sous Ar 4h sans trempe Broyage sous Ar			
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.65}\text{Nb}_{0.175}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$	1000°C sous Ar 7h	LiF	TEM - EDX $^{19}\text{F}$ RMN	32
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.63}\text{Nb}_{0.17}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$	200 rpm 18h avec ethanol	PTFE	MEB – EDX $^{19}\text{F}$ RMN XAS (F K-edge) DRX (diminution de a)	36
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.65}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	Séchage 12h + broyage			
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$	1000°C sous Ar 12h sans trempe Broyage sous Ar			
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.63}\text{Nb}_{0.17}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$	1000°C sous Ar 7h	LiF	-	52
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	Synthèse de l'oxyde par sol-gel :	LiF	TEM – EDX $^{19}\text{F}$ RMN Electrode ISE	53
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$	70°C 18h + 130°C 30 min + 400°C			
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{1.7}\text{F}_{0.3}$	Fluoruration de l'oxyde : 1000°C 1h sous Ar			
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_{1.85}\text{F}_{0.15}$	180 rpm 12h avec éthanol Séchage 70°C la nuit 600°C sous Ar 1h + 1000°C 0.5 à 4h	LiF	TEM – EDX	54
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$	1030°C sous Ar 4h	LiF NH <sub>4</sub> F	TEM – EDX + déconvolution	55

*Synthèse par mécano-chimie*

$\text{Li}_2\text{Mn}_{0.67}\text{Nb}_{0.33}\text{O}_2\text{F}$	450 rpm 40h	LiF	TEM – EDX $^{19}\text{F}$ RMN	56
$\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2\text{F}$				
$\text{Li}_{1.17}\text{Mn}_{0.34}\text{V}_{0.49}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$	300 rpm 12h 500 rpm 50h (2 <sup>e</sup> étape)	LiF	TEM – EDX $^{19}\text{F}$ RMN Electrode ISE	57
$\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{0.4}\text{V}_{0.47}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$				
$\text{Li}_{1.23}\text{Mn}_{0.26}\text{V}_{0.52}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$				
$\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$	750 rpm 18h	LiF	$^{19}\text{F}$ RMN	58
$\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_{1.33}\text{F}_{0.67}$	300 rpm 2h 500 rpm 40-55h (2 <sup>e</sup> étape)	LiF	TEM – EDX $^{19}\text{F}$ RMN Electrode ISE	59
$\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_{1.5}\text{F}_{0.5}$				
$\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_{1.67}\text{F}_{0.33}$				
$\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{1.33}\text{F}_{0.67}$				
$\text{Li}_{1.68}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{3.7}\text{F}_{0.3}$	450 rpm 25h	MnF <sub>2</sub>	TEM – EDX $^{19}\text{F}$ RMN	60
$\text{Li}_{1.68}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{3.4}\text{F}_{0.6}$				

			Electrode ISE	
$\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_{1.33}\text{F}_{0.67}$	500 rpm 40h sous Ar	LiF MgF <sub>2</sub>	TEM - EDX <sup>19</sup> F RMN	51
$\text{Li}_{1.23}\text{Mg}_{0.1}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_{1.33}\text{F}_{0.67}$				
$\text{Li}_{1.33}\text{Mg}_{0.1}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_{1.33}\text{F}_{0.67}$				
$\text{Li}_{1.28}\text{Mg}_{0.1}\text{Mn}_{0.62}\text{O}_{1.33}\text{F}_{0.67}$				
$\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_{0.4}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_{1.6}\text{F}_{0.4}$	450 rpm 45h sous Ar	LiF	TEM – EDX Pyrohydrolyse (dosage F)	61
$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_{1.6}\text{F}_{0.4}$				
$\text{Li}_{0.9}\text{Mn}_{0.4}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_{1.6}\text{F}_{0.4}$				
$\text{Li}_{1.47}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{3.7}\text{F}_{0.3}$	450 rpm 10 à 28h	LiF	TEM - EDX <sup>19</sup> F RMN	62
$\text{Li}_{1.68}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{3.7}\text{F}_{0.3}$				
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{3.7}\text{F}_{0.3}$				
<i>Synthèse <math>\mu</math>-onde</i>				
$\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_{0.4}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$	720 W 5 à 20 min + trempe aqueuse	LiF	<sup>19</sup> F RMN Electrode ISE	63

Table 5. Revue des conditions de synthèse et des caractérisations des CDRS oxyfluorés comportant du manganèse.

Les procédures de synthèse par calcination commencent généralement par le mélange des précurseurs à l'aide d'un broyeur planétaire. Ces précurseurs sont des oxydes de métaux de transition ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , ...) mélangés à un carbonate de lithium  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Du fluorure de lithium LiF est ajouté dans la plupart des cas pour atteindre une composition apte à former l'oxyfluorure. Le mélange de précurseur est alors déposé dans un creuset et chauffé à haute température (> 900°C) sous atmosphère inerte. Le processus de trempe, s'il existe, est rarement décrit. Le produit refroidi est alors broyé afin de réduire la taille de particules. Cette réduction de taille de particules est illustrée par des images MEB Figure 20.

Une procédure alternative par sels fondus est parfois utilisée afin d'obtenir des monocristaux. KCl est généralement ajouté au mélange réactionnel afin de fournir un milieu réactionnel liquide à haute température. Le produit refroidi est généralement lavé à l'eau pour en éliminer les sels. En réalité, toutes les synthèses par calcination sont en partie des synthèses par sels fondu puisque le carbonate de lithium fond à 720°C. Celui-ci réagit cependant avec les précurseurs, contrairement à KCl qui reste liquide. Cette procédure n'a à notre connaissance cependant pas encore été rapportée pour des CDRS oxyfluorés à redox manganèse.

Les procédures de synthèse par mécano-broyage se font généralement au moyen d'un broyeur planétaire à boulets et utilisent le plus souvent les mêmes précurseurs métalliques que celles par calcination. Les durées de synthèse sont longues, entre 10h et 50h, et réalisées avec des vitesses de rotation importantes, généralement supérieures à 450 rpm. Cette procédure produit directement des poudres nanométriques.

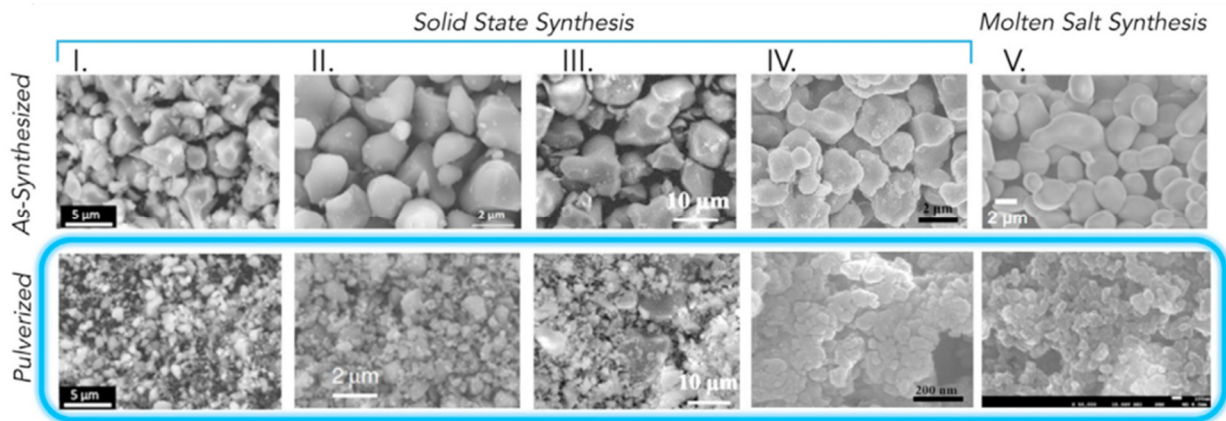


Figure 20. Clichés MEB de CDRS après calcination et après broyage. (i)  $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_{0.4}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_2$  broyé avec du noir d'acétylène<sup>28</sup> (ii)  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$  broyé<sup>64</sup> (iii)  $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_{0.4}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_2$  broyé<sup>35</sup> (iv)  $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_2$  broyé avec du noir de Ketjen<sup>57</sup> (v)  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$  broyé avec du noir de carbone<sup>65</sup>. Reproduit de <sup>3</sup>

La plupart des travaux prouvent l'incorporation homogène de fluor par TEM-EDX. Cette technique permet de produire des cartographies sur des surfaces de quelques dizaines de nanomètres carrés élément par éléments sur une tranche de particule, ce qui permet d'en observer le cœur. La raie d'émission secondaire du manganèse ( $\text{Mn L}\alpha$ ) est cependant très proche de la raie principale du fluor ( $\text{F K}\alpha$ ) et les largeurs de pic non-nulles induisent parfois les logiciels à interpréter le pied du pic  $\text{Mn L}\alpha$  en un pic  $\text{F K}\alpha$  artificiel. La déconvolution mathématique des spectres EDX permet de trancher cette incertitude, et seule une publication en fait explicitement mention. Certains travaux utilisent à la place des cartographies MEB-EDX, qui observent cependant uniquement la surface des particules, avec une résolution spatiale plus faible pouvant potentiellement produire des artefacts. Par exemple, un échantillon dont la surface est constituée d'une mosaïque de micro-domaines oxydes et fluorures parfaitement distribués pourrait apparaître comme un oxyfluorure.

Cette preuve par EDX caractérise seulement une fraction du produit, et est généralement complétée par une preuve par RMN du  $^{19}\text{F}$ , dont le caractère volumique permet une caractérisation de l'ensemble de l'échantillon. Deux utilisations de cette technique coexistent. Certains travaux l'utilisent comme preuve positive, en mesurant des signaux de fluor en environnement paramagnétique supposé dans la structure rocksalt à partir du moment où des métaux de transitions sont contenus l'échantillon. Ces signaux sont généralement des massifs peu résolus. D'autres travaux considèrent que le paramagnétisme du manganèse empêche la mesure d'un signal RMN lorsque le fluor est directement lié au manganèse. Ils utilisent la RMN comme preuve négative, en prouvant l'absence de fluor diamagnétique (de  $\text{LiF}$ ) ou en qualifiant de négligeable cette contribution diamagnétique. Quatre exemples de spectres RMN sont représentés Figure 21 pour référence.

Enfin, d'autres techniques sont parfois utilisées pour prouver l'incorporation de fluor dans les CDRS. Le dosage des ions fluorures en solution par électrode spécifique permet de mesurer une concentration massique en fluor, à condition de pouvoir solubiliser les CDRS. Peu de travaux décrivent cette étape de solubilisation. Cette méthode a par ailleurs pour défaut de ne pas discriminer les espèces fluorées présentes dans la poudre à analyser, en particulier à ne pas discriminer CDRS oxyfluorés et LiF/MnF<sub>2</sub>. Une unique publication rapporte le dosage du fluor par pyrohydrolyse. La diffraction des rayons X permet à certains travaux de mesurer par affinement Le Bail les paramètres de mailles des CDRS. Ces travaux attribuent les variations de ces paramètres par rapport à des oxydes de référence à l'incorporation de fluor. Une variation en stœchiométrie du lithium de l'oxyde, par exemple par extraction de celui-ci suite à la formation de LiF en surface, peut également faire varier les paramètres de maille. Cette méthode indirecte caractérise de plus la phase cristallisée des échantillons, et est aveugle à la phase amorphe. Enfin, certains travaux prouvent l'incorporation de fluor par XAS au seuil du fluor, généralement en montrant la différence entre le signal mesuré et des références de LiF.

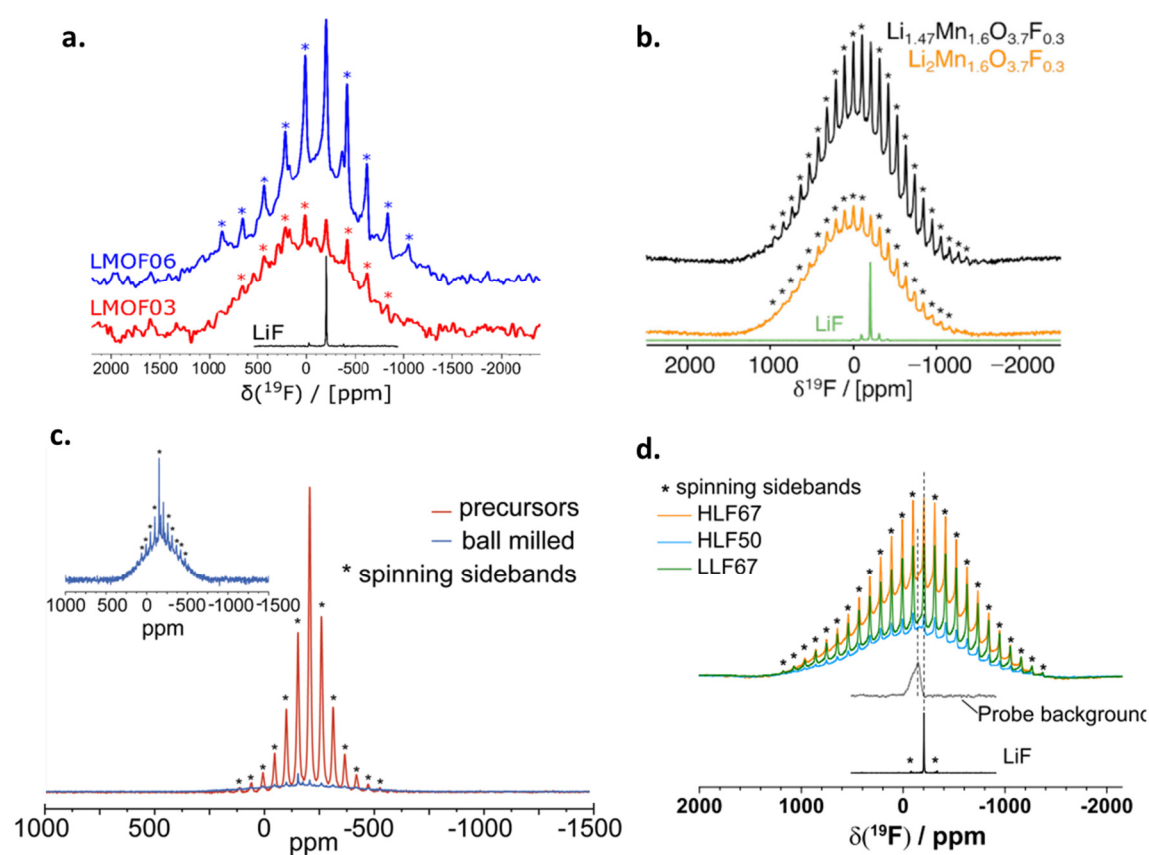


Figure 21. Spectres RMN <sup>19</sup>F (a) pour deux CDRS de formules brutes  $\text{Li}_{1.68}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{3.7}\text{F}_{0.3}$  (LMOF03) et  $\text{Li}_{1.68}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{3.4}\text{F}_{0.6}$  (LMOF06)<sup>60</sup>, (b) pour deux CDRS de mêmes formules brutes<sup>62</sup>, (c) pour un mélange de précurseur ( $\text{LiF} + \text{Li}_2\text{O} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ ) et pour un CDRS de formule brute  $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ <sup>58</sup>, (d) pour trois CDRS de formules brutes  $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_{1.5}\text{F}_{0.5}$  (HLF67),  $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_{1.67}\text{F}_{0.33}$  (HLF50) et  $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{1.5}\text{F}_{0.5}$  (LLF67)<sup>59</sup>



En résumé, les CDRS sont des matériaux actifs de cathode à structure cubique désordonnée, au sens où les métaux de transition et les lithiums occupent les mêmes sites cristallographiques. La migration cationique n'est ainsi pas un problème pour ces matériaux, ce qui octroie une grande flexibilité compositionnelle, permettant entre autres de s'affranchir du nickel et du cobalt. La diffusion des lithium opère via les sites dits « 0-TM », et une surstoéchiométrie en lithium est nécessaire pour assurer statistiquement leur percolation macroscopique. L'incorporation de métaux  $d^0$  permet de réduire les énergies de désordre et ainsi simplifier la synthèse de ces composés, qui consiste généralement à méta-stabiliser un composé de haute énergie.

Les hautes performances des CDRS sont expliquées par une contribution de l'oxygène au processus redox, ce qui induit cependant d'importantes pertes de capacités. Protéger par des traitements de surface ou oxyfluorer les CDRS permettent de mitiger ces pertes. La calcination et la mécano-chimie sont les deux voies de synthèses très majoritairement utilisées pour procéder à l'oxyfluoration, avec LiF pour agent fluorant, composé pourtant très stable et peu réactif. La majorité des travaux caractérisent l'oxyfluoration de leurs matériaux par TEM-EDX couplé à la RMN, malgré la présence stoéchiométrique de composés paramagnétiques.

### C. Diversifier les précurseurs fluorés aux CDRS

La Table 5 prouve la faible diversité des précurseurs fluorés aux CDRS. Il existe cependant de nombreux composés fluorés ou oxyfluorés à base de manganèse. L'objectif de cette partie consiste à dresser un état de l'art des compositions et des méthodes de synthèses de ces fluorures et oxyfluorures de manganèse, afin de pouvoir proposer une plus grande variété de précurseurs aux CDRS.

#### 1. Etat de l'art des candidats précurseurs à base de manganèse

##### a) *Les fluorures de manganèse*

Le manganèse est un métal de transition qui peut adopter des états d'oxydations variés allant de 0 (manganèse métallique) à +7 ( $\text{KMnO}_4$ ). La famille des fluorures de manganèse comporte donc de nombreux membres qui peuvent être classés par leur état d'oxydation.

$\text{MnF}_2$  est le fluorure de plus bas nombre d'oxydation, +2, et cristallise en une structure tétragonale de type rutile où les manganèses sont liés à six fluors. Il peut être synthétisé par voie solvothermale à partir d'acétate de manganèse sous forme de nanoparticules<sup>66-68</sup> ou de



monocristaux<sup>69</sup>. Il peut être synthétisé en solution aqueuse à température ambiante à partir de carbonate de manganèse, et peut être post-traité par HF anhydre à 700°C pour donner des monocristaux 1D<sup>70</sup>. Il peut également être directement synthétisé par calcination sous gaz inerte d'un mélange  $\text{Mn}_3\text{O}_4:\text{NH}_4\text{F}$ <sup>71</sup> ou par calcination de  $\text{MnF}_3$ <sup>72</sup>.

$\text{MnF}_3$  est le fluorure de nombre d'oxydation +3, et cristallise en une structure monoclinique où les manganèses sont également liés à six fluors. Il peut être synthétisé par fluoration solide-gaz par fluor moléculaire pur ou en mélange avec un gaz inerte à partir de nombreux oxydes et composés de manganèse ( $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnI}_2$ ,  $\text{MnF}_2$ , etc ...) <sup>73,74</sup>. Le fluor étant un oxydant puissant, il peut être surprenant de constater que la fluoration de  $\text{MnO}_2$  ( $\text{Mn}^{4+}$ ) produise un fluorure de plus faible nombre d'oxydation  $\text{MnF}_3$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ). Cette réduction du manganèse par le fluor s'accompagne cependant de l'oxydation des oxygènes (-2 vers 0) et la réaction considérée du point de vue du système {gaz + solide} est bien une réaction d'oxydation.  $\text{MnF}_3$  peut également être obtenu à partir de  $\text{MnF}_2$  par voie liquide à température ambiante en faisant buller du fluor moléculaire dans une solution d'acide fluorhydrique.

Enfin,  $\text{MnF}_4$  est le fluorure de manganèse de plus haut nombre d'oxydation, et cristallise en une structure tétragonale où les manganèses sont liés à six fluors. Il s'obtient par fluoration gaz-solide par fluor moléculaire de manganèse métallique<sup>75</sup> ou de  $\text{MnF}_2$ <sup>76</sup>. Il s'agit d'un composé gazeux à pression atmosphérique et à température de synthèse, et sa récupération nécessite l'utilisation d'un doigt froid sur lequel le  $\text{MnF}_4$  gazeux se condense. Il est possible de réaliser la réaction de fluoration à 3000 bar afin de forcer la condensation à température de synthèse<sup>77</sup>. Il est également possible de le synthétiser à température ambiante à partir de  $\text{MnF}_2$  en faisant buller du fluor moléculaire dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique sous illumination ultraviolette pendant une à plusieurs semaines<sup>78</sup>.

Il existe également deux fluorures à valence mixte.  $\text{Mn}_2\text{F}_5$  peut être synthétisé sous forme de poudre par calcination d'un mélange  $\text{MnF}_2:\text{MnF}_3$ <sup>79</sup> ou simplement par calcination de  $\text{MnF}_3$  sous flux de gaz inerte<sup>72</sup>. La première synthèse d'un monocristal de  $\text{Mn}_2\text{F}_5$  par synthèse sous pression à 3GPa et 500°C à partir d'un mélange  $\text{MnF}_2:\text{MnF}_3$  stœchiométrique a récemment été rapportée<sup>80</sup>.  $\text{Mn}_3\text{F}_8$  aussi a récemment été mis en avant. Il s'obtient à partir d'un mélange  $\text{MnF}_2:\text{MnF}_3$  stœchiométrique par synthèse sous pression à 5,5 GPa et 500°C<sup>80</sup>.

### b) *Les fluorures de manganèse lithiés*

La famille des fluorures de manganèse lithiés est composée de plusieurs membres classés selon le nombre d'oxydation du manganèse, à l'image de la famille des fluorures.

$\text{LiMnF}_4$  est le composé de plus faible nombre d'oxydation. Il s'obtient par décomposition thermique de  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$  à  $600^\circ\text{C}^{81}$  ou par calcination d'un mélange  $\text{LiF}:\text{MnF}_3$  à  $600^\circ\text{C}^{82}$ . Il s'obtient également à température ambiante en solution d'acide fluorhydrique à partir d'un mélange  $\text{MnOOH}:\text{Li}_2\text{CO}_3^{83}$ .

$\text{Li}_2\text{MnF}_5$  possède le même nombre d'oxydation et s'obtient par calcination d'un mélange  $\text{LiF}:\text{MnF}_3$  à  $800^\circ\text{C}^{84}$  ou en plusieurs étapes à partir d'une solution d'acide fluorhydrique<sup>85</sup>.  $\text{Li}_1\text{MnF}_5$  a également été rapporté et est synthétisé par calcination d'un mélange  $\text{LiF}:\text{MnF}_2$  à  $350^\circ\text{C}^{76}$ .

Enfin,  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$  s'obtient par fluoration gaz-solide de  $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  ou  $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$  à  $500^\circ\text{C}^{86}$  ou à partir d'un mélange  $\text{LiF}:\text{MnF}_2$  à température en solution d'acide fluorhydrique sous illumination UV et avec bullage de  $\text{F}_2^{78}$ .

### c) *Les oxyfluorures de manganèse*

Il existe en revanche peu d'oxyfluorures de manganèse, et aucun des deux composés connus de la littérature n'est stable à température ambiante.

$\text{MnO}_3\text{F}$  peut être obtenu en solution à partir de  $\text{KMnO}_4$  et au choix de  $\text{SO}_3\text{F}$ ,  $\text{IF}_5$  ou  $\text{IF}^{73,87,88}$ . Cet oxyfluorure adopte une texture pâteuse et explose à température ambiante s'il reçoit un choc.

$\text{Mn}_2\text{O}_2\text{F}_9$ , est synthétisé par voie solide-gaz à partir de  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{MnF}_3$  ou  $\text{MnF}_4$  sous une atmosphère  $\text{O}_2:\text{F}_2$  à 3500 bar et  $400^\circ\text{C}$ . Il se décompose à température ambiante en relarguant de l'acide fluorhydrique gazeux.

### d) *Les oxyfluorures de manganèse lithiés*

La famille des spinelles de manganèse  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  a été étudiée en tant que potentiels matériaux de cathode. De manière similaire aux CDRS, la fluoration de ces composés a été entreprise dans l'optique d'améliorer leur cyclabilité. Une collection de composés à formule brute  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  (z entre 0 et 0.4) a en particulier été synthétisée par calcination sous air à  $800^\circ\text{C}$  d'un mélange contenant  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et  $\text{LiF}^{89-91}$ . L'incorporation du fluor dans ces matériaux est prouvée de manière indirecte par DRX et mesure de l'évolution des paramètres

de maille par rapport à un oxyde de référence. Cette méthode a notamment permis d'identifier la dépendance entre la concentration en fluor du matériau et la durée de synthèse : plus la synthèse est longue, moins la concentration en fluor est élevée. Cette dépendance est illustrée Figure 22a et la preuve d'incorporation de fluor par comparaison avec un oxyde de référence est illustrée Figure 22b. En complément, l'état d'oxydation du manganèse de ces composés est généralement mesuré par dosage, et la comparaison à une référence d'oxyde permet d'apporter une seconde preuve indirecte de la fluoration des matériaux en attribuant les variations de nombre d'oxydation du manganèse aux substitutions  $O^{2-}/F^-$ . Enfin, une preuve directe par cartographie MEB-EDX de la surface des particules avec déconvolution des pics a été apportée<sup>90</sup>.

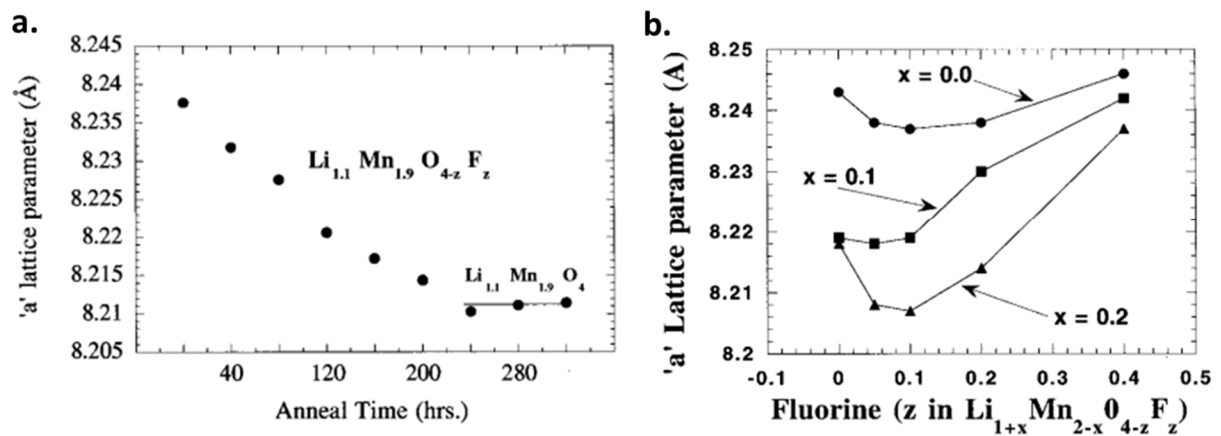


Figure 22. (a) Variation du paramètre de maille a fonction de la durée de synthèse par calcination à 800°C. (b) Variation du paramètre de maille a fonction de la concentration en fluor pour 4 stœchiométries en lithium différentes

e) *Résumé des précurseurs potentiels aux CDRS oxyfluorés à redox manganèse*

Stables à température ambiante		Instables à température ambiante
Synthèse accessible	Synthèse difficile	
MnF <sub>2</sub> , Mn <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , MnF <sub>3</sub> , LiMnF <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> MnF <sub>5</sub>	Mn <sub>3</sub> F <sub>8</sub> , MnF <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> MnF <sub>6</sub>	MnO <sub>3</sub> F, Mn <sub>2</sub> O <sub>2</sub> F <sub>9</sub>

Table 6. Résumé de la revue des composés fluorés et oxyfluorés à base de manganèse pouvant servir de précurseur

## 2. A la recherche d'oxyfluorures de manganèse : état de l'art des méthodes de fluoration

L'un des premiers objectifs de ce travail de doctorat consiste à explorer la fluoration des oxydes de manganèse à la recherche d'oxyfluorures passés inaperçus dans les études précédentes. Dans ce but, plusieurs méthodes de fluoration sont envisageables.

Il est possible de fluorer les composés de manganèse en voie liquide et à température ambiante par HF ou NH<sub>4</sub>F (qui se décompose et libère des ions fluorures solvatés)<sup>92</sup>, ou à partir des même agents fluorants mais par voie solvothermale à plus haute température. Cette voie est très puissante quand il s'agit de fournir des monocristaux ou de contrôler la morphologie des particules. En revanche, elle s'effectue nécessairement dans un milieu aqueux où l'oxygène et l'hydrogène sont présents en excès. De récentes études ont par ailleurs été réalisées en utilisant cette voie de façon très poussée (bullage de fluor moléculaire, illumination ultraviolette)<sup>78</sup>, et il est probable que l'état de l'art soit particulièrement avancé quant à cette méthode de synthèse.

Il est également possible de fluorer les composés par voie mécano-chimique en effectuant des transferts ioniques de F<sup>-</sup> d'un composé carboné fluoré<sup>93</sup>. Cette méthode fournit cependant des produits en mélange avec des composés carbonés. La voie mécano-chimique peut également être utilisée pour faire réagir l'ensemble des composés présents dans le bol de broyage. Cette technique est très adaptée pour produire des composés exotiques hors équilibre, comme le démontre l'existence de CDRS oxyfluorés uniquement accessibles par cette méthode. L'énergie cinétique fournie par les chocs entre billes durant le mécano-broyage a en effet été jugée analogue à un processus de chauffe locale à plus de 1750°C suivi d'une trempe instantanée<sup>57</sup>. La compréhension des mécanismes réactionnels liés à cette voie est cependant très embryonnaire et les durées typiques de synthèses de l'ordre de plusieurs jours.

La fluoration par calcination sous atmosphère inerte est une autre possibilité. Le grand nombre de fluorures et d'oxydes de manganèse répertoriés permettent un contrôle assez fin de la stœchiométrie en oxygène et en fluor dans la phase solide, mais cette voie est généralement limitée à la production de produits thermodynamiques, à moins qu'elle ne s'accompagne d'une étape de trempe. Cette étape de trempe est cependant difficile à mettre en place expérimentalement, du fait de la probable libération d'espèces fluorés gazeuses toxiques qui nécessite au milieu réactionnel d'être parfaitement étanche afin d'assurer la sécurité de l'expérimentateur. NH<sub>4</sub>F solide est par ailleurs connu pour se décomposer à haute température

en produisant HF et NH<sub>3</sub> et des études ont rapportés ses qualités en tant que liquide ionique permettant la croissance des cristaux dans une variante par sels fondu du procédé de synthèse par calcination<sup>94</sup>. L'ajout de XeF<sub>2</sub> au milieu réactionnel permet la libération de fluors radicalaires en phase gaz lorsque le réacteur est chauffé<sup>95</sup>, apportant une force motrice complémentaire à celle apportée par la montée en température. Cinétique de décomposition et température de synthèse sont cependant fortement corrélées dans ce cas, ce qui offre peu de contrôle à l'expérimentateur.

Enfin, il est possible de fluorer par fluor moléculaire pur ou en mélange. Cette voie de synthèse par voie gaz-solide est une variante de la calcination, et hérite de la capacité de contrôle fin de la stœchiométrie en oxygène et fluor en phase solide. En plus de cela, elle permet un contrôle fin de la stœchiométrie en fluor en phase gaz indépendamment de la température de synthèse, et permet en particulier de se placer en condition de sur-stœchiométrie en fluor. Cette voie peut naturellement fournir les composés thermodynamiques synthétisables par calcination en utilisant la force motrice fournie par la température de consigne, mais la faible énergie de dissociation du fluor moléculaire apporte une seconde force motrice qui peut permettre de synthétiser des composés exotiques. Par ailleurs, les enthalpies de fluoration sont généralement très élevées, et permettent d'atteindre des températures de réaction bien supérieures aux températures de consigne. La masse du réacteur est cependant généralement très élevée devant celle des poudres, et la thermalisation des poudres par le réacteur peut s'apparenter selon les cas à une étape de trempe ou à une atténuation de l'exothermicité. En illustration, la fluoration d'un oxyde manganèse MnO pour former le fluorure thermodynamiquement stable MnF<sub>3</sub> est initiée à 100°C<sup>73</sup>, mais si la réaction se produit de façon adiabatique vis-à-vis du réacteur, donc que l'enthalpie de réaction est uniquement captée par la poudre réactive, la température réelle de réaction est prédite par calcul à environ 6300°C. Cette troisième force motrice peut également permettre de synthétiser des composés exotiques. Enfin, et contrairement à la totalité des méthodes de fluoration envisagées jusqu'à maintenant, la voie gaz-solide permet un suivi in-situ par mesure de pression, en temps réel et en toute sécurité malgré l'utilisation de fluor moléculaire.

En résumé, si plusieurs fluorures de manganèse stables sont connus de la littérature, aucun oxyfluorure stable ne l'est. Or ces derniers sont plus proches en composition des CDRS visées, ce qui en ferait sur le papier des candidats précurseurs particulièrement intéressants. Et dans l'optique de l'exploration de l'espace chimique à la recherche de nouveaux oxyfluorures de manganèse, la fluoration gaz-solide par le fluor moléculaire apparaît comme une méthode

de choix du fait de ses nombreux atouts de contrôle et de suivi en temps réel, permettant d'imaginer et de développer de nombreuses méthodes d'exploration.

### 3. Feuille de route de ce travail de doctorat

L'intérêt des CDRS comme matériaux actifs de cathodes pour batteries Li-ion a été montrée dans cette partie bibliographique. Ils présentent en effet des performances électrochimiques initiales supérieurs à celles des NMC, leader actuel du marché. Les CDRS à redox manganèse permettent en particulier de s'affranchir de l'utilisation de nickel et de cobalt, métaux coûteux et dont la sécurité de l'approvisionnement ne peut actuellement être assurée, tant au niveau de l'extraction minière que du raffinement. L'incorporation de métaux  $d^0$  facilite certes la synthèse des CDRS à redox manganèse, mais au détriment des performances massiques et volumiques. Il est donc souhaitable de s'en passer afin de maximiser les performances des matériaux. Les CDRS présentent cependant de mauvaises cyclabilités et la fluoration partielle a été identifiée comme solution technique particulièrement efficace pour contrer cette faiblesse. Enfin, l'ensemble des CDRS oxyfluorés à redox manganèse sans métal  $d^0$  rapportées dans la littérature a été synthétisé par mécano-chimie. Cette voie de synthèse s'appuie sur des mécanismes réactionnels mal compris et elle est peu adaptée à une montée en échelle vers une production industrielle.

Pour l'ensemble de ces raisons, l'objectif final de ce travail de doctorat consiste à réaliser la synthèse d'un CDRS oxyfluoré à redox manganèse sans métal  $d^0$  par une autre voie de synthèse. Le composé final aurait donc une formule brute générique normalisée en manganèse  $Li_xMnO_yF_z$ . Il s'agit d'un travail exploratoire et l'intérêt de la fluoration gaz-solide par fluor moléculaire dans une optique exploratoire a été montrée dans cette partie. Cette voie de synthèse permet en effet d'ajuster les stœchiométries en oxygène et fluor en phase solide, de contrôler la stœchiométrie en fluor en phase gaz indépendamment de la température de consigne, d'offrir un suivi de la réaction en temps réel et de proposer trois forces motrices de réaction différentes (thermique à l'équilibre, chimique par dissociation de  $F_2$  et thermique hors équilibre). Ces propriétés en font une technique de choix pour développer des protocoles d'exploration de l'espace compositionnel.

Afin d'atteindre cet objectif final, nous avons choisi d'explorer l'espace compositionnel de façon pyramidale, allant des compositions les plus simples aux plus complexes. Cette vision volontairement simpliste de la chimie est illustrée Figure 23. La base de la pyramide contient les composés binaires, tous connus de la littérature soient les oxydes de lithium, les oxydes de

manganèse, les fluorures de manganèse et le fluorure de lithium. Le premier étage contient les composés ternaires à savoir les oxydes de manganèse lithiés et les fluorures de manganèse lithiés comptent plusieurs représentants stables connus de la littérature, mais il a été montré qu'aucun oxyfluorure de manganèse stable n'a été rapporté. Le second étage contient les composés quaternaires d'oxyfluorures de manganèse lithiés non désordonnés. Enfin, le troisième étage inclut l'objectif final  $\text{Li}_x\text{MnO}_y\text{F}_z$  désordonné.

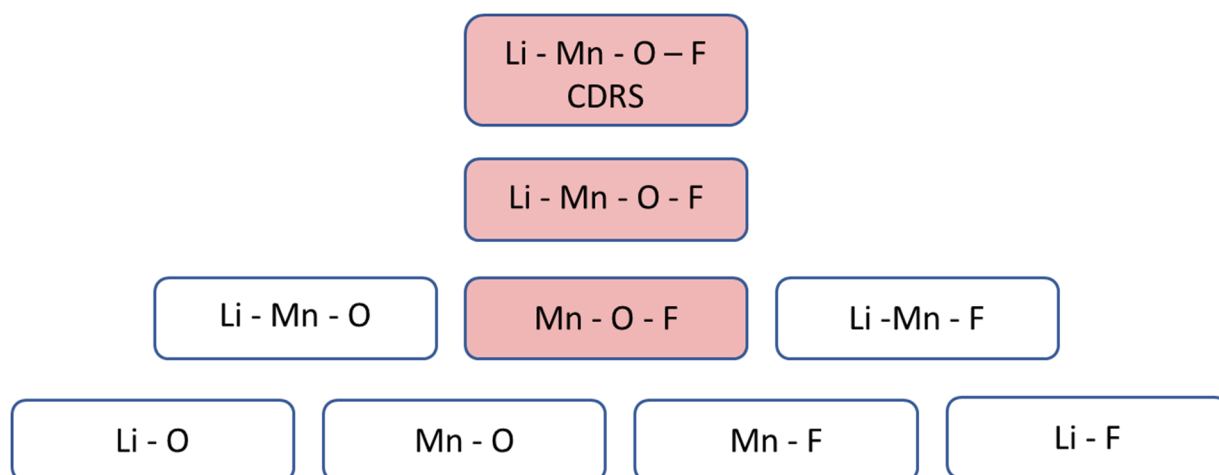


Figure 23. Schéma des familles de composés d'intérêt pour ce travail de doctorat, représentées par les éléments chimiques qui les composent. Les carrés à fond blanc correspondent à des familles bien connues de la littérature, ceux à fond rose sont associés à des familles encore mal connues.

Les différentes étapes pratiques envisagées pour évoluer dans cette pyramide sont présentées Figure 24 :

1. Afin de passer de la base de la pyramide au 2<sup>e</sup> étage, nous envisageons dans une première étape l'étude de la fluoration par voie gaz-solide des oxydes de manganèse, à la recherche d'oxyfluorures de manganèse stable. Il est possible que nous produisions des fluorures de manganèse pendant cette première étape.
2. Si cette recherche est concluante, nous envisageons dans une 2<sup>e</sup> étape d'étudier le potentiel de ces oxyfluorures en tant que précurseurs fluorés pour calcination avec des oxydes de lithium.

L'oxydation des fluorures de manganèse synthétisés n'est pas envisagée dans le cadre de ce travail, bien que pouvant théoriquement mener à la synthèse d'oxyfluorures.

3. Afin de passer de la base de la pyramide au 1<sup>er</sup> étage, nous envisageons dans une 3<sup>e</sup> étape de produire des oxydes de manganèse lithiés par calcination suivant les protocoles décrits dans la littérature.

4. Afin de passer au 3<sup>e</sup> étage de la pyramide, nous envisageons dans une 4<sup>e</sup> étape d'étudier la fluoration par voie gaz-solide des oxydes de manganèse lithiés. Des fluorures de manganèse lithiés sont potentiellement atteignables pendant cette 4<sup>e</sup> étape

L'oxydation des fluorures de manganèse lithiés synthétisés ne sera pas considérée dans ce travail, bien que pouvant potentiellement conduire à la synthèse d'oxyfluorures lithiés.

5. Enfin, afin de passer directement de la base au 3<sup>e</sup> étage de la pyramide, nous envisageons d'étudier la fluoration « one-pot » de mélanges d'oxydes de lithium et d'oxydes de manganèse.

Enfin, nous envisageons dans une dernière étape de retravailler les procédés concluants parmi les étapes 2, 4 et 5 avec pour objectif la synthèse d'une structure désordonnée.

Les caractérisations envisagées en routine sont la mesure de prise de masse, la diffraction des rayons X sur poudre et la résonance paramagnétique électronique. Celles envisagées de manière plus ponctuelle sont le dosage des ions fluorures, la RMN  $^7\text{Li}$  et  $^{19}\text{F}$  et les cartographies MEB-EDX en coupe. L'ensemble des techniques et protocoles utilisés sont détaillés dans le chapitre suivant.

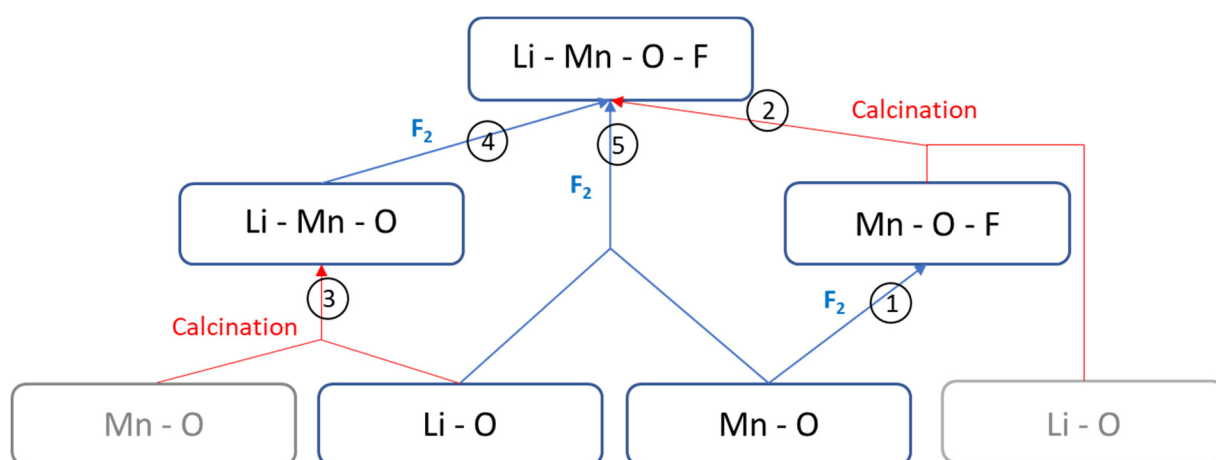


Figure 24. Schéma de la feuille de route de ce travail doctoral, en termes de voies de synthèse et de compositions visées



## II. Techniques et protocoles de caractérisation

II. Techniques et protocoles de caractérisation .....	52
Introduction .....	55
1. Nomenclature.....	56
A. Equipements de synthèse .....	58
1. Dispositif de fluoration - voie gaz-solide .....	58
2. Dispositif de calcination – voie solide-solide.....	63
3. Enceintes hydrothermales – voie solvothermale .....	65
4. Broyeur planétaire à boulets – voie mécano-chimique.....	65
B. Techniques de routine .....	66
1. Mesure de pression in-situ .....	66
a) Utilisation standard : Etanchéité du réacteur et suivi de pression.....	66
a) Utilisation non-conventionnelle : détection exhaustive des températures critiques de réaction .....	69
b) Utilisation avancée : effectuer des bilans de matière .....	70
c) Utilisation non-conventionnelle : caractérisations des états d'avancement partiels et étude cinétique.....	72
2. Pesée .....	74
a) Protocoles expérimentaux .....	74
b) Utilisation standard : prise de masse des échantillons .....	74
3. Diffraction des rayons X sur poudre (DRX) .....	76
a) Protocoles expérimentaux .....	76
b) Utilisation standard : identification de phases dans la part cristalline des échantillons .....	76
4. Résonance paramagnétique électronique (RPE).....	78
a) Théorie de la spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE) .....	78
b) Protocoles expérimentaux .....	81
c) Utilisation avancée : RPE quantitative.....	83

d)	Utilisation avancée : dosage des Mn <sup>2+</sup> /Mn <sup>4+</sup> par RPE .....	87
e)	Utilisation non-conventionnelle : cartographie des composés de référence .. .....	88
C.	Techniques complémentaires .....	91
1.	Dosage des ions fluorures.....	91
a)	Protocoles expérimentaux .....	91
b)	Utilisation standard : mesure de la concentration massique en fluor d'un composé solide.....	93
2.	Microscopie électronique à balayage (MEB) et cartographies de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), de surface ou en coupe .....	95
a)	Protocoles expérimentaux .....	95
b)	Utilisation avancée : déconvolution des spectres EDX en coupe pour caractériser la répartition en profondeur des éléments Mn, O et F.....	96
3.	Résonance magnétique nucléaire à l'état solide (RMN) .....	97
a)	Protocoles expérimentaux .....	97
b)	Utilisation standard : perturbation de l'acquisition par les éléments paramagnétiques .....	99
D.	Techniques exceptionnelles.....	100
1.	Analyse thermogravimétrique couplée spectrométrie de masse (ATG-MS).. .....	100
a)	Protocoles expérimentaux .....	100
b)	Utilisation non-conventionnelle : détection des températures critiques de réaction .....	102
2.	Spectroscopie d'absorption X (XAS).....	102
a)	Protocoles expérimentaux .....	102
b)	Utilisation standard : mesure du nombre d'oxydation moyen du manganèse .....	103

## Introduction

Ce chapitre présente les équipements et protocoles de synthèse et de mesure, et répond à plusieurs objectifs :

- Donner suffisamment d'informations techniques pour permettre la reproduction des résultats obtenus dans le cadre de ce doctorat
- Eprouver expérimentalement les techniques de caractérisation sur des références, afin d'en estimer la reproductibilité et les incertitudes de mesures
- Présenter les protocoles et astuces imaginés et développés dans le cadre de ce doctorat

Dans ce chapitre les techniques de caractérisations sont classées par fréquence d'utilisation (de routine, complémentaires et exceptionnelles). Chaque sous-partie présentant une technique est structurée de la manière suivante :

- Les considérations théoriques seront données uniquement si la technique est jugée hors routine ou mal connue du commun des lecteurs, et en pratique uniquement pour la Résonance paramagnétique électronique.
- Les protocoles expérimentaux incluront des paragraphes techniques adressés aux scientifiques souhaitant reproduire ce qui est présent dans ce manuscrit.
- Les sous-parties « utilisation standard » estimeront la reproductibilité et les écarts-types de la technique dans ses modalités d'utilisation les plus courantes.
- Les sous-parties « utilisation avancée » détailleront les utilisations avancées de la technique décrites dans les manuels théoriques, mais nécessitant un travail expérimental de développement et de calibration.
- Les sous-parties « utilisation non-conventionnelle » détailleront les utilisations avancées ou détournée de la technique, non décrites dans les manuels théoriques. Les astuces et protocoles correspondants ont été imaginés et développé en cours de doctorat pour répondre aux problématiques rencontrées.

La quasi-totalité des analyses de données et des tracés de courbes sont réalisés en Python. Les principales lignes de codes utilisées sont fournies dans les sous-parties concernées.

## 1. Nomenclature

Les produits de réaction présentés dans ce manuscrit de thèse seront nommés selon le protocole de synthèse qui a mené à leur formation. La nomenclature utilisée est décrite dans cette sous-partie. Une version synthétique est insérée dans manuscrit ; elle permet de mieux appréhender la nomenclature et de s'y habituer. Les produits sont généralement présentés par séries faisant varier un paramètre de synthèse. La partie commune de leur nomenclature sera donc mise en évidence dans un premier temps, puis les seront identifiés par la partie variable de leur nomenclature.

La nomenclature précurseur peut être condensée de la manière suivante : **[Formule brute composé][pré-traitement]**

Et dans le cas d'un mélange : **[stœchiométrie][Formule brute composé 1]:[stœchiométrie][Formule brute composé 2] [pré-traitement]**

Les stœchiométries sont molaires et valent implicitement 1 si elles ne sont pas indiquées. Les spécificités comme l'atmosphère de mélange ou de broyage, ou le pressage en pastille seront indiquées dans le texte pour ne pas alourdir la nomenclature.

Liste des indicatifs de pré-traitement en indice :

Indicatif	Pré-traitement correspondant
nano	Poudre nanométrique
broy	Broyée selon les conditions indiquées dans le texte

Pour la nomenclature produit, la séquence sera : **[précurseur] espace [méthode de synthèse][protocole de synthèse][température maximale atteinte durant la synthèse] espace [informations supplémentaires]**

Liste des indicatifs des méthodes de synthèse :

Indicatif	Pré-traitement correspondant
xF	Fluoration avec un ratio molaire élémentaire $x = F/Mn$
F	Fluoration sans mesure de stœchiométrie
C	Calcination

Liste des indicatifs des protocoles de synthèse (fluorations) :

Indicatif	Protocole de synthèse correspondant
fix	(Statique à température fixe) Mise sous vide du réacteur, puis montée à température, puis injection du fluor
var	(Statique à température variable) Mise sous vide du réacteur, puis injection du fluor, puis montée à température
dyn	(Dynamique) Débit continu de fluor à pression atmosphérique

Liste des indicatifs des protocoles de synthèse (calcinations) :

Indicatif	Protocole de synthèse correspondant
air	Calcination sous air
vid	Calcination sous vide statique, sans cuivre sacrificiel
Cu	Calcination sous vide statique, avec cuivre sacrificiel

La Table 7 donne des exemples de nomenclature pour certains composés et les séries de composés auxquelles ils appartiennent.

Produit	Description
$\text{MnO}_{\text{broy}} 5\text{F}_{\text{fix}}400^{\circ}\text{C}$	Un précurseur constitué uniquement de MnO mecano-broyé sous argon a été fluoré par 5 équivalents molaires en fluor. Le réacteur a été tiré sous vide, puis porté à 400°C avant que le fluor ne soit injecté. Les conditions de mécano-broyage sont explicitées dans le corps de texte correspondant  Dans une série étudiant l'effet de la température, les différents produits seront ensuite simplement nommés « 400°C », « 300°C », « 200°C » etc ...
$2\text{LiBr}:0.5\text{Mn}_2\text{O}_3 \text{F}_{\text{var}}500^{\circ}\text{C}$	Un mélange non-broyé de LiBr:Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> à 2:0,5 en ratio molaire a été réalisé sous air. Il a ensuite été fluoré sans mesure de la quantité de fluor injectée. Pour cela, le réacteur a été tiré sous vide, le fluor a été injecté à température ambiante puis le réacteur a été porté en température.  La rampe de montée en température est explicitée dans le corps de texte

	Dans une série étudiant l'effet de la stœchiométrie, les différents produits seront ensuite simplement nommés « 2 :0.5 », « 2 :1 », « 2 :1.5 » etc ...
LiOH:MnO F400°C tup'	Un mélange non-broyé de LiOH:MnO en ratio molaire 1 :1 a été réalisé en boîte à gants. Il a ensuite été fluoré selon un protocole particulier décrit dans le corps de texte correspondant. On sait toutefois que la température de synthèse atteint et ne dépasse pas 400°C. Le tupperware sous azote a été utilisé pour cette synthèse (étape de préparation du mélange réactif et étape de récupération du produit)  Dans une série étudiant l'effet de l'oxyde précurseur, les différents produits seront ensuite simplement nommés « MnO », « Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> », « Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> » etc ...
MnO C <sub>Cu</sub> 900°C 10h	Un précurseur uniquement constitué de MnO non-broyé a été calciné sous vide statique avec utilisation de cuivre sacrificiel. Le plateau à 900°C a duré 10h

Table 7. Exemples de composés et de séries de composés

## A. Equipements de synthèse

Les équipements de synthèse utilisés dans le cadre de ce doctorat sont décrits dans cette partie. Les portions des protocoles de synthèse étant communes à la quasi-totalité des synthèses sont également décrites.

### 1. Dispositif de fluoration - voie gaz-solide

Le fluor moléculaire F<sub>2</sub> est un gaz corrosif. Manipuler cet élément nécessite d'appliquer rigoureusement les protocoles de mise en sécurité et d'utiliser un équipement dédié.

Le dispositif de fluoration utilisé dans le cadre de ce doctorat est situé dans une sorbonne, et comporte trois principaux éléments. Le réacteur de fluoration, dans lequel se déroulent les synthèses, le circuit en amont du réacteur qui permet de contrôler l'injection de fluor, d'azote et de faire le vide dans le réacteur, et le piège en aval du réacteur qui permet de neutraliser la part de fluor qui n'aurait pas réagi. Un schéma du dispositif de fluoration est présenté Figure 25.

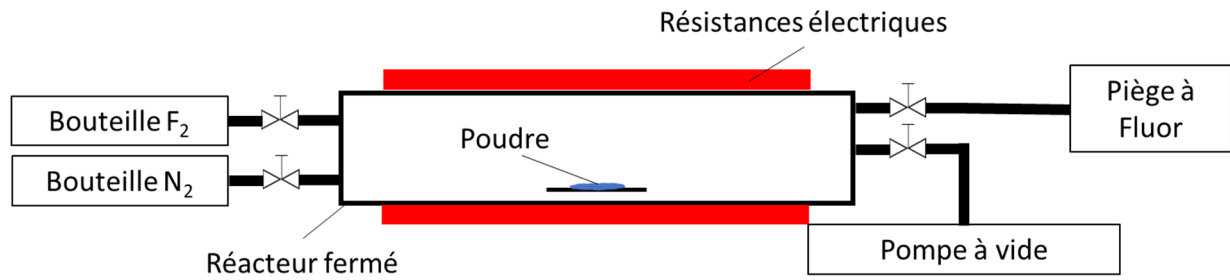


Figure 25. Schéma du dispositif de fluoration

Le réacteur de fluoration utilisé dans le cadre de ce doctorat est de forme cylindrique et a un volume de 1150 mL. Ce réacteur est réalisé en inconel, alliage qui forme une couche de passivation au contact du fluor et y est donc résistant jusqu'à 650°C. Le fluor moléculaire corrode en effet l'acier inoxydable à ces températures, ce qui prévient son utilisation pour les zones chaudes du dispositif. En revanche, les zones froides du dispositif, maintenues en permanence à température ambiante, sont réalisées en acier inox. Les tubulures amont et aval permettant de relier le réacteur au reste du dispositif sont ainsi en acier inox. Ces tubulures et raccords sont dimensionnés en quart de pouce, à l'image de l'ensemble des connections du dispositif de fluoration. Le réacteur est équipé de deux refroidisseurs à eau permettant de maintenir ses extrémités à température ambiante pendant les phases de chauffe. Enfin, une bride d'insertion de norme « KF40 » est installée sur la gauche du réacteur afin de permettre l'insertion et le retrait des nacelles contenant les produits à fluorer. La zone chaude du réacteur de fluoration, située entre les deux refroidisseurs à eau, est installée dans un four à résistance électrique. Ce four permet d'imposer une température de consigne allant de la température à 650°C. Le couvercle de ce four peut être ouvert pour réaliser un refroidissement du réacteur en quelques dizaines de minutes. De la brique thermique vient combler les espaces vides entre réacteur et four aux extrémités de ce dernier de manière à le rendre plus ou moins étanche en position fermée, afin de limiter les pertes de chaleur.

Les poudres que l'on souhaite fluorer sont déposées sur une nacelle plane en inconel passivé. Les nacelles utilisées font généralement entre 10 et 15 cm de long pour 3 cm de large. La poudre est généralement déposée en un tas ovale de 2x3 cm, d'une hauteur de l'ordre de mm bien que ces grandeurs ne soient pas mesurées en routine. Cette nacelle plate est déposée dans une nacelle en U de 60 cm de long également en inconel passivé. La position des nacelles est ajustée de manière à ce que la poudre à fluorer soit au centre de la zone homogène en température une fois la nacelle en U insérée dans le réacteur.



Le circuit amont au réacteur est équipé de deux débitmètres permettant d'injecter de façon contrôlée de l'azote ou du fluor dans le réacteur. Le débit d'injection maximal est de 400 mL.min<sup>-1</sup> pour l'azote et de 40 mL<sup>-1</sup> pour le fluor. En pratique, il faut 5 à 10 secondes pour que le débitmètre stabilise la consigne d'injection, et le débit délivré peut dépasser ces limites pendant ce temps initial. Le circuit amont est également équipé d'une pompe sèche permettant de faire le vide dans le réacteur. Pour des raisons de sécurité, l'utilisation de cette pompe doit se faire nécessairement après une étape conséquente de balayage du réacteur par de l'azote afin d'entraîner vers le piège tout reste de fluor ou de produit fluoré nocif pour la pompe. Cependant aucun nettoyage par balayage n'est parfait, du fait des volumes morts et de l'éventuelle adsorption ou sublimation de composés fluorés sur les parois du réacteur. Pour cette raison, la sortie de la pompe a été raccordée au piège, de manière à ce que les gaz aspirés ne soient pas relargués dans la sorbonne. Enfin, le piège à fluor installé en aval du réacteur est un épais cylindre en acier inox de 60 cm de haut pour 30 cm de diamètre. Dans ce cylindre sont disposés une succession de paniers métalliques remplis de chaux sodée. Ces composés réagissent avec le fluor à température ambiante, et le fluor injecté dans le piège par le bas est éliminé de la phase gaz au fur et à mesure de sa traversée des paniers.

En supplément, une collection de détecteurs sont installés dans la pièce de fluoration. Ces détecteurs constituent un système d'alerte permettant aux expérimentateurs d'évacuer la pièce en cas de détection de quelques ppm d'acide fluorhydrique dans l'atmosphère. De plus, des gants spéciaux résistants à l'acide fluorhydrique sont systématiquement équipés lors de manipulation incluant une ouverture du réacteur de fluoration.

Étanchéité du réacteur : Pour des raisons de sécurité, le réacteur de fluoration doit être prouvé étanche à chaque modification ou opération de maintenance (nettoyage de vanne, ajout de composant, etc ...). Pour ce faire, le réacteur est tiré sous vide à l'aide d'une pompe, puis la vitesse de remontée de la pression est mesurée par un manomètre. Cette vitesse de remontée de la pression est nommée « taux de fuite ». Le réacteur est considéré étanche d'un point de vue sécurité lorsque le taux de fuite mesuré après maintenance est inférieur à 15 mbar.h<sup>-1</sup>. Cependant, le taux de fuite représente également un taux de pollution de l'atmosphère réactionnelle. Pour cette raison, les maintenances effectuées dans le cadre de ce doctorat ont été jugées abouties lorsque le taux de fuite mesuré est inférieur à 1 mbar.h<sup>-1</sup>. Multiplier le taux de fuite par la durée moyenne d'une synthèse, et convertir cette pression en quantité de matière via la loi des gaz parfait permet d'avoir une grandeur à laquelle comparer les quantités de

matière moyennes des réactifs utilisés. Cette méthode permet de justifier le caractère négligeable de la pollution générée par 1 mbar.h<sup>-1</sup> de fuites.

Passivation de l'inconel : Le traitement de passivation de l'inconel consiste à réaliser une fluoration dynamique de la nacelle pendant plusieurs heures, avec comme consignes un débit en fluor de 40 mL.min<sup>-1</sup> et à une température supérieure ou égale à la température maximale utilisée par la suite pour les fluorations des échantillons.

Protocole standard de fluoration pour une expérience en statique : Par mesure de sécurité, un bref balayage à l'azote est systématiquement réalisé avant ouverture du réacteur de fluoration, même dans le cas où celui-ci est censé être propre. Les vannes amont et aval du réacteur sont ouvertes, et une consigne de débit d'azote de 400 mL.min<sup>-1</sup> est appliquée pendant 10 min. Les vannes amont et aval sont alors fermées pour isoler le réacteur. La bride d'insertion est ouverte avec précaution, et en cas de libération de fumées blanches ou d'odeur irritante malgré la protection de la sorbonne, la bride est refermée et la salle de fluoration est évacuée pendant une vingtaine de minutes. Si l'ouverture s'est déroulée sans incident, la poudre à fluorer est insérée dans le réacteur. La vanne aval de la pompe à vide est ouverte, la pompe est mise en route, puis la vanne amont de la pompe est ouverte afin de tirer le réacteur sous vide. L'acquisition numérique de pression est débutée. Une fois la pression jugée suffisamment basse, le réacteur est isolé de la pompe, qui est éteinte puis elle-même isolée. La notion de pression suffisamment basse réfère à une valeur différentielle de -0,960 bar, valeur qui est difficile à partager puisqu'elle dépend de la pression atmosphérique du jour où le zéro du manomètre a été effectué. Le réacteur est alors laissé au repos quelques minutes pour effectuer une estimation du taux de fuite, afin d'en vérifier l'étanchéité. L'expérience de fluoration en tant que telle est alors effectuée (injection à froid ou à chaud, rampe de température ou température fixe, etc ...). En fin de réaction, le couvercle du four est ouvert afin de refroidir le réacteur. Une fois à température ambiante, la vanne amont du réacteur est ouverte et de l'azote est injecté à un débit d'azote de 400 mL.min<sup>-1</sup> pour faire remonter le réacteur à pression atmosphérique. La vanne aval est alors ouverte et un flux constant d'azote est injecté pendant une heure à un débit de 200 mL.min<sup>-1</sup>. C'est l'étape de balayage. Les vannes amont et aval sont ensuite fermées afin d'isoler le réacteur. La bride d'insertion est ouverte avec précaution et la poudre fluorée est retirée du réacteur. Si l'on pense réutiliser le réacteur pour une nouvelle fluoration peu de temps après celle qui vient d'être effectuée, le réacteur est placé sous vide. Cela permet de désorber ou sublimer les éventuels produits restés dans le réacteur afin de limiter la potentielle pollution de l'expérience suivante. Si l'on pense laisser le réacteur au repos pendant plusieurs

jours, celui-ci est laissé sous azote afin d'éviter qu'il ne se remplisse d'air sur le long terme (pour un taux de fuite pessimiste de  $5 \text{ mbar}\cdot\text{h}^{-1}$ , il faut 10 jours au réacteur pour se remplir d'air).

Protection des produits sensibles à l'air : Les produits fluorés peuvent être sensibles à l'air, et sont pour cette raison stockés en boîte à gant sous argon. Cependant, le réacteur de fluoration et la boîte à gants ne se situent pas dans le même bâtiment, et la pesée post-expérience ajoutée au transfert en boîte à gants résultent en une durée de mise à l'air des composés de l'ordre de 5 min. Les composés les plus sensibles auront réagi pendant cette durée. Cette observation est également valable concernant l'étape de préparation en amont de la fluoration pendant laquelle certains précurseurs sensibles peuvent s'hydrater.

Pour limiter les durées d'exposition à l'air, un tupperware de cuisine étanche a été percé en sa base et équipé d'une vanne permettant au choix de l'isoler ou de le relier au réseau d'azote. Le couvercle du tupperware est par ailleurs équipé d'une valve permettant de l'isoler ou de le mettre au contact de l'air. Cela permet ainsi de balayer le tupperware à l'azote pour le nettoyer de toute trace d'air ou d'humidité avant d'y placer la nacelle contenant la poudre à protéger et de l'isoler. De cette manière, les échantillons sont inertés le temps de les insérer dans le réacteur ou le temps de les amener jusqu'à la boîte à gant. Une photographie du tupperware est présentée Figure 26b. La durée d'exposition à l'air des échantillons sensibles est ainsi réduite à quelques secondes. La Figure 26a présente deux couples de synthèses témoins dont les paramètres de synthèses sont identiques deux à deux, à l'exception de l'utilisation ou non du tupperware en amont et en aval de la fluoration. La détection de phases cristallines minoritaires apporte une preuve empirique de l'efficacité du tupperware.

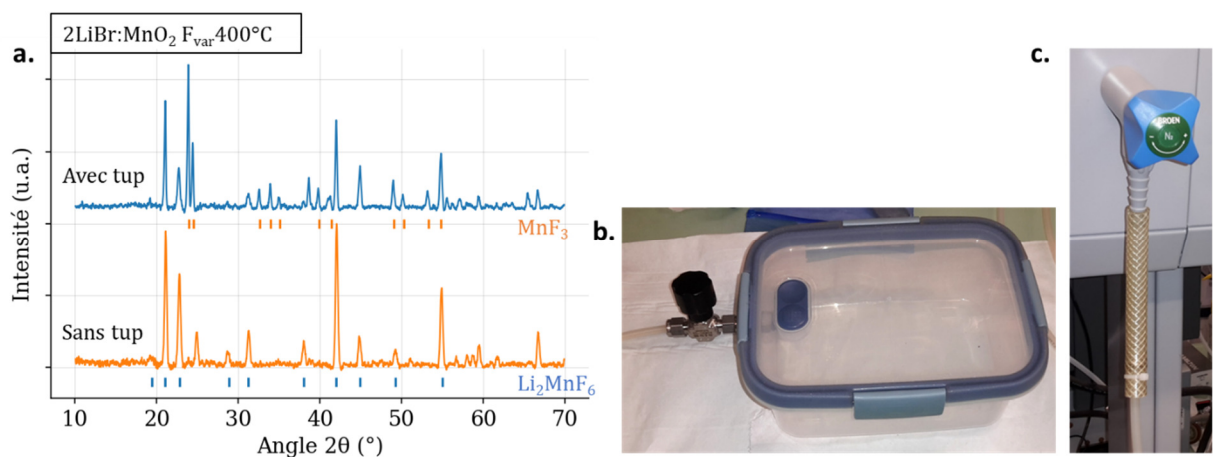


Figure 26. (a) Diffractogrammes sur poudre des produits de deux synthèses identiques en tous points excepté l'utilisation ou non du tupperware protecteur avant et après fluoration. (b) Photographie du tupperware. (c) photographie du raccord du tupperware au réseau d'azote

## 2. Dispositif de calcination – voie solide-solide

Le réacteur de calcination est un cylindre en alumine de 5 cm de diamètre et de 70 cm de long. Des brides en acier inox ont été montées à chacune de ses extrémités, et deux vannes respectivement en amont et en aval du réacteur permettent de rendre le réacteur étanche aux gaz. L'expérimentateur peut ainsi effectuer des calcinations sous air, sous azote statique ou dynamique, ou sous vide. Les brides en acier sont équipées de refroidisseur à eau permettant de maintenir à une température proche de la température ambiante les joints en nitrile assurant le contact étanche entre l'acier et l'alumine. La bride amont peut être ouverte pour insérer et retirer les échantillons. Ces échantillons sont des poudres déposées dans des nacelles en alumine. Le réacteur est connecté en amont au réseau d'azote et à une pompe à huile permettant de tirer le réacteur sous vide. La sortie de la pompe est redirigée vers un bras aspirant au cas où des fumées toxiques seraient rejetées. La bride aval est équipée d'un raccord qui peut être facilement démonté afin de mettre en contact l'atmosphère du réacteur avec l'air de la pièce. En configuration fermée, le raccord aval est connecté au même bras aspirant que la pompe. Un capteur de pression numérique est installé entre le réacteur et la vanne aval afin de permettre un suivi de la pression in situ pendant les expériences.

Le réacteur de calcination est placé dans un four à résistances électriques Aventec « 79300 Oven ». De la brique thermique a été utilisée pour combler les espaces entre le réacteur et le four afin de limiter les pertes de chaleur. Le four permet de chauffer le réacteur jusqu'à 1100°C, avec une zone de température homogène d'environ 10 cm au centre de celui-ci. Un profil de température réalisé sous air à 400°C est présenté Table 8.

Distance au centre (cm)	-20	-10	-5	-2.5	0	2.5	5	10	20
Température (°C)	231	325	362	371	376	377	374	353	249

Table 8. Profil de température au sein du réacteur de calcination pour une consigne de 400°C

Le contact entre le tube d'alumine et les brides en acier n'est cependant pas parfaitement étanche, et le réacteur accuse un taux de fuite d'environ 6 mbar.h<sup>-1</sup>. Les durées moyennes des expériences de calcination sont importantes, et la quantité de matière de polluant calculée à partir du taux de fuite mesuré ne peut être considéré négligeable face à la quantité de matière typiquement utilisée pour une synthèse. Une expérience témoin de calcination d'un oxyde de manganèse MnO à 900°C sous vide a conduit à son oxydation partielle en Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ce qui n'est pas censé arriver sous vide. La courbe de pression Figure 27 illustre les différentes étapes de

cette expérience témoin et met visuellement en évidence la remontée progressive en pression due aux fuites.

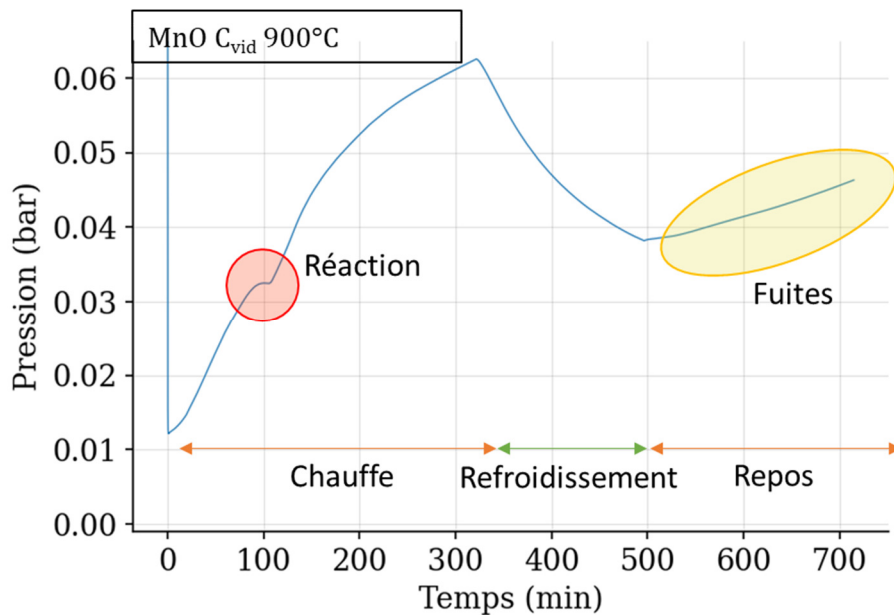


Figure 27. Pression fonction du temps pour une expérience témoin de calcination sous vide de MnO à 900°C

Limiter l'impact de la pollution : Ces fuites représentent dans le cadre de ce doctorat des pollutions délétères du milieu réactif par de l'eau ou de l'oxygène. Afin de limiter cette pollution, une faible quantité de cuivre nanométrique est placée directement sur la nacelle comportant le produit à calciner, ou sur une nacelle adjacente. Ce cuivre sacrificiel réagit avec l'eau et l'oxygène à des températures inférieures aux températures de réaction de la plupart des produits calcinés dans le cadre de cette thèse, et sa grande surface spécifique assure à cette réaction de dépollution une importante cinétique. Ainsi, la majeure partie de l'oxygène ou de l'eau qui fuit vers l'intérieur du réacteur est capturé par le cuivre avant de réagir avec l'échantillon. Par ailleurs, le taux d'oxydation du cuivre peut être estimé en fin d'expérience afin d'estimer la quantité d'oxygène capturé et de pouvoir la comparer à la quantité ayant fuité vers le milieu réactionnel. Cette estimation se réalise par analyse de la prise de masse du cuivre et par diffraction, du fait de l'existence de deux oxydes de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$ . La non fluoration du cuivre peut également être vérifiée par diffraction et dosage des ions fluorures, afin d'écartier l'hypothèse selon laquelle la prise de masse du cuivre est due à la captation de fluor initialement présent à l'état solide dans les échantillons à calciner. Enfin, le cuivre reste solide jusqu'à 1084°C, ce qui correspond à la température maximale de calcination, et son oxydation ne s'accompagne d'aucune émission d'espèce gazeuse qui viendrait ajouter du bruit aux courbes de pression. C'est en raison de ces différentes propriétés que le choix du composé

sacrificiel s'est porté sur le cuivre (réaction basse température, importante cinétique, possibilité d'analyses post-expérience, état solide et non émission de gaz parasite). La Figure 28a présente une photographie avant/après mettant en évidence l'oxydation partielle du cuivre, et la Figure 28b compare les figures de diffraction de deux composés dont les conditions de synthèse ont été identiques à l'exception de la présence ou de l'absence de cuivre sacrificiel. Cette expérience témoin permet de prouver l'efficacité de ce procédé de dépollution.

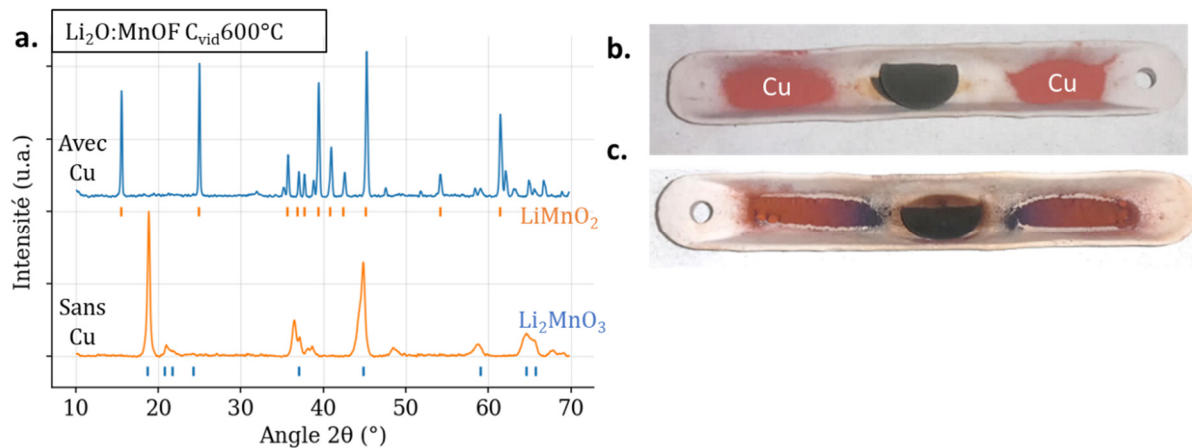


Figure 28. (a) Diffractogrammes sur poudre des produits de deux synthèses aux protocoles identiques à l'exception de l'utilisation ou non de cuivre sacrificiel. (b) Photographie d'une nacelle en alumine chargée d'une pastille de réactif et de cuivre sacrificiel avant calcination. (c) Photographie de la même nacelle après calcination, le changement de couleur du cuivre illustre son oxydation.

### 3. Enceintes hydrothermales – voie solvothermale

Les synthèses hydrothermales ont été réalisées dans des bombes en acier inoxydable équipées de chemisages en Teflon de 30 mL. Une étuve a été utilisée afin d'imposer les températures de synthèses comprises entre  $60^\circ\text{C}$  et  $180^\circ\text{C}$ .

### 4. Broyeur planétaire à boulets – voie mécano-chimique

Les synthèses par mécano-chimie ont été réalisées dans des bols de broyages en acier inoxydable de 50 mL, avec des billes en acier inoxydables de diamètres de 5 mm ou 10 mm. Le broyeur planétaire utilisé est un Retsch PM 100 permettant des vitesses de rotation comprises entre 0 et 500 rpm. Le contrepoids du broyeur est réglé à 700 g.

Produits sensibles à l'air : le bol de broyage est rempli en boîte à gants, et une bride vient serrer le couvercle du bol afin de le rendre hermétique à l'air. Le bol est sorti de boîte à gants et serré dans le broyeur planétaire. La bride est alors retirée. En fin de broyage, la bride est repositionnée sur le bol avant de défaire le serrage du broyeur. Le bol est introduit en boîte à gants avant d'y être ouvert afin de récupérer le produit.

## B. Techniques de routine

### 1. Mesure de pression in-situ

#### a) *Utilisation standard : Etanchéité du réacteur et suivi de pression*

Un capteur de pression numérique est installé en aval du réacteur. Il permet de mesurer et d'enregistrer en temps réel la pression au sein du réacteur. On suppose pour cela que la zone chaude du réacteur, où se trouve la poudre, est à l'équilibre de pression avec la zone froide, où se trouve le capteur. La pression mesurée est une pression différentielle, l'instrument retourne la différence de pression entre la pression mesurée et une référence interne proche de la pression atmosphérique. Cette technique de caractérisation est utilisée en routine, et présente la spécificité d'être l'unique mesure in-situ et en temps réel dont on dispose.

La première utilité de cette technique consiste à vérifier à chaque début d'expérience que le réacteur de fluoration est acceptablement étanche, ce qui permet d'assurer la sécurité de l'installation en détectant la moindre fuite anormale avant toute injection de fluor, et ce qui permet d'assurer que la pollution du milieu réactionnel par la matière apportée par les microfuites est négligeable en quantité devant la quantité de matière de réactif.

Sa seconde utilité est de fournir un suivi en temps réel de l'activité de la phase gaz. Apparaîtront sur le suivi de pression : les injections de fluor ou d'azote, les variations de température, les réactions chimiques entre la phase gaz et la phase solide (qui soit consomment soit libèrent du gaz) et les réactions internes à la phase gaz (dismutations, réactions intermoléculaires). L'enregistrement de ce suivi permet de le consulter a posteriori pour valider ou infirmer des hypothèses de réaction.

La Figure 29 présente les enregistrements de pression de plusieurs expériences témoins, permettant de se familiariser avec la lecture des courbes de pressions. La courbe bleue de la Figure 29a représente graphiquement la pression fonction du temps pour une expérience sans poudre réactive avec injection d'azote. Le capteur retourne la pression manométrique, c'est-à-dire la différence entre la pression mesurée et une référence interne proche de la pression atmosphérique. La pression initiale à  $t = -10$  min est de  $-0,960$  bar. Le suivi de pression nous apprend ainsi que cette expérience a débuté par une mise sous vide du réacteur. L'importante augmentation de pression peu avant  $t = 0$  min rend compte de l'injection d'azote dans le réacteur, et permet d'en mesurer le volume (environ 300 mbar). Puisque le réacteur a un volume fixe, les volumes de gaz sont par abus de langage exprimés en mbar. Une lecture de la pente

de cette augmentation permettrait par ailleurs de mesurer a posteriori le débit d'injection. L'augmentation progressive de la pression jusqu'à atteindre un palier au-delà de  $t = 150$  min rend compte de la montée en température du réacteur. La rampe de consigne appliquée pour cette expérience est de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , de la température ambiante jusqu'à  $500^{\circ}\text{C}$ . Enfin, la brusque chute de pression vers  $t = 180$  min rend compte de l'arrêt de la chauffe et de l'ouverture du couvercle du four, ce qui induit une rapide diminution de la température au sein du réacteur.

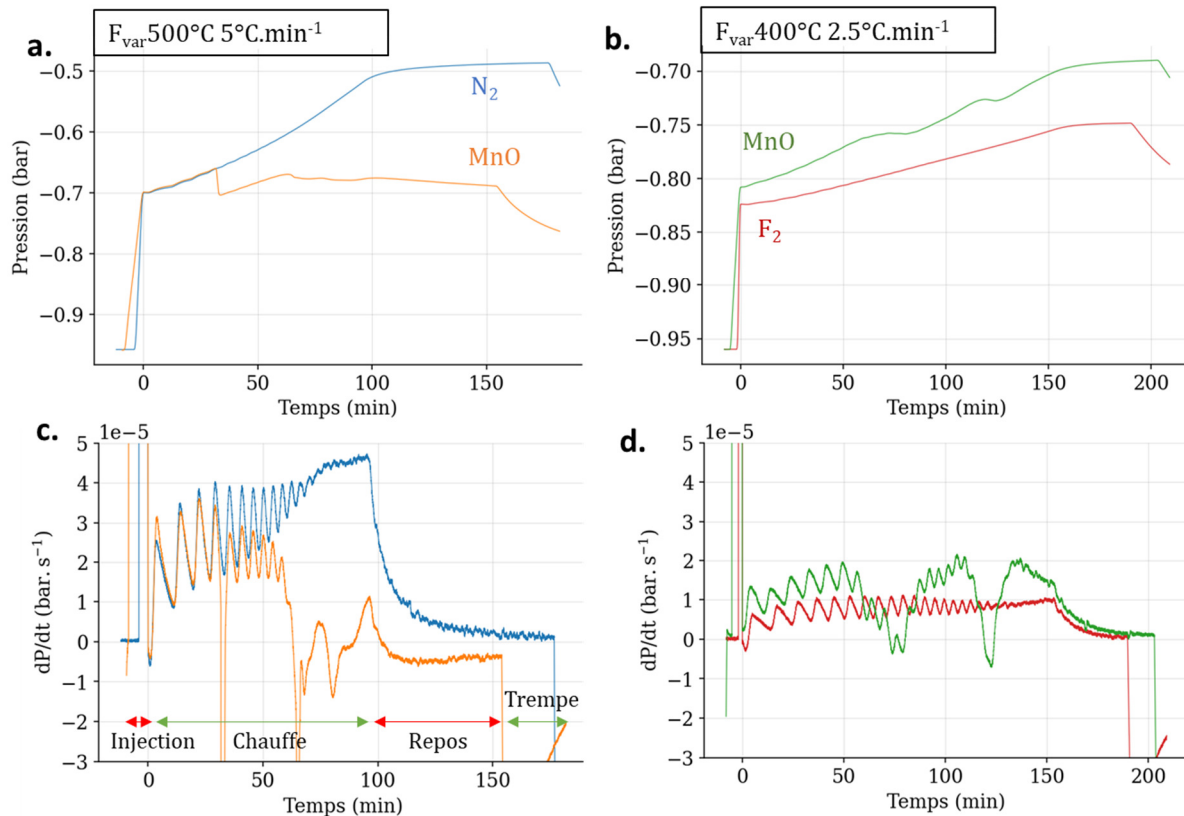


Figure 29. (a) Pression in-situ fonction du temps, pour deux expériences témoin partageant la même rampe de température et la même quantité initiale de gaz injecté. (b) Pression in-situ fonction du temps, pour deux autres expériences témoin partageant la même rampe de température. (c) Dérivée temporelle des courbes tracées en a. Les différentes étapes de la synthèse sont représentées par des doubles flèches afin de familiariser le lecteur avec leur signature en termes de dérivée de pression (d) Dérivée temporelle des courbes tracées en b.

La courbe orange de la Figure 29a représente graphiquement le suivi de pression d'expérience de fluoration d'un oxyde de manganèse. De la même manière que précédemment, le suivi de pression nous apprend a posteriori que le réacteur était initialement sous vide, qu'un volume de gaz similaire (ici du fluor) a été injecté avec un débit significativement plus faible que précédemment, que la température a été accrue selon la même rampe de consigne ( $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , de l'ambiante jusqu'à  $500^{\circ}\text{C}$ ) et enfin que la chauffe a été interrompue vers  $t = 155$  min pour débiter l'étape de trempe. La brusque chute de pression à  $t = 35$  min rend compte d'un transfert de matière de la phase gaz vers la phase solide. Puisque la phase gaz est uniquement constituée de fluor, cette chute rend compte d'une consommation de fluor, ici la fluoration de l'oxyde de



manganèse. D'autres accidents de pression observables entre  $t = 60$  min et  $t = 150$  min rendent également compte de réactions chimiques comportant des échanges de matière entre phase gaz et phase solide, ou au sein de la phase gaz. On notera en particulier la non-convergence vers un plateau de pression, mais vers une droite de pente négative. Cette caractéristique est détaillée dans le chapitre sur la fluoration des oxydes de manganèse.

La Figure 29b présente les suivis de pression d'un second couple d'expériences témoins. La courbe bleue correspond à une expérience sans poudre réactive avec injection de fluor : le réacteur est initialement sous vide ( $t = -10$  min), environ 140 mbar de fluor sont injectés ( $t \approx 0$  min), la température du réacteur est augmentée ( $t = 0$  à  $t = 160$  min, il s'agit d'une rampe à  $2.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , de la température ambiante à  $400^{\circ}\text{C}$ ), arrêt de la chauffe et ouverture du couvercle du four ( $t = 190$  min). La courbe orange correspond au même protocole, mais en présence de la même poudre d'oxyde de manganèse que Figure 29b. Plusieurs différences sont observables : injection d'environ 160 mbars de fluor, deux accidents de pression rendent compte d'au moins deux réactions, la pression converge vers une droite à faible pente positive. Cette comparaison témoin permet de prouver que les variations de pression observées sur les courbes orange ne résultent pas d'une dismutation du fluor moléculaire, mais bien d'une réaction avec la poudre réactive.

Représenter les dérivées temporelles des suivis de pression permet de mieux rendre compte des variations de pression et de faciliter les lectures de pente. La Figure 29c représente ainsi graphiquement les dérivées des courbes de la Figure 29a. Le palier initial de la courbe bleue permet une lecture directe du faible taux de fuite pour cette expérience, et un zoom arrière permettrait une lecture directe du taux d'injection d'azote ( $> 5 \cdot 10^{-5} \text{ bar}\cdot\text{s}^{-1}$  dans ce cas). On observe d'importantes variations périodiques de dérivée qui diminuent en amplitude au cours du temps. Ces variations sont dues au système de contrôle du four, qui peine à prendre en compte l'inertie thermique système lorsqu'il doit appliquer la rampe de consigne en température. Ces oscillations sont reproductibles d'une expérience à l'autre et leur amplitude est proportionnelle à la quantité de gaz présente dans le réacteur (non pas pour des raisons d'inertie thermique, car la masse de gaz est négligeable devant celle du réacteur, mais parce que la pression est proportionnelle à la quantité de gaz). La convergence vers 0 de la courbe bleue entre  $t = 90$  min et  $t = 180$  min est une mesure plus précise de la convergence de la pression vers un plateau (dérivée nulle). Enfin, les valeurs fortement négatives de la courbe dérivée au-delà de 180 min rendent compte de l'étape de trempe. Les « puits » de dérivée de la courbe orange permettent quant à eux de clairement distinguer les différentes variations de

pression liées à des réactions chimiques, et la convergence de la dérivée vers une valeur négative permet une mesure directe de la pente négative de la droite vers laquelle converge la courbe de pression. Du point de vue chimique, cette valeur rend compte d'une réaction lente à cinétique d'ordre zéro. La Figure 29d représente les dérivées temporelles des courbes de la Figure 29a. On y retrouve les oscillations dues au système de contrôle du four, reproductibles entre les deux expériences, mais différentes de celles de la Figure 29c car rendant compte d'une rampe en température différente ( $2.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  vs  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

*a) Utilisation non-conventionnelle : détection exhaustive des températures critiques de réaction*

Lorsque l'on souhaite faire réagir ensemble deux composés par voie solide-gaz, une des premières questions que l'on se pose est : à quelle température ? En particulier, dans le cas où aucune recherche n'a été effectuée sur ledit mélange, il est difficile voire impossible de répondre scientifiquement à cette interrogation. Une approche commune consiste à échantillonner l'axe de température avec un plan d'expériences (par exemple en réalisant quatre expériences respectivement à 100, 200, 300 et  $400^{\circ}\text{C}$ ). Mais cela prend du temps, et une description discrète d'un axe continu laisse nécessairement de nombreuses zones d'inconnu.

Pour répondre plus efficacement à cette question, une astuce expérimentale a été conçue dans le cadre de ce doctorat. Cette astuce prend appui sur la technique du suivi de pression. En effet, dans le cas des synthèses gaz-solide, toute réaction entre la phase solide et la phase gaz induit un échange de matière entre les deux phases, qui se traduit par une variation de pression. Donc s'il on injecte à froid un excès de fluor, et qu'on applique une rampe de température de la température minimale à la température maximale de notre dispositif, toute réaction se produisant dans notre réacteur va se traduire par un accident sur la courbe de pression. Il suffit alors de recenser les accidents de pression et de relever la température de consigne qui leur est associée pour réaliser en une seule expérience une description continue, donc exhaustive, de l'axe en température. Cette expérience fournit ainsi à l'expérimentateur l'ensemble des températures critiques de réaction qu'il peut être intéressant de tester. Un exemple de mise en œuvre de ce procédé est représenté Figure 30b.

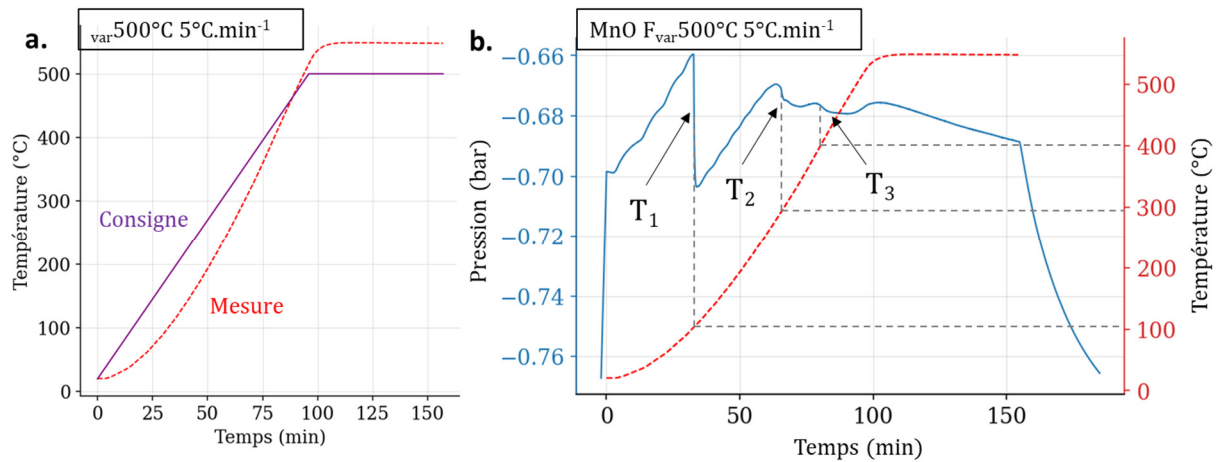


Figure 30. (a) Température de consigne et température in-situ fonction du temps pour une expérience témoin sous azote. (b) Pression fonction du temps pour une expérience de fluoration d'un oxyde de manganèse et température mesurée de la figure a. Les deux synthèses partagent la même rampe de consigne. Les accidents de pression correspondant à des réactions chimiques et la méthode de mesure des températures critiques correspondantes sont mis en évidence par des flèches noires.

En pratique cependant, l'inertie thermique des équipements induit un écart significatif entre la température de consigne et la température réelle dans le réacteur, ce qui vient fausser la mesure des températures critiques. Une mesure de la température au sein du four mais à l'extérieur du réacteur permet de réduire en partie cet écart. En allant plus loin, une mesure de la température au sein du réacteur permettrait de le combler, mais le caractère corrosif du fluor moléculaire empêche l'installation de thermocouples au sein du réacteur. Une tentative de protection d'un thermocouple par une gaine en inconel passivé a été réalisée mais a été avortée pour cause de corrosion de la pointe de la gaine. Une photographie de la gaine après fluoration est jointe en annexe. En seconde solution, une expérience témoin a été réalisée sous azote afin de proposer une correspondance de température au plus proche de la réalité. L'utilisation d'azote et non de fluor a rendu possible la disposition d'un thermocouple à l'emplacement prévu pour la poudre réactive ce qui a permis l'acquisition d'un profil de température pour chacune des rampes de température utilisées. Ce profil représenté Figure 30a rends bien compte de l'écart entre température in-situ et température de consigne, et permet une lecture directe des températures critiques Figure 30b.

### b) Utilisation avancée : effectuer des bilans de matière

Le réacteur de fluoration a un volume fixe et connu « V », et l'expérimentateur peut faire le choix de fixer à une valeur connue la température du réacteur « T ». Dans ce cas, la connaissance d'une loi comportementale valide pour la phase gaz  $P = f(n, V, T)$  permet de convertir les mesures de pression « P » en mesure de la quantité de matière dans la phase gaz. Cette mesure de la quantité de matière ouvre la voie à la réalisation de bilans de matière.

La plus simple de ces lois comportementales est la loi des gaz parfaits. Une série de cinq expériences a été réalisée pour tester la validité de cette loi à température ambiante. Pour chacune d'entre elle, le réacteur a été tiré sous vide, et un volume précis de fluor a été injecté. Les valeurs de pression à l'équilibre ont été relevées. La Figure 31a compare ces valeurs mesurées aux valeurs calculées à partir des volumes de fluor injectés en utilisant la loi des gaz parfaits. L'écart-type de la liste des différences  $P_{\text{mes}} - P_{\text{th}}$  vaut 4.2 mbar et atteste la validité de cette loi comportementale à température ambiante

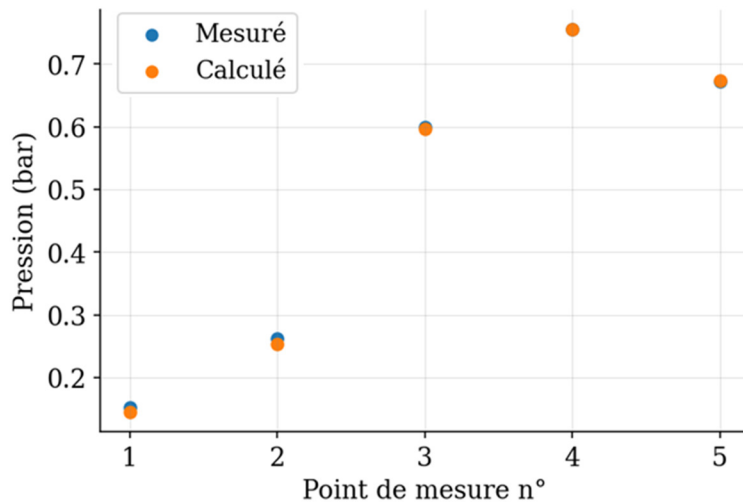


Figure 31. Pressions mesurées et pressions calculées (via la loi des gaz parfait) pour cinq injections de gaz dans le réacteur.

Deux autres séries d'expériences ont été réalisées pour tester la validité de cette loi comportementale à 250°C et à 400°C : une fois la pression à chaud stabilisée, le réacteur a été refroidi jusqu'à la température ambiante, et la pression à froid a été mesurée. Les courbes de pressions de la série à 400°C sont graphiquement représentées Figure 32a. Les abruptes remontées de pression aux temps positifs correspondent à l'injection d'azote (étape de balayage du réacteur). Les rapports mesurés pression à chaud / pression à froid sont représentés par des points Figure 32b, et les rapports théoriques calculés avec la loi des gaz parfaits sont représentés par des constantes. Les rapports mesurés diffèrent du rapport théorique, la loi des gaz parfait n'est donc pas valide à 250°C et 400°C. Mais ces rapports sont proches entre eux au sein d'une même série, ce qui nous permet d'établir une constante empirique propre à chaque température. Ces lois corrigées des gaz parfaits permettent donc à l'expérimentateur de convertir la pression mesurée en quantité de matière en phase gaz. Cette détermination de constante nécessite cependant la réalisation de plusieurs expériences de calibration.

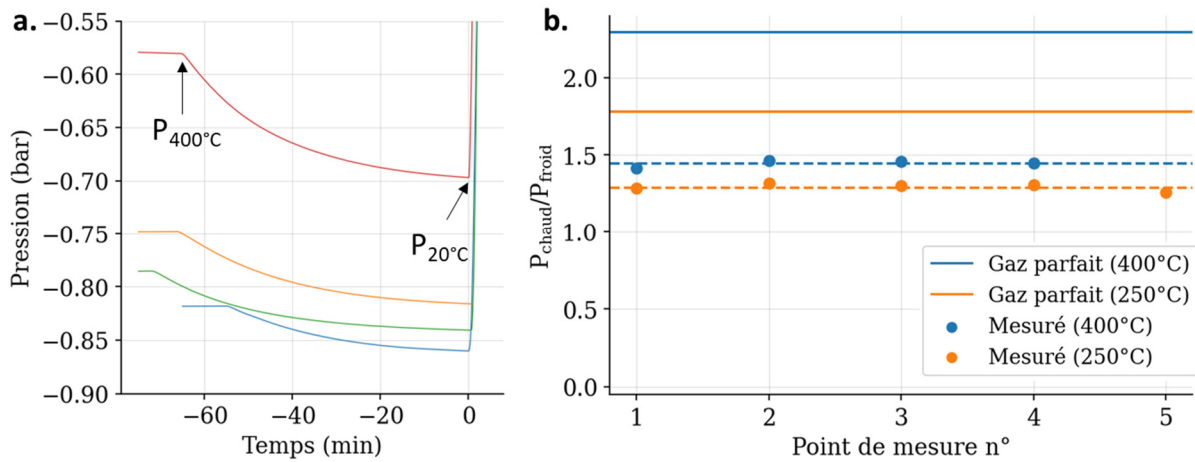


Figure 32. (a) Pression in-situ fonction du temps pour cinq étapes de trempe (rouge : MnO F<sub>var</sub> 400°C, orange : F<sub>2</sub> F<sub>var</sub> 400°C, vert : Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>:MnO<sub>bro</sub>y F<sub>fix</sub> 400°C mécano-broyé en pré-traitement et bleu : MnO F<sub>fix</sub> 400°C) (b) Ratios pression à chaud / pression à froid mesurée (points), moyennes de ces séries de ratios (lignes pointillées) et ratios théoriques calculés via la loi des gaz parfaits (lignes pleines).

$$\eta^{phase\ gaz} = \frac{(P_{x^\circ C} / \text{ratio empirique}) * V_{reacteur}}{R * T_{20^\circ C}}$$

### c) Utilisation non-conventionnelle : caractérisations des états d'avancement partiels et étude cinétique

Il arrive que la nature du produit d'une synthèse dépende de la stœchiométrie des réactifs. Une des premières questions qu'on se pose dans ce cas est : quelles stœchiométries utiliser pour d'obtenir les produits intermédiaires purs ? Ici encore, une approche commune consiste à échantillonner l'axe en stœchiométrie par un plan d'expérience, et cette approche est valide, bien que chronophage. Nous présentons ici une astuce expérimentale permettant de retrouver ce résultat en une seule expérience. Cette astuce utilise le suivi de pression et couple une analyse de la cinétique des réactions de formation à des bilans de matière intermédiaires.

Une fois la poudre réactive insérée, le réacteur est tiré sous vide, puis est chauffé à une température suffisante pour que les réactions ne soient pas bloquées cinétiquement. Pour illustrer le fonctionnement, nous nous appuyons sur la fluoration d'un oxyde de manganèse Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Une petite quantité contrôlée de fluor est injectée dans le réacteur. Cette quantité est le « pas d'échantillonnage » classiquement utilisé dans les plans d'expériences. Dans notre exemple, on souhaite explorer l'axe de stœchiométrie F<sub>2</sub>:Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 0:1 à 3:1, et on choisit un pas de 0.1. On injecte donc un volume de fluor dont la quantité de matière correspond à 0.1 fois la quantité de matière de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Une fois la quantité injectée, on attend que la pression se stabilise, puis on répète l'opération 29 fois. La Figure 33 représente graphiquement le suivi de pression correspondant à cette expérience.

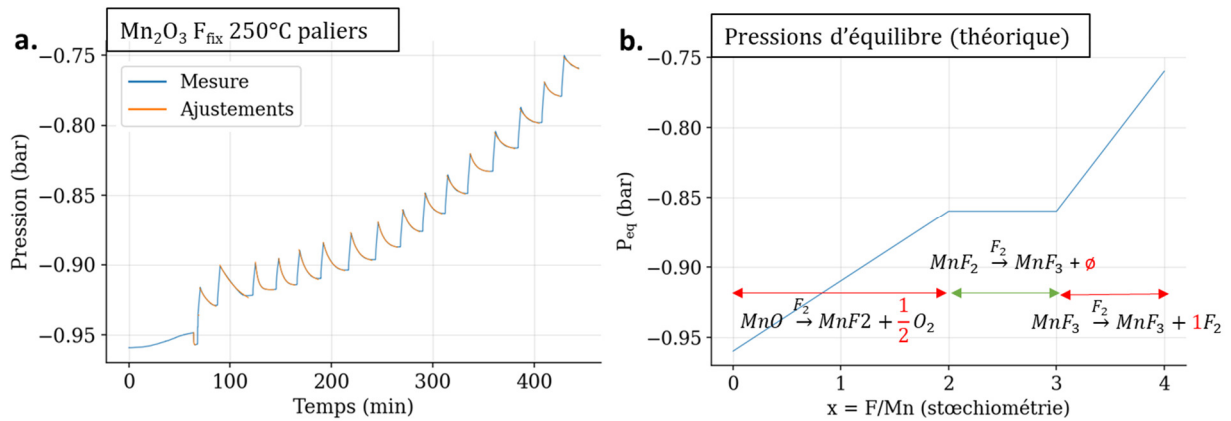


Figure 33. (a) Pression in-situ fonction du temps et ajustement exponentiel des parties décroissantes. (b) Illustration de l'évolution de la pression fonction du temps pour une expérience à injection lente et continue de fluor. Les équations bilan correspondant aux réaction successives permettent d'établir un lien entre pente de pression et stœchiométrie de produit de réaction gazeux.

Chacune des étapes de stabilisation de la pression rend compte d'une mise à l'équilibre du système vers un état thermodynamique intermédiaire spécifique. La pression à l'équilibre correspondante peut être convertie en quantité de matière en phase gaz, ce qui fournit à l'expérimentateur une courbe de la quantité de matière en phase gaz fonction de la stœchiométrie. Dans le cas simple où plusieurs réactions bien définies s'enchaînent, cette courbe est une droite brisée dont les angles correspondent aux conditions stœchiométriques d'obtention des produits intermédiaires purs. La Figure 33b présente une illustration de ce principe.

Par ailleurs, chacune des étapes de stabilisation de la pression rend compte d'une mise à l'équilibre du système avec une cinétique spécifique. En première approche, on peut généralement faire l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1 et ajuster chacune des convergences par une courbe exponentielle. Dans l'équation ci-dessous :  $P_{eq}$  est la pression à l'équilibre,  $k$  est la constante de cinétique et  $t_0$  est un temps de référence. Cet ajustement fournit à l'expérimentateur la courbe des pressions d'équilibres détaillée précédemment, ainsi qu'une courbe de la constante cinétique de réaction fonction de la stœchiométrie. Cette information permet dans certains cas de se positionner sur des mécanismes de formation.

$$P(t) = P_{eq}(1 - e^{k(t-t_0)})$$

## 2. Pesée

La prise de masse est une mesure quantitative fournissant des informations sur la phase solide et ouvrant la voie à des bilans de matière.

### *a) Protocoles expérimentaux*

Produits non sensibles à l'air : La nacelle de fluoration est pesée puis tarée sous air, la poudre de réactif y est versée et l'ensemble est replacé sur la balance pour mesurer la masse initiale de produit. En fin d'expérience, la nacelle pleine est retirée du réacteur et pesée dans la foulée.

Produits sensibles à l'air : La nacelle pleine est placée sous azote dans un tupperware pendant quelques minutes séparant la pesée de l'insertion dans le réacteur. En fin d'expérience, la nacelle est immédiatement placée sous azote dans un tupperware puis rentrée en boîte à gant avant d'être pesée.

### *b) Utilisation standard : prise de masse des échantillons*

Les nacelles passivées utilisées sont censées être parfaitement inertes, mais en pratique ce n'est pas tout à fait le cas. L'ensemble des pesées des différentes nacelles utilisées est tracé Figure 34a, et un zoom est effectué sur les trente premiers points de mesure. L'écart-type de cette série vaut 5,5 mg et est retenu comme incertitude de mesure sur la prise de masse. Pour ce faire, le point de mesure n°20 a été écarté car résultant probablement d'une erreur de mesure (mesuré 75 mg en dessous de la moyenne, sachant que l'expérience correspondante est décrite comme parfaitement habituelle dans le cahier de laboratoire). En comparaison, la masse typique de réactif pesée pour une expérience exploratoire est de 300 mg.

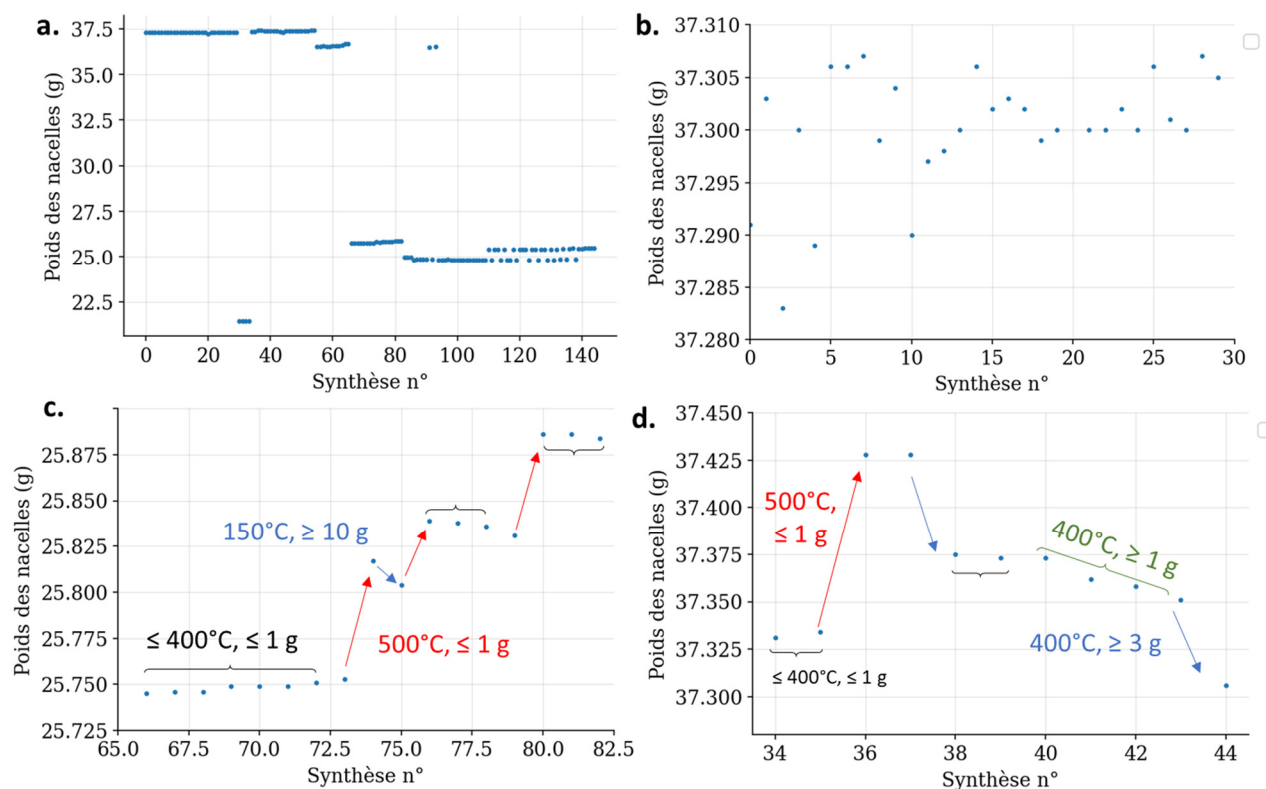


Figure 34. (a) Masse initiale des nacelles de fluoration fonction du n° de l'expérience. (b) Trente premiers points de la figure a. (c) Zoom sur une section de la série mettant en évidence l'effet « gain de masse de la nacelle » induit par les réactions à 500°C de consigne. (d) Zoom sur une section de la série mettant en évidence l'effet « perte de masse de la nacelle » induit par les réactions avec d'importantes masses de réactif (> 1 g ou > 3 g).

Deux catégories de synthèses induisent cependant des variations significatives de la masse à vide des nacelles. Les synthèses réalisées à 500°C augmentent considérablement la masse de la nacelle, la variation maximale observée est présentée Figure 34d, et correspond à une prise de masse de 100 mg après l'expérience n°35. Ce gain est de l'ordre de grandeur de la masse de réactif et vient perturber la mesure.

Les expériences n°73, 75 et 79 présentées Figure 34c constituent trois autres exemples parmi une collection de réactions témoins réalisées à 400°C ou moins avec une masse de réactif inférieure à 1g. Par ailleurs, les synthèses de montée en échelle réalisées avec des masses de réactif importantes diminuent la masse à vide de la nacelle. Cet effet est généralement observable à partir d'1g de réactif, en particulier lorsque la température de synthèse est élevée. Cet effet devient particulièrement significatif au-delà de 3g de réactif, avec des pertes de masses mesurées jusqu'à 50 mg. Ce gain de masse reste cependant négligeable devant la masse de réactif, et ne vient pas perturber la mesure.



### 3. Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

#### a) *Protocoles expérimentaux*

Les analyses de diffraction sur poudre sont réalisées sur un diffractomètre Panalytical X-Pert Pro équipé d'une source Cu K $\alpha$  et d'un détecteur linéaire X'celerator. L'indexation des pics de Bragg est effectuée à l'aide du logiciel open source Profex<sup>96</sup> alimenté par les bases de données COD<sup>97</sup> et ICSD<sup>98</sup>.

Produits non sensibles à l'air : Les poudres non sensibles à l'air sont étalées sur une plaque de verre (silice), et l'acquisition du diffractogramme est réalisée sous air pendant 30 min, avec rotation de la plaque de verre et avec un pas angulaire de mesure de 0.033°.

Produits sensibles à l'air (1<sup>ère</sup> et 2<sup>e</sup> années) : en boîte à gants sous argon, les produits sensibles à l'air sont déposés sur une plaque de polymère puis enfermés dans une cellule étanche dotée d'une fente recouverte de Kapton transparent aux rayons X. L'acquisition est ainsi réalisée sans rotation sous argon pendant 1h, avec un pas angulaire de 0.033° (Cellule « L »).

Produits sensibles à l'air (3<sup>e</sup> année) : en boîte à gants sous argon, une autre plaque de polymère et une autre cellule étanche sont utilisées. Dans cette cellule, la poudre est sous un dôme en polymère. Cela permet une acquisition avec rotation, sous argon, de durée standard 1h et avec un pas angulaire de 0.016° (Cellule « dôme »).

#### b) *Utilisation standard : identification de phases dans la part cristalline des échantillons*

Les polymères des cellules étanches, et dans une moindre mesure la plaque de verre, ajoutent au diffractogramme une ligne de base conséquente. Une correction de la ligne de base est donc systématiquement réalisée et la Figure 35 représente un motif avant et après correction pour chacune des trois méthodes d'acquisition. Le polymère cellule « L » ajoute également des pics de diffraction mineurs en 27.4°, 36.0° et 54.2°.

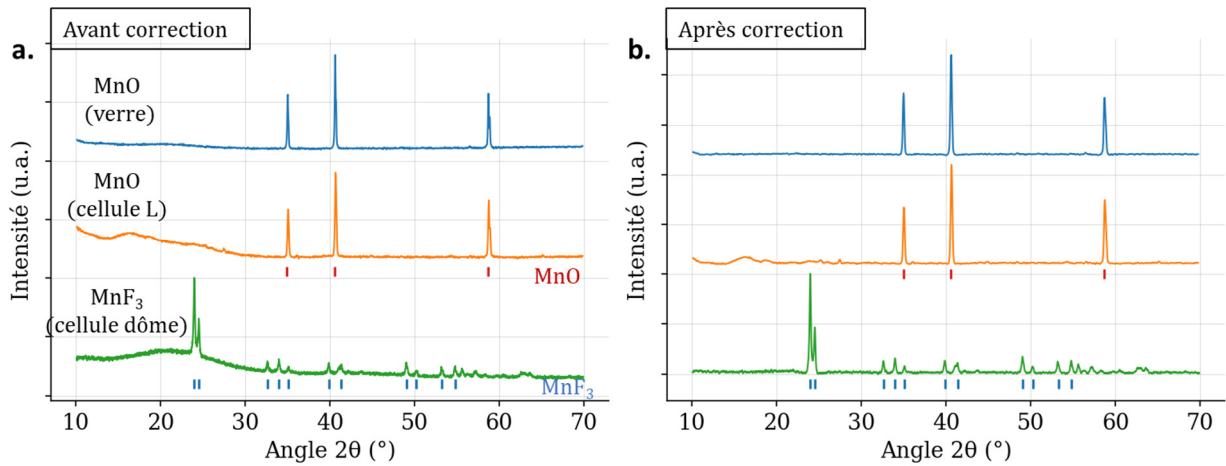


Figure 35. (a) Diffractogrammes X sur poudre de composés pour trois cellules d'acquisition différentes. (b) Mêmes diffractogrammes après correction automatique de la ligne de base

Par ailleurs, un artefact de mesure peut survenir dans le cas où l'échantillon est positionné au-dessus ou en-dessous du plan de référence du diffractomètre. Dans ce cas, la mesure effectuée par le détecteur en chaque angle théorique est en réalité une mesure en un angle réel différent du théorique. Les pics de Bragg s'en trouvent donc translatés sans que cette translation n'aie de sens physique (comme pourrait l'avoir une dilatation de la maille cristalline). Cet effet est illustré par un schéma Figure 36. Plusieurs acquisitions témoins sur des produits aux figures de diffraction théoriquement identiques ont été réalisées pour estimer empiriquement l'erreur standard sur la position en angle pour les trois protocoles d'acquisition. Les diffractogrammes correspondants sont tracés Figure 37a, avec un zoom sur le pic le plus intense Figure 37b. Ces expériences témoins permettent d'estimer l'incertitude de mesure sur à  $0.05^\circ$  sur verre, et à  $0.1^\circ$  en cellule « dôme ». Malgré un unique point, nous estimons grossièrement l'incertitude à  $0.1^\circ$  en cellule « L » par comparaison aux valeurs mesurées sur plaque de verre.

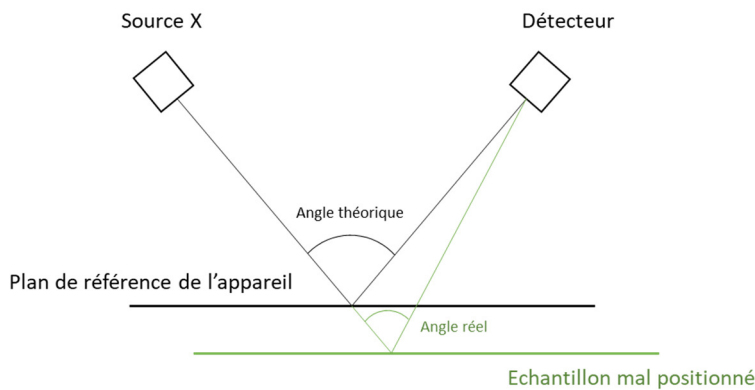


Figure 36. Schéma illustrant l'artefact de mesure d'angle dans le cas d'un échantillon positionné en dessous du plan de référence de l'appareil.

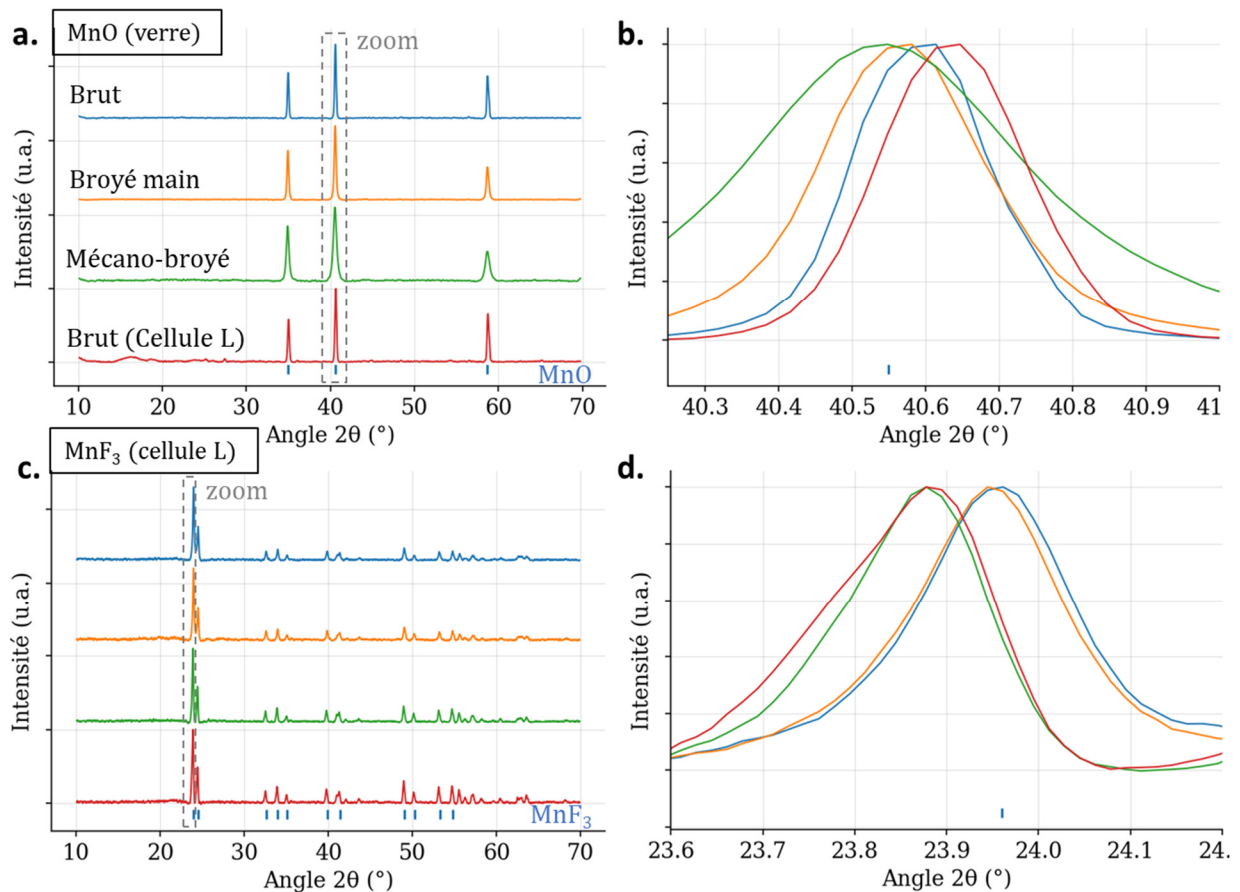


Figure 37. (a) Diffactogrammes X sur poudre de quatre échantillons de MnO acquis sur plaque de verre ou en cellule « L ». (b) Zoom sur le pic principal des diffractogrammes tracés figure a. (c) Diffactogrammes X sur poudre de quatre échantillons de MnF<sub>3</sub> acquis en cellule « dôme ». (d) Zoom sur le pic principal des diffractogrammes tracés figure c.

#### 4. Résonance paramagnétique électronique (RPE)

##### a) Théorie de la spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE)

La RPE est une technique de spectroscopie magnétique. Elle permet une caractérisation locale des éléments paramagnétiques et est en ce sens un excellent complément à la résonance magnétique nucléaire (RMN), qui est généralement perturbée par ces mêmes éléments paramagnétiques.

La technique consiste à appliquer un champ magnétique stationnaire sur l'échantillon, et à provoquer ainsi une levée de dégénérescence des états paramagnétiques dits « paires de Kramer ». Cet effet est illustré Figure 38a. L'expérimentateur va par ailleurs irradier l'échantillon par une  $\mu$ -onde, et l'excitation due à l'absorption de ce rayonnement

électromagnétique va produire des transitions d'états entre les deux niveaux d'énergie induits par levée de dégénérescence.

Cas particulier à la RPE, c'est le champ magnétique qui va être varié pour ajuster l'écart d'énergie, et non la longueur d'onde de la source lumineuse. Second cas particulier à la RPE, ce n'est pas l'absorption fonction du champ magnétique qui va être mesurée, mais la dérivée de cette courbe. En effet, pour chaque point de mesure, l'amplitude du champ magnétique va être modulée autour de la valeur théorique pour réaliser une collection de mesures d'absorption dont va être extraite par régression linéaire une mesure de la dérivée du signal. Cette hypothèse de linéarité locale n'est naturellement valide que si la modulation d'amplitude est faible devant la largeur du signal. Ainsi, et contrairement à la RMN, le champ magnétique appliqué varie au cours de la mesure et le spectre mesuré est une forme de Lorentzienne dérivée (dans les cas simples). La Figure 38bc illustre la correspondance entre Lorentzienne et Lorentzienne dérivée au travers de trois points particuliers.

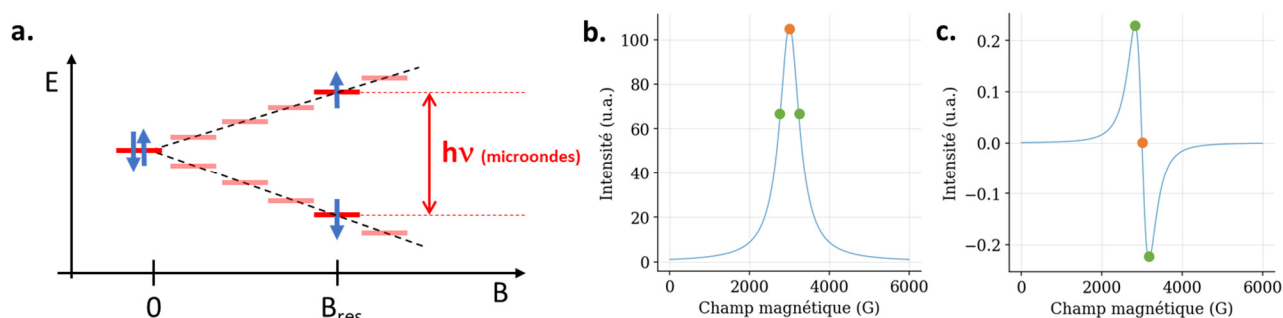


Figure 38. (a) Schéma représentant l'énergie fonction du champ magnétique de deux états d'un système paramagnétique présentant un doublet de Kramer. Le champ magnétique pour lequel l'écart d'énergie entre les deux états est égale à l'énergie de la  $\mu$ -onde (critère d'absorption) est mis en évidence (b) Lorentzienne, avec mise en évidence de trois points particuliers (c) Dérivée de la Lorentzienne tracée figure b, et mise en évidence des valeurs de dérivée de même abscisse que les trois points particuliers de la figure b.

Les courbes Lorentziennes, dérivées ou non, peuvent être entièrement décrites par trois paramètres. Un composé donné sera donc décrit en RPE par trois grandeurs physiques :

- Le facteur de Landé «  $g$  », obtenu par conversion de l'amplitude du champ magnétique à la résonance  $B_{res}$  (avec  $h\nu$  l'énergie de la  $\mu$ -onde, et  $\beta$  le magnéton de Bohr). Cette grandeur rend compte de l'abscisse au sommet  $x_0$  de la Lorentzienne non dérivée, et constitue en un sens un équivalent RPE au déplacement chimique en RMN.

$$g = \frac{h\nu}{\beta B_{res}}$$

- Le delta pic-à-pic «  $d_{pp}$  ». Cette grandeur rend compte de la largeur à mi-hauteur  $\Gamma$  de la Lorentzienne non dérivée

$$d_{pp} = 0.577\Gamma$$

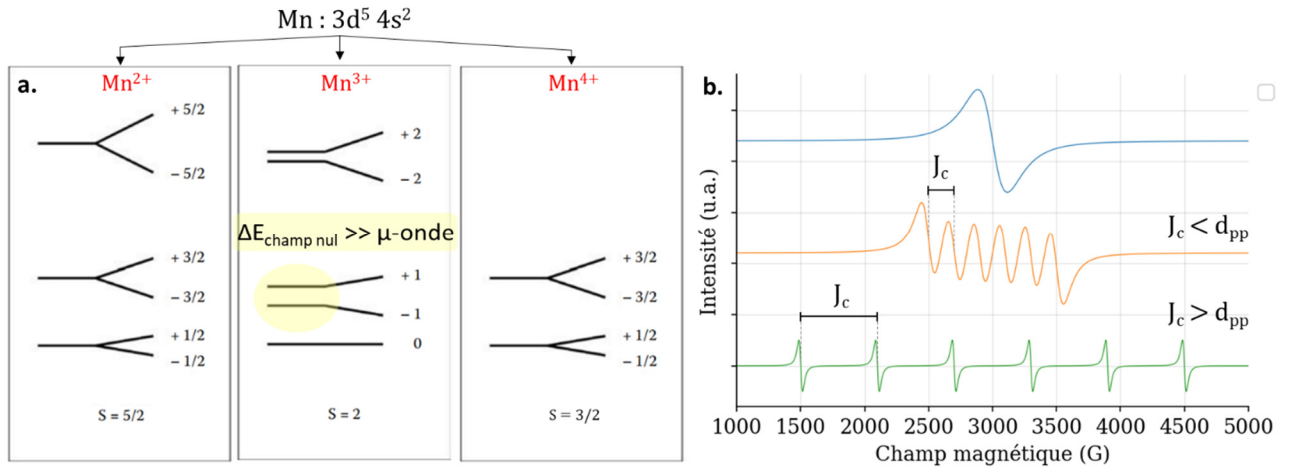
- L'intensité RPE «  $I_{RPE}$  », obtenue par double intégration du signal. Cette grandeur rend compte du préfacteur A de la Lorentzienne non dérivée et est directement proportionnelle à la quantité de centres paramagnétiques dans l'échantillon.

Puisque nous faisons référence aux paramètres mathématiques d'une Lorentzienne, nous rappelons ici sa formule standard<sup>99</sup> :

$$Lorentzienne(x) = A \frac{\frac{2}{\pi\Gamma}}{1 + \left(\frac{x - x_0}{0.5\Gamma}\right)^2}$$

Impact du nombre d'oxydation : Les calculs quantiques prédisent que tous les composés paramagnétiques de spin électronique demi-entier présentent des doublets de Kramer. C'est le cas des  $Mn^{2+}$  et  $Mn^{4+}$ . L'application d'un champ magnétique va accroître l'écart d'énergie entre ces deux états de zéro jusqu'au domaine  $\mu$ -onde et permettre la mesure RPE Figure 39. Mais les calculs prédisent une non-dégénérescence des états au repos pour les composés de spin électronique entier. C'est le cas des  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{5+}$  et  $Mn^{7+}$ . Si les écarts d'énergie au repos sont inférieurs à l'énergie de la  $\mu$ -onde, l'application d'un champ magnétique va comme précédemment permettre la mesure RPE. Mais si l'écart au repos est déjà supérieur à l'énergie de la  $\mu$ -onde, aucune absorption ne sera mesurée peu importe la valeur du champ magnétique : le composé sera alors « silencieux » en RPE malgré son paramagnétisme.

Dans le cas où le nuage électronique paramagnétique qu'étudie la RPE se trouve à proximité d'autres entités paramagnétiques, les deux systèmes peuvent interagir et générer un couplage hyperfin. Le signal propre au nuage électronique est alors divisé en  $2nI + 1$  signaux équidistants d'une constante de couplage J (avec n le nombre d'entités à proximité, I le spin d'une de ces entités). C'est un cas de figure parfois rencontré avec le manganèse de spin nucléaire 5/2, induisant  $2*1*5/2+1 = 6$  signaux.



b) Protocoles expérimentaux

Les spectres RPE sont acquis en bande-X (fréquence  $\mu$ -onde de 9.85 GHz) à l'aide d'un spectromètre Bruker « ER041XG ». La Figure 40 présente une photographie du spectromètre ainsi qu'un schéma mettant en évidence ses principaux composants.

Une cavité résonante dite « simple » a été utilisée pendant les deux premières années de ce doctorat avant de tomber en panne et d'être remplacée par une cavité dite « double ». Cette seconde cavité mesure de façon répétable des intensité RPE 2.9 fois inférieures, des facteurs g décalés d'une constante et des écarts pic-à-pic identiques. La cavité utilisée sera systématiquement indiquée lorsque seront présentés des résultats de RPE.

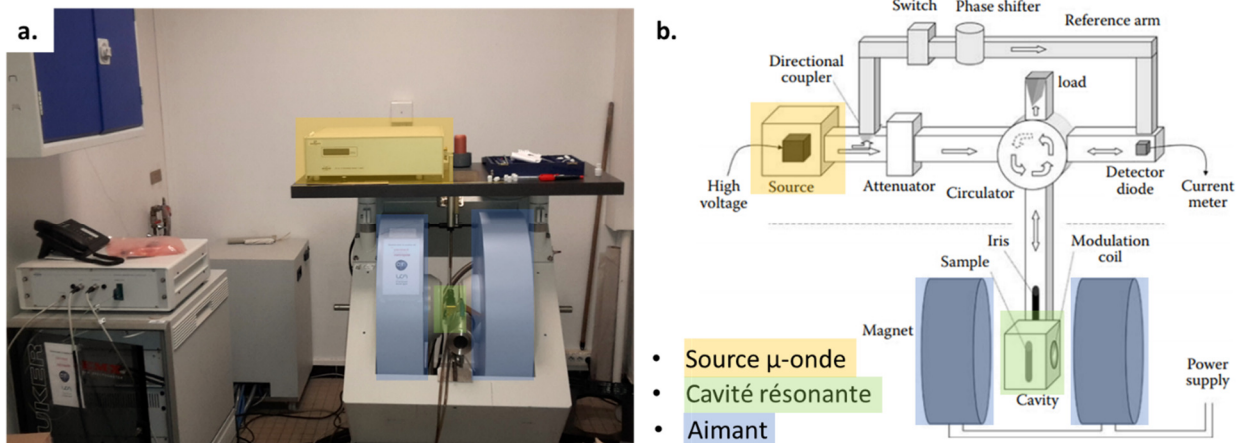


Figure 40. (a) Photographie du spectromètre RPE. Les trois éléments clés de celui-ci sont mis en valeur par des rectangles de couleur. (b) Schéma simplifié du spectromètre RPE, reprenant les mêmes rectangles de couleur

Produits non sensibles à l'air : Un échantillon de poudre à caractériser est pesé puis versé dans un tube en quartz. Les masses caractérisées varient entre 10 et 40 mg. Un bouchon en polyéthylène vient recouvrir le haut du tube. Le tube est inséré dans la cavité résonante, puis l'algorithme « tune down » du logiciel Xenon est utilisé afin d'optimiser la qualité de la résonance. Dans le cas où l'algorithme échoue, le réglage est effectué à la main. Le spectre RPE est alors acquis selon les paramètres suivants :

Largeur d'acquisition	200 – 6200 G
Durée d'acquisition	3 scans de 100 s
Modulation d'amplitude	4 G
Puissance de la $\mu$ -onde	0.0217 mW
Moyenne mobile	10 points (15 000 points / spectre)

Table 9. Paramètres standard d'acquisition des spectres RPE

Le spectre acquis est ajusté par une Lorentzienne dérivée corrigée par une ligne de base constante. L'ajustement retourne en résultat les trois grandeurs physiques  $I_{RPE}$ ,  $g_{abs}$  et  $\Delta_{pp}$ . La Figure 41a représente graphiquement l'ajustement d'un spectre d'un oxyde de manganèse MnO ( $Mn^{2+}$ ). La courbe différence entre ajustement et mesure est tracée en gris pointillés, et permet de caractériser qualitativement la qualité de l'ajustement. Le facteur g absolu «  $g_{abs}$  » est calculé à partir du facteur g mesuré, afin de permettre sa comparaison aux résultats de la littérature. La valeur de  $g_{abs}$  est par conséquent indépendante de la cavité résonante utilisée. La constante de correction est obtenue pour chaque cavité par différence entre les valeurs théoriques et mesurée du facteur g d'un 2,2-diphényl 1-picrylhydrazyle (DPPH) de référence.

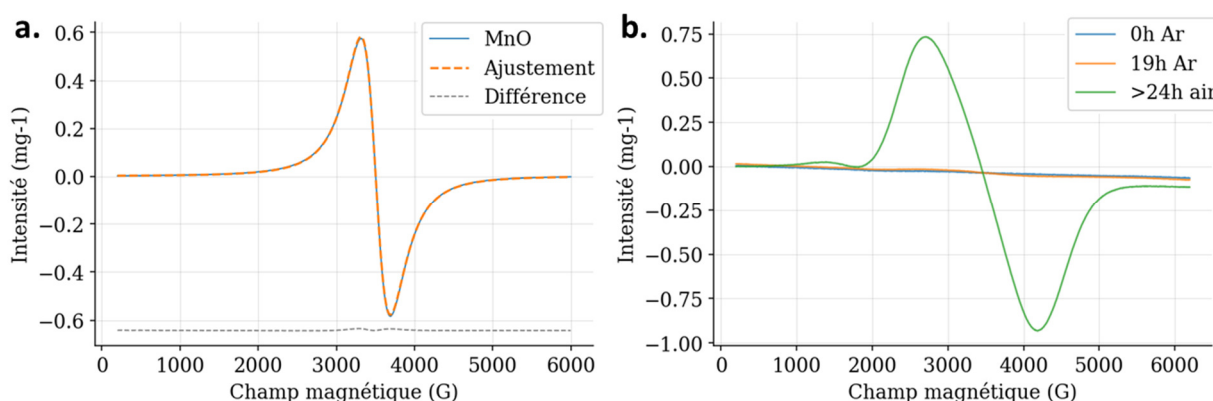


Figure 41. (a) Ajustement du spectre RPE d'un oxyde de manganèse MnO (cavité simple). La différence entre courbe expérimentale et courbe ajustée est représentée en pointillés gris sous le spectre. (b) Spectres RPE d'un fluorure sensible à l'air ( $MnF_3$ ) respectivement acquis en sortie de boîte à gant, après 19h de stockage dans le tube en quartz, puis après exposition à l'air. Les spectres sont exceptionnellement acquis avec une puissance  $\mu$ -onde de 21.7 mW (cavité simple).



Produits sensibles à l'air : L'étape de pesée est réalisée en boîte à gants sous argon, puis les tubes en quartz recouverts d'un bouchon de polyéthylène sont sortis de boîte à gants et maintenus verticaux jusqu'à l'étape de mesure. Le reste du protocole est identique. Afin d'éprouver l'efficacité de cette méthode de protection, un fluorure sensible à l'air a été initialement caractérisé, conservé selon ce procédé pendant 19h, puis caractérisé à nouveau. Les spectres correspondants sont tracés Figure 41b, et aucune différence significative n'est observable entre ces deux courbes. Le fluorure a ensuite été conservé sous air, puis à nouveau caractérisé. Le spectre RPE correspondant diffère significativement des deux autres.

### *c) Utilisation avancée : RPE quantitative*

L'intensité RPE n'est proportionnelle à la quantité de centres paramagnétique que dans la limite des faibles puissances  $\mu$ -onde. La notion de « faible puissance » se détermine empiriquement en réalisant une courbe de saturation. Cela consiste à acquérir le spectre RPE d'un composé à différentes puissances de  $\mu$ -onde, puis à tracer l'intensité RPE fonction de la racine de la puissance  $\mu$ -onde. Le domaine linéaire de cette courbe correspond au domaine des « faibles puissances », parfois nommé domaine de non-saturation. Du point de vue de la physique, l'irradiation  $\mu$ -onde induit le dépeuplement de l'état de plus faible énergie au profit de celui de plus haute énergie. La saturation du signal intervient lorsque ce dépeuplement devient non-négligeable devant la population initiale du niveau de plus faible énergie.

Une utilisation rigoureuse de la RPE quantitative nécessiterait de réaliser cette courbe de saturation pour chaque produit analysé, mais cela prendrait un temps non raisonnable. Une courbe de saturation de référence a donc été réalisée sur un échantillon de MnO dilué par broyage dans un sel diamagnétique afin de se placer en conditions défavorables, puisqu'en présence de peu de matière paramagnétique. La dilution s'est avérée suffisamment importante pour qu'un phénomène de couplage hyperfin soit observable pour une fraction minoritaire des centres paramagnétiques. L'apparition du couplage hyperfin par dilution dans un sel diamagnétique est un fait empirique reproductible, mais nous n'en avons pas d'explication théorique argumentée. Le spectre RPE du mélange est donc composé d'un signal principal auquel s'ajoute un signal hyperfin lié au noyau de manganèse (noyau de spin  $5/2$  :  $5/2 * 2 + 1 = 6$  pics). Les spectres RPE acquis à différentes puissances sont graphiquement représentés Figure 42a. Chacun de ces spectres est ajusté par un ensemble de 7 lorentziennes dérivées : 1 contribution intense pour la part principale du signal et 6 contributions équidistantes et de faible intensité pour la part hyperfine du signal. Un exemple d'ajustement est présenté Figure 42b.



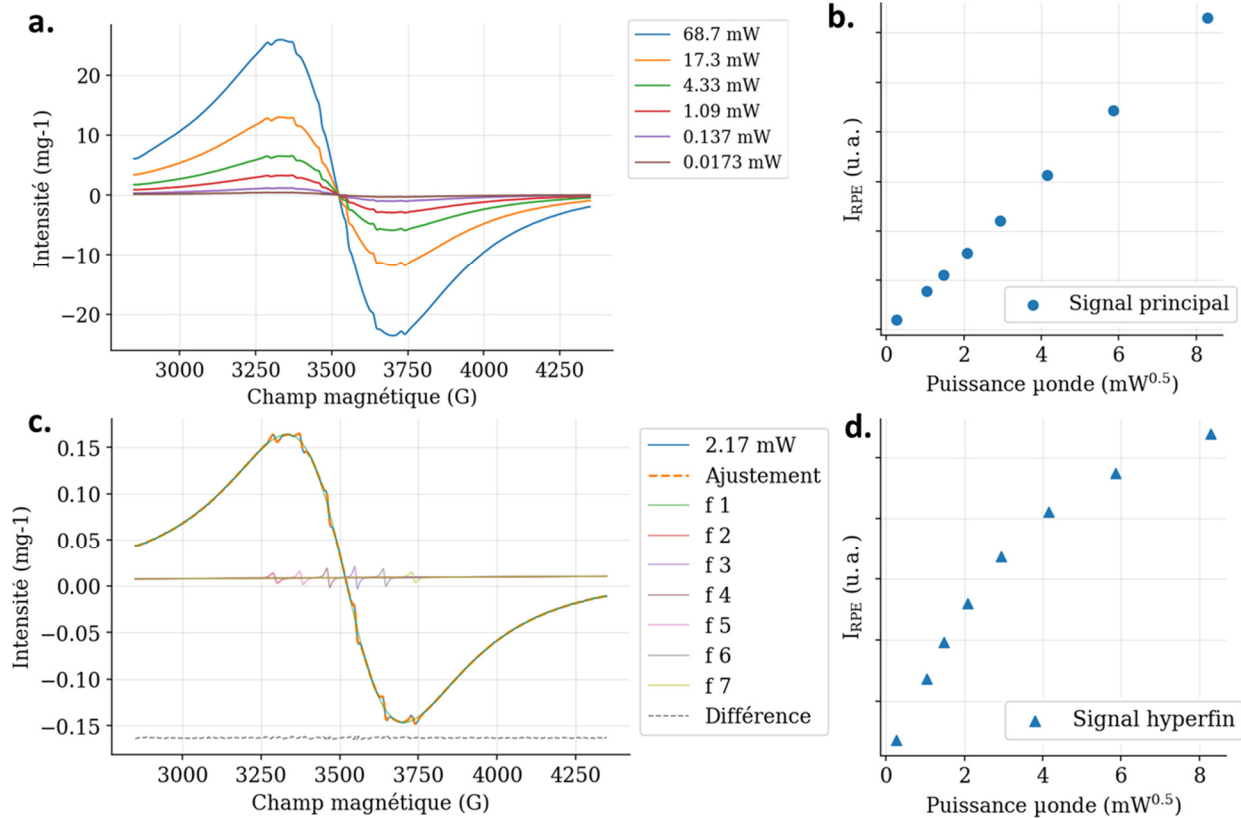


Figure 42. (a) Spectres RPE d'un mélange MnO:NaCl (stœchiométrie non mesurée) pour différentes puissances  $\mu$ -onde (cavité simple). (b) Intensité RPE mesurée par ajustement fonction de la racine de la puissance  $\mu$ -onde pour le signal principal. (c) Ajustement d'un des spectres par 7 Lorentziennes dérivées (f1 à f7) et une correction constante. (d) Intensité RPE fonction de la racine de la puissance  $\mu$ -onde pour le troisième signal hyperfin (ajustement « f4 »).

La courbe de saturation de la part principale du signal est tracée Figure 42c, et présente un caractère linéaire dans toute la gamme de puissance testée allant jusqu'à 8 mW<sup>1/2</sup>. Pour rappel et en référence, notre protocole standard utilise une puissance  $\mu$ -onde de 0.0217 mW, 8\*8 = 64 mW correspond donc à une puissance  $\mu$ -onde 3000 fois supérieure. Au contraire, la courbe de saturation de la part hyperfine du signal présente un caractère non-linéaire dans le domaine de puissance supérieur à 2 mW<sup>1/2</sup>. La part hyperfine du signal représente une part minoritaire de la population totale de l'échantillon, il n'est donc pas illogique qu'elle sature plus vite que la part principale du signal. La totalité des composés analysés en RPE dans le cadre de ce doctorat sont stœchiométriques en manganèse, donc moins sensibles à la saturation que l'échantillon de référence, qui est dilué. Cet échantillon de référence ne sature par ailleurs pas même pour des puissances  $\mu$ -onde trois mille fois supérieures à la puissance utilisée en routine. Pour ces deux raisons, nous faisons l'hypothèse qu'aucun des échantillons analysés dans le cadre de ce doctorat ne sature dans les conditions standard d'acquisition.

Lien entre intensité RPE et quantité de centres paramagnétiques :

Le manuel d'utilisation du logiciel d'acquisition RPE<sup>100</sup> propose une formule de calcul de l'intensité RPE à partir de grandeurs physiques accessibles et des paramètres d'acquisition :

$$I_{RPE} = n_s * S * (S + 1) * Q * \sqrt{P} * (c_{cal} * G_R * C_t * n * f(B_1, B_m) * B_m * n_B)$$

Paramètre	Signification	Fixe d'un produit à l'autre ?	Connu ?
<b>IRPE</b>	Intensité RPE		
<b>n<sub>s</sub></b>	Quantité de centres paramagnétiques (spins)	Non	Parfois
<b>S</b>	Nombre quantique de spin du centre paramagnétique caractérisé	Non	Parfois
<b>Q</b>	Facteur de qualité de la résonance μ-onde	Non	Oui
<b>P</b>	Puissance de la μ-onde	Oui	Oui
<b>c<sub>cal</sub></b>	Constante de calibration de l'appareil	Oui	Oui
<b>G<sub>R</sub></b>	Gain du récepteur électronique	Oui	Oui
<b>C<sub>t</sub></b>	Durée d'acquisition d'un scan	Oui	Oui
<b>n</b>	Nombre de scans	Oui	Oui
<b>f(B<sub>1</sub>, B<sub>m</sub>)</b>	Facteur correcteur prenant en compte la distribution spatiale de B et B <sub>m</sub>	Oui	Non
<b>B<sub>m</sub></b>	Amplitude du champ magnétique de modulation	Oui	Oui
<b>n<sub>B</sub></b>	Facteur correctif de Boltzmann	Oui	Oui

Table 10. Liste des termes utilisés dans la formule de calcul de l'intensité RPE

La correction du signal par le facteur de qualité Q est en pratique effectuée par le logiciel avant le tracé du spectre. Cette formule peut donc être simplifiée en rassemblant tous les termes constants en un facteur K :

$$I_{RPE} = n_s * S * (S + 1) * K$$

Afin d'éprouver la reproductibilité du protocole d'acquisition et d'ajustement des spectres, huit caractérisations indépendantes ont été réalisées sur des échantillon du même oxyde de référence MnO (produit commercial). Les masses de ces échantillons sont comprises entre 8.9 mg et 44.9 mg. Ces mesures ont été réalisées avec la cavité simple, à différentes dates réparties sur les deux premières années de ce doctorat.

La plupart des études de la littérature présentent des spectres RPE superposés ou en cascade (à l'image de la Figure 41b), listent  $g_{\text{abs}}$  et  $\Delta_{\text{pp}}$  sous forme de tableau et ne mesurent pas  $I_{\text{RPE}}$ , utilisant la technique de manière qualitative. Nous pensons cependant que la manière de représenter les résultats RPE peut être améliorée, afin de mieux mettre en lumière les caractéristiques physiques extraites des spectres. Nous proposons ainsi une nouvelle méthodologie de représentation séparant l'information quantitative ( $I_{\text{RPE}}$ ) de l'information qualitative (le couple  $\{g_{\text{abs}}, d_{\text{pp}}\}$ ).

Les intensités RPE sont représentées sous forme de diagrammes empilés, permettant une comparaison visuelle directe des intensités tant inter-échantillon qu'intra-échantillon dans le cas de mélange. La pertinence de cette représentation est en particulier illustrée dans le paragraphe sur le dosage par RPE. Par ailleurs, le couple  $\{g_{\text{abs}}, d_{\text{pp}}\}$  est utilisé comme couple de coordonnées  $\{x, y\}$  permettant de placer chaque échantillon sur une « carte » RPE, permettant une identification visuelle directe de la nature du composé. En cas de mélange, les différentes contributions au spectre RPE seront représentées par des marqueurs différents (« o » pour la contribution majeure, « + » pour la contribution mineure). La pertinence de cette représentation est en particulier illustrée dans le paragraphe sur la cartographie RPE des composés connus à base de manganèse.

Cette méthodologie est appliquée pour représenter la caractérisation RPE des huit échantillons de MnO. Les intensités RPE sont tracées Figure 43a, et les couples  $\{g_{\text{abs}}, d_{\text{pp}}\}$  servent de coordonnées afin de positionner les échantillons sur la carte RPE Figure 43b. La fenêtre en  $g$  et en  $d_{\text{pp}}$  de cette carte a été calibrée pour que la quasi-totalité des composés étudiés dans le cadre de ce doctorat y soient visibles. Cette fenêtre sera la même pour toutes les représentations standard, afin de faciliter les comparaisons inter-chapitres. La moyenne des intensités RPE de la série des échantillons de MnO vaut  $8.6 \cdot 10^5 \text{ mg}^{-1}$  avec un écart-type de  $0.4 \text{ mg}^{-1}$  soit une incertitude de mesure de 4.7% pour cette mesure quantitative. De même, le facteur  $g_{\text{abs}}$  moyen vaut  $2.005 \pm 0.0003$  (sans unité) et l'écart pic-à-pic  $\Delta_{\text{pp}}$  moyen vaut  $386 \pm 6 \text{ G}$ .

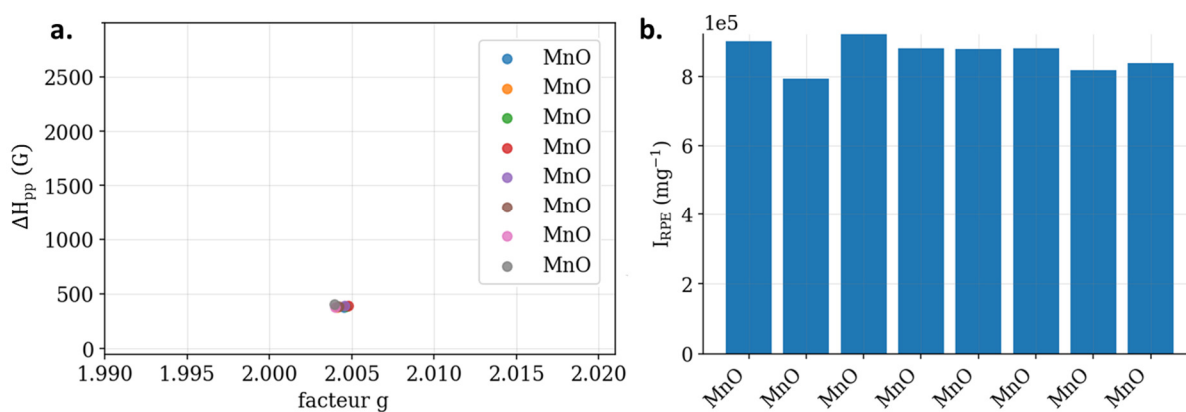


Figure 43. (a) Cartographie RPE de huit acquisitions RPE indépendantes sur des échantillons d'un même oxyde de manganèse MnO. (b) Intensités RPE de ces mêmes acquisitions.

#### d) Utilisation avancée : dosage des $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ par RPE

En principe, mélanger un composé paramagnétique à un élément diamagnétique ou à un élément paramagnétique « silencieux » en RPE ne perturbe pas son comportement. Le spectre RPE de ce mélange possède la signature qualitative du composé paramagnétique (le couple  $\{g_{\text{abs}}, \Delta_{\text{pp}}\}$ ) et une intensité RPE directement proportionnelle à la fraction molaire de ce composé dans le mélange. Dans ces deux cas précis, la RPE peut donc être utilisée comme une méthode non destructive de dosage en phase solide du composé paramagnétique.

Pour prouver la validité de ce protocole, une série de mélanges solides ont été réalisés entre MnO et NaCl (élément diamagnétique), puis entre MnO et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (élément paramagnétique « silencieux »). Afin de prendre en compte un éventuel effet lié à la taille de particules, certains de ces mélanges ont été broyés à la main dans un mortier en agate. Chaque préparation a été versée dans un tube Eppendorf qui a été agité à la main pour homogénéiser le mélange avant d'en extraire un échantillon pour mesure. Les mesures ont été réalisées avec la cavité double. Le diagramme Figure 44a compare les intensités RPE théoriques aux intensités RPE mesurées. Les intensités théoriques ont été calculées à partir des ratios massiques des mélanges effectués corrigés des masses molaires. L'erreur standard de 4.7% déterminée précédemment est représentée par des bâtonnets noirs. La carte Figure 44b représente la position des mélanges dans l'espace  $\{g_{\text{abs}}, \Delta_{\text{pp}}\}$ .

On observe une bonne correspondance entre théorie et mesure, avec une erreur plus élevée que celle due à la seule mesure RPE. La préparation des échantillons incluant deux pesées et un mélange solide-solide imparfaitement homogène, il est cohérent d'observer une erreur plus élevée sur la partie quantitative. Seul le point MnO:NaCl 80:20 dévie significativement de cette tendance. En revanche, les erreurs standard sur les mesures du

facteur  $g$  ( $\pm 0.0004$ ) et de  $\Delta_{pp}$  ( $\pm 8G$ ) sont similaires à la série de référence. Cette série de référence valide expérimentalement la proportionnalité de l'intensité en la quantité de matière, et la non perturbation par mélange du couple  $\{g_{abs}, \Delta_{pp}\}$ , que l'échantillon soit broyé ou non. Considéré autrement, cette série vient prouver qu'il est possible de doser par RPE un composé paramagnétique MnO au sein d'un mélange solide, de manière non destructive. La contraposée de protocole de dosage peut également être utilisée pour mesurer le degré de pureté d'un composé silencieux en RPE, à l'image de  $Mn_2O_3$ . La discussion abordée dans le chapitre sur la fluoration des oxydes de manganèse au sujet du degré de pureté de  $MnF_3$  permet d'estimer la limite de détection quantitative de MnO par ce protocole de dosage par RPE aux environs de 0.01 % en concentration molaire.

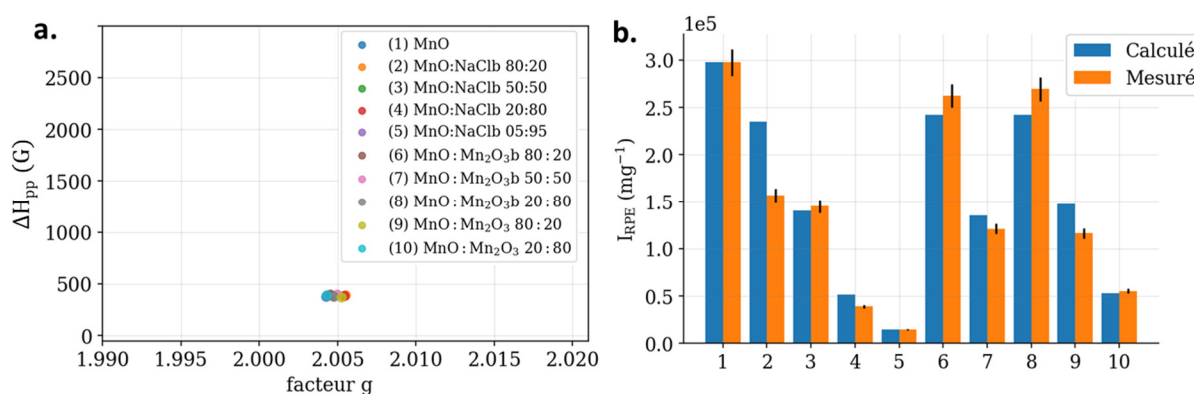


Figure 44. (a) Cartographie RPE de différents mélanges MnO:NaCl (stœchiométrie des mélanges en légende) et MnO:Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (b) Intensités RPE calculées à partir des ratios stœchiométriques (en bleu) et intensités RPE mesurées (en orange) de ces mêmes mélanges. Les barres noires représentent l'incertitude de mesure des intensités RPE.

### e) Utilisation non-conventionnelle : cartographie des composés de référence

Il n'existe pas à notre connaissance de recensement des trois grandeurs  $I_{RPE}$ ,  $g$  et  $\Delta_{pp}$  des différents oxydes, fluorures et oxyfluorures de manganèse. Pour nous constituer une base de données de référence, nous avons donc caractérisé les composés suivants :

- MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (95%, en mélange avec Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), MnO<sub>2</sub>
- MnOF, MnF<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, MnF<sub>4</sub>
- Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> (en mélange avec LiMnO<sub>2</sub>), Li<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub> (en mélange avec LiF)

Les spectres RPE de ces 9 composés de référence sont représentés avec leur ajustement Figure 45. Les courbes de différences ajustement/courbe expérimentale sont tracées en gris pointillé. Ces courbes de différence nous permettent de prouver que l'ajustement de chacun de ces spectres par une unique Lorentzienne dérivée est qualitativement bon. Cela atteste de la

pureté de nos références en l'élément paramagnétique d'intérêt ( $Mn_2O_3$  et  $LiMnO_2$  sont silencieux en RPE car de nombre d'oxydation +3,  $LiF$  est diamagnétique). Cela atteste également du large domaine de validité de la règle théorie de description des spectres par une Lorentzienne dérivée, dans le cas des composés stœchiométriques en manganèse tout du moins. Enfin, cela nous permet de justifier le caractère équivalent en information entre les spectres bruts et la méthodologie de représentation RPE développée dans le cadre de ce doctorat.

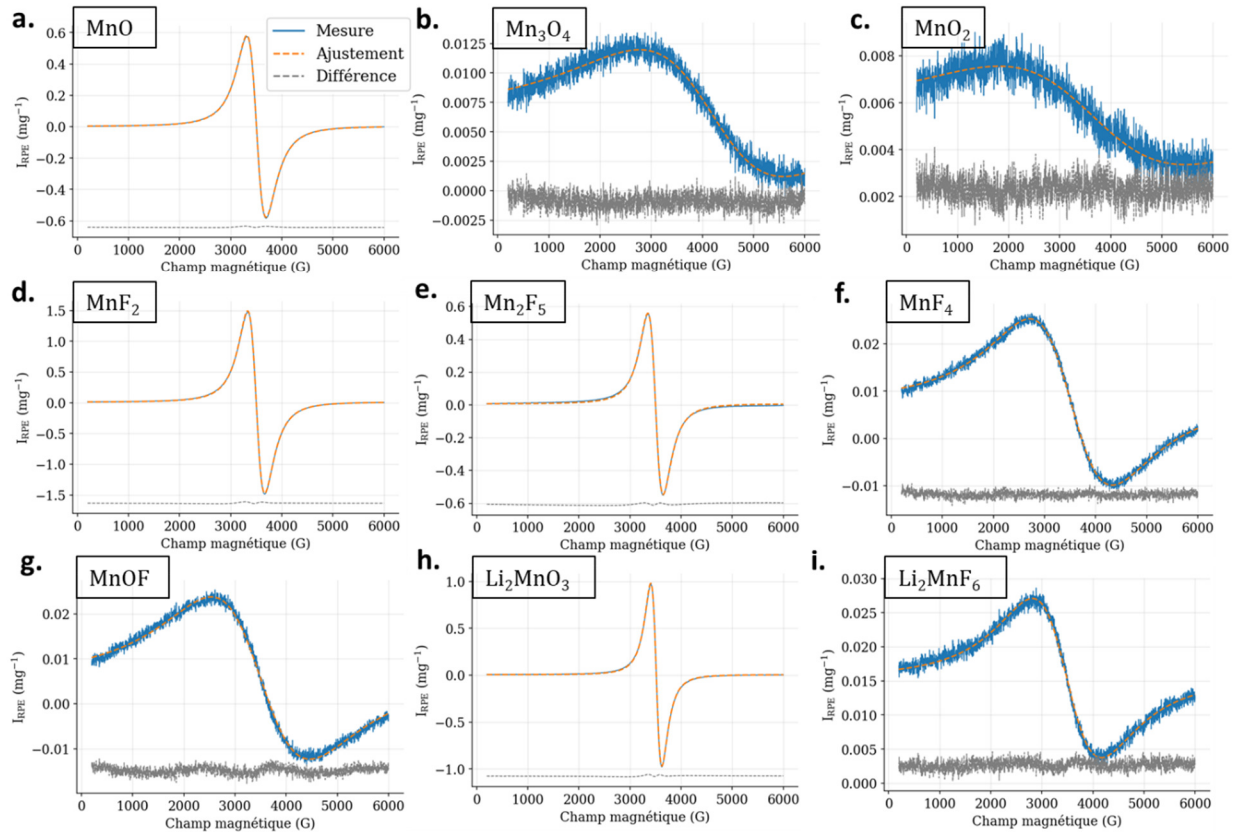


Figure 45. Spectre RPE expérimental (en bleu) et spectre ajusté (en orange) de chacun des composés de référence : (a)  $MnO$ , (b)  $Mn_3O_4$  (impuretés de  $Mn_2O_3$ ), (c)  $MnO_2$ , (d)  $MnF_2$ , (e)  $Mn_2F_5$ , (f)  $MnF_4$ , (g)  $MnOF$ , (h)  $Li_2MnO_3$  (en mélange avec  $LiMnO_2$ ), (i)  $Li_2MnF_6$  (en mélange avec  $LiF$ ).

Les intensités RPE de ces composés de référence sont ainsi tracées Figure 46a et les couples  $\{g_{abs}, \Delta_{pp}\}$  permettent de placer ces composés sur la carte RPE Figure 46b.  $MnO_2$  et  $Mn_3O_4$  tombent en dehors de la fenêtre d'observation standard, et un encadré présentant un zoom large est proposé Figure 46b afin de les situer par rapport aux autres composés. D'un point de vue qualitatif, chaque composé de référence occupe une zone de la carte qui lui est propre, en cohérence avec le fait que chacun d'entre eux possède un environnement électronique local qui lui est propre.  $Mn_2F_5$  incarne une exception à cette règle, et est positionné dans la même zone que  $MnF_2$ , ce qui n'est pas incohérent. En effet, il existe deux manières simples d'appréhender les valences mixtes  $Mn^{+2.5}$ . On peut considérer un modèle sans

interaction, dans lequel le composé est constitué d'un mélange de 50% de  $Mn^{2+}$  ( $MnF_2$ ) pour 50% de  $Mn^{3+}$  ( $MnF_3$ ), auquel cas la signature RPE qualitative de  $Mn_2F_5$  est prédite identique à celle de  $MnF_2$ . On peut également considérer un modèle avec interaction, où l'ensemble des centres paramagnétiques se comporte comme une seule entité macroscopique qui n'a pas d'équivalent microscopique, auquel cas la signature RPE qualitative de  $Mn_2F_5$  lui serait propre et différerait de celle de  $MnF_2$ . Les mesures semblent indiquer que  $Mn_2F_5$  correspond au premier cas, quand  $Mn_3O_4$  correspond au second.

D'un point de vue quantitatif, les intensités RPE de la série des oxydes respectent la proportionnalité en  $S(S+1)$ . Les valeurs d'intensité RPE théoriques calculées avec  $I_{RPE}(MnO) = 30 \text{ mg}^{-1}$  en référence, prévoient en effet  $14 \text{ mg}^{-1}$  pour  $Mn_3O_4$  et  $10.5 \text{ mg}^{-1}$  pour  $MnO_2$ , ce qui correspond bien aux intensités mesurées. La formule exprimant  $I_{RPE}$  en  $\text{mol}^{-1}$  et le protocole mesurant  $I_{RPE}$  en  $\text{mg}^{-1}$ , une correction par la masse molaire a été utilisée pour calculer les intensités théoriques. En revanche, les intensités mesurées pour la série des fluorures ne respectent pas cette linéarité, qui prévoit  $22.9 \text{ mg}^{-1}$  pour  $MnF_2$ ,  $10.4 \text{ mg}^{-1}$  pour  $Mn_2F_5$  et  $7.0 \text{ mg}^{-1}$  pour  $MnF_4$ . Nous n'avons pas d'explication théorique argumentée à cette anomalie. L'oxyfluorure  $MnOF$  est un cas particulier, qui est discuté en détails dans le chapitre sur la fluoration des oxydes de manganèse.

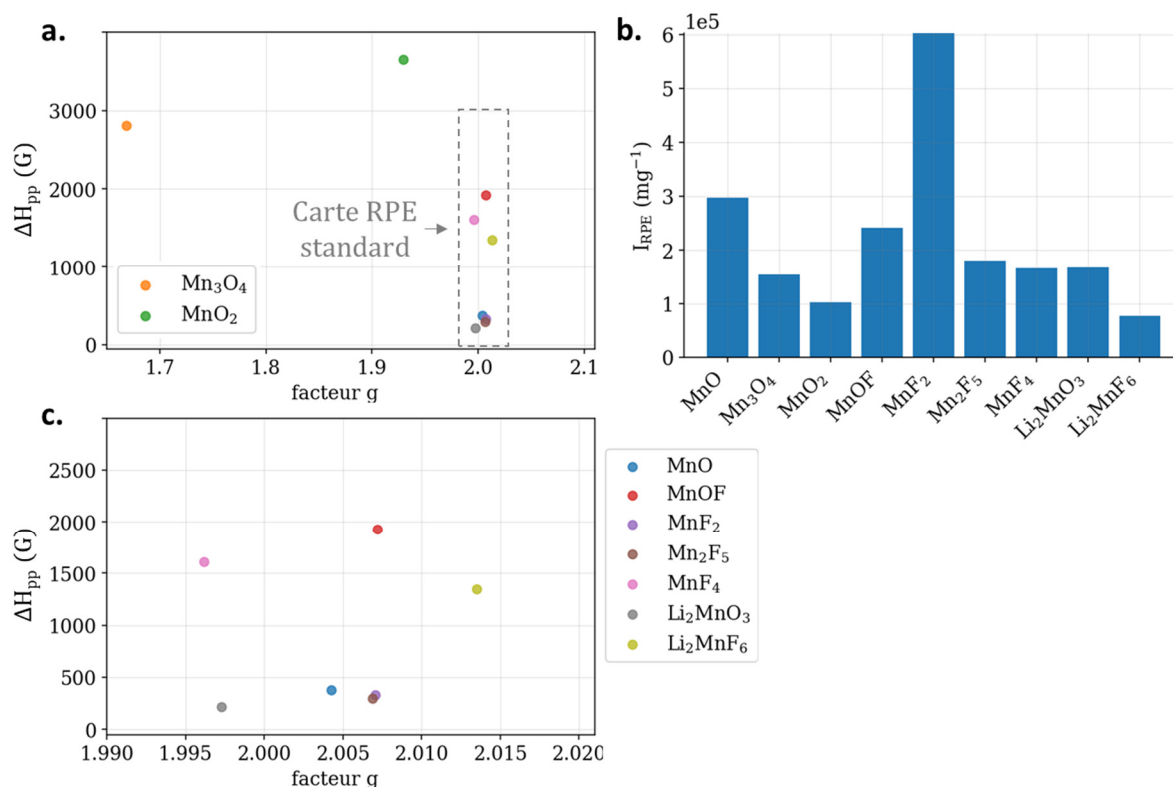


Figure 46. (a) Cartographie RPE avec une fenêtre large pour chacun des composés de référence. La fenêtre RPE standard est tracée en pointillés. (b) Intensités RPE de ces mêmes composés (c) Cartographie RPE avec une fenêtre standard de ces mêmes composés.

## C. Techniques complémentaires

### 1. Dosage des ions fluorures

#### a) Protocoles expérimentaux

Le protocole de dosage des ions fluorures consiste à dissoudre le composé à analyser dans une solution aqueuse de pH compris entre 4 et 7, puis à effectuer un dosage potentiométrique des ions fluorures en solution. L'étape de dissolution est effectuée par digestion micro-onde au moyen d'un « Multiwave 5000 » de chez Anton-Paar et l'étape de dosage potentiométrique s'effectue au moyen d'une électrode combinée ISE Sension+ de chez Hach équipée d'un cristal de fluorure de lanthane dans lequel les ions  $F^-$  diffusent.

Protocole de digestion/dosage :

Produits non sensibles à l'air : 10 à 20 mg de produit sont pesés sous air dans une nacelle polymère, puis sont versés dans un réacteur en Teflon de 50 mL Anton-Paar « Pressure vessel SVT50 ». 20 mL d'une solution d'acide acétique à 20 % en volume est versé dans le réacteur.



Une partie de ce volume est utilisé pour rincer la nacelle et les parois intérieures du réacteur afin d'entraîner les éventuels grains collés au polymère. Quatre réacteurs numérotés de 1 à 4 sont utilisés en routine, et ce protocole est appliqué aux réacteur n°1 et 3. Les réacteurs n°2 et 4 sont simplement remplis de 20 mL de la solution d'acide acétique. Un barreau aimanté est déposé au fond de chaque réacteur avant que ceux-ci ne soient refermés et placés sur le plateau micro-onde.

Le programme de digestion  $\mu$ -onde est alors débuté, et comporte une montée en température de la température ambiante à 190°C en 15 min, un plateau d'1h à 190°C avant un refroidissement jusqu'à température ambiante en une vingtaine de minutes. En fin de digestion, 5 mL de chaque solution digérée sont prélevés et dilués 10 fois par de l'eau dans une fiole jaugée. 25 mL de chaque solution diluée sont prélevés dans un bécher et un sachet de TISAB commercial (Hach) y est ajouté. La solution est ensuite laissée sous agitation magnétique pendant au moins 45 min. Cette étape est cruciale pour obtenir par la suite une mesure de concentration fiable en un temps acceptable.

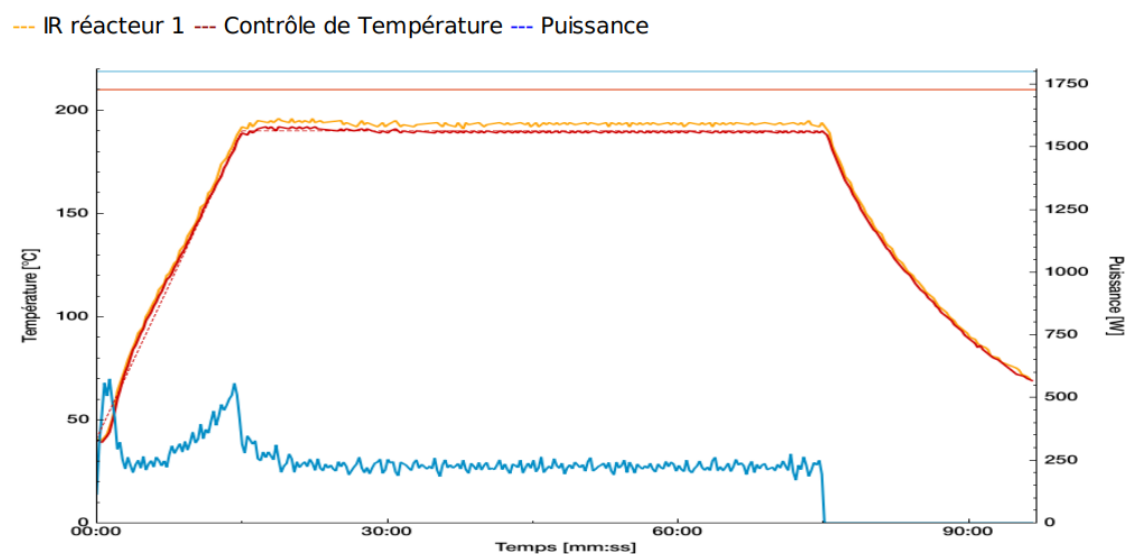


Figure 47. Température et puissance  $\mu$ -onde fonction du temps pour un protocole de digestion. Le graphique est issu d'un rapport généré par le micro-onde.

L'électrode de dosage est immergée pendant quelques dizaines de seconde dans une solution de réinitialisation pour relarguer d'éventuels ions fluorures piégés dans le cristal de fluorure de lanthane. Cette solution de réinitialisation est préparée en versant un sachet de poudre tampon dans 25 mL d'eau, puis en agitant pendant au moins 45 min. L'électrode est alors calibrée avec les solutions de calibration à 1, 10 et 100 mg.L<sup>-1</sup>. Ces solutions de calibration sont de même préparées en versant un sachet de poudre tampon dans 25 mL de solution étalon

commerciale (Hach), puis en agitant pendant au moins 45 min. L'électrode est ensuite immergée dans une des solutions à caractériser dont la concentration est mesurée. Le montage reste en place le temps de prendre deux points de mesure supplémentaires après environ 10 et 20 minutes. Dans le cas où l'écart entre les deux derniers points de mesure est supérieur à 5%, un point supplémentaire est acquis après un nouveau temps d'attente. La valeur de concentration mesurée est corrigée d'un facteur 1.06 pour prendre en compte l'équilibre HF/F<sup>-</sup> au pH de la solution tamponnée par le TISAB. Cette valeur a été mesurée à 4.6 de façon reproductible avec une électrode pH Hach « 5010T ». Elle est ensuite convertie en concentration massique en prenant en compte le volume de solution dosée (25 mL), les étapes de prélèvement (5mL/20mL puis 25mL/50 donne un facteur 8), un facteur de correction de l'erreur systématique de dosage et la masse de la poudre.

$$[F]_{poudre} = \frac{[F^-] * 1.06 * V_{solution\ dosée} * f_{dillution} * f_{systematique}}{m_{poudre}}$$

Produits sensibles à l'air : En boîte à gants, la poudre à caractériser est pesée dans un tube Eppendorf. Ce tube est sorti de boîte à gants et son contenu est versée dans un des réacteurs de digestion. Le tube est rincé au moins deux fois par la solution d'acide acétique pour s'assurer que toute la poudre a bien été entraînée dans le réacteur. Le reste du protocole est identique.

*b) Utilisation standard : mesure de la concentration massique en fluor d'un composé solide*

Plusieurs artefacts peuvent venir perturber la mesure de concentration en phase aqueuse :

- Les ions HO<sup>-</sup> diffusent également dans le cristal, car proches en taille et de même charge que les ions fluorures. La mesure de concentration peut être significativement surestimée lorsque le pH est supérieur à 7.
- Les ions fluorures sont en équilibre acido-basique avec l'acide fluorhydrique HF, qui ne diffuse pas dans le cristal. Le couple HF/F<sup>-</sup> a un pKa de 3,2 et les mesures de concentration peuvent être significativement sous-estimées lorsque le pH est inférieur à 5,2. Cette artéfact peut cependant être corrigé par calcul a posteriori si le pH de la solution est connu avec précision, afin d'obtenir la concentration totale en fluor de la solution.
- Certains composés chargés positivement peuvent complexer les ions fluorures et limiter leur capacité de diffusion dans le cristal, induisant une sous-estimation de la mesure.

Un tampon ajusteur de force ionique est généralement ajouté à la solution à doser pour décomplexer les ions fluorures (commerciallement TISAB pour « Total Ionic Strength Adjustment Buffer »)



Figure 48. Photographie d'une collection de réacteurs de digestion rangés à côté du plateau  $\mu$ -onde.

Cinq expériences de dosage ont été réalisées sur des fluorures commerciaux de référence  $MnF_2$  et  $MnF_3$  afin d'éprouver la reproductibilité du protocole. Les mesures correspondantes sont représentées par des points Figure 49a. Les lignes en pointillés représentent les concentrations théoriques attendues. Les ratios expérimental/théorique pour chacun de ces cinq points de mesure sont représentés Figure 49b. Les quatre premiers points nous permettent d'estimer une erreur systématique de  $-7\%$  et une erreur aléatoire de  $2.4\%$ . L'erreur systématique sera corrigée et l'erreur aléatoire sera retenue comme incertitude de mesure. Le cinquième point dévie significativement de ces deux valeurs, et nous indique que la valeur de dosage d'un point peut être occasionnellement fautive. Dans le cas de valeurs mesurées surprenantes, un second processus de digestion/dosage devra être réalisé afin d'écarter l'hypothèse de l'artéfact de mesure.

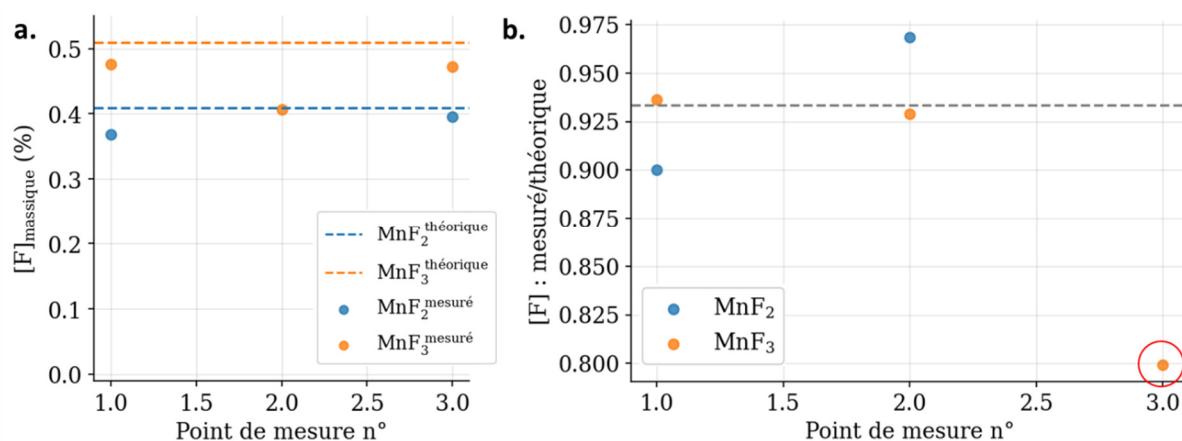


Figure 49. (a) Concentrations mesurées (points) et concentrations théoriques (lignes pointillées) pour 5 dosages de composés de référence. (b) Ratio concentration mesurée / concentration théorique (points) pour chacune de ces mesures et moyenne pour les quatre premiers points (ligne pointillée). Le 5<sup>e</sup> point est mis en évidence par un cercle rouge.

## 2. Microscopie électronique à balayage (MEB) et cartographies de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), de surface ou en coupe

### a) Protocoles expérimentaux

Les observations MEB/EDX de surface ont été réalisées par Emmy Voyer du Laboratoire Magma et Volcans et par Arnaud Dalle de la société 2MAtech. Les caractérisations en coupe ont été réalisées par le service microscopie du centre de recherche d'Umicore d'Olen. Le protocole expérimental des caractérisations en coupe est décrit ci-après, mais n'a pas été pratiqué.

Protocole pour les produits sensibles à l'air : En boîte à gants, un échantillon de la poudre à caractériser est plongé dans une résine que l'opérateur laisse durcir. La résine est alors découpée et polie, avant d'être déplacée de la boîte à gants à la chambre du MEB. L'étape de polissage peut entraîner des pollutions au silicium des échantillons.

Les clichés MEB et cartographies EDX en coupe permettent d'observer les particules dans toute leur profondeur. La Figure 50a présente la cartographie EDX « O K $\alpha$  » (oxygène) en coupe d'un oxyde de manganèse MnO et la Figure 50d présente celle d'un fluorure de manganèse MnF<sub>3</sub>.

*b) Utilisation avancée : déconvolution des spectres EDX en coupe pour caractériser la répartition en profondeur des éléments Mn, O et F*

La raie d'émission principale du fluor (F K $\alpha$  à 0.68 KeV) est très proche en énergie d'un des raies d'émission secondaire du manganèse (Mn L $\alpha$  à 0.64 KeV). Puisque ces raies ont une largeur spectrale non nulle, il arrive qu'elles se chevauchent. Les algorithmes de cartographie EDX peuvent dans ce cas détecter de manière artificielle la présence de fluor là où se trouve du manganèse. La cartographie EDX « F K $\alpha$  » en coupe d'un oxyde de manganèse MnO témoin est présentée Figure 50b illustre ce phénomène. Un des spectres EDX ponctuels associé à cette cartographie est tracé Figure 50c. La ligne verticale bleue correspond à la raie d'émission Mn L $\alpha$ , la ligne orange correspond à la raie F K $\alpha$ . L'ajustement du spectre par deux courbes gaussiennes respectivement centrées en les raies Mn L $\alpha$  et F K $\alpha$  permet de déconvoluer le spectre et vient prouver la contribution nulle de la raie du fluor, nous permettant de caractériser d'artéfact la détection de fluor dans cet échantillon d'oxyde commercial. En second témoin, la cartographie EDX « F K $\alpha$  » en coupe d'un fluorure de manganèse MnF $_3$  est présentée Figure 50d. Un des spectres EDX ponctuels associé à cette cartographie est tracé Figure 50d. Dans ce cas, la déconvolution du spectre EDX permet de prouver la contribution non-nulle de la raie du fluor, et permet d'affirmer que la détection de fluor dans cet échantillon de fluorure n'est pas artificielle.

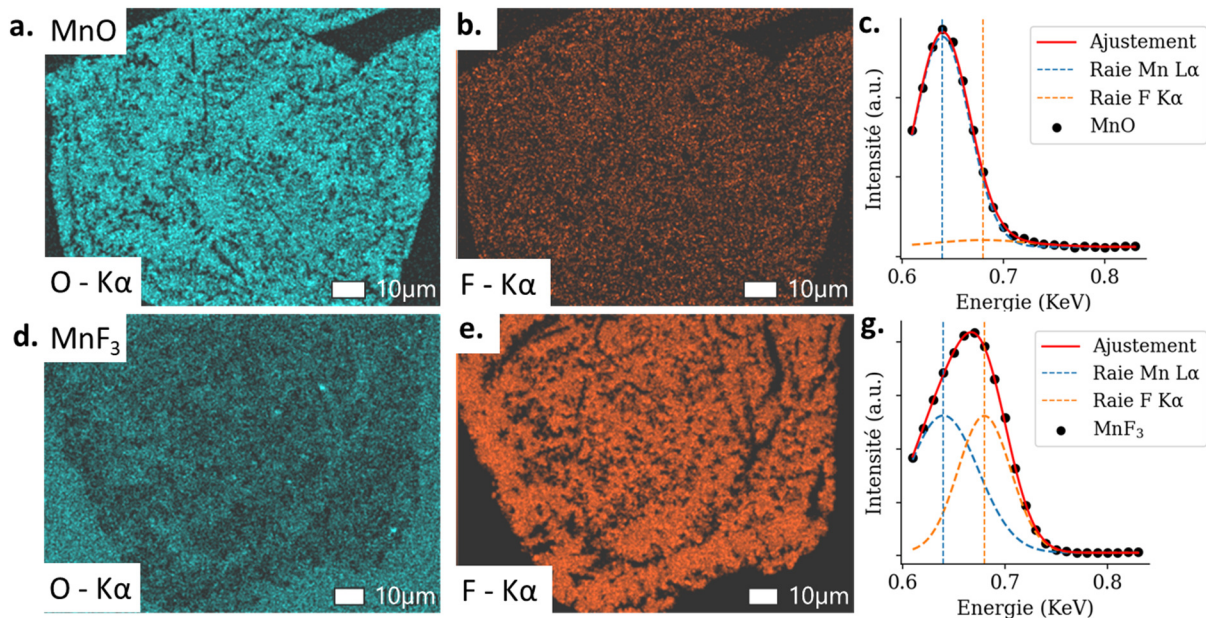


Figure 50. (a) Cartographies EDX en coupe pour la raie O K $\alpha$  d'une particule de MnO. (b) De même pour la raie F K $\alpha$  (c) Spectre EDX ponctuel expérimental (points) et ajustement de celui-ci par deux gaussiennes centrées en les raies d'émission théorique Mn L $\alpha$  et F K $\alpha$  (courbe pleine). Les sous-contribution de fit sont tracés en lignes pointillées, et les valeurs théoriques des raies d'émission correspondantes sont marquées par des lignes pointillées verticales. (d), (e) et (f) De même pour une particule de MnF $_3$ .

### 3. Résonance magnétique nucléaire à l'état solide (RMN)

#### a) *Protocoles expérimentaux*

Les acquisitions de RMN ont été effectuées par Elodie Petit, assistante ingénieur de l'institut de chimie de Clermont-Ferrand. Le protocole a tout de même été pratiqué une fois en guise d'entraînement.

Produits non sensibles à l'air : Les mesures RMN sont réalisées sur un spectromètre Bruker « Avance », de champ magnétique  $B_0 = 7.05$  Tesla. Les mesures sont effectuées avec rotation à l'angle magique, les rotors utilisés ont un diamètre de 2.5 mm et une impulsion simple est utilisée. Les échantillons à analyser sont pesés dans le rotor avant que celui-ci ne soit inséré dans le spectromètre. Le spectromètre est calibré, puis l'acquisition des spectres réalisée selon les paramètres suivants :

Paramètre	Signification	Valeur $^7\text{Li}$	Valeur $^{19}\text{F}$ (si différente)
$D_1$	Temps de recyclage	480 s	60 s
$n_s$	Nombre de scans	4	4
$V_{\text{rot}}$	Vitesse de rotation	20 kHz	30 kHz

Table 11. Paramètres d'acquisition standard en RMN

Le phasage des spectres est réalisé à la main, et induit généralement une ligne de base symétrique qui est corrigée numériquement. Une solution de LiCl est utilisée comme origine des déplacements chimiques pour la RMN  $^7\text{Li}$  et l'acide  $\text{CF}_3\text{COOH}$  pour la RMN  $^{19}\text{F}$  (induisant un décalage de -78.5 ppm par rapport à  $\text{CFCl}_3$ , autre référence communément utilisée dans la littérature). Le spectre  $^7\text{Li}$  d'un produit de synthèse dont le diffractogramme s'indexe à un mélange  $\text{LiF} : \text{LiMnO}_2$  est représenté avant correction de sa ligne de base Figure 51a, et après correction de celle-ci Figure 51b.



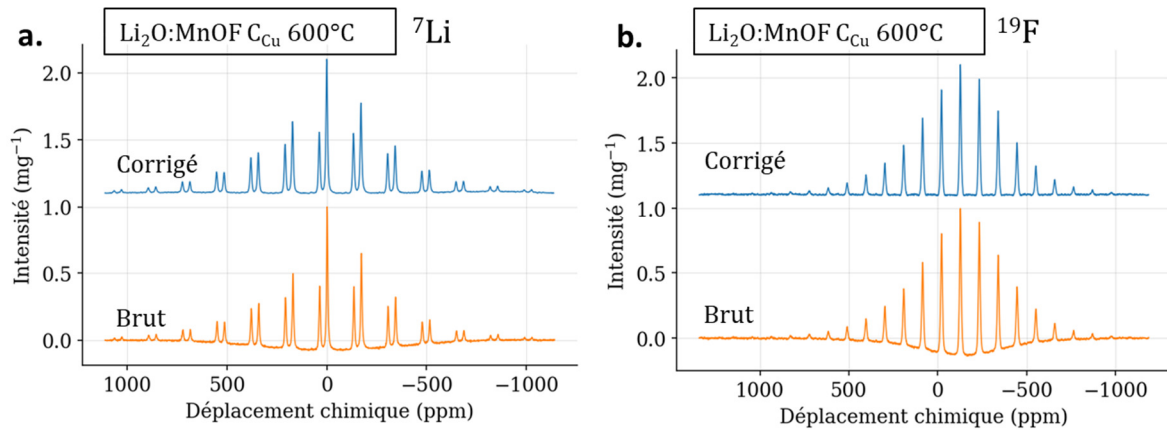


Figure 51. (a) Spectre RMN  ${}^7\text{Li}$  d'un produit avec (en bleu) et sans (en orange) correction de la ligne de base. (b) Spectre RMN  ${}^{19}\text{F}$  du même produit également avec et sans correction de la ligne de base. Acquisitions réalisées avec impulsion simple et rotation à l'angle magique (20kHz pour  ${}^7\text{Li}$ , 30 kHz pour  ${}^{19}\text{F}$ )

Afin d'éprouver la reproductibilité du protocole d'acquisition, un même mélange  $\text{LiF}:\text{LiMnO}_2$  a été analysé à deux dates différentes. A la deuxième date, les spectres ont également été acquis avec des temps de recyclage deux fois plus importants que ceux du protocole standard afin de prouver que les amplitudes du signal ne sont pas sous-estimées, donc que les signaux mesurés sont quantitatifs. Les spectres RMN  ${}^7\text{Li}$  correspondants sont tracés en Figure 52a, les spectres  ${}^{19}\text{F}$  sont tracés en Figure 52b. Les spectres  ${}^7\text{Li}$  sont parfaitement superposables et permettent d'affirmer que le temps  $D_1$  est suffisamment long pour que le signal soit quantitatif. Cela nous permet d'estimer que la précision de la mesure du déplacement chimique est limitée par la taille de l'intervalle d'acquisition, soit  $\pm 1$  ppm. Les trois spectres  ${}^{19}\text{F}$  sont quasiment superposables, ce qui indique également que doubler la durée de relaxation ne modifie pas l'amplitude du signal, et nous permet d'affirmer que la durée standard est suffisamment longue. Nous estimons ainsi une incertitude de mesure du déplacement chimique de  $\pm 1$  ppm.

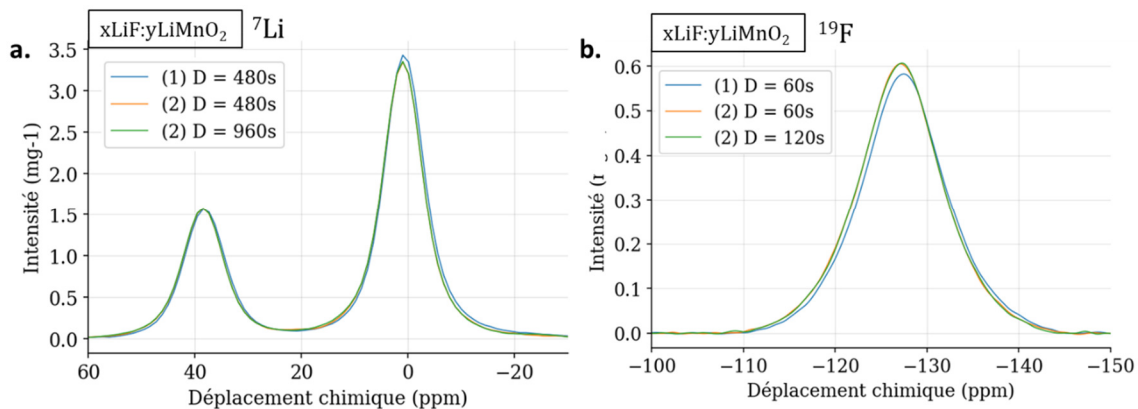


Figure 52. (a) Zoom sur les pics principaux des spectres  ${}^7\text{Li}$  de trois échantillons issus d'un même mélange  $\text{LiF}:\text{LiMnO}_2$ . Le troisième échantillon a été exceptionnellement acquis une seconde fois avec un temps de relaxation  $D_1$  deux fois supérieur à celui du protocole standard. (b) De même pour les spectres  ${}^{19}\text{F}$ . Acquisitions réalisées avec impulsion simple et rotation à l'angle magique (20kHz pour  ${}^7\text{Li}$ , 30 kHz pour  ${}^{19}\text{F}$ )

*b) Utilisation standard : perturbation de l'acquisition par les éléments paramagnétiques*

La présence d'éléments paramagnétiques dans l'échantillon à caractériser perturbe l'acquisition des spectres. Cette perturbation se traduit généralement par une augmentation de la largeur du signal, et peut conduire à la disparition de celui-ci. La rotation à l'angle magique permet de contourner partiellement cet effet, et transforme le signal en un signal principal fin accompagné d'une collection de bandes de rotations équidistantes entre elles d'une constante dépendant de la vitesse de rotation. Dans la littérature, la présence de bande de rotations est à ce titre parfois utilisée comme preuve de l'incorporation du noyau caractérisé dans une matrice paramagnétique.

Afin d'éprouver cette démonstration, nous avons réalisé trois mélanges témoins : un mélange équimolaire  $\text{Li}_2\text{O}$  (diamagnétique): $\text{MnO}$  (paramagnétique) sans broyage, un mélange équimolaire  $\text{Li}_2\text{O}$ : $\text{MnO}$  broyé dans un mortier en agate et un mélange  $\text{Li}_2\text{O}$ : $\text{MnO}$  4:1 broyé de la même façon. Les spectres RMN  $^7\text{Li}$  de ces préparations sont tracés Figure 53a, après avoir été normalisés par leur maximum. Le spectre du mélange 1:1 non broyé présente une dizaine de bandes de rotations. Ce témoin permet d'affirmer que l'observation de bandes de rotation n'est pas un élément suffisant pour prouver l'insertion de lithium dans un élément paramagnétique. Le spectre du mélange 1:1 broyé est identique au spectre du mélange non broyé, ce qui nous permet d'affirmer que la réduction de la taille des particules ne semble pas influencer de manière significative le nombre et les intensités relatives des bandes de rotation. Enfin, le spectre du mélange 4:1 broyé présente un nombre significativement plus faible de bandes de rotation, ce qui nous permet d'affirmer que la concentration de l'échantillon en l'élément paramagnétique a une influence significative sur le nombre et l'intensité relative des bandes de rotation.



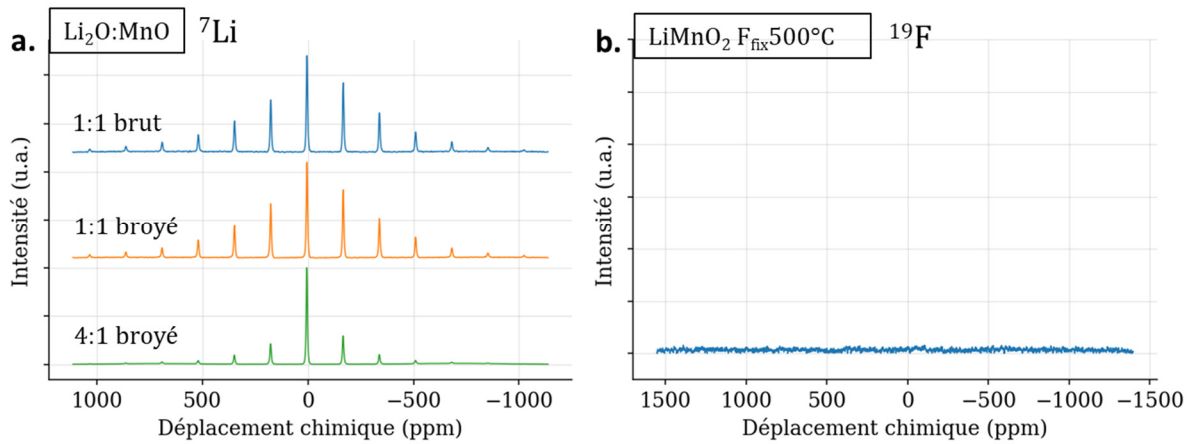


Figure 53. (a) Spectres RMN  ${}^7\text{Li}$  de trois mélanges  $\text{Li}_2\text{O}:\text{MnO}$  (stœchiométries et traitements dans la légende). (b) Spectre RMN  ${}^{19}\text{F}$  d'un mélange de fluorures de manganèse (lithiés et non-lithiés). On n'observe aucun signal malgré l'importante concentration de fluor dans l'échantillon. Acquisitions réalisées avec impulsion simple et rotation à l'angle magique (20kHz pour  ${}^7\text{Li}$ , 30 kHz pour  ${}^{19}\text{F}$ )

La RMN  ${}^{19}\text{F}$  est un outil utilisé pour prouver la présence de fluor dans un composé. Nous avons synthétisé un mélange de fluorures de manganèse lithiés et non lithiés afin d'éprouver la contraposée de cette preuve, à savoir estimer si l'absence de signal permet de prouver l'absence de fluor. Le diffractogramme de ce mélange présente des pics de diffraction bien définis qui peuvent être indexés aux phases suivantes :  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$ ,  $\text{LiMnF}_4$ ,  $\text{MnF}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{MnF}_5$  et  $\text{MnF}_2$ . Une cartographie EDX de la surface de cet échantillon révèle par ailleurs la présence de manganèse et de fluor. Le spectre RMN  ${}^{19}\text{F}$  du mélange est tracé Figure 53b. L'absence de signal en RMN  ${}^{19}\text{F}$  ne permet donc pas de prouver l'absence de fluor dans un matériau lorsque celui-ci comporte des éléments paramagnétiques.

## D. Techniques exceptionnelles

### 1. Analyse thermogravimétrique couplée spectrométrie de masse (ATG-MS)

#### a) Protocoles expérimentaux

Les composés oxyfluorés utilisés comme précurseurs dans le cadre de ce doctorat peuvent réagir avec l'alumine, ce qui a pour conséquence d'endommager les creusets utilisés pour l'ATG. La température à laquelle cette réaction a lieu n'est pas connue a priori. Le produit à analyser est par conséquent déposé sur un lit d'alumine en poudre sacrificielle. Si réaction il y a, cette alumine sacrificielle protège le creuset en réagissant avec l'échantillon.

Les analyses d'ATG-MS ont été réalisées par Lawrence Frezet, ingénieur d'étude à l'institut. C'est également lui qui a conçu et développé cette astuce qui permet l'analyse des composés oxyfluorés. Le protocole est décrit ci-dessous mais n'a donc pas été pratiqué.

Protocole pour les produits non sensibles à l'air : de l'alumine en poudre sacrificielle est dégazée sous vide pendant 24 heures, puis environ 10 mg de cet échantillon est versé dans les deux creusets d'alumine de l'ATG : le creuset de mesure et le creuset de référence. Un flux constant d'azote est alors mis en place pendant 60 min pour purger l'air de l'enceinte, puis une première acquisition d'ATG-MS est réalisée sous azote avec une rampe de température de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  afin d'obtenir des enregistrements à blanc qui pourront être soustraits aux acquisitions réalisées dans les mêmes conditions. Environ 5 mg du mélange à caractériser sont ensuite déposés sur l'alumine en poudre du creuset de mesure. Les étapes de balayage à l'azote et d'analyse sont à nouveau effectuées. Les courbes à blanc sont alors soustraites des courbes acquises afin d'éliminer la contribution de l'alumine.

Une expérience témoin a été réalisée sans échantillon à analyser afin d'éprouver l'efficacité de l'élimination de la contribution de l'alumine par soustraction des courbes témoins. Les spectres de masse correspondant sont représentés graphiquement Figure 54a. Les spectres de masse de l'analyse d'un mélange équimolaire  $\text{Li}_2\text{O}:\text{MnOF}$  sont représentés Figure 54b. Cette expérience témoin nous permet d'estimer que la contribution au signal de l'alumine sacrificielle est négligeable au-delà de  $300^{\circ}\text{C}$ , et faible mais non négligeable en dessous de  $300^{\circ}\text{C}$ .

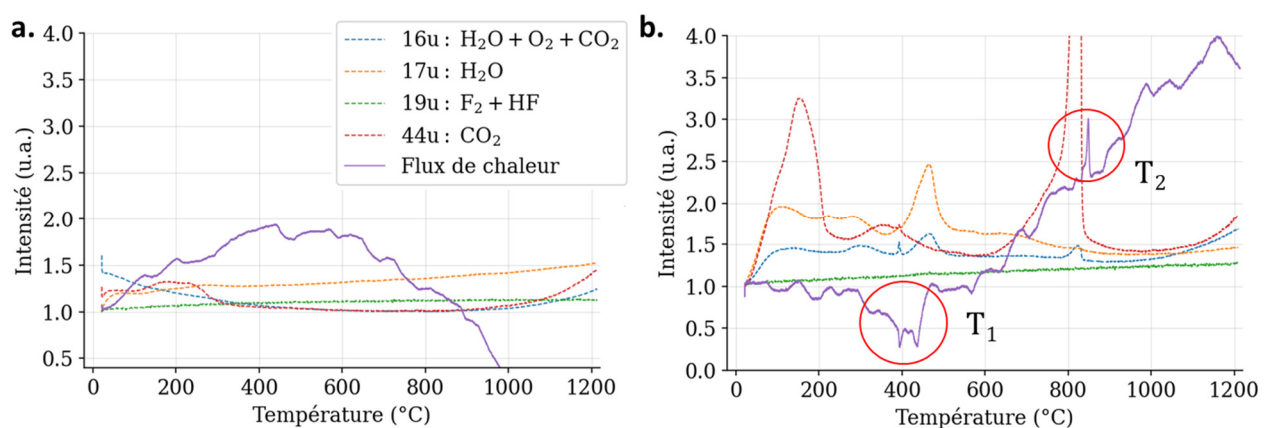


Figure 54. (a) Flux de chaleur fonction de la température et courbes de spectrométrie de masse pour l'expérience témoin sans mélange réactif. (b) De même pour une expérience avec mélange réactif. Les deux accidents de la courbe du flux de chaleur permettent d'identifier deux températures critiques de réaction.

*b) Utilisation non-conventionnelle : détection des températures critiques de réaction*

Lorsque l'on souhaite réaliser une synthèse solide-solide, une des premières questions que l'on se pose est : à quelle température ? Dans le cadre de travaux exploratoires utilisant de nouveaux composés, il n'existe pas de diagrammes de phases ni d'étude antérieure permettant de répondre à cette question. Une approche commune consiste à échantillonner l'axe de température avec un plan d'expérience (par exemple en réalisant quatre expériences respectivement à 200, 400, 600 et 800°C). Mais une description discrète d'un axe continu laisse nécessairement de nombreuses zones d'inconnu.

Nous proposons une astuce expérimentale permettant d'apporter une réponse à cette question. Cette astuce consiste à réaliser une analyse l'ATG-MS non pas d'un produit dont on souhaite caractériser la stabilité, mais d'un mélange réactionnel. Cela permet de réaliser en une expérience une exploration continue de l'axe de température, permettant d'identifier les températures critiques de réaction. En effet, les réactions chimiques possèdent généralement une enthalpie de réaction non nulle, et seront directement lisibles sur la courbe du flux de chaleur. Les températures critiques correspondant aux réactions s'accompagnant de la libération de coproduits gazeux seront par ailleurs directement lisibles sur la courbe de masse, et sur les courbes de spectrométrie de masse. Cette libération de coproduits gazeux peut être intrinsèque à la réaction ou résulter de la non-stœchiométrie du mélange réactionnel. Limite de la méthode, les réactions à enthalpie nulle ou dont la cinétique est lente peu importe la température ne seront pas détectées. Par ailleurs, l'analyse individuelle des composés du mélange réactionnel est un prérequis permettant de discriminer les événements résultants des évolutions individuelles des composés (changement de phase, déshydratation, réduction spontanée, etc ...) des événements résultant des réactions d'intérêt.

## **2. Spectroscopie d'absorption X (XAS)**

*a) Protocoles expérimentaux*

Les préparations et analyses XAS ont été réalisées au synchrotron SOLEIL, sur la ligne SAMBA<sup>101</sup>. Les paramètres d'acquisitions utilisés sont listés dans la Table 12.

Produits non sensibles à l'air : 10 à 15 mg d'échantillon à caractériser sont mélangés à 400 mg de nitrure de bore, et broyés dans un mortier d'agate. 40 mg de mélange est prélevé et pressé en une pastille de 6 mm de diamètre. Huit pastilles encapsulées dans du scotch Kapton

sont montées sur un support et trempées dans de l'azote liquide. Une fois insérées dans l'enceinte de mesure, ces pastilles sont refroidies par un flux d'hélium.

Paramètre de mesure	Valeur
Fenêtre énergétique	6400 -> 7400 eV
Vitesse de balayage	5 eV.s <sup>-1</sup>
Temps d'intégration	0.039 s.point <sup>-1</sup>
Pas énergétique	0.2 eV

Table 12. Paramètres d'acquisition XAS

Conformément aux procédures de traitement de signal décrites dans la littérature<sup>102</sup>, le spectre d'absorption est obtenu en prenant le logarithme du rapport d'intensités  $I_0/I_1$  (intensité lumineuse avant absorption / intensité après absorption). Ce signal est redressé par ajustement affine de la zone pré-seuil et ajustement quadratique de la zone post-seuil. Ce protocole de traitement a été validé en comparant les courbes obtenues aux courbes XANES retournées par le logiciel FASTOSH<sup>103</sup>, logiciel officiellement fourni par le synchrotron SOLEIL pour l'analyse des données.

Produits sensibles à l'air : en boîte à gants sous atmosphère argon, 5 à 10 mg d'échantillon sont mélangés à 300 mg de nitrure de bore, et broyés dans un mortier d'agate. 40 mg de mélange est prélevé et pressé en une pastille de 7 mm de diamètre, qui est ensuite prise encapsulée par du scotch Kapton. Huit pastilles encapsulées sont vissées sur le support de mesure. Ce support est alors sorti de boîte à gants et immédiatement monté au bout de la tige de mesure et plongé dans l'azote liquide. Le reste du protocole est identique.

*b) Utilisation standard : mesure du nombre d'oxydation moyen du manganèse*

L'énergie de seuil  $E_0$  d'un élément est directement proportionnelle au nombre d'oxydation de celui-ci, à géométrie locale et à nature de ligands constantes. Une collection de quatre oxydes où manganèse est en environnement octaédrique a été analysée afin de mesurer par régression linéaire ce coefficient de proportionnalité. De même, une collection de quatre fluorures où le manganèse est en environnement octaédrique a été analysée. Les mesures correspondantes et les droites obtenues par régression sont représentées Figure 55b.

L'énergie de seuil  $E_0$  est généralement déterminée en mesurant l'énergie correspondant au maximum de la dérivée du seuil XANES. Cependant, les oxydes de manganèse sont des cas particuliers documentés pour lequel le seuil est composé de deux parties convexes. La mesure

de l'énergie de seuil par maximum de la dérivée ne leur est pas applicable. L'encadré de la Figure 55b représente les énergies de seuil mesurées par cette méthode, illustrant la non-adéquation de cette méthode pour la série des oxydes. Une méthode alternative décrite dans la littérature consiste à déterminer  $E_0$  en mesurant l'énergie à mi-seuil, et est valable pour les séries des oxydes et fluorures. Les mesures tracées Figure 55b ont été obtenues par cette méthode.

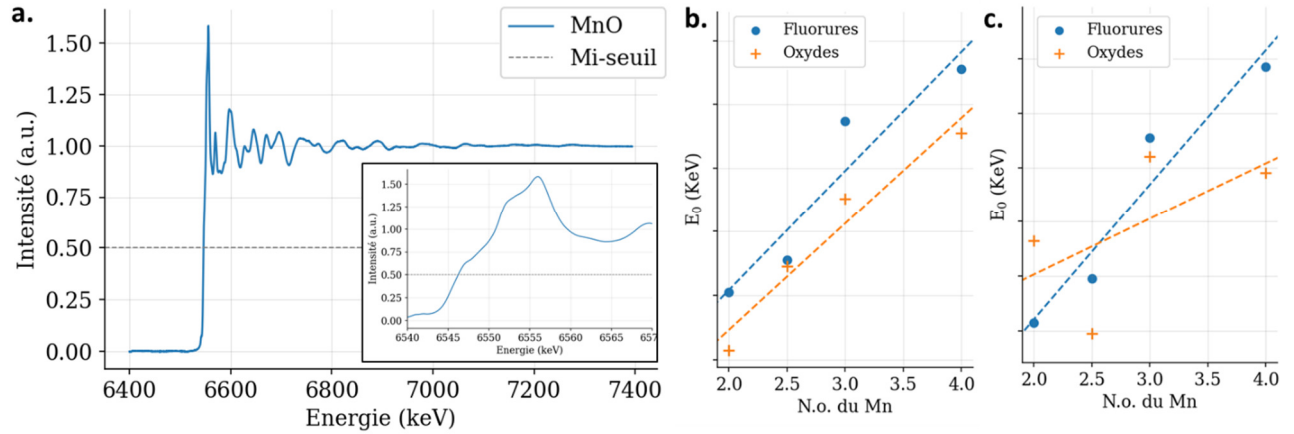


Figure 55. (a) Courbe d'absorption des rayons X au seuil du manganèse et zoom sur le seuil (encadré). La valeur d'intensité correspondant au mi-seuil est représentée par une droite en pointillés. (b) Energies de seuil  $E_0$  mesurées par la technique du mi-seuil pour les différents composés de référence (points) et droites de calibration obtenues par régressions linéaires (courbes en pointillés). (c) De même avec la méthode classique de mesure de  $E_0$  par maximum de la dérivée. La régression linéaire de la série des oxydes est aberrante.

# III. Fluoration solide-gaz d'oxydes de manganèse

III. Fluoration solide-gaz d'oxydes de manganèse .....	105
A. Etude préliminaire .....	107
1. Fluorations classiques : reproduction des principaux résultats de la littérature .....	107
2. Modélisation thermodynamique : la fluoration sous-stœchiométrique de MnO .....	112
B. Etude de la fluoration de MnO.....	115
1. Fluorations sous-stœchiométriques : sortir du puit thermodynamique menant à MnF <sub>3</sub> .....	115
2. Fluorations cinétiques : protocole d'exploration de l'axe des températures ..	122
3. Oxyfluorations sous-stœchiométriques .....	128
4. Effet de la température d'oxyfluoration .....	133
C. Etude de la fluoration des autres oxydes des manganèse.....	136
1. Etude de l'oxyfluoration de Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : protocole d'exploration de l'axe des stœchiométries .....	136
2. Etude de l'oxyfluoration de Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : protocole de suivi cinétique.....	145
D. Etudes incomplètes de fluoration .....	153
1. Etude de la fluoration de MnO <sub>2</sub> .....	153
2. Etude de la fluoration de MnOOH .....	154
Conclusion et résumés graphiques du chapitre .....	158

## A. Etude préliminaire

Au début de ce travail de doctorat, la fluoration des composés à de manganèse était peu connue par le laboratoire. Une étude de la fluoration de composés potassium-silicium dopés à  $10^{-4}$  g.g<sup>-1</sup> au manganèse pour des applications luminophores était en cours, mais aucune étude sur des composés stœchiométriques en manganèse n'avait été effectuée depuis longtemps. Ce travail de thèse a donc débuté par une étude préliminaire visant à appréhender la chimie du manganèse en atmosphère fluorée. Cette étude est structurée en deux parties complémentaires : la reproduction expérimentale des principaux résultats de la littérature, et la modélisation thermodynamique des synthèses envisagées.

### 1. Fluorations classiques : reproduction des principaux résultats de la littérature

Il a été montré dans la partie sur les fluorures de manganèse du chapitre bibliographique que le fluorure de manganèse  $MnF_3$  a été rapporté comme unique produit solide obtenu par fluoration solide-gaz des différents précurseurs au manganèse. Les précurseurs rapportés dans ces études comprennent les oxydes  $MnO$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ , ainsi que les composés  $MnCl_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $MnI_2$ ,  $MnF_2$ <sup>73,74</sup>, et les températures de synthèses rapportées varient de 100°C à 320°C. Il a également été montré que le fluorure  $MnF_4$  a été rapporté comme produit gazeux lorsque la température de fluoration dépasse les 550°C<sup>75,76</sup>. Les études correspondantes mettent en place un doigt froid au sein du réacteur afin d'y faire préférentiellement condenser ce gaz. Enfin, et dans les limites de notre connaissance de la littérature, il a été montré que ni  $MnF_2$ , ni  $Mn_2F_5$  ni  $Mn_3F_8$  n'ont été rapportés comme produits obtenus par fluoration solide-gaz.

Dans le cadre de cette étude préliminaire, une collection de précurseurs de manganèse a été fluorée afin d'évaluer le caractère reproductible des résultats de la littérature. Cette série d'expérience a pour second objectif la formation à la technique de fluoration par voie solide-gaz ( $F_2$ ) et l'assimilation de l'ensemble des éléments de sécurité qui vont avec. Le protocole par voie solide-gaz classique du laboratoire, en mode dynamique, est appliqué :

- Le réacteur de fluoration est balayé à l'azote afin de permettre son ouverture en toute sécurité
- L'échantillon d'environ 200 mg de précurseur est déposé sur une nacelle passivée et inséré dans le réacteur



- Le réacteur est balayé à l'azote avec un flux de 100 mL.min<sup>-1</sup> pendant une heure afin de nettoyer l'air qui est entré pendant l'étape d'insertion des poudres
- Une rampe de température de 5°C.min<sup>-1</sup> est appliquée de la température ambiante à celle de plateau à 400°C. Cette température a été choisie supérieure à la température maximale décrite dans la littérature (320°C) mais inférieure à celle de synthèse de MnF<sub>4</sub> (550 °C) afin d'éviter dans un premier temps la génération de produits gazeux
- Du fluor moléculaire pur F<sub>2</sub> est injecté en continu à un débit de 40 mL.min<sup>-1</sup> pendant 3h à pression atmosphérique
- La chauffe est arrêtée et le réacteur refroidit naturellement jusqu'à la température ambiante
- Le réacteur de fluoration est balayé à l'azote afin de permettre son ouverture en toute sécurité (100 mL.min<sup>-1</sup> pendant 1h30)
- Le produit est récupéré puis stocké en boîte à gants

A l'image des composés étudiés dans la littérature, la collection de précurseurs au manganèse retenue comprend des oxydes, un fluorure, et un chlorure. KMnO<sub>4</sub> a été écarté dans un premier temps pour des raisons de sécurité. En effet, les composés oxyfluorés de nombre d'oxydation +7 tels que MnO<sub>3</sub>F ont été rapportés explosifs, et bien que la littérature ne mentionne pas leur synthèse par le biais de protocoles de fluoration à pression ambiante, il a été jugé prudent de ne pas retenir KMnO<sub>4</sub>. De plus, étudier un halogène différent du fluor (le chlore) a été considéré suffisant pour une étude préliminaire. Enfin, deux composés ont été ajoutés à cette liste afin d'élargir le spectre des chimies étudiées, un oxyhydroxyde et un acétate. Les ions HO<sup>-</sup> et F<sup>-</sup> possèdent en effet des charges identiques et des rayons ioniques proches, valant respectivement 1.40 et 1.33 Å dans la nomenclature de Shannon<sup>104</sup>. Ces deux propriétés rendent la substitution OH/F plausible du point de vue cristallographique, ce qui fait potentiellement des oxyhydroxydes des précurseurs privilégiés dans l'optique de synthèse d'oxyfluorures. Des occurrences de cette substitution ont par exemple été rapportées dans le cas des oxyhydroxydes de fer FeOOH<sup>105</sup>. Par ailleurs, l'ajout d'un acétate à cette collection de composés permet d'étudier le comportement de la fluoration solide-gaz en présence d'une fonction organique. La majorité des précurseurs étudiés sont des produits commerciaux :

- MnO (Mn<sup>II</sup>) pureté 99%, (< 250 µm), Alpha Aesar
- Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Mn<sup>II</sup> Mn<sup>III</sup>) 97%, Sigma-Aldrich
- Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Mn<sup>III</sup>) 99%, (< 50 µm), Sigma-Aldrich
- MnO<sub>2</sub> (Mn<sup>IV</sup>) 99.9%, (< 50 µm) , Alpha-aesar

- $\text{MnF}_2$  ( $\text{Mn}^{\text{II}}$ ) 98%, Sigma-Aldrich
- $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Mn}^{\text{II}}$ ) 99%, Alpha Aesar
- $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  ( $\text{Mn}^{\text{II}}$ ) 98%, Sigma-Aldrich

$\text{MnOOH}$  a en revanche été synthétisé dans la structure cristallographique  $\gamma$  par voie hydrothermale selon un protocole décrit par Li et al<sup>106</sup>.

Les produits de cette série de fluoration ont été analysés par prise de masse, DRX et RPE. Le résumé des principaux résultats de caractérisation est présenté Table 13. Les diffractogrammes des produits sont graphiquement représentés Figure 56.

Produit ( $F_{\text{dyn}}$ 400°C)	Masse de précurseur (mg)	Prise de masse mesurée (%)	Prise de masse calculée si conversion en $\text{MnF}_3$ (%)	Phases cristallines identifiées en DRX	Intensité du signal RPE $I_{\text{RPE}}$ ( $10^5 \cdot \text{mg}^{-1}$ )
MnO	210	42	58	$\text{MnF}_3$	0.05
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	181	27	47	-	0.03
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	249	41	42	$\text{MnF}_3$	0.08
$\text{MnO}_2$	187	37	29	$\text{MnF}_3$	0.002
$\text{MnF}_2$ dyn350°C	200	11	20	$\text{MnF}_3$	Non pesé
$\text{MnF}_2$	196	17	20	$\text{MnF}_3$	Non pesé
$\text{MnF}_2$ dyn450°C	196	8	20	$\text{MnF}_3$	Non pesé
$\text{MnF}_2$ dyn450°C (5h)	163	-44	20	$\text{MnF}_3$	Non pesé
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dyn350°C	299	-49	-43	$\text{MnF}_3$	Non pesé
$\text{MnOOH}$	75	0	27	$\text{MnF}_3$	$6 \cdot 10^{-5}$
$\text{Mn}(\text{Ac})_2$	179	-46	-35	$\text{MnF}_3$	$7 \cdot 10^{-4}$

Table 13. Résumé des différentes caractérisations effectuées sur les produits fluorés par voie solide-gaz classique à 400°C.  
En référence, l' $I_{\text{RPE}}$  du précurseur MnO vaut  $88 \cdot 10^5 \cdot \text{mg}^{-1}$ .

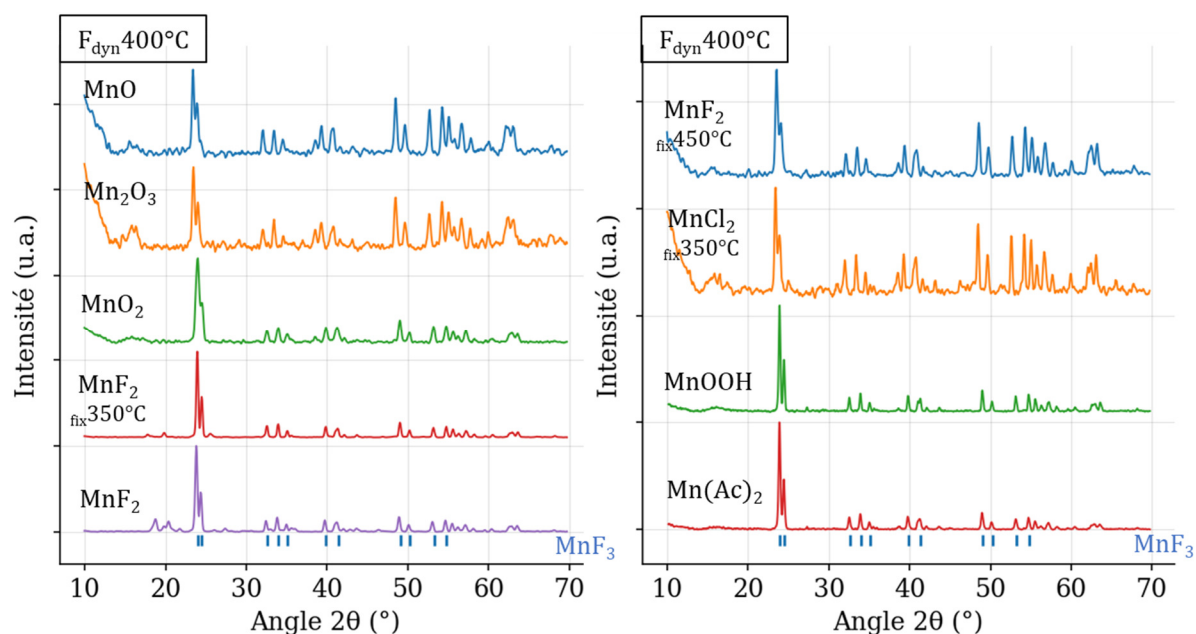


Figure 56. Diffractogrammes X sur poudre des échantillons fluorés à 400°C par voie solide-gaz classique, acquis pendant 1h sous argon.

Les diffractogrammes des produits sont tous indexés à  $\text{MnF}_3$ , bien que les intensités relatives entre les deux pics majeurs (à 24° et 24.5° en  $2\theta$ ) et les autres pics de diffraction varient d'un échantillon à l'autre. Cette variation est cependant fortement corrélée au bruit, donc à la qualité de la mesure et à la cristallinité. Par ailleurs, des pics mineurs peuvent être observés sur certains diffractogrammes à 18.7 et 20.6° ( $\text{MnF}_2$  F350C,  $\text{MnF}_2$  F400C), 26° ( $\text{MnF}_2$  F350C), 39° (tous sauf  $\text{MnF}_2$  350C et  $\text{MnF}_2$  400C) ainsi qu'un massif à 15°. Il a été montré dans le chapitre « techniques de caractérisations » que le massif à 15° pouvait résulter d'un artefact expérimental lié à la plaque de verre ou à la cellule de mesure. En revanche, les autres pics pourraient correspondre à des phases minoritaires dans nos échantillons. Le pic minoritaire à 26° pourrait correspondre à  $\text{MnF}_2$  dont la contribution principale est attendue à 25.8°. Les autres angles mesurés ne correspondent cependant à aucune référence dans les bases de données utilisées. Les mesures des intensités  $I_{\text{RPE}}$  obtenues par exploitation des spectres RPE sont très faibles pour tous les produits, preuve que la majorité des manganèses des produits sont dans l'état d'oxydation +3. Plus précisément, les intensités RPE sont mesurées inférieures à  $0.05 \cdot 10^5 \text{ mg}^{-1}$ , quand la référence de  $\text{MnO}$  possède une intensité RPE de  $88 \cdot 10^5 \text{ mg}^{-1}$ . Les impuretés en  $\text{Mn}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{4+}$  ainsi détectées sont donc de l'ordre de 0.5% en masse. RPE et DRX sont en bon accord avec l'identification de  $\text{MnF}_3$  comme unique produit en phase solide, peu importe la nature chimique du précurseur.

En revanche, les mesures de prise de masse (Table 13) diffèrent significativement des valeurs théoriques calculées sous l'hypothèse d'une conversion totale du réactif en  $MnF_3$ , et cet écart diffère d'un réactif à l'autre. Il a été montré dans le chapitre sur les techniques expérimentales que l'incertitude de mesure de la prise de masse était de l'ordre de 5.5 mg dans le cas d'expériences réalisées avec moins d'un gramme de réactif et à température inférieure à 500°C. Étant donnée une masse initiale de réactif de 200 mg, l'incertitude sur la prise de masse de cette série d'expérience est de l'ordre de 3 %, ce qui est bien inférieur aux écarts entre mesures et calculs. Les valeurs mesurées sont par ailleurs systématiquement inférieures aux valeurs calculées, à l'exception de  $MnO_2$ . Les IRPE mesurées permettent d'écarter l'hypothèse d'une conversion significativement incomplète en  $MnF_3$ . En revanche, l'hypothèse de perte de matière par voie gazeuse reste à évaluer. Pour ce faire, deux fluorations complémentaires du réactif  $MnF_2$  ont été réalisées à 350°C et 450°C. Il a été montré plus haut que le diffractogramme du produit de fluoration synthétisé à 350°C pourrait être indexé selon un mélange  $MnF_3/MnF_2$ , indiquant que la température est insuffisante pour permettre une conversion totale de  $MnF_2$  en  $MnF_3$  étant donnée la durée de synthèse. La valeur de prise de masse de ce produit n'est donc pas considérée. En revanche, la comparaison entre les écarts mesure/calcul des prises de masse pour les deux synthèses réalisées à 400°C et 450°C semble indiquer une dépendance avec la température. Une troisième expérience complémentaire réalisée à 450°C avec une durée de synthèse de 5h au lieu de 3h suggère également une dépendance de l'écart mesure/calcul en la durée de synthèse.

Sachant que la littérature rapporte la synthèse de  $MnF_4$  gazeux à partir de 550°C, il est envisageable que la conversion en  $MnF_4$  soit activée dès 400°C mais avec une cinétique lente qui dépendrait du réactif. Dans ce cas, l'unique produit en phase solide reste  $MnF_3$ , et les pertes de masses sont alors expliquées par un transfert de manganèse en phase gaz. Des efforts ont été fournis dans le cadre de ce doctorat pour essayer d'isoler cet hypothétique  $MnF_4$  :

- La fluoration de  $MnF_2$  à 450°C donne une poudre grise de  $MnF_3$  dont la partie supérieure est bleu clair en sortie de réacteur. La couleur du  $MnF_4$  est rapportée bleu clair. Cette extrême surface réagit cependant en quelques secondes et n'a pu être caractérisée
- Un carbone poreux a été introduit dans la zone froide du réacteur pour tenter d'y condenser le  $MnF_4$  en profitant de la grande surface spécifique de ce matériau. L'analyse en DRX/RPE du carbone après expérience n'a cependant révélé aucune modification significative de ce matériau.

- Une poudre blanche de fluorure de lithium LiF a été introduit dans le réacteur, qui a alors été tiré sous vide puis monté à 500°C sans injection de fluor. Le produit retiré du réacteur était majoritairement constitué de LiF mais présentait un coproduit jaune vif et luminescent dont le diffractogramme est indexé à  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$ .

Par cette troisième expérience, nous prouvons l'existence d'un composé fluoré de manganèse déposé sur les parois du réacteur, insensible au balayage à l'azote à température ambiante mais volatil à 500°C.

En résumé, la fluoration solide-gaz d'une collection de composés de manganèse donne pour unique produit solide  $\text{MnF}_3$ . En revanche, la masse de produit est systématiquement inférieure à celle calculée dans le cas d'une conversion du réactif en  $\text{MnF}_3$ . Cet écart est significatif, systématiquement négatif et croît avec la température de synthèse et avec la durée de synthèse. La formation de  $\text{MnF}_4$  gazeux est fortement suspectée.

## **2. Modélisation thermodynamique : la fluoration sous-stœchiométrique de MnO**

Il a été montré que  $\text{MnF}_3$  est l'unique produit thermodynamique solide obtenu par fluoration solide-gaz classique des précurseurs au manganèse. Mais que se passe-t-il s'il n'y a pas assez de fluor dans le milieu réactionnel pour convertir totalement le précurseur au manganèse en  $\text{MnF}_3$  ? Il devient mécaniquement impossible d'obtenir  $\text{MnF}_3$  comme unique produit de réaction. Le protocole de fluoration sous-stœchiométrique est né de cette réflexion. Un unique composé modèle est choisi parmi la collection de précurseurs afin de développer ce protocole. Ce composé modèle est choisi avec soin afin de pouvoir attribuer les observations au protocole et non à des phénomènes parasites. Il est ainsi intéressant de retirer du milieu réactionnel les éléments différents de Mn, O et F afin d'éliminer les possibles interactions du fluor avec le carbone, le chlore et l'hydrogène. Par ailleurs, le composé doit contenir de l'oxygène, puisque le protocole est pensé dans l'optique de synthèse d'oxyfluorures. Le composé modèle sera donc un oxyde de manganèse. Enfin, ce composé ne doit pas pouvoir réagir de lui-même. En contre-exemple,  $\text{MnO}_2$  peut se réduire en  $\text{MnO}$  en libérant  $\frac{1}{2}\text{O}_2$  même en l'absence de fluor et n'est donc pas un candidat optimal.  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  partagent cette propriété et sont également écartés. En revanche,  $\text{MnO}$  ne peut se réduire de lui-même dans les conditions de température usuelles des fluorations et calcinations.  $\text{MnO}$  est donc retenu comme composé modèle.

A notre connaissance, aucune étude de la fluoration sous-stœchiométrique d'un oxyde de manganèse n'a été rapportée dans la littérature. Une étude thermodynamique des états d'équilibre du système  $MnO:\frac{x}{2}F_2$  est réalisée dans un premier temps, avec x compris entre 0 et 3. Cette étude est un travail exploratoire fournissant un guide de ce qu'il est logique d'obtenir compte-tenu de l'état des connaissances thermodynamiques. Les calculs d'équilibres ont été réalisés avec l'outil Factweb, et le diagramme de phase résultant présenté Figure 57 a été produit par Tijl Crivits (Umicore) avec l'outil Factsage.

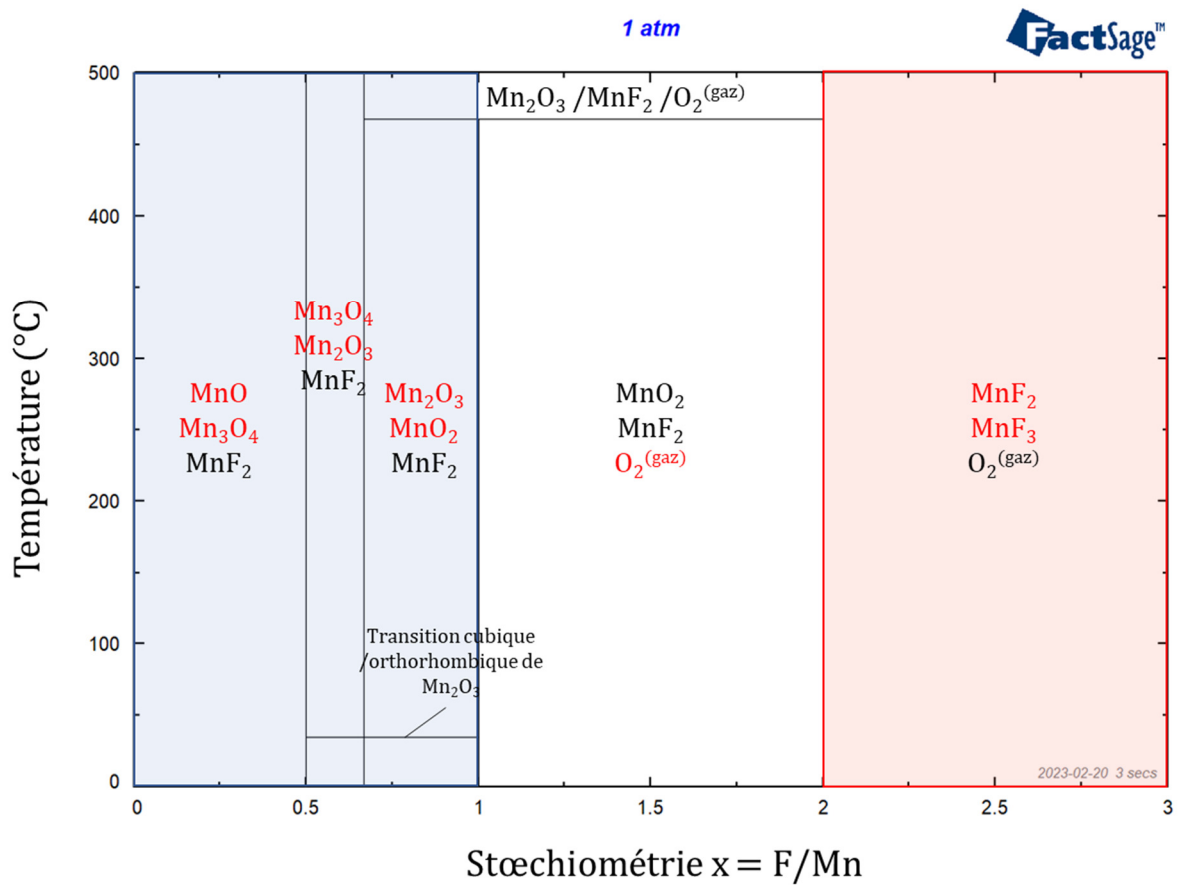


Figure 57. Diagramme de phase du binaire  $MnO/F_2^{(gaz)}$  calculé avec le logiciel Factsage. Les couleurs représentent la séparation du diagramme en trois sections : bleu pour les faibles stœchiométries en fluor, blanc pour les moyennes et rouge pour les hautes.

Le diagramme de phase  $MnO/F_2^{(gaz)}$  peut être séparé en trois sections suivant l'axe des stœchiométries, représentées graphiquement par des couleurs sur la Figure 57. Pour les faibles stœchiométries en fluor ( $x < 1$ ), l'état d'équilibre est constitué du fluorure  $MnF_2$  et de deux oxydes voisins en nombre d'oxydation. Le nombre d'oxydation moyen de ces couples de voisins croît avec la stœchiométrie en fluor. Il n'y a pas d'apport d'oxygène par voie gazeuse, et  $MnO$  est le seul réactif oxyde présent dans le milieu réactionnel. Il est donc surprenant d'observer toute la famille des oxydes de manganèse parmi les produits de fluoration. Tout se

passer comme si le système associait en priorité manganèse et fluor, puis répartissait l'oxygène entre les manganèses restants. Par exemple à la frontière  $x = 0.5$ , l'association du fluor au manganèse donne  $0.25 \text{ MnF}_2$ . Il reste donc 1 O à répartir sur 0.75 Mn, ce qui conduit à la formation de  $\text{Mn}_{0.75}\text{O}_1$  classiquement noté  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . En dessous de cette frontière, le nombre de manganèses disponible pour la formation d'oxydes est plus important, ce qui conduit à la formation d'un mélange  $\text{MnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Et au-dessus, le déficit en manganèse disponibles résulte en la formation d'un mélange  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Cela traduit une plus grande stabilité thermodynamique de  $\text{MnF}_2$  par rapport aux oxydes de manganèse. En effet, l'enthalpie libre de conversion des oxydes en  $\text{MnF}_2$  vaut à  $400^\circ\text{C}$  respectivement  $-421$ ,  $-365$ ,  $-363$  et  $-357 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et  $\text{MnO}_2$ .

Pour les moyennes stœchiométries ( $1 < x < 2$ ), l'état d'équilibre est constitué du fluorure  $\text{MnF}_2$ , de l'oxyde  $\text{MnO}_2$  et de dioxygène gazeux. Dans ce domaine, la stœchiométrie en  $\text{MnF}_2$  étant supérieure à 0.5, il reste donc moins d'un demi manganèse par oxygène. L'oxyde de manganèse stable de plus haut nombre d'oxydation étant  $\text{MnO}_2$ , tout se passe donc comme si le système ne disposait pas d'assez de manganèse pour accueillir tous les oxygènes. De ce fait, certains oxygènes ne peuvent être liés à un manganèse et sont transportés en phase gaz. Petite exception dans le cas où la température du système est supérieure à  $485^\circ\text{C}$ , l'oxyde de manganèse stable de plus haut nombre d'oxydation est  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , et le domaine des moyennes stœchiométries s'étend dans ce cas de 0.66 à 2.

Enfin, pour les hautes stœchiométries ( $x > 2$ ), l'état d'équilibre est constitué d'un mélange solide entre les fluorures  $\text{MnF}_2$  et  $\text{MnF}_3$  et de dioxygène gazeux. Tout se passe comme si le système n'augmentait le degré de fluoration qu'une fois l'ensemble des manganèses convertis en  $\text{MnF}_2$ . En effet, l'enthalpie libre de la conversion de  $\text{MnF}_2$  vers  $\text{MnF}_3$  vaut  $101 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ce qui est bien inférieur aux enthalpies libres de conversion des oxydes en  $\text{MnF}_2$ . Il est surprenant de ne pas trouver  $\text{Mn}_2\text{F}_5$  comme produit intermédiaire entre  $\text{MnF}_2$  et  $\text{MnF}_3$ . Cela est simplement dû à l'absence de données thermodynamique au sujet de ce composé. N'étant pas inclus à la base de données, sa prédiction par le logiciel de calcul est impossible.

En résumé, les calculs thermodynamiques prédisent aux faibles stœchiométries un produit tout solide constitué d'un mélange entre oxydes et  $\text{MnF}_2$ . Ils prédisent aux moyennes stœchiométries un produit solide constitué d'un mélange entre  $\text{MnO}_2$  et  $\text{MnF}_2$  et un produit gazeux composé de dioxygène. Enfin, ils prédisent aux hautes stœchiométries un produit solide constitué d'un mélange de fluorures et un produit gazeux composé de dioxygène. Et si l'on

considère ces résultats sous le spectre de la phase solide, les calculs prédisent l'insertion de fluor aux faibles stœchiométries, la substitution fluor/oxygène aux moyennes stœchiométries et la perfluoration aux hautes stœchiométries. Perfluoration signifie augmentation du degré de fluoration jusqu'à sa valeur maximale.

## B. Etude de la fluoration de MnO

### 1. Fluorations sous-stœchiométriques : sortir du puits thermodynamique menant à $\text{MnF}_3$

Les prédictions thermodynamiques ont montré l'existence théorique d'états d'équilibre très différents de  $\text{MnF}_3$ . Le protocole de fluoration sous-stœchiométrique a pour objectif de mettre à l'épreuve ces prédictions en reproduisant expérimentalement les conditions initiales des calculs d'équilibre. Il a été montré précédemment que la conversion de MnO en  $\text{MnF}_3$  est totale à 400°C et en excès de fluor. A cette température, le procédé de fluoration n'est donc pas limité cinétiquement et le produit solide obtenu est thermodynamique. Pour cette raison, la série de fluorations sous-stœchiométrique est réalisée à 400°C. Le protocole de fluoration statique appliqué est le suivant :

- Le réacteur de fluoration est balayé à l'azote afin de permettre son ouverture en toute sécurité
- L'échantillon de 200 mg de précurseur est déposé sur une nacelle passivée et inséré dans le réacteur
- Le réacteur est tiré sous vide pendant 5 min
- Une rampe de température de 5°C.min<sup>-1</sup> est appliquée de la température ambiante à la température de plateau à 400°C
- Un volume de fluor moléculaire correspondant à la stœchiométrie souhaitée est injecté avec un débit de 40 mL.min<sup>-1</sup>. Le système est laissé au repos pendant au minimum 30 min
- La chauffe est arrêtée et le réacteur refroidit naturellement jusqu'à la température ambiante
- Le réacteur de fluoration est balayé à l'azote afin de permettre son ouverture en toute sécurité (100 mL.min<sup>-1</sup> pendant 1h30)
- Le produit est récupéré puis stocké en boîte à gants



Afin d'échantillonner l'axe des stœchiométries, deux fluorations ont été réalisées pour chacune des trois sections identifiées dans le cadre de l'étude thermodynamique : les produits « 0.7F » et « 0.9F » pour les faibles stœchiométries, « 1.4F » et « 1.8F » pour les moyennes et « 2.5F » et « 3F » pour les hautes stœchiométries. Une calcination témoin « 0F » a également été réalisée pour évaluer la réactivité du MnO sous vide à 400°C.

Les produits de cette série ont été analysés par prise de masse, DRX et RPE. La Table 14 résume les conditions de synthèse et les principaux résultats de caractérisation, la Figure 58 présente les diffractogrammes des produits et la Figure 59 présente les analyses des spectres RPE.

Produit (MnO fix 400°C)	Masse de précurseur (mg)	Fluor injecté (mol F/mol Mn)	Prise de masse (%)	Phases cristallines identifiées en DRX	RPE qualitative
0F	1726	0	0.2	MnO	MnO
0.7F	297	0.70	9.8	MnO Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MnO + a
0.9F	209	0.89	12.2	MnO Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> MnF <sub>2</sub>	Mn <sup>2+</sup> + a
1.4F	199	1.40	28.1	MnO <sub>2</sub> MnF <sub>2</sub>	MnF <sub>2</sub> + b
1.8F	202	1.82	30.4	MnF <sub>2</sub>	Mn <sup>2+</sup> + b
2.5F	183	2.47	41.1	MnF <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	MnF <sub>2</sub> ou Mn <sub>2</sub> F <sub>5</sub>
3F	191	2.97	53.9	Mn <sub>2</sub> F <sub>5</sub> MnF <sub>3</sub>	MnF <sub>2</sub> ou Mn <sub>2</sub> F <sub>5</sub>

Table 14. Résumé des conditions de synthèses et des principales caractérisations des produits de la série des fluorations sous-stœchiométriques à 400°C

Le précurseur MnO calciné à 400°C dans le réacteur de fluoration présente une prise de masse négligeable (0.2%) et un diffractogramme intense indexé à MnO. Son spectre RPE s'ajuste par une unique Lorentzienne dérivée, et le couple { $\Delta H_{pp}$ ; facteur g} correspondant permet d'identifier un environnement de type MnO dont l'intensité RPE est de même ordre que l'intensité de la référence de MnO ( $83.10^5 \pm 4 \text{ mg}^{-1}$  mesurés contre  $88.10^5 \text{ mg}^{-1}$  pour la référence). Ces trois caractérisations permettent de prouver que le précurseur MnO ne réagit pas de manière significative à 400°C en l'absence de fluor.

Les produits de la section des faibles fluorations (« 0.7F » et « 0.9F ») présentent des prises de masses significatives et des diffractogrammes particulièrement bruités. Tous les diffractogrammes étant normalisés, le bruit observé traduit en réalité la faible intensité des pics

de Bragg et donc une cristallinité faible. Il a été montré dans le chapitre sur les techniques expérimentales que la pente de la courbe pour les angles inférieurs à  $15^\circ$  est due à la cellule de mesure. Par ailleurs, on retrouve dans ces deux diffractogrammes trois pics de diffraction indexés MnO, ainsi que de nombreux pics de moindre intensité qui peuvent être indexés à  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Pour « 0.9F » uniquement, on observe également des pics de diffraction pouvant être indexés à  $\text{MnF}_2$ . En revanche, les pics observés ne sont pas compatibles avec une indexation à  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Les spectres RPE de ces deux produits nécessitent l'utilisation de deux Lorentziennes dérivées pour leur ajustement, indiquant l'existence de deux espèces paramagnétiques dans ces échantillons. La première espèce possède un couple {facteur g ;  $\Delta H_{pp}$ } qui l'identifie à un  $\text{Mn}^{2+}$  de type MnO pour « 0.7F » et non déterminé pour « 0.9F » puisqu'entre les domaines oxyde et fluorure. La deuxième espèce ne correspond à aucune référence connue. Elle est cependant qualitativement similaire entre les deux produits et est nommée « espèce a » dans le tableau récapitulatif, et pose question concernant la phase cristalline indexée à  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Toutes ces observations seraient parfaitement cohérentes avec les prédictions thermodynamiques si les taux de fluoration étaient inférieurs à 0.5F puisque l'on observe des mélanges MnO /  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ( $\text{MnF}_2$ ). Il est cependant surprenant de ne pas détecter de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Dans le cas où celui-ci est amorphe, les caractérisations réalisées seraient cependant difficilement capables de le détecter. Il est également surprenant de ne pas détecter de  $\text{MnO}_2$ .

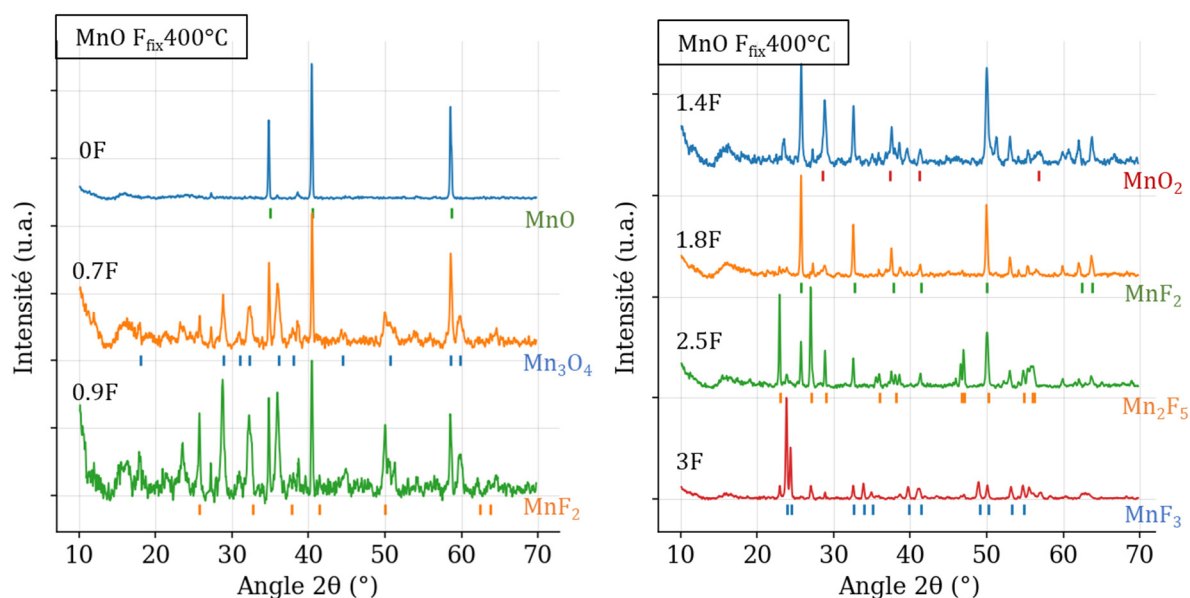


Figure 58. Diffractogrammes X sur poudre des produits de la série des fluorations sous-stœchiométriques réalisées à  $400^\circ\text{C}$ , acquis durant 1h sous argon.

Les produits de la section des moyennes fluorations (« 1.4F » et « 1.8F ») présentent des prises de masse supérieures à celles des produits des faibles fluorations, en cohérence avec l'insertion d'une plus grande quantité de fluor dans la phase solide. Les diffractogrammes de ces produits sont moins bruités que ceux des faibles fluorations et sont respectivement indexés à un mélange  $\text{MnO}_2/\text{MnF}_2$  et à  $\text{MnF}_2$ , avec quelques pics minoritaires. Les spectres RPE s'ajustent également avec deux Lorentziennes dérivées, identifiant l'existence de deux espèces. L'espèce majoritaire correspond à un environnement  $\text{Mn}^{2+}$  de type  $\text{MnF}_2$  pour « 1.4F », et à la limite du domaine fluorure pour « 1.8F ». L'espèce minoritaire ne correspond à aucune référence connue mais est qualitativement similaire pour les deux produits et significativement différente de l'espèce « a ». Elle est donc nommée « espèce b » dans le tableau récapitulatif, et pose question concernant la phase cristalline indexée à  $\text{MnO}_2$ . Ces caractérisations permettent de prouver que les produits de fluoration de la section des moyennes stœchiométries sont majoritairement des mélanges  $\text{MnO}_2/\text{MnF}_2$  qui tendent vers  $\text{MnF}_2$  lorsque la stœchiométrie tend vers 2, bien que la RPE pose question sur la nature exacte de ces présumés phases  $\text{MnO}_2$ . Ces observations sont cohérentes avec les prédictions thermodynamiques.

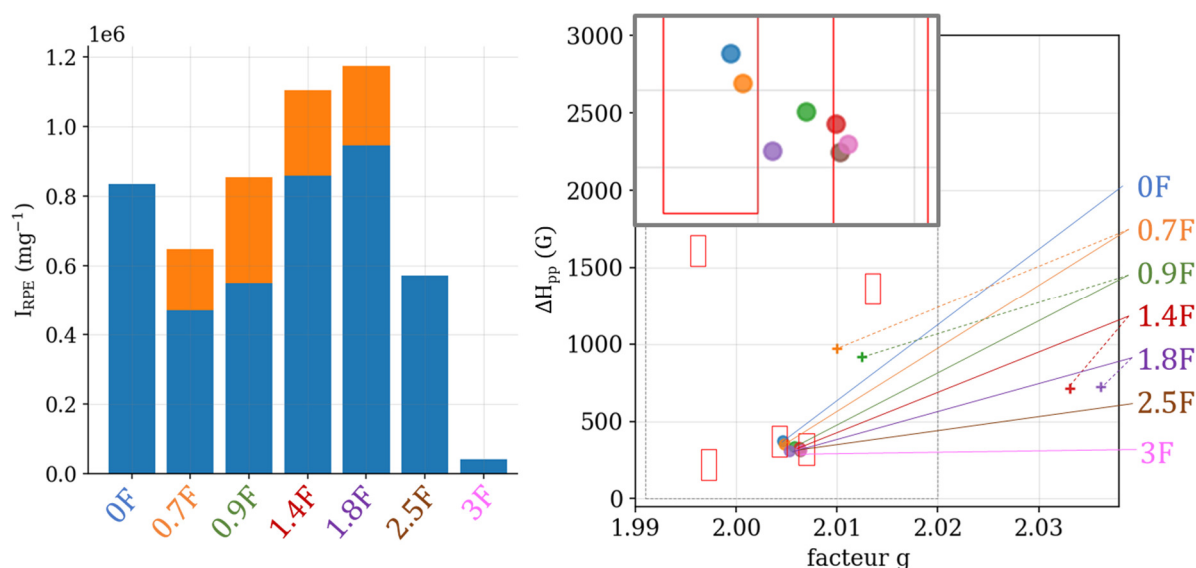


Figure 59. Analyse des spectres RPE des produits de la série des fluorations sous-stœchiométriques réalisées à 400°C, cavité simple à température sous argon.

Les produits de la section des hautes fluorations présentent des prises de masses supérieures à celles des produits de moyenne fluoration dont les valeurs sont proches de 58%, valeur de prise de masse correspondant à la conversion totale de  $\text{MnO}$  en  $\text{MnF}_3$ . Le diffractogramme du produit « 2.5F » est indexé à un mélange  $\text{MnF}_2/\text{Mn}_2\text{F}_5$  et celui du produit « 3F » à un mélange  $\text{Mn}_2\text{F}_5/\text{MnF}_3$ . Les spectres RPE de ces produits s'ajustent avec une unique Lorentzienne dérivée. Les coordonnées {facteur g ;  $\Delta H_{pp}$ } de ces espèces les identifient à  $\text{MnF}_2$

ou  $Mn_2F_5$ . La référence de  $Mn_2F_5$  obtenue selon un protocole différent<sup>80</sup> s'apparente en effet à un  $MnF_2$  à faible  $I_{RPE}$ . L'intensité RPE du produit « 2.5F » est également inférieure à celle de « 1.8F », et l'intensité RPE de « 3F » est quasiment nulle. Ces caractérisations permettent de prouver que les produits solides du domaine des hautes fluorations sont composés d'un mélange de fluorures dont le degré de fluoration augmente avec la stœchiométrie. Il est cohérent d'observer la formation du fluorure exotique  $Mn_2F_5$  comme intermédiaire entre  $MnF_2$  et  $MnF_3$ . Ces observations sont en accord avec les prédictions thermodynamiques, modulo l'absence de  $Mn_2F_5$  dans la base de données.

En résumé, la phase solide des produits du domaine des faibles fluorations est composée d'un mélange  $MnO/Mn_3O_4/MnF_2$  à faible cristallinité, bien que la signature RPE de  $Mn_3O_4$  ne soit pas observée. On observe bien la formation contre-intuitive d'oxydes de manganèse par fluoration, dont la nature diffère cependant des prédictions thermodynamiques qui indiquent l'existence théorique de mélanges d'oxydes  $Mn_3O_4/Mn_2O_3$  et  $Mn_2O_3/MnO_2$ . Les produits en phase solide du domaine des moyennes fluorations sont composés d'un mélange  $MnO_2/MnF_2$  en cohérence avec les prédictions, bien que la signature RPE de  $MnO_2$  ne soit pas observée. Enfin, la phase solide des produits du domaine des hautes fluorations est composée d'un mélange de fluorures en cohérence avec les prédictions.  $Mn_2F_5$  est cependant observé en intermédiaire entre  $MnF_2$  et  $MnF_3$ , enrichissant le diagramme de phase.

Les cartographies EDX en coupe présentées Figure 60 nuancent cependant la compréhension de la nature des produits du domaine des faibles fluorations. Les particules des produits « 0.7F » et « 0.9F » présentent en effet des profils en fluor et en oxygène homogènes en profondeur. Les déconvolutions des spectres EDX présentées sur la figure prouvent que cette détection de fluor n'est pas un artefact. En revanche, la détection systématique de fluor sur les faces orientées nord des porosités résulte probablement d'un artefact de mesure lié à la position du détecteur dans la chambre. La DRX a prouvé qu'il existait des domaines cristallins de  $Mn_3O_4$  et  $MnF_2$ , bien que leurs diffractogrammes soient de faible intensité. Il est possible qu'une répartition homogène de domaines cristallins de  $Mn_3O_4$  et  $MnF_2$  donne macroscopiquement une impression d'homogénéité en fluor et oxygène. Il serait cependant surprenant de ne pas observer de gradient de concentration de ces domaines. Par exemple, on attendrait intuitivement une concentration des domaines cristallins fluorés plus importante près de la surface des particules. Il est également possible qu'une phase oxyfluorée amorphe existe au sein des particules. Les particules cartographiées seraient alors une preuve de l'existence de cet oxyfluorure.

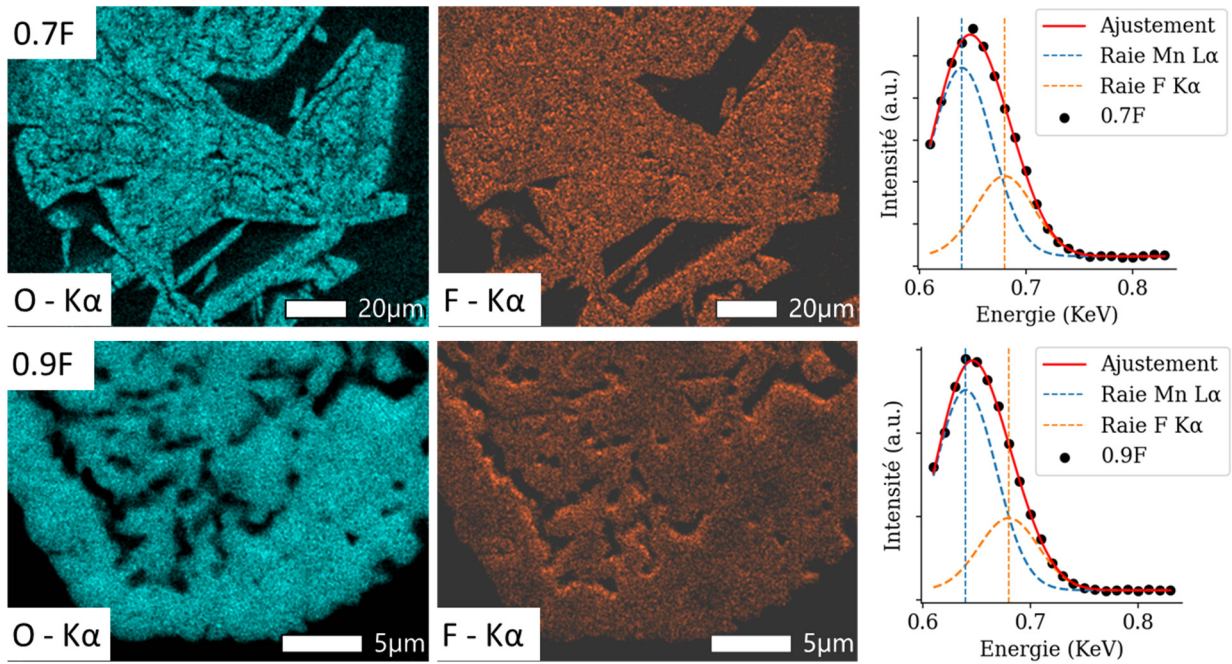


Figure 60. Cartographies EDX en coupe des produits « 0.7F » et « 0.9F » de la série des fluorations sous-stœchiométriques réalisées à 400°C. Un spectre EDX ponctuel a été acquis pour chaque produit et la déconvolution des pics Mn L $\alpha$  et F K $\alpha$  est représentée à droite des cartographies correspondantes.

Les cartographies EDX en coupe des autres produits de cette série ont également été réalisées. Les images obtenues sont présentées Figure 61 pour les produits du domaine des moyennes fluorations (« 1.4F » et « 1.8F ») et Figure 62 pour les hautes fluorations (« 2.5F » et « 3F »). Les particules des produits « 1.4F » et « 1.8F » présentent des profils inhomogènes en fluor, avec des zones de plus faible concentration situées généralement au cœur des particules. L'oxygène n'est détecté qu'en certains endroits des particules, qui coïncident généralement avec les zones de plus faible concentration de fluor. Les particules des produits « 2.5F » et « 3F » ne présentent pas d'oxygène, à l'exception de petites inclusions de cœur. Leurs cartographies en fluor sont globalement homogènes en dehors de ces inclusions, bien qu'il soit possible d'observer quelques zones d'intensité plus faible.



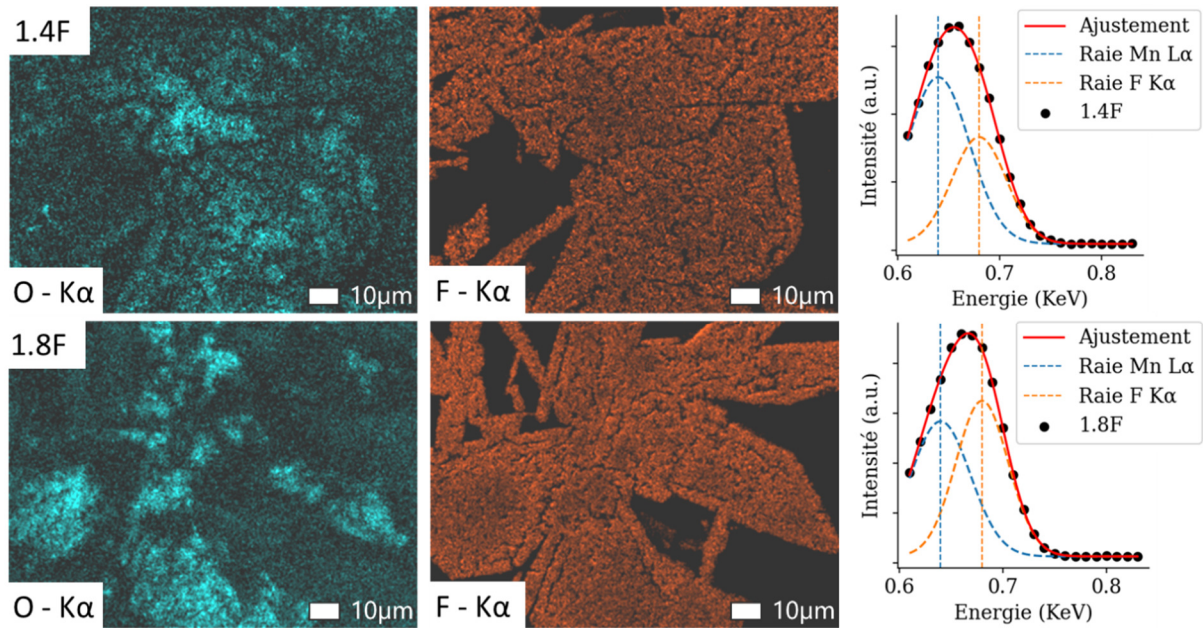


Figure 61. Cartographies EDX en coupe des produits « 1.4F » et « 1.8F » de la série des fluorations sous-stœchiométriques réalisées à 400°C. Un spectre EDX ponctuel a été acquis pour chaque produit et la déconvolution des pics Mn L $\alpha$  et F K $\alpha$  est représentée à droite des cartographies correspondantes.

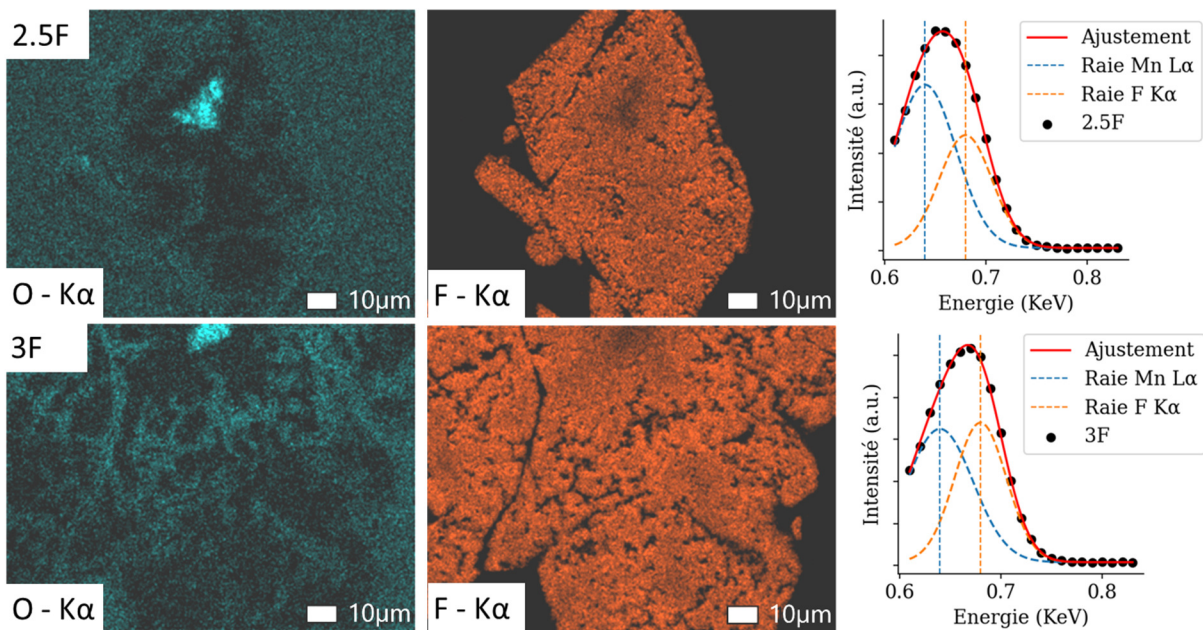


Figure 62. Cartographies EDX en coupe des produits « 2.5F » et « 3F » de la série des fluorations sous-stœchiométriques réalisées à 400°C. Un spectre EDX ponctuel a été acquis pour chaque produit et la déconvolution des pics Mn L $\alpha$  et F K $\alpha$  est représentée à droite des cartographies correspondantes.

Ainsi, les cartographies EDX en coupe nuancent les conclusions tirées plus haut, en mettant en avant la possible existence de phases oxyfluorées amorphes pour les produits des faibles et moyennes fluorations. Les signatures RPE inconnues « a » et « b » pourraient correspondre à ces phases, bien que leurs faibles  $I_{RPE}$  relatives posent question.

## 2. Fluorations cinétiques : protocole d'exploration de l'axe des températures

La nuance apportée par les cartographies EDX en coupe permet de ne pas exclure l'existence de phases oxyfluorées amorphes au sein de certains des produits de la série des fluorations sous-stœchiométrique à 400°C. Cependant, ces oxyfluorures seraient a minima en mélange avec des paires oxydes/fluorures de manganèse. Les calculs thermodynamiques ont montré que ces paires constituent l'état d'équilibre théorique du système, et les fluorations de l'étude préliminaire ont mis en évidence que la réaction de conversion vers ces états d'équilibre était cinétiquement activée à 400°C. Il est cependant imaginable que la température d'activation de la conversion de MnO en fluorures soit supérieure à la température ambiante, donc qu'il soit possible de bloquer cinétiquement cette conversion. Enfin, il est imaginable que la température d'activation de la réaction menant aux oxyfluorures soit plus faible, donc qu'il soit possible d'isoler la phase oxyfluorée amorphe par blocage cinétique. C'est l'objet de la série des fluorations cinétiques, à savoir purifier la phase oxyfluorure.

A la recherche de températures d'activation, il est légitime de se poser deux questions : quelles températures tester ? Comment s'assurer de ne pas rater de température critique ? Il a été montré dans le chapitre sur les techniques expérimentales comment l'utilisation non-conventionnelle des mesures de pression permet de tester de manière continue l'ensemble des températures d'un intervalle donné, en une expérience. La mise en œuvre de ce protocole d'exploration de l'axe des températures est présentée Figure 63. La courbe de pression tracée en bleu présente trois accidents vers 105°C, 280°C et 400°C (températures T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> et T<sub>3</sub> sur le graphe). On peut donc légitimement s'attendre à identifier trois mécanismes de fluoration successifs. Pour identifier la nature de ces mécanismes, quatre synthèses ont été réalisées à 100°C, 200°C, 320°C et 420°C. Et afin de mieux mettre en évidence le mécanisme derrière la première température critique, un point complémentaire a été réalisé ultérieurement à 140°C.

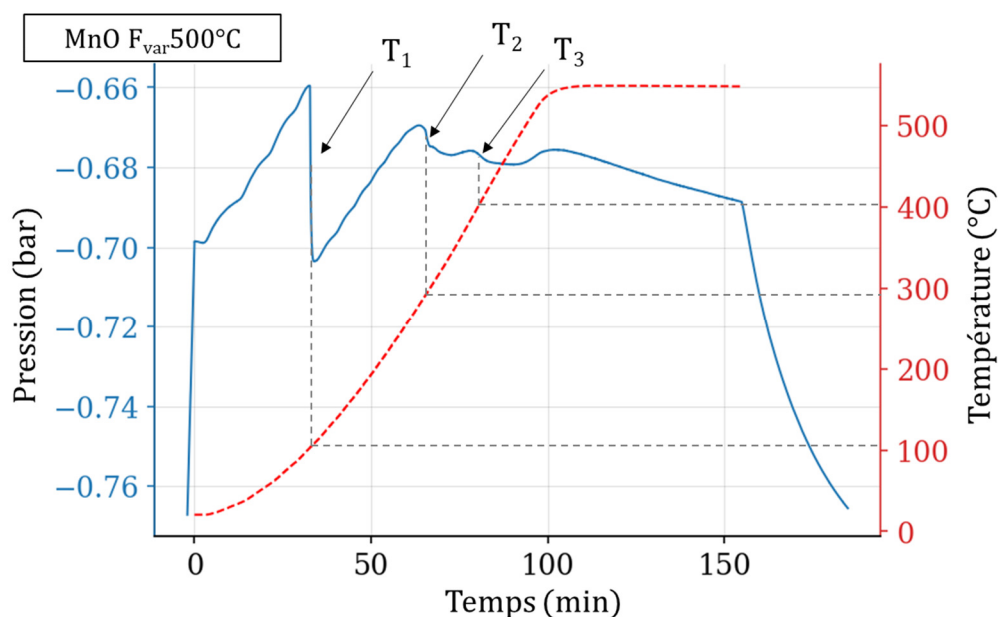


Figure 63. Résultats du protocole d'exploration de l'axe des températures. La courbe de pression est tracée en bleu et la courbe de température calibrée par une expérience sous azote est tracée en rouge (détail dans le chapitre sur les techniques expérimentales). Les températures critiques sont mesurées par lecture graphique.

L'objectif de cette série étant d'identifier des températures critiques, les fluorations sont réalisées sous excès de fluor afin que les réactivités limitées observées ne soient pas de nature stœchiométrique. Les produits de cette série ont été synthétisés selon le protocole suivant :

- Le réacteur de fluoration est balayé à l'azote afin de permettre son ouverture en toute sécurité
- L'échantillon de 200 mg de précurseur est déposé sur une nacelle passivée et inséré dans le réacteur
- Le réacteur est tiré sous vide pendant 5 min
- Une rampe de température de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  est appliquée de la température ambiante à la température de plateau désirée
- Un volume de fluor moléculaire correspondant à une stœchiométrie  $x = \text{F}/\text{Mn}$  de 5 est injecté ( $40\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Le système est laissé au repos pendant au minimum 30 min
- La chauffe est arrêtée et le réacteur refroidit naturellement jusqu'à la température ambiante
- Le réacteur de fluoration est balayé à l'azote afin de permettre son ouverture en toute sécurité ( $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  pendant 1h30)
- Le produit est récupéré puis stocké en boîte à gants



Un point complémentaire a été synthétisé de manière légèrement différente, selon un protocole de fluoration semi-dynamique :

- La masse de réactif est plus élevée (8000 mg)
- L'injection de fluor est plus lente ( $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  au lieu de  $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )
- Le volume de fluor injecté étant supérieur au volume du réacteur, la vanne aval a été ouverte lorsque la pression atmosphérique a été atteinte afin d'éviter toute surpression au sein du réacteur, ce qui en fait une synthèse semi-dynamique

Les produits de cette série ont été caractérisés par prise de masse, DRX et RPE. La Table 15 présente les conditions de synthèse et les principaux résultats de caractérisation, la Figure 64 montre les diffractogrammes des composés et la Figure 65 représente l'exploitation des spectres RPE des composés.

Produit (MnO 5F)	Masse de réactif (mg)	Fluor injecté (mol/mol)	Prise de masse (%)	Phases cristallines identifiées en DRX	RPE qualitative
fix 100°C	210	5.25	3	MnO	MnO
dyn 140°C	8203	-	24	∅	c
fix 200°C	200	5.19	30	MnF <sub>2</sub> MnF <sub>3</sub>	Mn <sup>2+</sup> + d
fix 320°C	210	5.00	58	MnF <sub>3</sub>	Mn <sup>2+</sup>
var 400°C	177	5.44	55	MnF <sub>3</sub>	∅

Table 15. Résumé des conditions de synthèses et des principales caractérisations des produits de la série des fluorations cinétiques

Le produit « fix 100°C » présente une faible prise de masse, un diffractogramme indexé à MnO, une intensité RPE de même ordre que celle de la référence de MnO et un couple de coordonnées {facteur g,  $\Delta H_{pp}$ } qui correspond à MnO. L'ensemble de ces observations permet de prouver l'absence de réaction significative à 100°C. La première température critique ayant été identifiée vers 105°C, ce résultat était attendu.

Le produit de fluoration « fix 200°C » présente une prise de masse significative mais deux fois inférieure à celle théorique correspondant à la conversion en MnF<sub>3</sub>. Son diffractogramme, particulièrement bruité, est indexé à un mélange MnF<sub>2</sub>/MnF<sub>3</sub>. Son spectre RPE s'ajuste par deux Lorentziennes dérivées de même intensités RPE. L'une de ces espèces correspond à un environnement Mn<sup>2+</sup> et se situe entre les domaines oxyde et fluorure. L'autre contribution ne correspond à aucune référence connue et diffère des espèces « a » et « b »

identifiées dans la partie précédente et est dénommée « d » dans la table. Ces observations permettent de prouver que ce produit est un mélange constitué d'au moins trois composés :  $MnF_3$ ,  $MnF_2$  et un composé amorphe de signature RPE inconnue. Il est surprenant d'observer trois produits distincts après une unique température critique. Il est cependant possible d'interpréter cette observation par un mécanisme de conversion à deux intermédiaires  $MnO \rightarrow$  amorphe  $\rightarrow MnF_2 \rightarrow MnF_3$  n'ayant pas eu le temps nécessaire pour être total. Il suffirait d'augmenter la durée de synthèse pour tester cette hypothèse.

L'abrupte chute de pression vers  $105^\circ C$  indique cependant une cinétique très rapide, et il a été montré dans le chapitre bibliographique à quel point les réactions de fluoration sont exothermiques. Il est donc également imaginable que la chaleur de réaction ait porté la poudre au-delà de la seconde température critique identifiée vers  $280^\circ C$ . Pour évaluer cette hypothèse, il suffit de ralentir la cinétique de la réaction, sans pour autant diminuer la température en dessous de  $105^\circ C$ . Une méthode pour cela consiste à limiter stœchiométriquement la cinétique de réaction en diminuant la vitesse d'injection du fluor. Une vitesse d'injection suffisamment faible octroie à la nacelle/au réacteur le temps nécessaire pour capter la chaleur de réaction et ainsi éviter la surchauffe de la poudre.

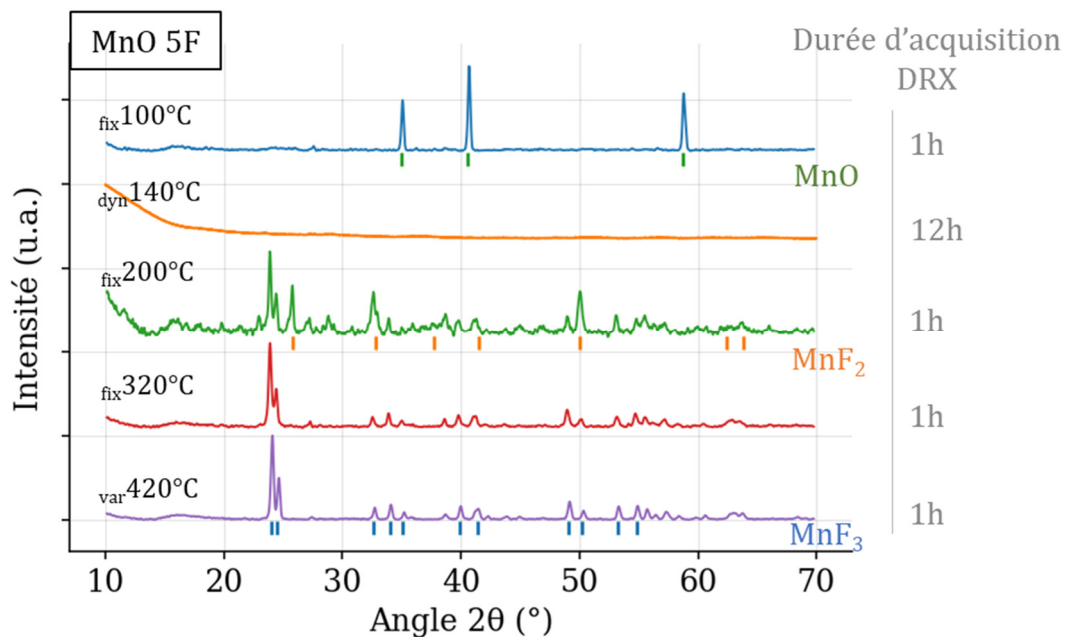
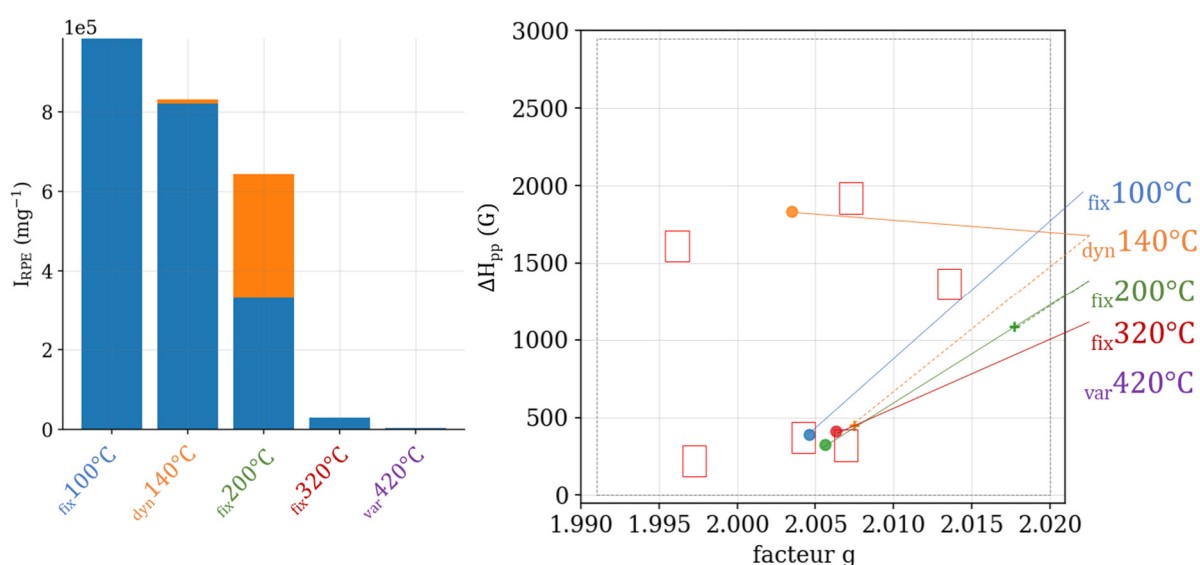


Figure 64. Diffractogrammes X sur poudre des produits de la série des fluorations cinétiques, acquis durant 1h sous argon.

Le point complémentaire « dyn $140^\circ C$  » vient répondre à ces deux hypothèses en proposant une synthèse longue (5h au lieu d'une à deux heures) avec une vitesse d'injection lente ( $10 mL \cdot min^{-1}$  au lieu de  $40 mL \cdot min^{-1}$ ). La durée d'acquisition du diffractogramme a été

augmentée pour cet échantillon, afin de mieux mettre en évidence le caractère amorphe du produit (12h d'acquisition au lieu d'une heure). La quantité de produit analysé a également été augmentée afin de recouvrir complètement le support de mesure. Malgré cela, le diffractogramme correspondant ne présente aucun pic de Bragg significatif. Le spectre RPE du produit complémentaire s'ajuste majoritairement avec une Lorentzienne dérivée dont le couple {facteur-g,  $\Delta H_{pp}$ } ne correspond à aucune référence connue, la référence de MnOF sur la carte RPE provient en effet d'un produit présenté plus loin dans ce document. Une impureté proche de MnF<sub>2</sub> est également détectée, dont la fraction massique est de l'ordre de 1%. La première température critique identifiée correspond donc à la synthèse d'un composé amorphe qui n'est ni MnF<sub>2</sub> ni MnF<sub>3</sub>.



Enfin, les produits « fix320°C » et « fix420°C » présentent des prises de masse de l'ordre de celle attendue pour une conversion en MnF<sub>3</sub>. Leurs diffractogrammes s'indexent à MnF<sub>3</sub> et leurs intensités RPE sont très faibles, indiquant un environnement majoritaire de type Mn<sup>3+</sup>. Une légère impureté en Mn<sup>2+</sup> à la limite du domaine fluorure est cependant détectée pour le produit à 320°C. la deuxième température critique correspond donc à la conversion en fluorure de manganèse. De même, une variation de la durée de synthèse accompagnée d'une injection plus lente pourrait permettre d'identifier si cette température correspond à la conversion en MnF<sub>3</sub> avec un intermédiaire de MnF<sub>2</sub> ou si elle est liée à la conversion en MnF<sub>2</sub> avec atteinte de la troisième température critique par exothermicité de la réaction.

En complément, des cartographies EDX en coupe sont présentées Figure 66 et Figure 67. Le produit de contrôle « fix100°C » présente un profil d'oxyde de manganèse, avec une détection homogène de fluor qui résulte typiquement d'un artefact de mesure, comme en témoigne la déconvolution d'un des spectres ponctuels effectués pour cet échantillon. Le produit « dyn140°C » n'a malheureusement pas été caractérisé dans cette série de cartographies, car synthétisé ultérieurement. En revanche, le produit « fix200°C » présente un profil d'oxyfluorure de manganèse homogène, excepté la zone en haut à droite qui présente des intensités plus faibles en oxygène et plus fortes en fluor, cohérentes avec l'attribution de cet échantillon à un mélange oxyfluorure/fluorure. Le produit « fix320°C » présente quant à lui la coexistence de zones oxyfluorures et fluorures, ce qui est assez surprenant au vu des caractérisations précédentes, mais cohérent avec l'hypothèse de conversion non terminée par manque de temps. Enfin, le contrôle « fix420°C » présente un profil de fluorure de manganèse.

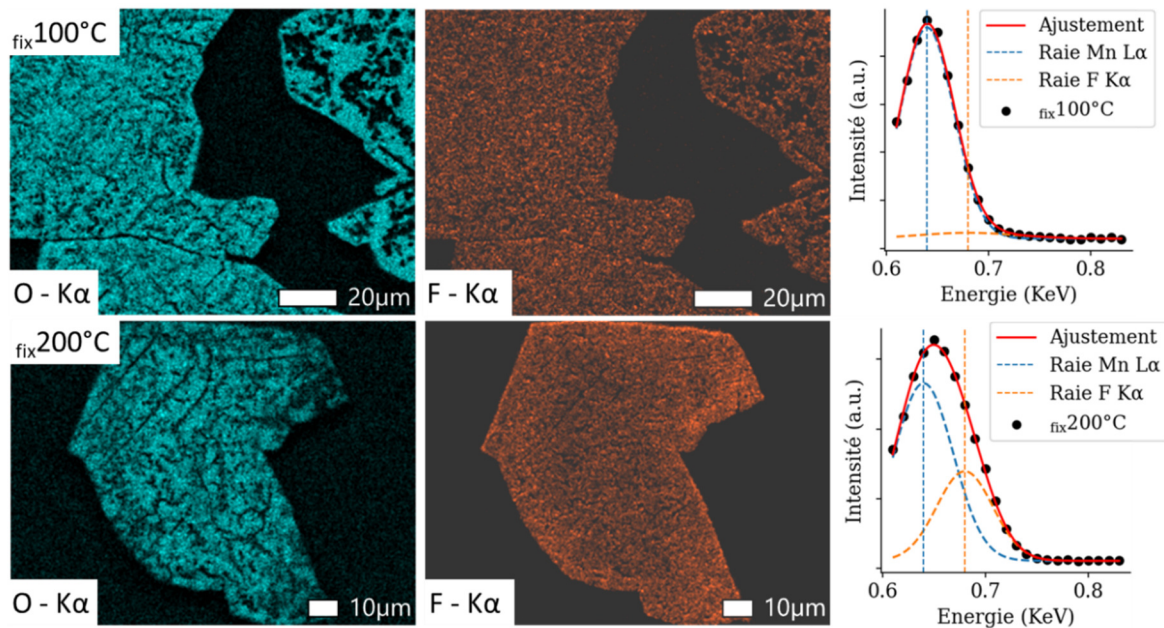


Figure 66. Cartographies EDX en coupe des produits « fix100°C » et « fix200°C » de la série des fluorations cinétiques. Un spectre EDX ponctuel a été acquis pour chaque produit et la déconvolution des pics Mn Lα et F Kα est représentée à droite des cartographies correspondantes.

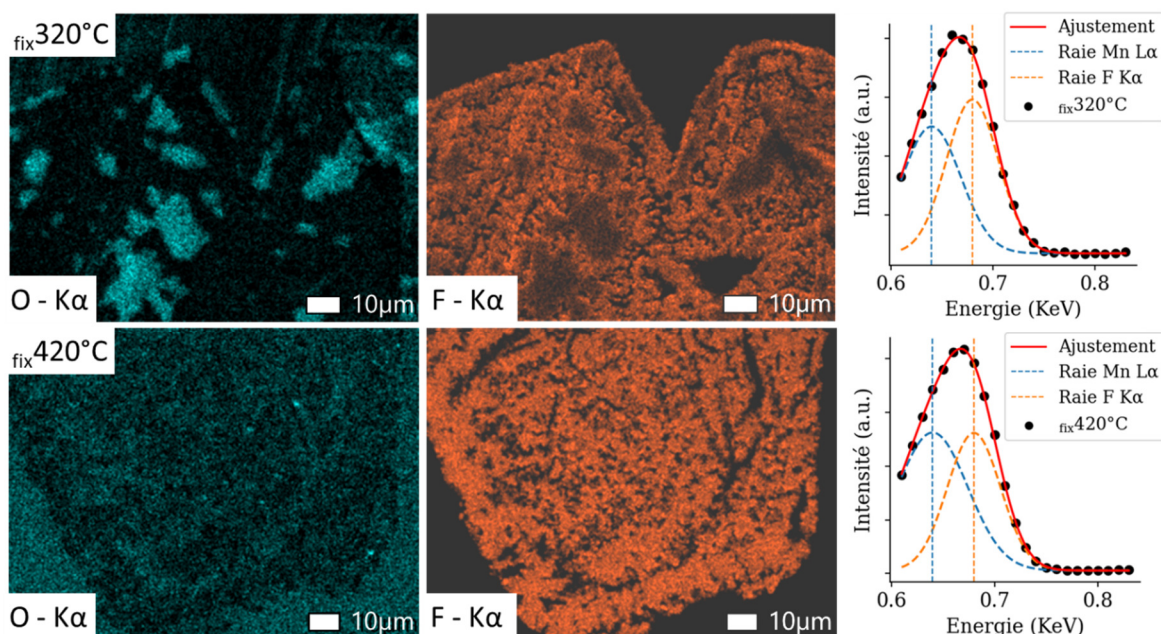


Figure 67. Cartographies EDX en coupe des produits «  $\text{fix}320^\circ\text{C}$  » et «  $\text{fix}420^\circ\text{C}$  » de la série des fluorations cinétiques. Un spectre EDX ponctuel a été acquis pour chaque produit et la déconvolution des pics Mn L $\alpha$  et F K $\alpha$  est représentée à droite des cartographies correspondantes.

En résumé, les études sous-stœchiométriques et cinétiques ont montré l'existence de produits de fluoration bien différents de  $\text{MnF}_3$ , et parmi eux différents composés amorphes présentant un profil EDX de type oxyfluorure de manganèse et homogène en profondeur. Le protocole d'exploration continue de l'axe des températures a permis d'identifier trois températures critiques dont les deux premières correspondent respectivement à l'activation des mécanisme d'oxyfluoruration et de conversion en fluorures. Un échantillon complémentaire a ainsi montré qu'il était possible de purifier cinétiquement la phase oxyfluorure.

### 3. Oxyfluorations sous-stœchiométriques

L'étude des réactions sous-stœchiométrique à  $400^\circ\text{C}$  (température de conversion) a montré l'existence de produits de fluoration bien différents de  $\text{MnF}_3$ . Une sous-stœchiométrie à température d'oxyfluoruration peut-elle apporter des résultats similaires ? Le principe des synthèses de cette partie consiste à combiner les deux approches précédemment décrites avec pour objectif le contrôle du taux d'oxyfluoruration et une caractérisation plus fine du mécanisme supposé d'insertion de fluor.

Après avoir chauffé le réacteur sous vide à  $140^\circ\text{C}$ , la quantité désirée de fluor a été lentement injectée ( $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) afin de contrôler l'exothermicité de la réaction et s'assurer de ne pas dépasser la température d'activation de la conversion en fluorure. Trois sous-stœchiométries ont été testée à  $x = 0.25, 0.5$  et  $0.75 \text{ F/Mn}$ . L'analyse de leurs courbes de



pression permet de prouver que l'oxyfluoration de MnO procède d'une pure insertion de fluor, sans pertes significatives d'oxygène.

Les courbes de pression correspondantes sont représentées Figure 68, de l'étape de mise sous vide du réacteur à la fin du refroidissement jusqu'à la température ambiante. Les mesures de pression offrent ainsi une signature directe de la quantité de matière en phase gaz présente en fin d'expérience. Ces deltas de pression  $\Delta P_{x,F}$  sont graphiquement représentés sur la figure, et leur valeur numérique est indiquée dans le tableau présent sur la figure.

La validité de la loi des gaz parfait à température ambiante a été montrée dans le chapitre des techniques expérimentales. Les pressions mesurées peuvent donc être converties en quantité de matière, et une hypothèse supplémentaire sur la nature des espèces en phase gaz permet de convertir ces pressions en masses. Les espèces présentes en phase gaz font, selon toute probabilité, partie d'une des trois familles suivantes : du fluor qui n'a pas réagi, de l'oxygène qui a été émis par la phase solide ou de l'air provenant de fuites. Nous ne disposons pas de méthode de caractérisation permettant d'identifier la nature de ce mélange gazeux potentiellement fluoré. Réaliser l'hypothèse conservatrice que le mélange gazeux est entièrement composé d'oxygène permet cependant de calculer une borne supérieure à la quantité d'oxygène relarguée par la phase solide. Ces bornes supérieures sont indiquées sur le tableau de la Figure 68, en pourcentage massique de la quantité initiale d'oxygène présente dans le réactif MnO. Les valeurs de ces bornes sont inférieures à 10% pour les trois produits, et sont décorréélées de la stœchiométrie en fluor. Or, si les présumées pertes d'oxygènes étaient le fruit de l'oxyfluoration du MnO, une corrélation avec la quantité de fluor injecté devrait être observée. De fait, les pertes réelles de la poudre en oxygène sont probablement bien inférieures aux bornes supérieures calculées, ce qui apporte une preuve en faveur du mécanisme d'oxyfluoration par pure insertion.

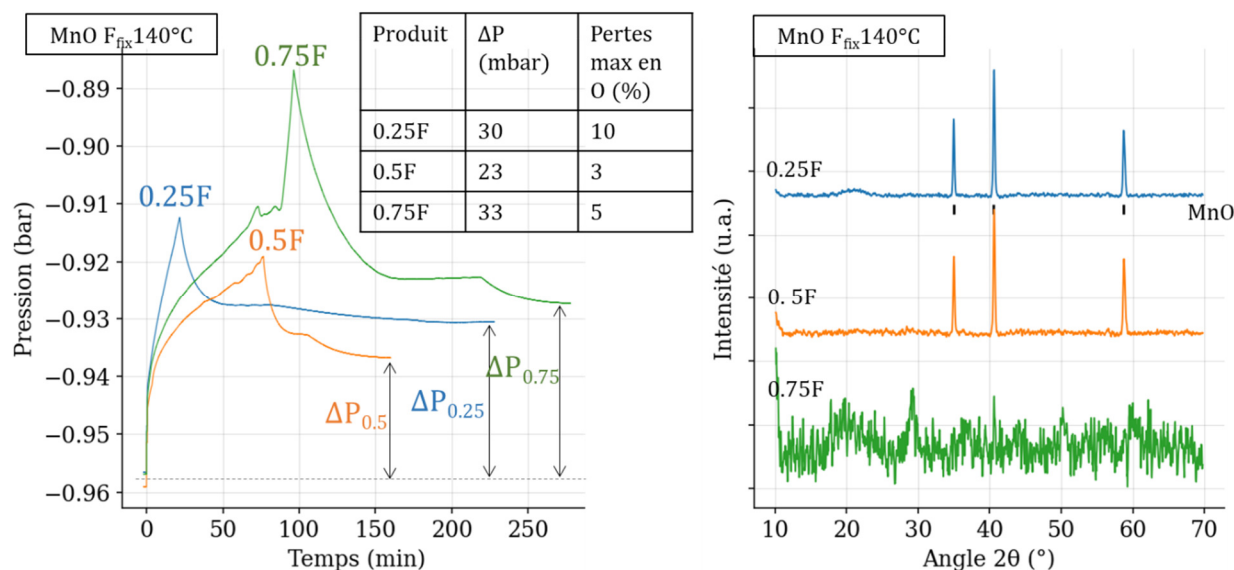


Figure 68. Courbes de pression acquises durant les oxyfluorations sous-stœchiométriques, mesure des deltas de pression début d'expérience/fin d'expérience et conversion de ces deltas de pression en bornes supérieures aux pertes d'oxygènes du point de vue de la phase solide, exprimées en pourcentage de la masse d'oxygène initialement présente dans la poudre de précurseur. Diffractogrammes sur poudre des produits de ces mêmes oxyfluorations, acquis durant 1h sous argon.

La démonstration concernant les pertes en oxygène de la poudre peut être effectuée de manière tout à fait symétrique concernant la proportion de fluor n'ayant pas été insérée. Des bornes inférieures aux proportions massiques de fluor inséré dans la phase solide peuvent donc être calculées, et valent respectivement 46%, 93% et 92%. L'étude des courbes de pression apporte donc la preuve que la quasi-totalité du fluor injecté dans le réacteur est inséré dans la poudre pour les oxyfluorations « 0.5F » et « 0.75F », et ne permet pas de conclure pour « 0.25F ». Par ailleurs, sous l'hypothèse de pure insertion de fluor sans pertes d'oxygène, la prise de masse des échantillons devient une mesure directe de la masse de fluor insérée dans la poudre. Les masses initiales des précurseurs, celles de fluor injectées dans le réacteur et les prises de masses des échantillons sont listées Table 16. On observe une bonne corrélation entre les masses de fluor injectées et les prises de masse des échantillons, ce qui apporte une preuve supplémentaire que la majorité du fluor injecté a été inséré dans l'échantillon. Il est ainsi possible de mesurer à partir des prises de masse des formules brutes moyennes pour chacun de ces produits.

Produit (MnO F <sub>fix</sub> 140°C)	Masse de réactif (mg)	Fluor injecté (mol/mol)	Fluor injecté (mg)	Prise de masse (mg)	Prise de masse (%)	Formules brutes moyennes
0.25F	1579	0.25	105	91	5.8	MnOF <sub>0.22</sub>
0.5F	4338	0.51	588	610	14.1	MnOF <sub>0.53</sub>
0.75F	3648	0.77	753	782	21.4	MnOF <sub>0.80</sub>
dyn140C	8203	-	-	2012	24	MnOF <sub>0.92</sub>

Table 16. Résumé des conditions de synthèse et des caractérisations permettant le calcul de formules brutes moyennes pour les produits des oxyfluorations sous-stœchiométriques.

Les échantillons ont également été analysés par DRX et RPE. Les diffractogrammes correspondants sont tracés Figure 68 et l'analyse des spectres RPE est présentée Figure 69.

Une phase cristalline indexée à MnO est observée pour les produits « 0.25F » et « 0.5F », mais le diffractogramme de « 0.75F » ne présente aucun pic significatif. Il a été montré précédemment qu'il en était de même pour « dyn140°C ». Par ailleurs, l'analyse des spectres RPE révèle que l'échantillon « 0.25F » est composé en masse pour moitié de MnO et pour moitié d'une phase à la signature RPE inconnue et différente de « dyn140°C ». Dans l'hypothèse d'un mécanisme de conversion de MnO en un oxyfluorure défini par insertion de fluor, les ratios observés devraient être de 25%/75% et la signature RPE devrait correspondre à celle obtenue en excès de fluor. En revanche, l'hypothèse d'un mécanisme d'insertion une phase oxyfluorée à concentration en fluor variable est compatible avec l'observation effectuée. L'analyse RPE révèle par ailleurs que le produit « 0.5F » est majoritairement composé d'une phase à la signature inconnue bien que proche de MnF<sub>4</sub>, et minoritairement composé de MnO. De même, on s'attendrait à un ratio 50%/50% et à une signature proche de « dyn140°C » dans le cas d'un mécanisme de conversion en un oxyfluorure défini. Enfin, le couple de coordonnées du composé « 0.75F » est proche de celui de « dyn140°C », bien que légèrement différent et la répartition des I<sub>RPE</sub> indique que ce composé est presque monophasé et non 80%/20%, avec des traces d'environnements Mn<sup>2+</sup> proche de MnF<sub>2</sub>, en accord avec la non détection d'une phase MnO cristallisée. Les analyses RPE semblent indiquer l'existence de plusieurs phases oxyfluorées différentes, en mélange avec MnO à 0.25F et presque pures dès 0.5F.



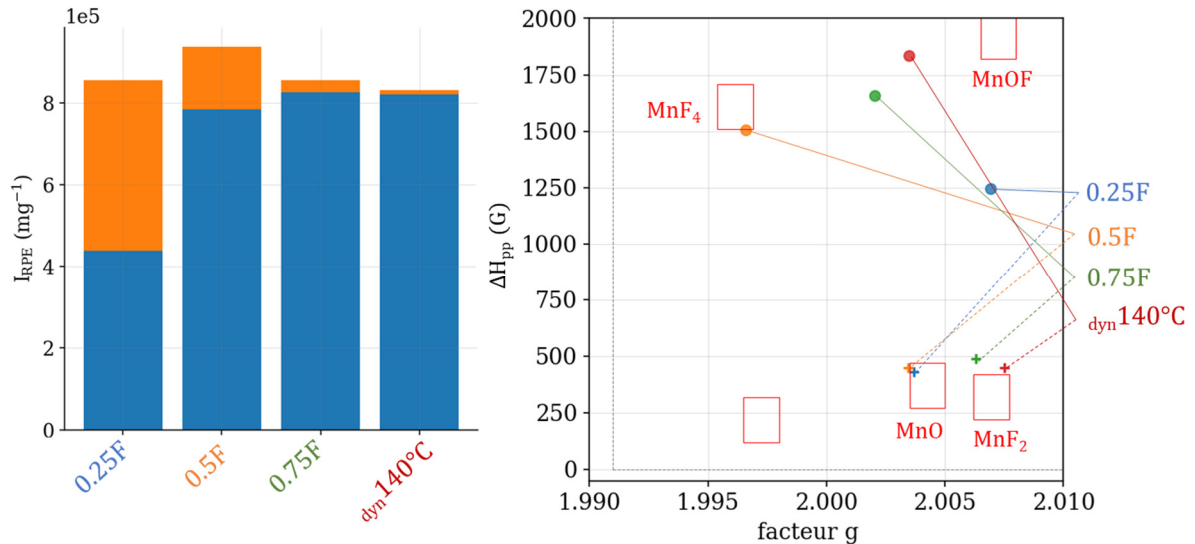


Figure 69. Analyse des spectres RPE des produits de la série des oxyfluorations sous-stœchiométriques, cavité double à température ambiante sous argon.

Des cartographies EDX en coupe complémentaires présentées Figure 70 ont été réalisées afin d'éprouver ce mécanisme. Les cartographies des trois produits « 0.25F », « 0.5F » et « 0.75F » présentent des profils oxyfluorures homogènes, sans gradients de fluoration macroscopiques et en particulier sans ségrégation de phase de type cœur-coquille. Ces cartographies viennent apporter une preuve du caractère oxyfluoré des phases amorphes précédemment détectées en RPE, et appuient l'hypothèse de la formation de différents composés oxyfluorés tout en ébranlant l'hypothèse de conversion de MnO en un oxyfluorure défini. L'absence de détection claire de phase oxyde sur la cartographie « 0.25F » est cependant en contradiction avec la détection de MnO en RPE et DRX, et il est possible que des micro-domaines oxydes et oxyfluorures coexistent localement.

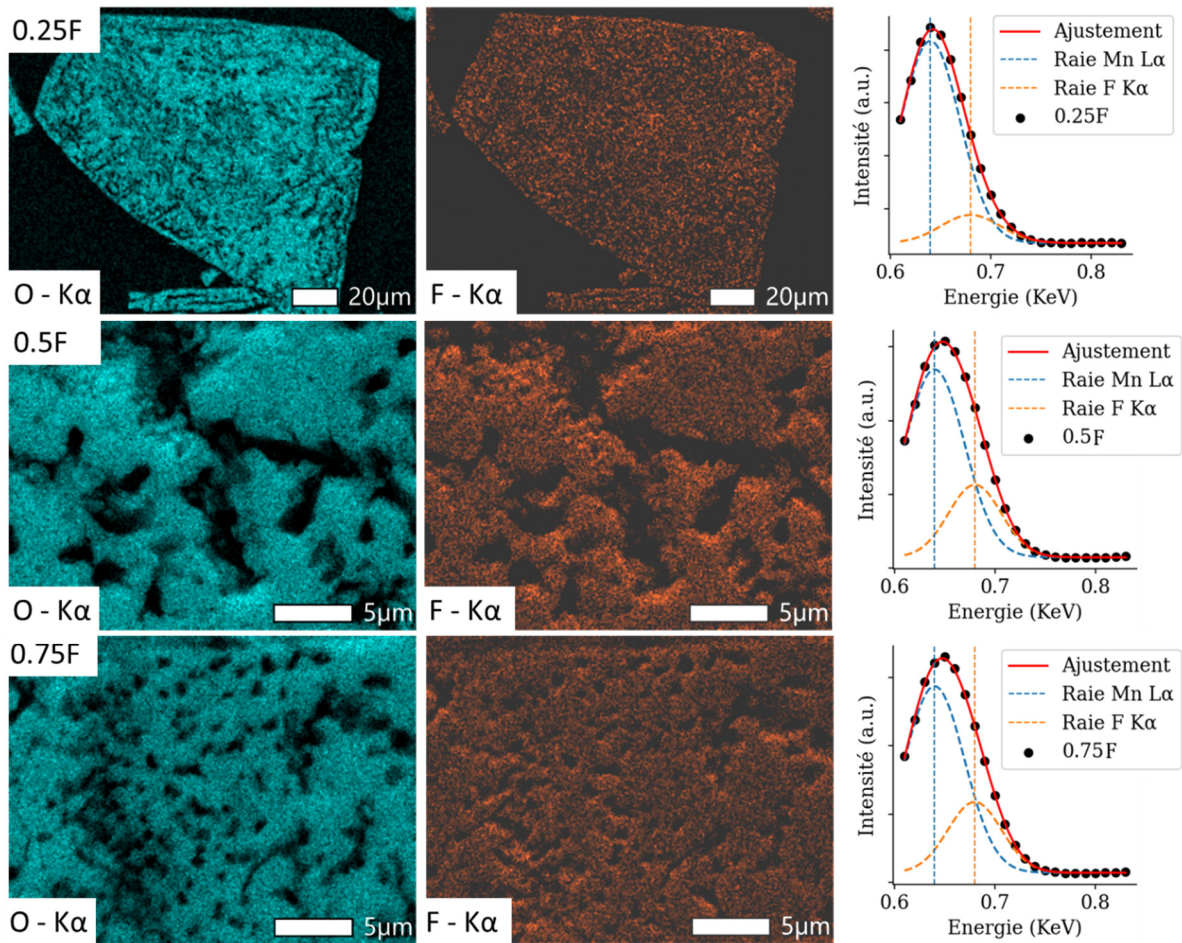


Figure 70. Cartographies EDX en coupe de produits de la série des oxyfluorations sous-stœchiométriques. Un spectre EDX ponctuel a été acquis pour chaque produit et la déconvolution des pics Mn L $\alpha$  et F K $\alpha$  est représentée à droite des cartographies correspondantes.

En résumé, l'oxyfluoruration sous-stœchiométrique de MnO mène à la formation d'une collection d'oxyfluorures de manganèse différant par leur signature RPE et par leur teneur en fluor. Pour  $x < 5$ , ces oxyfluorures sont en mélange avec MnO. Les ratios de ces mélanges fournissent cependant un argument en faveur d'un mécanisme d'insertion en profondeur du fluor, et non de conversion de MnO en un oxyfluorure unique et défini.

#### 4. Effet de la température d'oxyfluoruration

Deux synthèses complémentaires sous excès de fluor ont été effectuées afin d'évaluer le rôle de la température d'oxyfluoruration. Cette série a été motivée par la recherche de l'oxyfluorure stœchiométrique MnOF. Le résumé de leurs conditions de synthèse et leurs formules brutes sont listés Table 17, et l'analyse de leurs spectres RPE est présenté Figure 71.

La formule brute calculée pour « dyn150°C » et la pureté du produit indiquée par RPE nous permettent de rapporter symboliquement la synthèse de l'oxyfluorure de manganèse stœchiométriques MnOF.

Produit (MnO 5F)	Masse précurseur (mg)	de Fluor injecté (mol/mol)	Formule moyenne brute
fix110°C	245	4.99	MnOF <sub>0.57</sub> / (0.64)
dyn140°C	8203	-	MnOF <sub>0.92</sub>
dyn150C	10760	-	MnOF <sub>1.02</sub>

Table 17. Résumé des conditions de synthèse et des formules brutes calculées à partir de la prise de masse des différents oxyfluorures synthétisés sous excès de fluor mais à des températures différentes.

Trois corrélations sont observées :

- La proportion de fluor inséré semble directement proportionnelle à la température (étant donnée l'impureté de MnO détectée pour « fix110°C », la proportion de fluor ramenée à la phase oxyfluorure est probablement proche de MnOF<sub>0.64</sub> pour cet échantillon)
- L'intensité spécifique de la phase oxyfluorure correspondante décroît avec la température (ou avec la proportion de fluor)
- Le facteur g et  $\Delta H_{pp}$  croissent avec la température (ou avec la proportion de fluor)

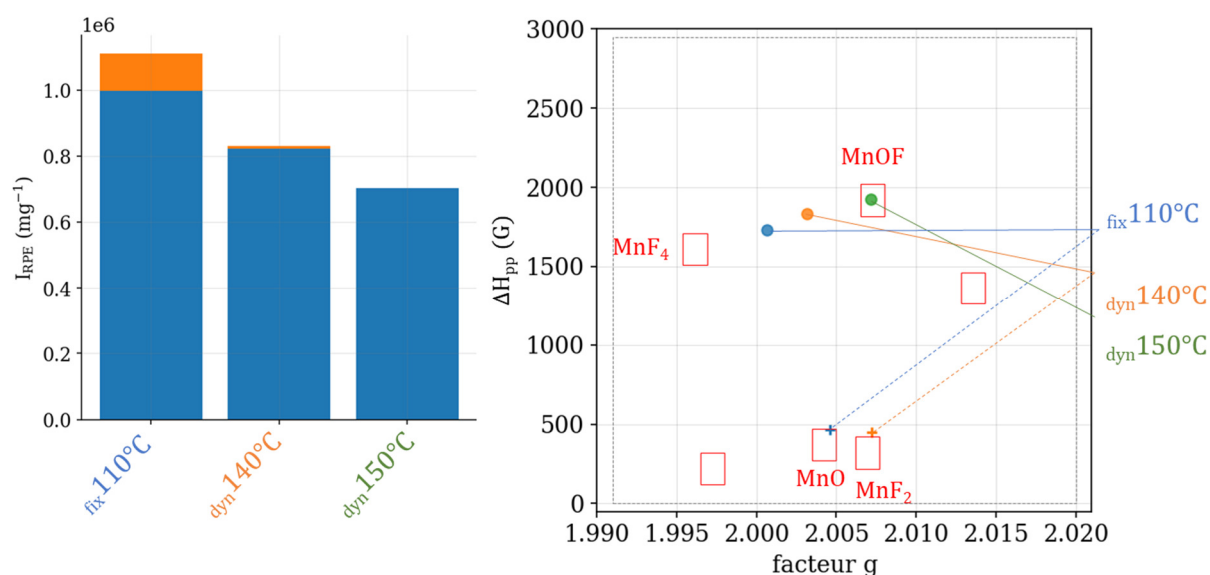


Figure 71. Analyse des spectres RPE des oxyfluorures synthétisés sous excès de fluor mais à des températures différentes, cavité simple à température ambiante sous argon.

Le composé stœchiométrique « dyn150°C » présente une formule brute MnOF<sub>1.02</sub>. Si l'on suppose que le fluor est dans l'état d'oxydation -1, et que l'oxygène est dans l'état -2, le manganèse devrait être dans l'état d'oxydation +3 pour assurer la neutralité. Or, le spectre RPE

du produit «  $\text{dyn}150^\circ\text{C}$  » présente une importante intensité RPE incompatible avec l'hypothèse de  $\text{Mn}^{3+}$ . La RPE ne permet cependant pas de mesurer précisément le nombre d'oxydation du manganèse lorsque celui-ci diffère de +3. Une analyse complémentaire par absorption des rayons X (XAS) a donc été menée sur la ligne Samba du synchrotron Soleil, avec l'assistance de Julien Sarmet et Oumaima Hatim, également doctorants à l'institut de chimie de Clermont-Ferrand. Pour ce faire, deux séries de références d'oxydes et de fluorures de manganèse ont été analysées afin d'obtenir des droites de calibration empiriques de l'énergie de seuil  $E_0$  fonction du nombre d'oxydation. Les spectres d'absorption correspondants sont tracés Figure 72 avec le spectre du composé «  $\text{MnOF}$  ». Les droites de calibration ainsi obtenues sont également tracées Figure 72, et permettent une lecture graphique du nombre d'oxydation moyen du composé «  $\text{MnOF}$  ». Ce nombre est estimé à  $2.5 \pm 0.2$ . Plus précisément, l'énergie de seuil de  $\text{MnOF}$  correspondrait à un fluorure de nombre d'oxydation 2.3, et à un oxyde de nombre d'oxydation 2.7. La moyenne de ces deux valeurs donne 2.5, avec une incertitude de 0.2.

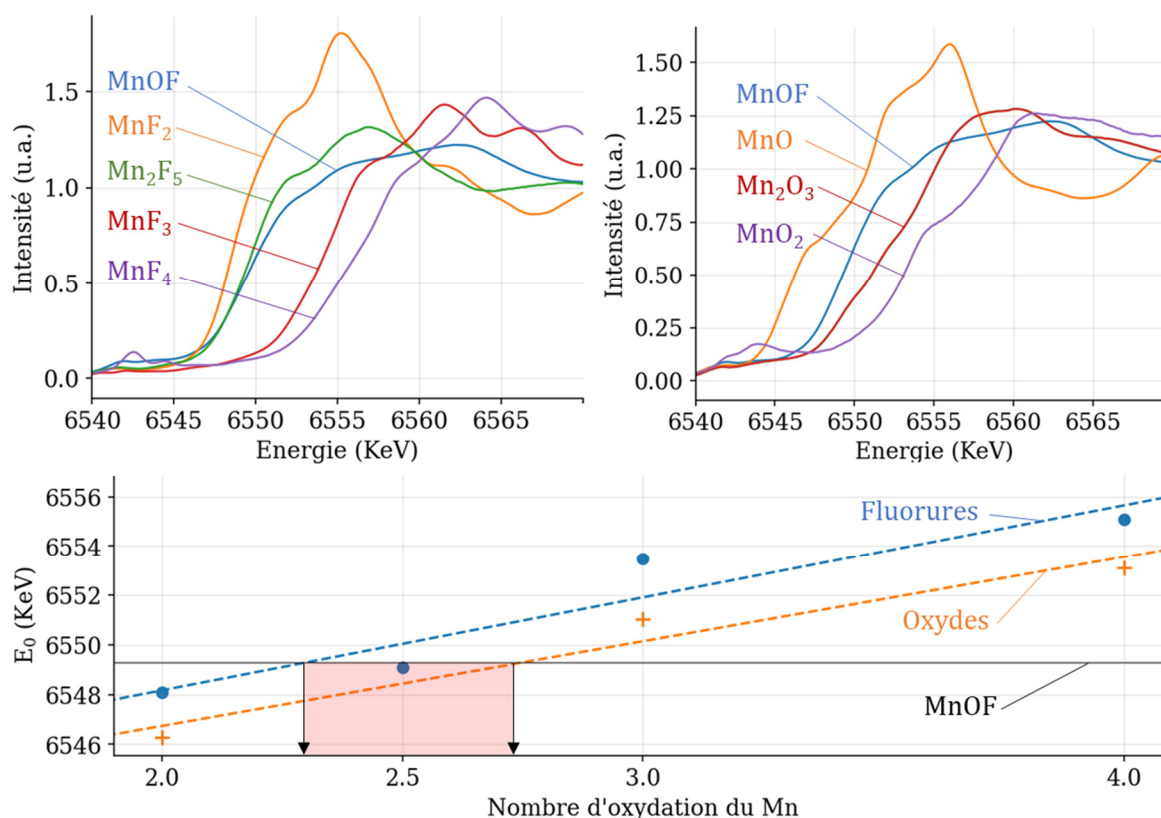


Figure 72. Spectres XAS des deux séries de références (oxydes et fluorures) et du composé «  $\text{MnOF}$  » (produits «  $\text{dyn}150^\circ\text{C}$  »). Droites de calibrations  $E_0$  fonction du nombre d'oxydation obtenues par ajustement affine des  $E_0$  des deux séries de références, et lecture graphique du nombre d'oxydation du composé «  $\text{MnOF}$  » (plage rouge centrée en 2.5).

Ce nombre d'oxydation moyen de 2.5 est surprenant vis-à-vis de la formule brute, mais cohérent avec l'analyse des spectres RPE. Une hypothèse d'oxydation partielle des oxygènes de la structure pourrait expliquer ces observations. En effet, le fluor étant inséré à relativement basse température, il pourrait avoir comme plus proches voisins des manganèses et des oxygènes. Etant plus électronégatif que les oxygènes voisins, il oxyderait partiellement ceux-ci. Des analyses XPS ont été réalisées par Julien Vinches à l'université de Pau et des Pays de l'Adour afin d'évaluer cette hypothèse. Les mêmes séries d'oxydes et de fluorures ont été analysées afin de fournir un ensemble de spectres de références pour supporter la discussion. Malheureusement, les analyses XPS des références ont montré des écarts très importants entre états de surface et de cœur des matériaux. Les analyses XPS réalisées sur le composé stœchiométrique « MnOF » ont donc été jugées non pertinentes pour évaluer la composition chimique globale, et n'ont pu permettre de tester cette hypothèse d'oxygènes partiellement oxydés. Les spectres correspondants sont présentés dans la partie annexe du manuscrit.

En résumé, la combinaison de la purification cinétique et de la fluoration sous-stœchiométrique a permis la synthèse d'une gamme d'oxyfluorures de manganèse à concentration contrôlable en fluor. Les courbes de pression acquises durant les synthèses correspondantes ont par ailleurs permis d'apporter des preuves en faveur d'un mécanisme d'oxyfluoruration par pure insertion de fluor, ce qui permet le calcul des formules brutes moyennes des produits par mesure de prise de masse. Dès l'insertion de 0.5F/Mn, la RPE mesure une bonne pureté des composés et les cartographies EDX en prouvent l'homogénéité. De façon alternative, la concentration en fluor peut également être contrôlée par la température de synthèse et un composé stœchiométrique MnOF a pu être synthétisé.

## C. Etude de la fluoration des autres oxydes des manganèse

### 1. Etude de l'oxyfluoruration de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> : protocole d'exploration de l'axe des stœchiométries

Les protocoles de synthèse et d'exploration présentés ont été jusqu'à présent systématiquement appliqués à l'étude de la fluoration de l'oxyde de manganèse MnO. Ils ne sont cependant en rien dépendant de la nature du précurseur et peuvent être généralisés à l'étude de la fluoration de n'importe quel autre composé. Dans le principe, ils ne sont d'ailleurs pas non plus limités à l'étude de la fluoration, et pourraient être appliqués à d'autres synthèses par



voie solide-gaz comme la chloration ou l'oxydation sous  $O_2$  ou ozone de composés. Ces derniers cas de figure ne seront cependant pas traités dans ce manuscrit. En revanche, l'application de ces protocoles à la fluoration de  $Mn_3O_4$  fait l'objet de cette partie.

Le réactif  $Mn_3O_4$  étudié dans cette partie a été synthétisé par calcination sous air à  $900^\circ C$  pendant 24h du  $MnO$  étudié dans les parties précédentes. Les images de microscopie optique présentées Figure 73 montrent que la conversion de  $MnO$  par calcination sous air n'affecte pas significativement la morphologie des particules (le précurseur  $Mn_2O_3$  et l'étude de sa fluoration sont discutés dans partie suivante). Travailler avec des grandes particules est une condition nécessaire à l'obtention de cartographies EDX en coupe de bonne qualité. Par ailleurs, il est imaginable que la réactivité des oxydes dépende de leur taille de particule et de leur surface spécifique. Conserver ces paramètres d'une étude à l'autre permet d'attribuer avec plus de confiance les comportements observés à la nature des précurseurs utilisés, et non aux morphologies de ceux-ci.

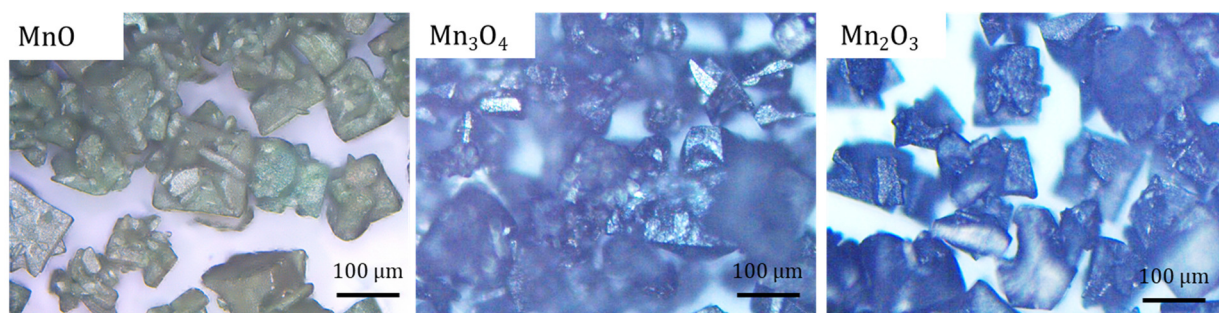


Figure 73. Observation au microscope optique du précurseur  $MnO$  et des précurseurs  $Mn_3O_4$  et  $Mn_2O_3$  obtenu par calcination sous air de  $MnO$  respectivement à  $900^\circ C$  et  $600^\circ C$ .

L'étude d'un précurseur nouveau commence naturellement par l'exploration de sa réactivité vis-à-vis du fluor en fonction de la température. Le protocole d'exploration de l'axe des températures a donc été réalisé sur le précurseur  $Mn_3O_4$ , avec une rampe de  $5^\circ C \cdot min^{-1}$ . La courbe de pression correspondante est tracée Figure 74. Cette courbe présente une chute de pression franche peu après 60 min ( $260^\circ C$ ) et seconde progressive entre 70 et 85 min ( $320^\circ C$  à  $430^\circ C$ ), menant à l'identification de deux températures critiques  $T_1$  et  $T_2$ . Une faible modulation de la pente est observable à 75 min, jugée non significative. La fluoration de  $Mn_3O_4$  procède ainsi probablement via deux mécanismes s'activant respectivement à  $260^\circ C$  et  $320^\circ C$ . Par analogie avec  $MnO$ , il est probable que le premier mécanisme corresponde à l'oxyfluoruration de  $Mn_3O_4$ , et que le second mécanisme serait lié à la conversion en  $MnF_3$  ou au mécanisme derrière la  $T_3$  observée dans le cas de  $MnO$ , mécanisme qui n'a pas précisément été identifié. La fluoration de  $Mn_3O_4$  à  $260^\circ C$  sera ainsi étudiée dans cette partie.

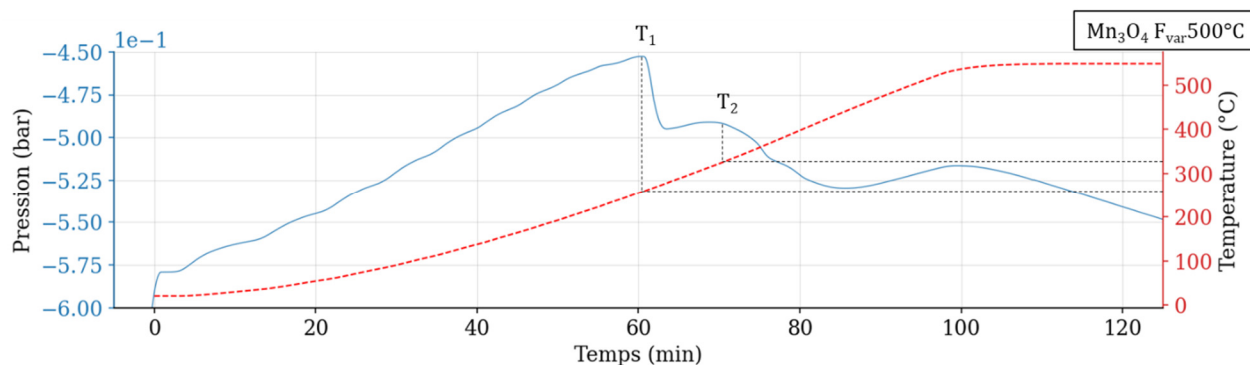


Figure 74. Résultats du protocole d'exploration de l'axe des températures appliqué à la fluoration de  $Mn_3O_4$ . La courbe de pression acquise est tracée en bleu avec la courbe de température en rouge. Les températures critiques sont mesurées par lecture graphique.

Il a été montré dans les parties précédentes que la fluoration sous-stœchiométrique de  $MnO$  à température d'oxyfluoration a permis la synthèse de différents oxyfluorures de manganèse. Les valeurs de stœchiométrie testées ont cependant été choisies de façon ponctuelles et équidistantes de  $x = 0.25 F/Mn$ . Il s'agit d'une exploration discrète d'un axe continu, ce qui ne permet ni d'être exhaustif, ni d'être efficace. De même que pour l'exploration de l'axe des températures, il serait bien plus intéressant de posséder une méthode d'exploration continue de l'axe des stœchiométries. Nous présentons dans cette partie une astuce permettant de s'en approcher. Cette astuce est basée sur l'analyse des courbes de pression et part de l'idée suivante. Supposons que plusieurs réactions de fluoration de natures différentes se succèdent en fonction de la stœchiométrie en fluor (l'étude thermodynamique à haute température en a présenté un cas d'école). Il est peu probable que les équations bilan correspondantes conduisent à l'émission de la même quantité de matière en phase gaz. L'exemple le plus simple est celui où une réaction s'arrête une fois la stœchiométrie en fluor nécessaire atteinte, et l'exemple retenu pour illustrer le protocole est la réaction (fictive) de conversion de  $MnO$  en  $MnF_2$  par fluoration. Les équations bilans des différentes possibilités et les bilans de matière en phase gaz correspondants sont présentés Table 18.

<b>Eq. bilan</b> (Reaction sans artéfact cinétique)	$\mathbf{MnO}_{(s)} + \mathbf{F}_{2(gaz)} \rightarrow \mathbf{MnF}_{2(s)} + \mathbf{1/2 O}_{2(gaz)}$
Bilan de matière en phase gaz pour une injection $d\xi$ et un avancement $d\beta = d\xi$	$dn = d\xi$ (injection $F_2$ ) – $d\xi$ (consommation $F_2$ ) + $1/2 d\xi$ (émission $O_2$ ) = $1/2 d\xi$
<b>Eq. bilan</b> (Reaction avec artéfact)	$\mathbf{MnO}_{(s)} + \mathbf{F}_{2(gaz)} \rightarrow \mathbf{MnF}_{2(s)} + \mathbf{1/2 O}_{2(gaz)}$
Bilan de matière en phase gaz pour une injection $d\xi$ et un avancement $d\beta$	$dn = d\xi$ (injection $F_2$ ) – $d\beta$ (consommation de $F_2$ ) + $1/2 d\beta$ (émission $O_2$ ) = $1d\xi - 1/2 d\beta > 1/2 d\xi$
<b>Eq. bilan</b> (Fin de la réaction)	$\mathbf{MnF}_{2(s)} + \mathbf{F}_{2(gaz)} \rightarrow \mathbf{MnF}_{2(s)} + \mathbf{F}_{2(gaz)}$
Bilan de matière en phase gaz pour une injection $d\xi$	$dn = d\xi$ (injection $F_2$ ) = $1d\xi$

Table 18. Bilans de matière infinitésimaux en phase gaz dans les trois cas de figure considérés. Les équations bilan choisies sont fictives et ont pour seul objectif d'illustrer le protocole d'exploration de l'axe des stœchiométries.

Tant que la fluoration de MnO en MnF<sub>2</sub> n'est pas terminée (« réaction sans artéfact cinétique » dans la Table 18), la phase gaz reçoit 0.5 mol de O<sub>2</sub> par mol d'avancement de la réaction. Mais lorsque la fluoration en MnF<sub>2</sub> est terminée, la phase gaz reçoit 1 mol de F<sub>2</sub> par mol d'avancement de la réaction. Ainsi, si l'on effectue cette réaction de fluoration théorique avec un taux d'injection de fluor constant, la courbe de pression fonction du temps devrait être une droite brisée de pente proportionnelle à 0.5 dans un premier temps, puis de pente proportionnelle à 1 dans un second temps, soit deux fois plus importante. On pourrait ainsi lire graphiquement l'enchaînement des réactions en repérant les ruptures de pente. Afin de gagner en précision et de pouvoir lire directement la valeur des pentes de la courbe brisée, on pourrait avantageusement présenter les dérivées de ces courbes. Une fois dérivée, une ligne brisée devient un enchaînement de plateaux. La Figure 75 présente les courbes de pression théoriques correspondant à cet exemple, ainsi que les dérivées de ces courbes théoriques.



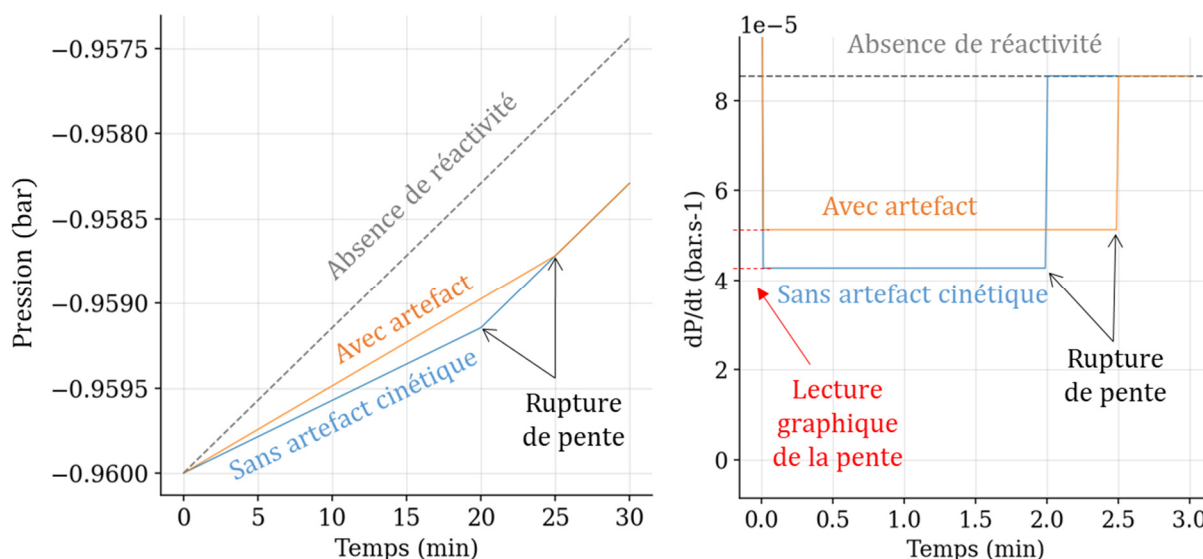


Figure 75. Pressions calculées fonction du temps pour les deux réactions décrites par les équations bilan (1) et (2), avec et sans artefact cinétique. Dérivée temporelle de ces mêmes pressions.

Il a été montré dans le chapitre des techniques de caractérisation que la loi des gaz parfaits n'était pas valable à haute température ( $> 20^{\circ}\text{C}$ ), mais qu'elle pouvait être ajustée par une constante empirique. Puisque le protocole d'exploration en stœchiométrie décrit plus haut se déroule à température constante, la loi des gaz parfaits ajustée permet aisément de convertir les valeurs de dérivée de pression mesurées en quantité de moles libérées en phase gaz par pas de temps. De plus, il est possible de convertir les pas de temps en pas d'avancement molaires de la réaction en passant par le débit (constant) d'injection. Cependant, pour que le protocole d'exploration fonctionne correctement, il faut que le débit d'injection soit faible devant la vitesse de réaction. Si ce n'est pas le cas (« réaction avec artefact » dans la Table 18), on observera un artefact de mesure lié au fluor présent en phase gaz qui n'a pas encore réagi et au gaz qui n'ont pas encore été libérés par la phase solide. Cet effet conduisant à une augmentation artificielle de la valeur des pentes de pression (donc des plateaux de dérivée) et de leur durée est illustré sur la Figure 75.

La Figure 76 illustre la mise en pratique de ce protocole pour une série de fluorations sous-stœchiométriques de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  réalisées à  $260^{\circ}\text{C}$  avec un débit d'injection de fluor de  $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Afin de pouvoir comparer proprement les échantillons, les axes temporels de chaque courbe ont été convertis en axes de stœchiométries en fluor injecté  $x = \text{F}/\text{Mn}$ . Les importantes valeurs négatives de dérivées peu avant  $x = 0$  témoignent de l'étape de mise sous vide réalisée une seconde fois juste avant l'injection de fluor. Les importantes valeurs positives peu après zéro témoignent des quelques secondes nécessaires au débitmètre pour stabiliser la consigne d'injection. Les brusques chutes verticales des dérivées depuis les valeurs positives jusqu'à

celles négatives rendent compte de la fin de l'étape d'injection. La stœchiométrie injectée totale de chaque échantillon peut ainsi être directement obtenue par lecture graphique, et ces stœchiométries sont indiquées en couleur sur l'axe des abscisses. Les deux accidents de dérivée sur les courbes vertes et violettes (produits « 1F » et « 3F ») résultent d'un arrêt de l'acquisition suite à une mise en veille du PC d'enregistrement et occultent potentiellement un mécanisme d'intérêt. Enfin, la ligne pointillée horizontale à  $0.85 \times 10^{-4} \text{ bar.s}^{-1}$  correspond à la valeur calculée dans le cas où aucune réaction ne se produit.

On observe pour les courbes des trois produits « 1F », « 1.5F » et « 3F » l'existence d'un plateau de dérivée à faible valeur jusqu'à la stœchiométrie seuil de  $x = 0.5$ , puis un plateau à haute valeur de dérivée légèrement croissant qui converge lentement vers la limite de non-réaction. L'exploration de l'axe des stœchiométries indiquerait ainsi l'existence successive de deux mécanismes de fluoration, le premier se déroulant sans ou presque sans émission de gaz (dérivée quasi nulle), et l'autre se produisant avec une importante émission de gaz. Par analogie avec  $\text{MnO}$ , cela évoque la formation d'un oxyfluorure par insertion suivie de la conversion en un fluorure par substitution, mais cela reste à prouver. En contre-exemple, la courbe du produit « 0.5F » présente un léger creux de dérivée directement suivi du plateau incliné à haute dérivée. Le protocole d'exploration de l'axe des stœchiométries n'est donc pas parfaitement reproductible.

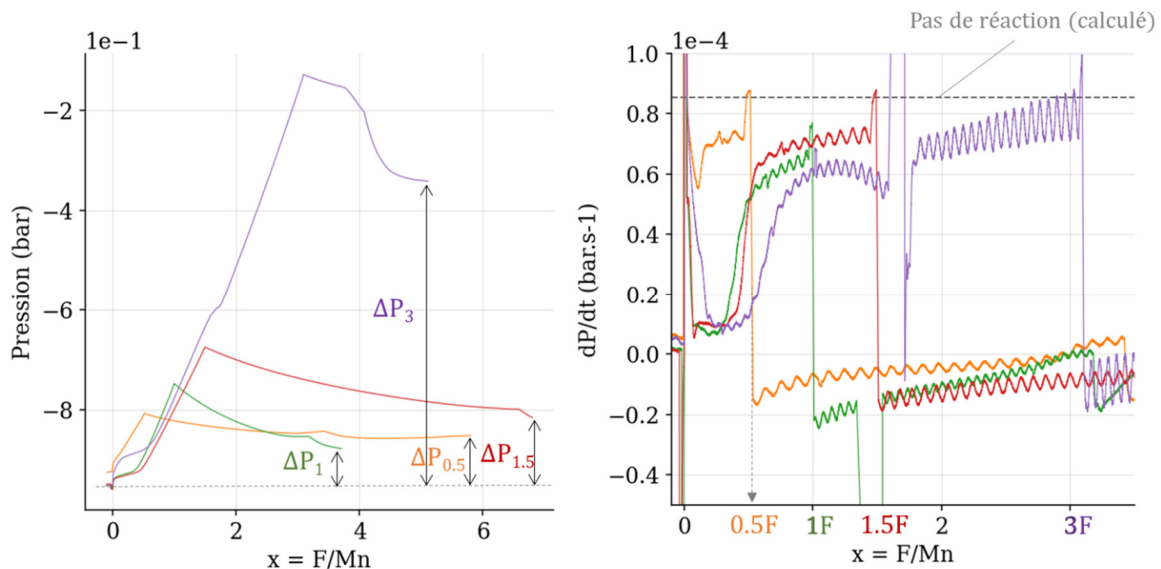


Figure 76. Pressions fonction du temps acquises durant les fluorations sous-stœchiométriques à  $260^\circ\text{C}$  du précurseur  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Les deltas de pression avant et après réaction mesurés à température ambiante sont indiqués sur le graphe. Dérivée temporelle de ces mêmes pressions, représentées sur un graphique dont l'axe de temps (abscisse) a été converti en axe de stœchiométries en utilisant le débit constant d'injection comme constante de conversion.

Contrairement à la série des MnO partiellement oxyfluorés, les deltas de pression début d'expérience/fin d'expérience sont trop importants pour justifier une hypothèse de pure insertion. La prise de masse seule ne peut suffire à établir des formules brutes moyennes, puisqu'elle prend en compte à la fois les gains de masse par insertion de fluor et les pertes par libération d'oxygène. En revanche, le dosage des ions fluorures sans référence interne selon le protocole décrit dans la partie sur les techniques expérimentales permet d'obtenir une mesure directe de la masse de fluor insérée, et la masse d'oxygène perdue peut alors être déduite de la prise de masse. Les principaux éléments de synthèse et de caractérisation menant aux calculs des formules brutes moyennes sont présentées dans la Table 19, et les caractérisations des produits par DRX et RPE sont montrées Figure 77 et Figure 78.

Produit ( $\text{Mn}_3\text{O}_4 \text{ F}_{\text{fix}} 260^\circ\text{C}$ )	Masse de précurseur (mg)	Fluor injecté (mg)	Prise de masse (mg)	de Fluor dosé (mg)	Formule brute moyenne
xF	928	-	185	-	-
0.5F	1445	190	168	178	$\text{MnO}_{1.28}\text{F}_{0.49}$
1F	2510	627	546	568	$\text{MnO}_{1.27}\text{F}_{0.9}$
1.5F	1793	672	517	656	$\text{MnO}_{0.94}\text{F}_{1.46}$
3F	2440	1888	940	-	-

Table 19. Résumé des conditions de synthèse et des caractérisations permettant le calcul des formules brutes moyennes des produits de la série des fluorations sous-stœchiométriques à  $260^\circ\text{C}$  du précurseur  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

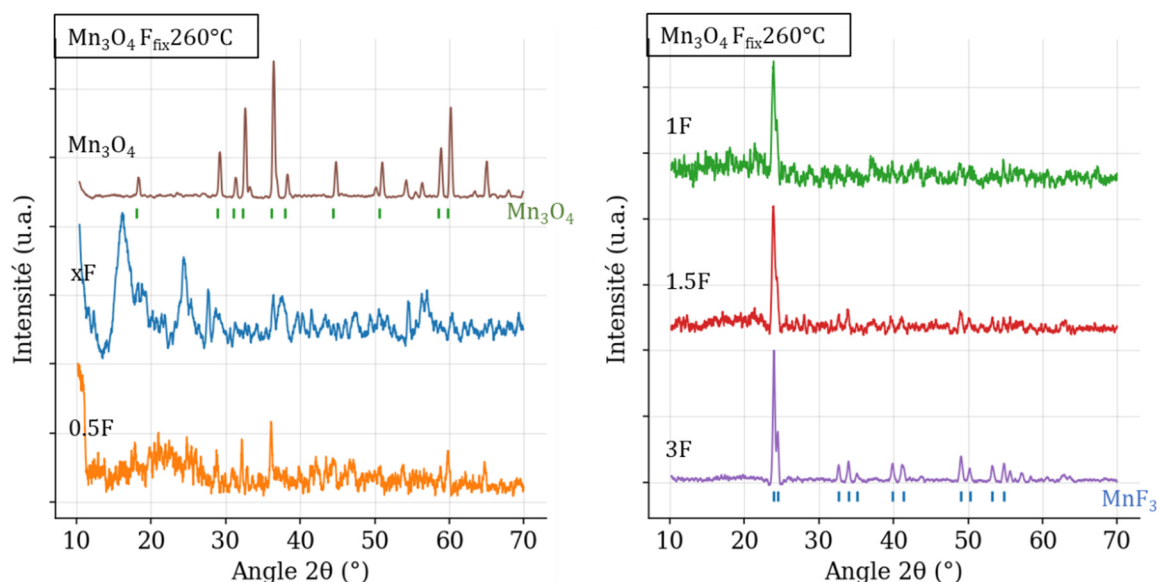


Figure 77. Diffractogrammes X sur poudre des produits de la série de fluoration sous-stœchiométriques à  $260^\circ\text{C}$  du précurseur  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , acquis durant 1h sous argon. Exception, le diffractogramme «  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  » a été acquis durant 30 min sous air.

Le diffractogramme du précurseur est indexé à  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  et présente un petit épaulement au pied du pic à  $32.5^\circ$  indiquant la présence de traces de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Le diffractogramme du produit « xF » est très bruité, et présente des pics mal définis dont le massif principal à  $15^\circ$  provient de la cellule de mesure. Celui du produit « 0.5F » indique des traces de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , mais est également très bruité. Symétriquement, le produit « 1F » présente des traces de  $\text{MnF}_3$  et un diagramme très bruité. Les diffractogrammes de « 1.5F » et « 3F » sont également indexés à  $\text{MnF}_3$ , et présentent des intensités de pics de Bragg plus importantes. D'après la diffraction, le saut de dérivée à 0.5F semble effectivement correspondre à la transition entre la production d'un composé amorphe et celle de  $\text{MnF}_3$ .

Les intensités RPE des produits « 0.5F » et « 1F » sont significativement supérieures à celle du précurseur «  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  » indiquant des produits de fluoration différents de  $\text{MnF}_3$ . Au contraire, les  $I_{\text{RPE}}$  des produits « 1.5F » et « 3F » sont notablement plus faibles que celles de « 0.5F » et « 1F », en accord avec la détection de  $\text{MnF}_3$  cristallin. Du point de vue qualitatif, le précurseur «  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  » définit la référence de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  et est situé très loin des autres références. Les espèces majoritaires des trois produits « 0.5F », « 1F » et « 1.5F » sont également situées en dehors des zones signature des références, signifiant la synthèse de composés nouveaux. Ces trois points suivent une tendance similaire à celle observée pour les oxyfluorures de MnO fonction de la température, à savoir l'augmentation conjointe du facteur g et de  $\Delta H_{\text{pp}}$  avec la concentration en fluor. Les espèces minoritaires des produits « 1F » et « 1.5F » tombent relativement proches des contributions minoritaires de «  $\text{MnO}_{\text{fix}400^\circ\text{C}0.7\text{F}}$  » et « 0.9F », mais il est possible que ça ne soit pas significatif. Enfin, le couple {facteur-g,  $\Delta H_{\text{pp}}$ } de l'espèce principale du produit « 3F » le décrit comme différent du reste de la série et de nos références. Sa contribution mineure est quant à elle proche de  $\text{MnF}_2$ .

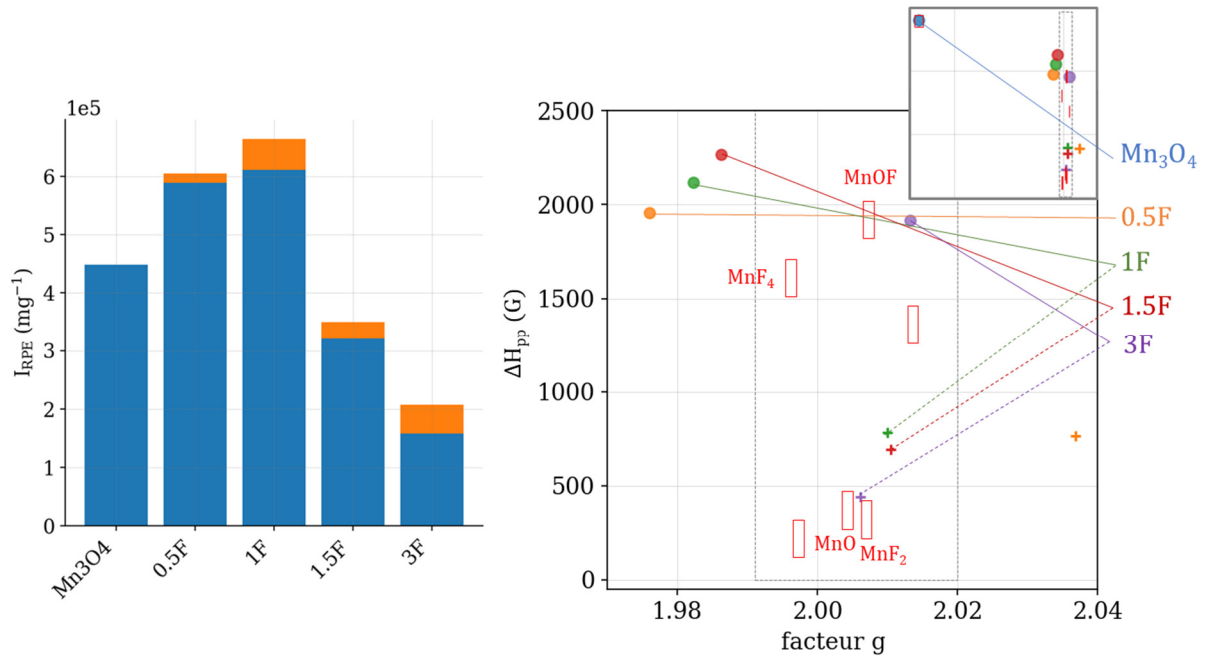


Figure 78. Analyse des spectres RPE des produits de la série des fluorations sous-stœchiométriques à 260°C du précurseur  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , cavité double.

En complément, des cartographies EDX en coupe présentées Figure 22 ont été réalisées sur le produit « xF ». Les particules analysées présentent un profil de type oxyfluorure, avec une concentration de fluor légèrement inhomogène et généralement plus importante proche de la surface des macropores. Cette caractérisation apporte une preuve supplémentaire de la nature oxyfluorure des phases détectées en RPE.

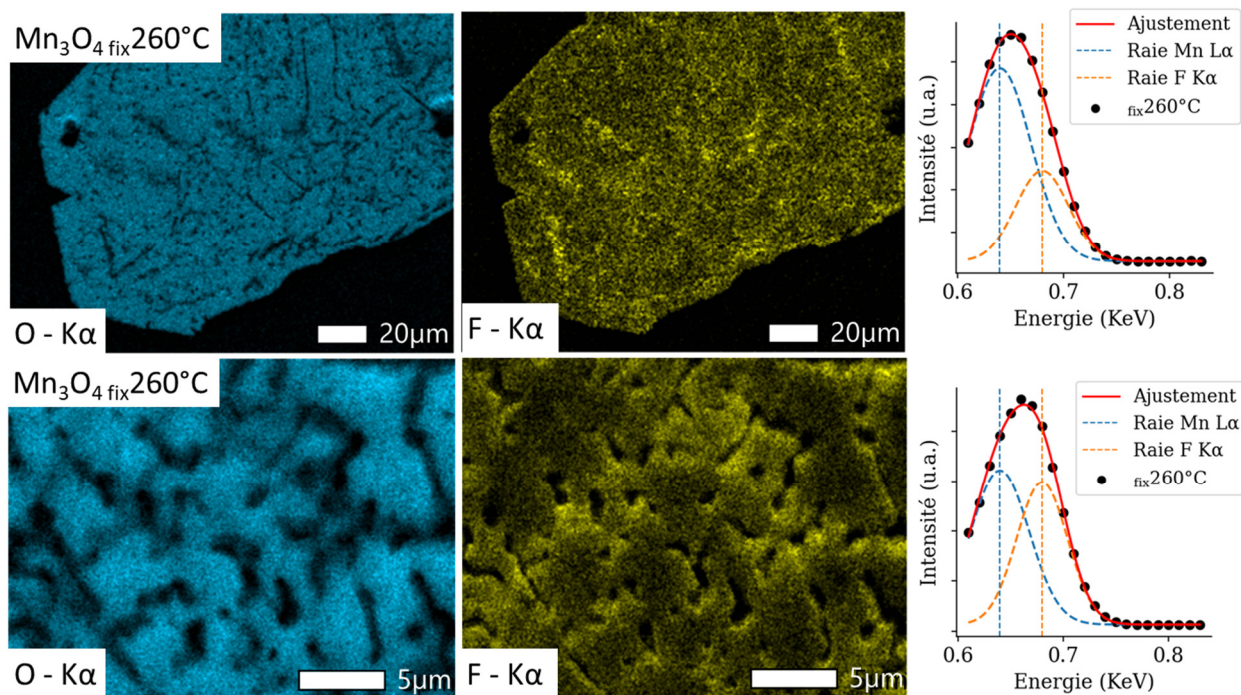


Figure 79. Cartographies EDX en coupe du produit « xF » de la série des fluorations sous-stœchiométriques à 260°C. Le spectre EDX moyen correspondant à chaque image a été acquis et la déconvolution des pics Mn Lα et F Kα est représentée à droite des cartographies correspondantes.

En résumé, le protocole d'exploration en stœchiométrie a permis de mettre en évidence une variation nette de réactivité au palier stœchiométrique  $x = 0.5$  F/Mn. Avant ce palier, le précurseur  $Mn_3O_4$  est oxyfluoré par insertion de fluor en un composé amorphe à la signature RPE inédite. Cette insertion s'accompagne cependant de faibles pertes en oxygène. Après ce palier, l'oxyfluorure est progressivement converti en  $MnF_3$  et passe potentiellement par un second intermédiaire amorphe observé en RPE mais difficile à caractériser puisqu'en mélange avec  $MnF_3$ .

## 2. Etude de l'oxyfluoruration de $Mn_2O_3$ : protocole de suivi cinétique

La fluoruration du précurseur  $Mn_2O_3$  est étudiée dans cette partie. La philosophie est la même que celle présentée dans le cas de l'étude de la fluoruration du précurseur  $Mn_3O_4$ , à savoir une étude de la réactivité fonction de la température suivie d'une étude de la réactivité fonction de la stœchiométrie.

Le réactif  $Mn_2O_3$  de cette partie a également été synthétisé par calcination sous air et pendant 24h du précurseur MnO des parties précédentes, mais à 600°C. Ce précurseur  $Mn_2O_3$  est caractérisé en diffraction et en RPE avec les produits de fluoruration. Le protocole d'exploration de l'axe des températures a également été réalisé avec une rampe de 5°C.min<sup>-1</sup>,



et la courbe de pression correspondante est tracée Figure 80. Une chute de pression significative est observée peu après 60 min (260°C), indiquant l'activation d'un mécanisme. Contrairement à MnO et Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, aucune seconde chute de pression n'est observée avant la fin de la rampe en température. Une légère oscillation est tout de même détectée vers 75 min (350°C), jugée non significative.

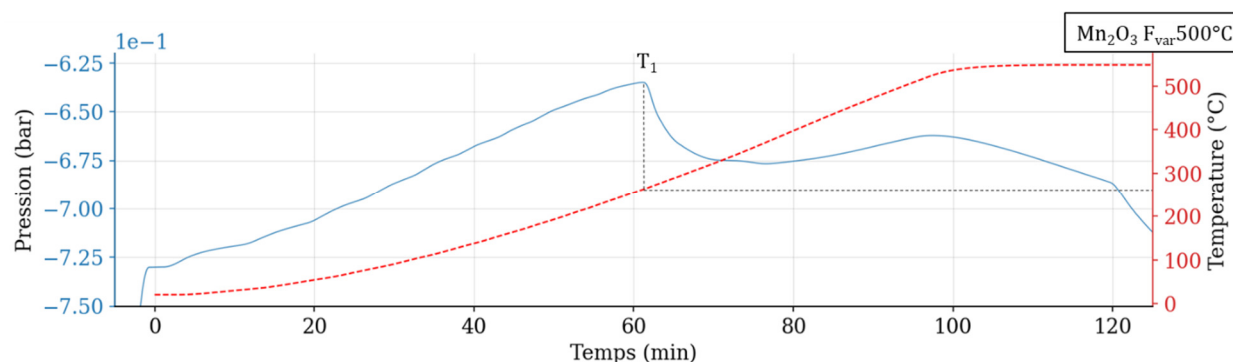


Figure 80. Résultats du protocole d'exploration de l'axe des températures appliqué à la fluoration de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La courbe de pression acquise est tracée en bleu avec la courbe de température de calibration en rouge. La température critique T<sub>1</sub> est mesurée par lecture graphique.

Une fluoration complémentaire a cependant montré que le mécanisme correspondant à T<sub>1</sub> s'activait en réalité à 250°C, et le protocole d'exploration stœchiométrique a donc été réalisé à cette température, avec un débit d'injection de fluor de 5 mL.min<sup>-1</sup>. Ce protocole a été réalisé cinq fois, et en deux séries distinctes qui diffèrent par la mise en œuvre ou non d'une seconde étape de mise sous vide du réacteur juste avant injection du fluor. Pour toutes ces synthèses, le réacteur avait été mis sous vide à température ambiante, conformément au protocole de fluoration statique décrit dans la partie sur les techniques expérimentales. Les dérivées des courbes de pression correspondantes sont tracées Figure 81, et la présence ou non de valeurs de dérivées très fortement négatives juste avant le début de l'injection à  $x = 0$  permet de reconnaître les fluorations avec mise sous vide à chaud (produits « 1F », « 1.4F » et « 3F »), des fluorations sans (produits « 0.5F », 1.5F »). Par lecture graphique, on observe que les premières sont représentées sur la partie gauche de la figure et que les secondes le sont sur la partie droite. De même que pour Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, les axes des abscisses sont convertis en axes stœchiométriques, les stœchiométries finales de chaque échantillon sont lisibles et indiquées en couleur sur les graphes. La valeur de dérivée calculée correspondant à l'absence de réactivité est également représentée par une ligne horizontale en gris pointillé.

Les dérivées de pression des synthèses avec seconde mise sous vide ne présentent aucun palier de pression clairement identifié, mais une forme globalement convexe caractérisée par

un large puit de dérivée dans la zone de stœchiométrie  $x < 1$ , puis par une lente convergence de la valeur de dérivée vers la limite de non réactivité. Des pics de dérivée négative rendent compte d'emballements ponctuels de la réaction de fluoration. La stœchiométrie de ces emballements n'est pas reproductible. Au contraire, les dérivées de pression sans seconde mise sous vide présentent des valeurs élevées dans la zone de stœchiométries  $x < 1$  qui tendent à décroître avec la stœchiométrie. Un léger emballement de la réaction est observé vers  $x = 0.2$  pour le produit « 0.5F » et un emballement très important est noté vers  $x = 1.4$  pour le produit « 1.5F », malheureusement peu de temps avant la fin de la réaction.

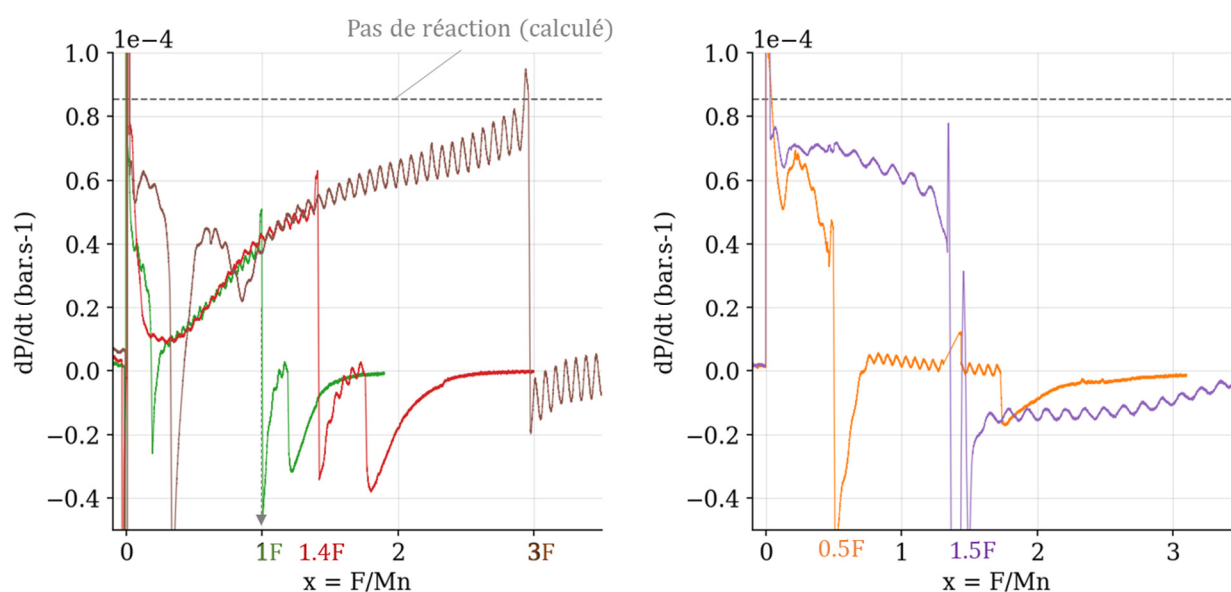


Figure 81. Dérivées temporelles des pressions fonction du temps acquises durant les fluorations sous-stœchiométriques à 250°C du précurseur  $Mn_2O_3$ , représentées sur un graphique dont l'axe de temps (abscisse) a été converti en axe de stœchiométries en utilisant le débit constant d'injection comme constante de conversion.

La réactivité du précurseur  $Mn_2O_3$  vis-à-vis du fluor moléculaire semble donc dépendre de la qualité du vide au moment de l'injection. De plus, l'absence de plateaux de dérivée clairs semble indiquer une réactivité complexe ne suivant pas de bilan réactionnel défini. En effet, une courbe convexe décrit une réactivité selon des équations bilan évoluant de façon continue avec la stœchiométrie, un peu à la manière d'une courbe de pression de vapeur mettant en jeu un équilibre dynamique de fluor entre la phase gaz et la phase solide.

Il est cependant également possible que les dérivées observées soient l'image d'un artefact cinétique, dans le cas où le débit d'injection est trop élevé par rapport à la vitesse typique de réaction. Afin de pouvoir écarter cette hypothèse, nous proposons dans cette partie un protocole d'analyse complémentaire. Il a pour objectif de clairement ségréger l'information cinétique liée à la vitesse de la réaction, de l'information thermodynamique liée à la répartition



de l'oxygène et du fluor entre les phases solide et gaz. Le principe de ce protocole consiste à injecter rapidement et à répétition une petite quantité de fluor, et à étudier la décroissance de la courbe de pression fonction du temps entre deux injections. La forme de ces décroissances serait le reflet de l'ordre cinétique de la réaction à l'œuvre, la pente des décroissances le reflet de la constante de cinétique et la pression d'équilibre le reflet de la répartition de l'oxygène et du fluor entre les deux phases. Ajuster cette décroissance par un modèle cinétique permet ainsi d'en estimer l'ordre, de mesurer la constante cinétique de réaction ainsi que la pression à l'équilibre vers laquelle tend cette décroissance ajustée. En pratique, patienter jusqu'à ce que la pression soit quasiment stabilisée permet à la fois d'obtenir une plus large plage de données pour un ajustement plus représentatif, et d'obtenir graphiquement une mesure approximative de la pression à l'équilibre afin d'apporter un certain recul vis-à-vis des résultats d'ajustement. L'opération d'injection/attente est répétée en principe jusqu'à ce que plus aucune réactivité ne soit observée, et la quantité de fluor injectée à chaque étape définit le pas de mesure permettant d'échantillonner l'axe stœchiométrique. Un compromis doit être trouvé entre un pas suffisamment faible pour que la résolution de l'échantillonnage soit suffisamment fine pour rendre compte des mécanismes réactionnels, et suffisamment grand pour que le protocole soit réalisable en un temps acceptable.

Le protocole de fluoration pas-à-pas décrit dans le paragraphe précédent a été appliqué à l'étude de la fluoration de  $Mn_2O_3$  à 250°C. Le pas de pression  $x = 0.1$  F/Mn (mol/mol) a été retenu pour échantillonner la plage [0 ;2] de l'axe des stœchiométries en 20 points, et le pas de  $x = 0.2$  l'a été pour la plage [2 ;3] en 5 points. Un point supplémentaire à  $x = 3.5$  a été réalisé. L'expérience a été réalisée sur deux journées, et les courbes de pression acquises sont tracées en bleu Figure 82. On observe sur la courbe de pression qu'une seconde étape de mise sous vide à chaud a été réalisée vers 770 min. Les décroissances de pression suivant chaque injection ont été ajustées par une loi exponentielle correspondant à une cinétique du premier ordre :

$$P(t) = P_{eq}(1 - e^{k(t-t_0)})$$

avec «  $P_{eq}$  » la pression à l'équilibre (information thermodynamique), «  $k$  » la constante de décroissance (information cinétique) et «  $t_0$  » un temps artificiel pour prendre en compte le fait que l'abscisse de chaque injection diffère de zéro. Les ajustements correspondants sont tracés en orange Figure 82, et rendent très bien compte des décroissances expérimentales à l'exception du second pas d'injection à  $x = 0.2$  dont l'ajustement a échoué.

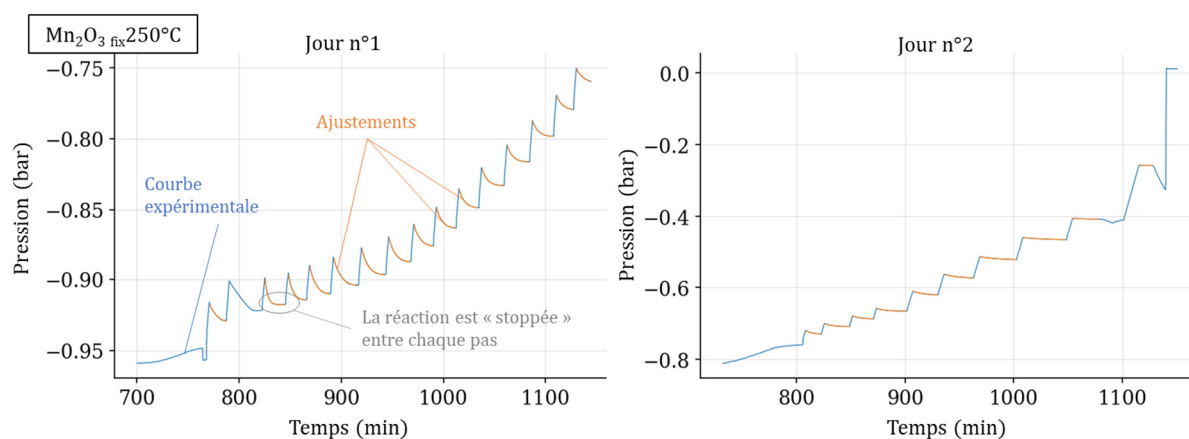


Figure 82. Pression fonction du temps acquise durant le protocole de fluoration pas-à-pas du précurseur  $Mn_2O_3$  effectué à  $250^\circ C$ . Les portions de courbes ajustées selon l'équation de cinétique de premier ordre sont tracées en orange par-dessus la courbe expérimentale tracée en bleu.

Les constantes cinétiques «  $k$  » établies par ajustement sont tracées Figure 83, en bleu pour les données issues du premier jour d'expérience et en orange pour celles issues du second jour. On observe un léger décrochage au passage d'un jour à l'autre en  $x = 1.7$ . La mesure des constantes de cinétique met en évidence l'existence de trois zones de stœchiométries. Pour  $x < 0.6$ , les vitesses de réaction sont très élevées, et ce malgré les arrêts répétés de la réaction imposés par le protocole de fluoration pas-à-pas. Les valeurs de «  $k$  » ne reflètent ainsi pas un emballement mais une propriété intrinsèque à la réaction. Pour  $0.6 < x < 2$ , la cinétique de réaction est intermédiaire et relativement constante. Enfin, la réactivité chute sensiblement après le palier  $x = 2$  pour converger vers zéro, en cohérence avec la conversion totale de  $Mn_2O_3$  en  $MnF_3$ . La mesure de cinétique au point  $x = 3.5$  est aberrante au vu de la faible pente observée peu après 1100 min sur la courbe de pression du jour n°2, et ne sera pas prise en compte.

Les pressions à l'équilibre «  $P_{eq}$  » mesurées par ajustement ont été dérivées discrètement par rapport à la stœchiométrie afin de pouvoir être comparée aux dérivées temporelles présentées Figure 81 et discutées précédemment. On observe une forme convexe très proche de celle mesurée dans le cadre du protocole d'exploration de l'axe des stœchiométries, avec un large puits de dérivée jusqu'à  $x = 1$  puis une lente convergence jusqu'à la limite de non-réactivité. Une brisure de pente est observée à  $x = 2.4$  et correspond assez fidèlement à l'inversion de courbure observée à  $x = 2.5$  sur les courbes de dérivée temporelle. Enfin, les deux points aberrants à  $x = 1.7$  et  $1.8$  sont le reflet du léger décrochage entre les jours n°1 et n°2, et ne seront pas pris en compte. Les pressions à l'équilibre «  $P_{eq}$  » ne contiennent par construction aucune information cinétique. La similarité entre les dérivées de  $P_{eq}$  et les dérivées temporelles montre ainsi que les dérivées précédemment observées n'étaient pas le

fruit d'un artéfact cinétique mais bien l'image d'une réaction de fluoration complexe ne procédant pas selon une équation bilan bien définie. Les équilibres de fluoration sous-stœchiométrique de  $Mn_2O_3$  sont donc de nature complexe, et peuvent s'apparenter à des équilibres de vapeur répartissant le fluor entre les phases solide et gaz.

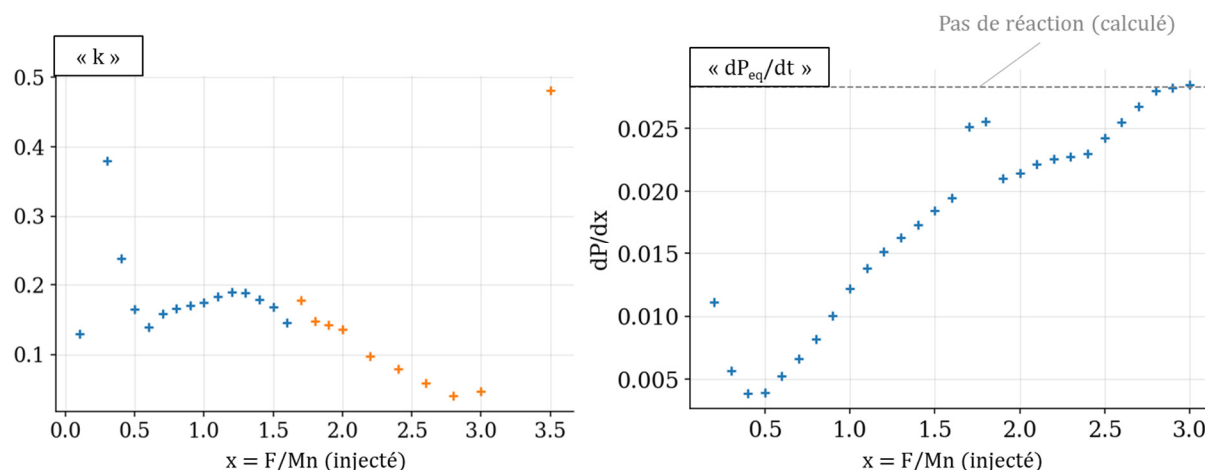


Figure 83. Constantes de cinétique «  $k$  » mesurées par ajustement des portions décroissantes des courbes de pression présentées Figure 82. Dérivée des pressions d'équilibre «  $P_{eq}$  » mesurées par ajustement des portions décroissantes des courbes de pression présentées Figure 82.

Les produits des fluorations partielles de  $Mn_2O_3$  ont été caractérisés par prise de masse et par dosage sans référence interne afin de pouvoir déterminer leurs formules brutes moyennes. Ces résultats sont listés Table 20, aux côtés de quelques informations au sujet des conditions de leur synthèse. Enfin, les diffractogrammes de ces échantillons sont présentés Figure 84 et l'analyse de leurs spectres RPE sont présentés Figure 85.

Produit ( $Mn_2O_3$ $F_{fix}250^{\circ}C$ )	Masse de réactif (mg)	Fluor injecté (mg)	Prise de masse (mg)	Fluor dosé (mg)	Formule brute moyenne
0.5F	2626	318	204	256	$MnO_{1.40}F_{0.41}$
1F	4258	1028	881	1069	$MnO_{1.28}F_{1.04}$
xF	1124	-	263	-	-
1.4F	2858	966	743	1023	$MnO_{1.02}F_{1.49}$
1.5F	1215	433	306	384	$MnO_{1.18}F_{1.31}$
3F	2359	1677	982	1792	$MnO_{-0.20}F_{3.16}$ ( $MnF_3$ )

Table 20. Résumé des conditions de synthèse et des caractérisations permettant d'établir des formules brutes moyennes pour chacun des produits de la série des fluorations sous-stœchiométrique à  $250^{\circ}C$  du précurseur  $Mn_2O_3$ .

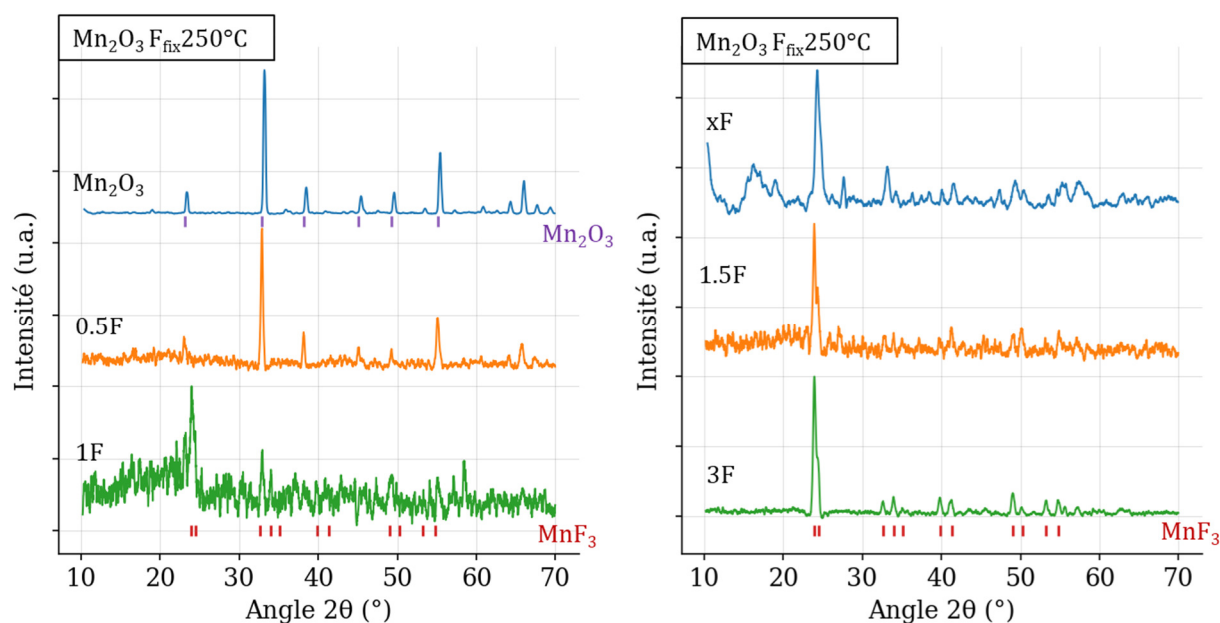


Figure 84. Diffractogrammes X sur poudre des produits de la série des fluorations sous-stœchiométrique à 250°C du précurseur  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , acquis durant 1h sous argon. Exception, le diffractogramme «  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  » a été acquis durant 30 min sous air.

Le diffractogramme du précurseur «  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  » est indexé à  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , tout comme celui produit « 0.5F », avec néanmoins une intensité plus faible pour ce dernier. Le diffractogramme du produit « 1F », très bruité, présente un pic majoritaire probablement indexé à  $\text{MnF}_3$ . De même, le diffractogramme du produit « xF » est très bruité avec un pic principal probablement indexé à  $\text{MnF}_3$ . Les figures de diffraction des produits « 1.5F » et « 3F » sont également indexées à  $\text{MnF}_3$ .

L'amplitude du spectre RPE du précurseur «  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  » est trop faible pour pouvoir être ajusté, ce qui est cohérent avec la détection de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  en DRX. A l'autre extrémité de l'axe des stœchiométries, le produit « 3F » possède également un spectre RPE d'amplitude trop faible pour pouvoir être ajustée, ce qui est cohérent avec la détection de  $\text{MnF}_3$  bien cristallisé en DRX. Les deux produits « 0.5F » et « 1F » possèdent des  $I_{\text{RPE}}$  importantes qui indiquent que ces produits ne sont pas constitués de  $\text{Mn}^{3+}$  contrairement au précurseur  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Les trois produits « xF », « 1.4F » et « 1.5F » possèdent également des intensités RPE non nulles, mais significativement moins intenses que celles des deux produits précédents. Du point de vue qualitatif, aucune tendance claire n'a été identifiée parmi les coordonnées des espèces majoritaires des échantillons, et chaque produit semble constitué d'une espèce qui lui est propre. En revanche, les espèces minoritaires permettent de classer les échantillons en les deux mêmes groupes, avec « 0.5F » et « 1F » qui sont localisés dans la même zone que «  $\text{Mn}_3\text{O}_4$   $F_{\text{fix}}260^\circ\text{C} - 0.5F$  », et « xF » et « 1.5F » qui sont positionnés à la limite du domaine de la référence  $\text{MnF}_2$ .

« 1.4F » se démarque significativement tout en étant proche des produits «  $Mn_3O_4$   $F_{fix,260^\circ C}$  – 1F et 1.5F ».

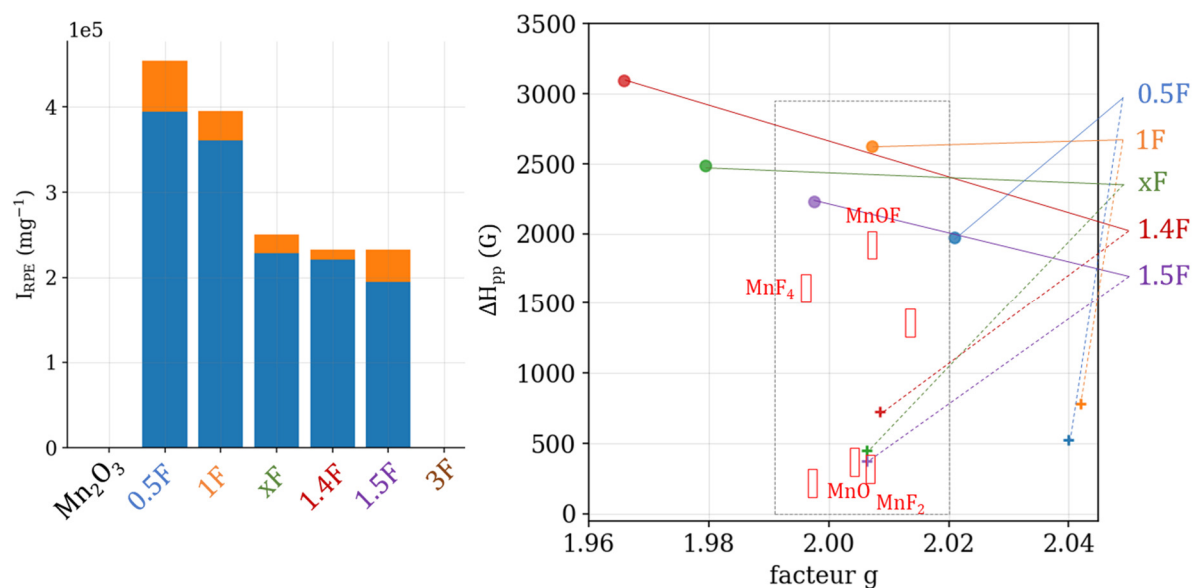


Figure 85. Analyse des spectres RPE des produits de la série des fluorations sous-stœchiométriques à  $260^\circ C$  du précurseur  $Mn_2O_3$ , cavité double à température ambiante sous argon.

Des cartographies EDX en coupe présentées Figure 86 ont été réalisées sur le produit « xF ». Les particules analysées présentent un profil de type oxyfluorure, homogène en profondeur. La déconvolution du spectre moyenné sur l'ensemble de la cartographie permet de vérifier que la détection de fluor n'est pas un artefact.

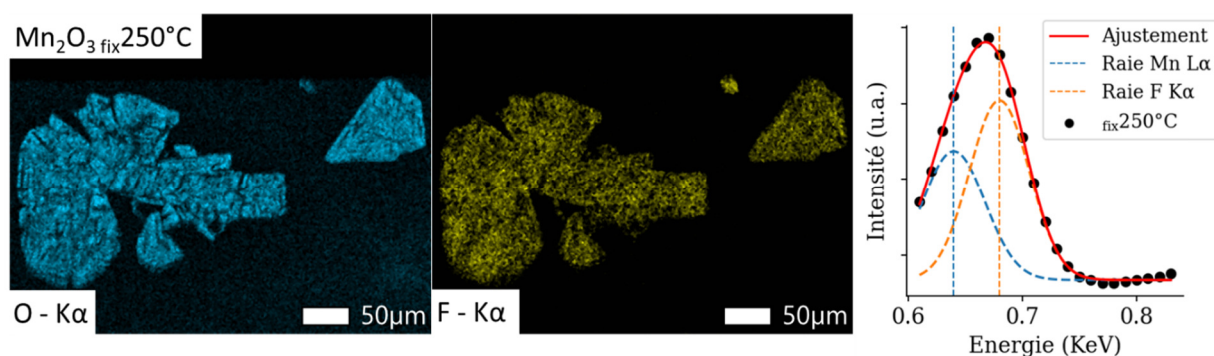


Figure 86. Cartographies EDX en coupe du produit « xF » de la série des fluorations sous-stœchiométriques à  $260^\circ C$  du précurseur  $Mn_2O_3$ . Le spectre EDX moyen correspondant à chaque image a été acquis et la déconvolution des pics Mn La et F Kα est représentée à droite des cartographies correspondantes.

En résumé, la fluoration de  $Mn_2O_3$  par le fluor moléculaire ne s'effectue pas selon une équation bilan bien définie. La répartition du fluor entre phase solide et phase gaz s'apparente plus à un équilibre similaire à une pression de vapeur. La pression à l'équilibre a été déterminée pour chaque point à l'aide du protocole d'exploration en stœchiométrie. Un protocole

supplémentaire pas-à-pas a permis de montrer que les pressions mesurées étaient bien les pressions d'équilibre, et a fourni une mesure de la cinétique de la réaction de fluoration fonction de la stœchiométrie en fluor. Enfin, les caractérisations ont montré que les produits de fluoration étaient des oxyfluorures homogènes aux faibles taux de fluoration, qui sont convertis en  $MnF_3$  lorsque la stœchiométrie en fluor augmente. La deuxième étape de mise sous vide semble impacter la réactivité de façon critique, mais les détails de cette action n'ont pas été clairement identifiés. La RPE quantitative semble indiquer l'existence de deux familles d'oxyfluorures, bien que leur analyse qualitative pose question.

## D. Etudes incomplètes de fluoration

### 1. Etude de la fluoration de $MnO_2$

La fluoration de  $MnO_2$  est étudiée dans cette partie. Le précurseur utilisé est le  $MnO_2$  commercial présenté dans le cadre de l'étude préliminaire. De même que pour les autres oxydes de manganèse, l'étude commence par l'exploration de l'axe des températures à la recherche de températures d'activation.

La courbe de pression résultant de l'implémentation de ce protocole est présentée Figure 87. Une légère chute de pression est observée à température ambiante, ce qui est assez surprenant. Une seconde chute est observée peu avant 60 min ( $250^\circ C$ ). A l'exception de ces deux accidents, la courbe de pression est très proche de celles « témoins » présentées dans la partie sur les techniques expérimentales.

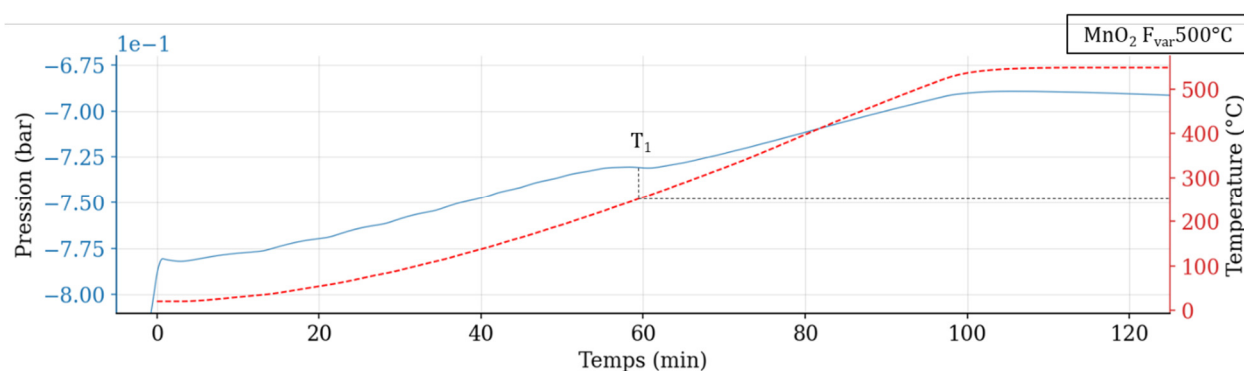


Figure 87. Résultats du protocole d'exploration de l'axe des températures appliqué à la fluoration de  $Mn_2O_3$ . La courbe de pression acquise est tracée en bleu avec la courbe de température de calibration en rouge. La température critique  $T_1$  est mesurée par lecture graphique.

L'absence de réactivité prononcée nous a conduit à ne pas poursuivre l'étude de la fluoration de  $\text{MnO}_2$ , et à attribuer la température critique  $T_1$  à l'activation de la conversion de  $\text{MnO}_2$  en  $\text{MnF}_3$ . Cette conversion avait en effet été prouvée à  $400^\circ\text{C}$  dans le cadre de l'étude préliminaire. Cette hypothèse sur  $T_1$  n'a cependant pas été prouvée, et une étude plus poussée de la fluoration de  $\text{MnO}_2$  permettrait d'évaluer cette attribution.

## 2. Etude de la fluoration de $\text{MnOOH}$

L'étude de la fluoration du précurseur  $\text{MnOOH}$  présenté dans le cadre de l'étude préliminaire a été réalisée antérieurement au développement des protocoles d'exploration de l'axe des températures et de l'axe des stœchiométries. L'étude est structurée en deux séries de fluorations. La première a été réalisée en dynamique, donc en excès de fluor. Les échantillons fluorés à  $20^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$  sont des produits de contrôle, et l'échantillon fluoré à  $250^\circ\text{C}$  avait pour objectif de sonder la réactivité à une température intermédiaire entre ces deux extrêmes. La seconde série a été réalisée en sous-stœchiométrie en fluor, donc en statique. De même, les échantillons fluorés à  $20^\circ\text{C}$  et à  $450^\circ\text{C}$  sont des contrôles, et l'échantillon à  $150^\circ\text{C}$  avait pour objectif de sonder la réactivité à une température intermédiaire. La pression n'a malheureusement pas été enregistrée durant la fluoration à température variable.

Les échantillons ont été caractérisés par prise de masse, DRX et RPE. La Table 21 résume les paramètres de synthèses et les principaux résultats de caractérisation, les diffractogrammes des produits sont montrés Figure 88 et l'analyse des spectres RPE est représentée Figure 89.

Produit ( $\text{MnOOH}$ )	Masse de précurseur (mg)	Fluor injecté (mol F/mol Mn)	Prise de masse (%)	Phases cristallines identifiées en DRX	RPE qualitative
$F_{\text{dyn}}20^\circ\text{C}$	92	-	-1	$\text{MnOOH}$	$\text{Mn}^{3+}$
$F_{\text{dyn}}250^\circ\text{C}$	90	-	11	$\text{MnF}_3 + \text{MnO}_2$	inconnu
$F_{\text{dyn}}400^\circ\text{C}$	75	-	0	$\text{MnF}_3$	-
$1F_{\text{fix}}20^\circ\text{C}$	278	0.86	0.5	$\text{MnOOH}$	-
$1F_{\text{fix}}150^\circ\text{C}$	179	0.97	0.5	$\text{MnOOH}$ $\text{MnO}_2 ?$	+ inconnu
$1F_{\text{var}}450^\circ\text{C}$	619	0.81	-0.5	$\text{MnF}_2 + \text{MnO}_2 ?$	$\text{MnF}_2$

Table 21. Résumé des conditions de synthèses et des principales caractérisations des produits de la série des fluorations du précurseur  $\text{MnOOH}$ .



A l'exception du produit «  $F_{\text{dyn}250^{\circ}\text{C}}$  », l'ensemble des produits de cette série présente des prises de masse négligeables. En référence, la prise de masse théorique correspondant à la conversion de  $\text{MnOOH}$  en  $\text{MnOF}$  est de 2% et celle correspondant à la conversion en  $\text{MnF}_3$  est de 27%. L'incertitude typique sur la prise de masse a été estimée à  $\pm 5\text{mg}$  dans la partie sur les techniques expérimentales, ce qui correspond à 7% par rapport à la masse initial de précurseur pour «  $F_{\text{dyn}400^{\circ}\text{C}}$  » et 2% par rapport à celle de «  $1F_{\text{fix}20^{\circ}\text{C}}$  ». L'erreur standard de mesure ne suffit pas à expliquer les valeurs de prise de masse mesurées.

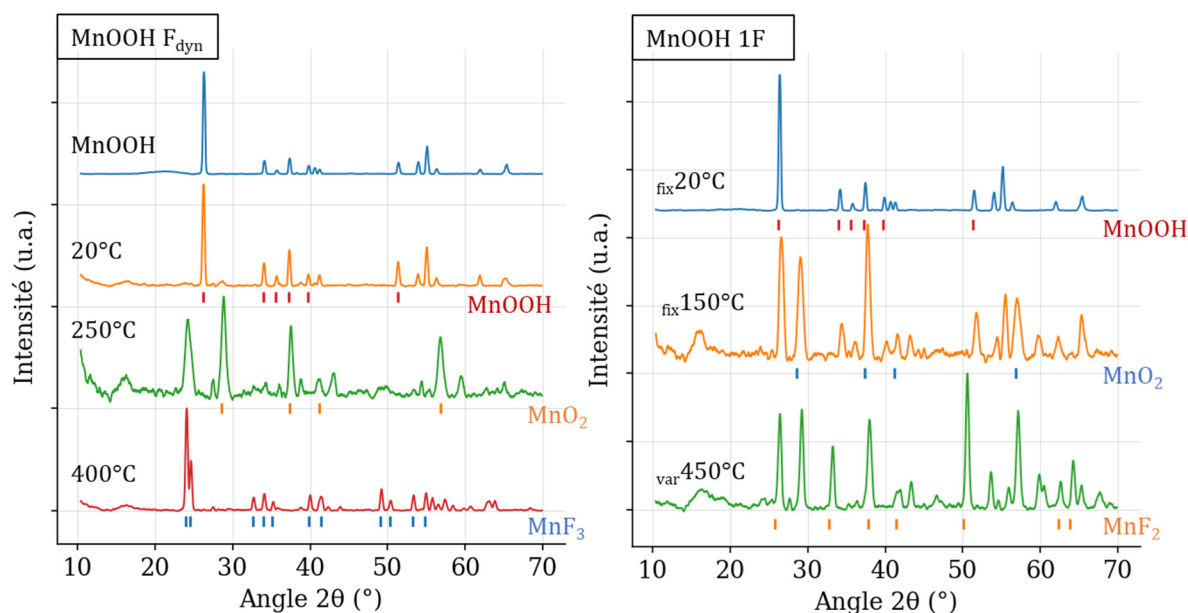


Figure 88. Diffractogrammes X sur poudre des produits de la série des fluorations sous-stœchiométrique à  $250^{\circ}\text{C}$  du précurseur  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , acquis durant 1h sous argon (identifiables au massif avant  $20^{\circ}\text{C}$ ) ou durant 30 min sous air.

Le diffractogramme du précurseur est indexé à  $\text{MnOOH}$  comme celui du produit «  $F_{\text{dyn}20^{\circ}\text{C}}$  » mais avec une petite impureté à  $28.3^{\circ}$  pour ce dernier. Le diffractogramme de «  $F_{\text{dyn}250^{\circ}\text{C}}$  » est très bruité et possède des pics mal définis probablement indexés à un mélange  $\text{MnF}_3 + \text{MnO}_2$ . Enfin, le diffractogramme du produit de contrôle «  $F_{\text{dyn}400^{\circ}\text{C}}$  » est indexé à  $\text{MnF}_3$ . Sur l'autre partie de la figure, le diffractogramme du contrôle «  $1F_{\text{fix}20^{\circ}\text{C}}$  » est indexé à  $\text{MnOOH}$  sans impureté apparente. Celui du produit «  $1F_{\text{fix}150^{\circ}\text{C}}$  » est bruité et présente des pics mal définis probablement indexés à un mélange  $\text{MnOOH} + \text{MnO}_2$ . Enfin, le diffractogramme du produit de contrôle «  $1F_{\text{var}450^{\circ}\text{C}}$  » est probablement indexé à un mélange  $\text{MnF}_2 + \text{MnO}_2$ .

Le précurseur  $\text{MnOOH}$  et le produit «  $F_{\text{dyn}20^{\circ}\text{C}}$  » possèdent des  $I_{\text{RPE}}$  négligeables, indiquant que ces produits sont très majoritairement constitués de  $\text{Mn}^{3+}$ , en accord avec la détection de  $\text{MnOOH}$  cristallin. Les produits «  $F_{\text{dyn}250^{\circ}\text{C}}$  » et «  $1F_{\text{fix}150^{\circ}\text{C}}$  » possèdent des



$I_{RPE}$  relativement faibles, et des couples de coordonnées  $\{\Delta H_{pp}; \text{facteur } g\}$  ne correspondant à aucune de nos références. En particulier, aucun signal RPE typique de  $MnO_2$  n'est détecté, en désaccord avec la détection probable de  $MnO_2$  cristallin en DRX. Les espèces minoritaires détectées dans ces produits possèdent des  $I_{RPE}$  très faibles et ne seront donc pas considérées. Enfin, le produit «  $1F_{var}450^\circ C$  » possède une  $I_{RPE}$  très élevée, caractéristique de  $MnF_2$ . Son couple de coordonnées le situe également dans le domaine  $MnF_2$ , en accord avec la détection de  $MnF_2$  cristallin. En revanche, et de même que pour les deux produits précédents, aucune signature RPE typique de  $MnO_2$  n'est détectée. Il est envisageable que la phase cristalline observée en DRX corresponde à un composé constitué de  $Mn^{3+}$ .

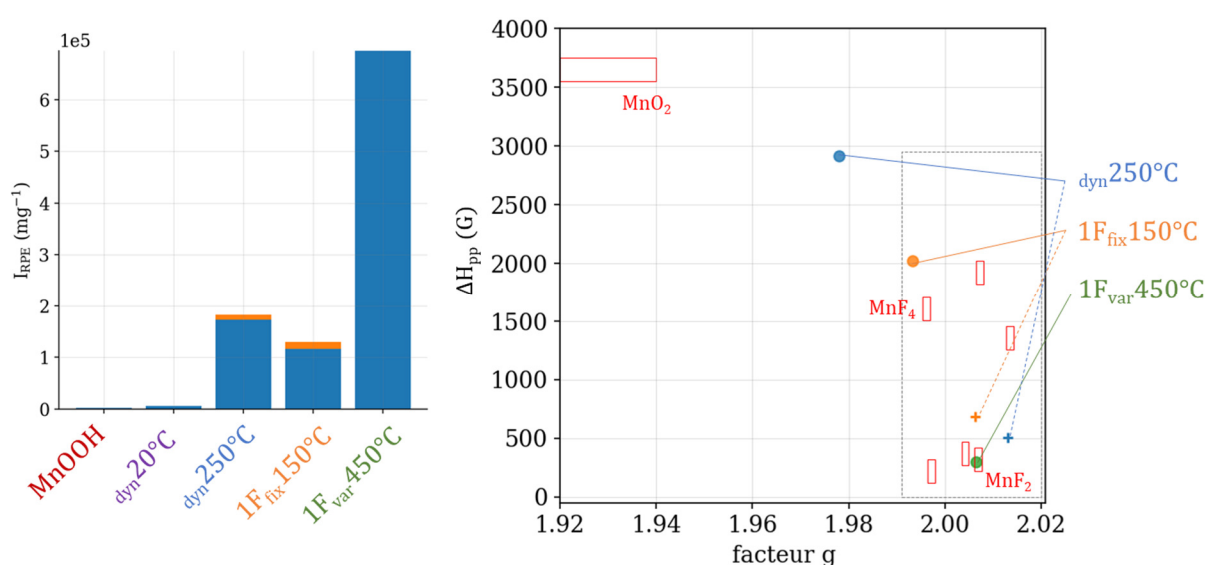


Figure 89. Analyse des spectres RPE des produits de la série des fluorations du précurseur  $MnOOH$ , cavité simple à température ambiante sous argon.

Une analyse MEB-EDX de surface a été réalisée par Emmy Voyer du Laboratoire Magma et Volcans pour le précurseur  $MnOOH$  et les produits «  $1F_{fix}150^\circ C$  » et «  $F_{dyn}250^\circ C$  ». Les images MEB correspondantes sont présentées Figure 90 et Figure 91. Plusieurs analyses EDX ponctuelles ont été réalisées pour chaque produit. Les points de mesure correspondants sont indiqués sur les clichés MEB et la déconvolution des raies  $Mn L\alpha$  et  $F K\alpha$  est représentée à côté. Un focus plus large englobant la raie  $O K\alpha$  est également montré. Les différents spectres acquis pour un même échantillon sont très homogènes, comme illustré sur la Figure 91.

La déconvolution des spectres du précurseur prévoit une contribution de fluor négative, ce qui est bien entendu un artefact de déconvolution. Cet artefact est cependant reproduit pour tous les spectres ponctuels du précurseur et du produit «  $1F_{fix}150^\circ C$  », et peut donc par comparaison être utilisé comme preuve de l'absence de fluor dans ces échantillons. En

revanche, le protocole de déconvolution permet de mesurer une concentration en fluor non négligeable à la surface du produit «  $F_{\text{dyn}250^{\circ}\text{C}}$  ». Le rapport d'intensité O  $K\alpha$  / pic conjoint Mn-F indique par ailleurs une concentration en oxygène plus faible à la surface de ce produit. Les caractérisations EDX sont compatibles avec la détection de  $\text{MnOOH}$  cristallin pour «  $1F_{\text{fix}150^{\circ}\text{C}}$  » et la probable détection de  $\text{MnF}_3$  cristallin pour «  $F_{\text{dyn}250^{\circ}\text{C}}$  », et ne permettent pas de statuer quant à la nature de la seconde phase détectée pour ces deux produits.

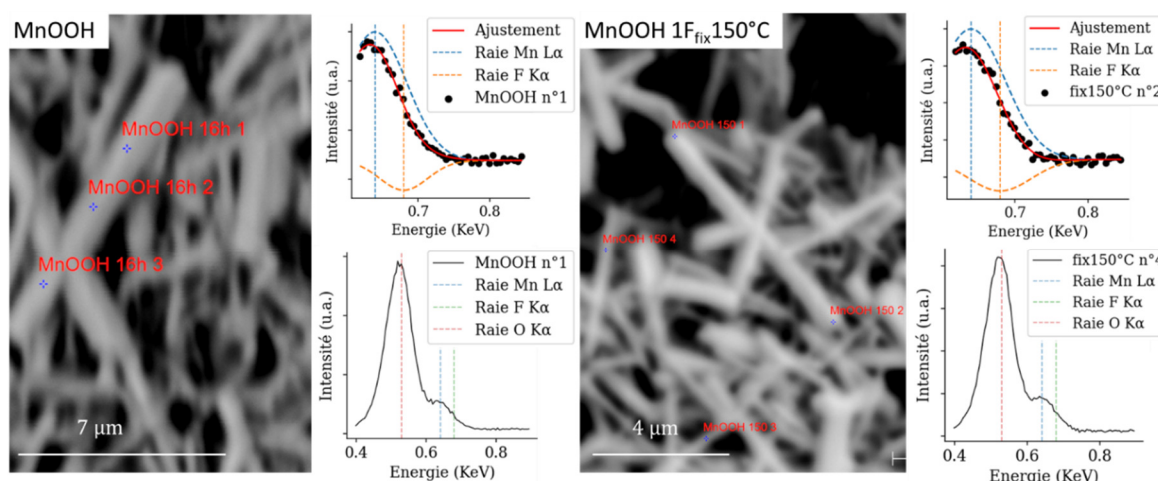


Figure 90. Photographie MEB du précurseur  $\text{MnOOH}$ , acquisition de trois spectres EDX ponctuels, déconvolution des raies  $\text{Mn L}\alpha$  /  $\text{F K}\alpha$  pour le spectre ponctuel n°1 et tracé de ce même spectre englobant également la raie  $\text{O K}\alpha$ . De même pour le produit «  $1F_{\text{fix}150^{\circ}\text{C}}$  ».

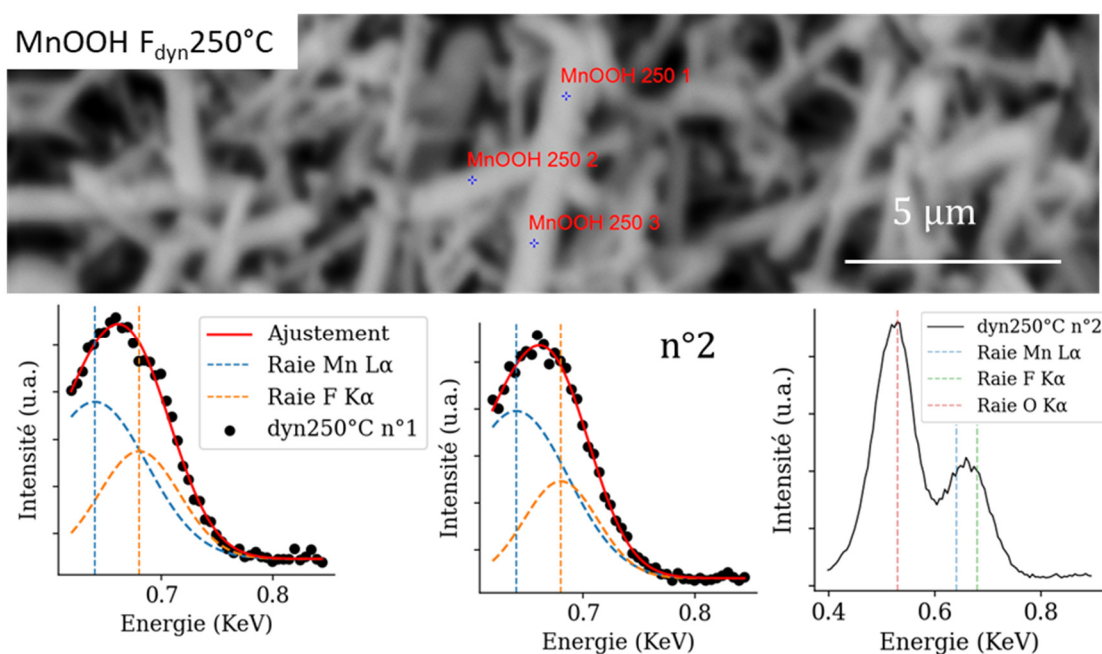


Figure 91. Photographie MEB du produit «  $F_{\text{dyn}250^{\circ}\text{C}}$  », acquisition de trois spectres EDX ponctuels, déconvolution des raies  $\text{Mn L}\alpha$  /  $\text{F K}\alpha$  pour le spectre ponctuel n°1 et tracé de ce même spectre englobant également la raie  $\text{O K}\alpha$ .

En résumé, la fluoration de MnOOH à 400°C conduit aux formations de MnF<sub>3</sub> sous excès de fluor et à de MnF<sub>2</sub> en mélange avec une espèce mal caractérisée en conditions sous-stœchiométriques. La fluoration de MnOOH à des températures plus basses semble également mener à la formation d'une espèce mal caractérisée et potentiellement nouvelle, en mélange avec MnF<sub>3</sub> (à 250°C) ou MnOOH (à 150°C). L'application du protocole d'exploration de l'axe des températures permettrait, d'une part, de mieux caractériser les températures d'activation des différents mécanismes de fluoration, et d'autre part, de potentiellement isoler ces espèces mal caractérisées.

## Conclusion et résumés graphiques du chapitre

### I.A. Etude préliminaire :

- La littérature rapporte MnF<sub>3</sub> comme unique produit solide de fluoration des différents précurseurs au manganèse par F<sub>2</sub>.
- L'étude préliminaire sous excès de fluor, en dynamique et à 400°C a permis de vérifier cette observation.
- Les calculs thermodynamiques appliqués à la fluoration de MnO prédisent une grande variété de produits en conditions de sous-stœchiométrie en F<sub>2</sub>. Les résultats sont présentés sous la forme d'un diagramme de phase.

### I.B. Fluoration de MnO :

- Le développement d'une méthode de fluoration sous-stœchiométrique, en statique et à 400°C a permis de vérifier et d'enrichir le diagramme de phase calculé. Les caractérisations ont en particulier mis en évidence l'existence possible d'oxyfluorures amorphes.
- Le développement du protocole d'exploration continue de l'axe des températures a permis d'identifier trois mécanismes différents et d'en mesurer les températures d'activation cinétique.
- Le mécanisme s'activant à 105°C correspond à l'oxyfluoruration de MnO par insertion de fluor sans pertes d'oxygène.
- La stœchiométrie en fluor de l'oxyfluorure obtenu dépend de la température de synthèse, et le composé stœchiométrique MnOF est obtenu à 150°C.
- La fluoration sous-stœchiométrie, en statique et à température d'oxyfluoruration permet également de contrôler la stœchiométrie en fluor.

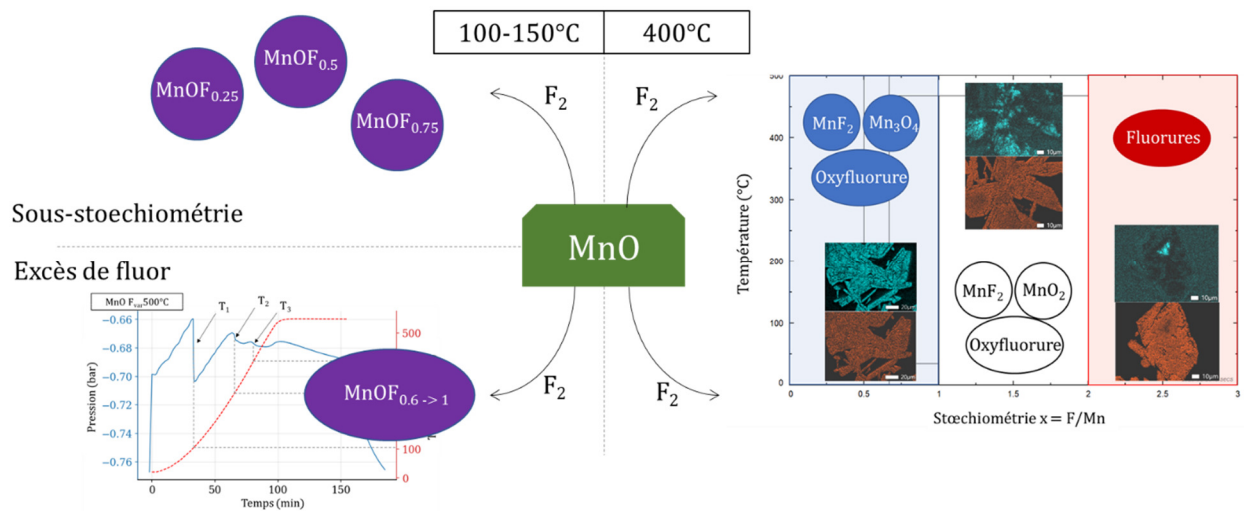


Figure 92. Résumé graphique des études sur la fluoration gaz-solide de MnO

### I.C. Fluoration de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :

- Le développement du protocole d'exploration continue de l'axe des stœchiométries permet de suivre la réactivité en fonction de la stœchiométrie et d'observer les changements de mécanismes de fluoration.
- L'application de ce protocole à la fluoration de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a permis l'obtention d'une gamme d'oxyfluorures à stœchiométrie variable en oxygène.
- Le développement d'un protocole complémentaire par injection de F<sub>2</sub> pas-à-pas permet de décorrélérer cinétiques de réaction et équilibres thermodynamiques pour chaque stœchiométrie en F<sub>2</sub>
- L'application du protocole à la fluoration de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a permis d'une part d'identifier une cinétique d'ordre 1, avec trois régimes de vitesse selon la stœchiométrie, et d'autre part a mis en évidence l'impossibilité de décrire le mécanisme de fluoration par une équation bilan unique, ce qui évoque un mécanisme d'équilibre gazeux entre phase solides et gaz.

### I.D. Fluoration de MnO<sub>2</sub> et MnOOH :

- Les études présentées dans cette quatrième partie sont moins abouties que celles des trois premières parties et nécessiterait d'être approfondies
- Une unique température d'activation est détectée pour MnO<sub>2</sub>, et il serait intéressant d'appliquer les protocoles d'étude fonction de la stœchiométrie à cette température.

- Des espèces possiblement oxyfluorées ont été mises en évidence dans le cadre de la fluoration de MnOOH. Il serait intéressant d'appliquer les protocoles d'exploration des axes des températures et des stœchiométries afin de mieux caractériser les mécanismes à l'œuvre et de purifier les produits mis en évidence.

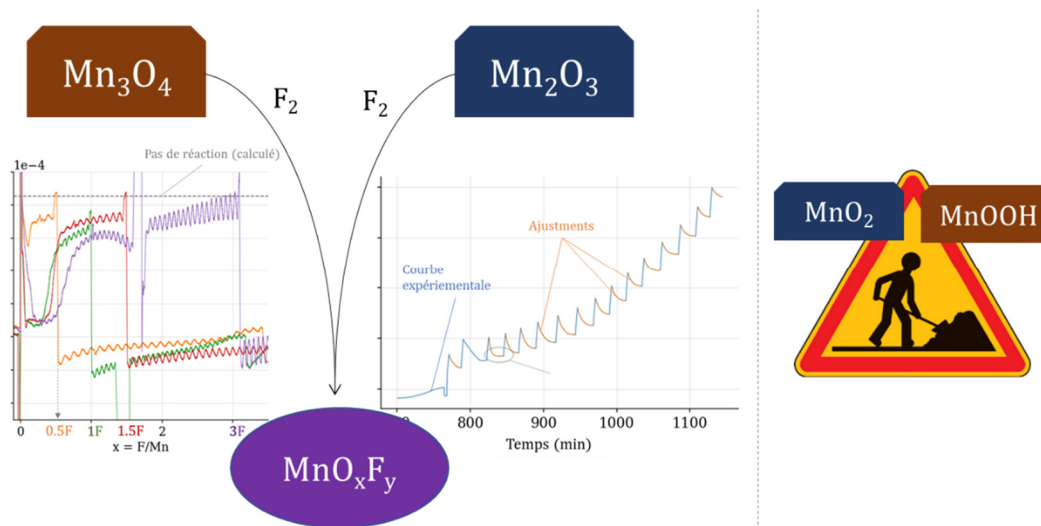


Figure 93. Résumé graphique des études sur la fluoration gaz-solide de  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$  et  $MnOOH$

## IV. Synthèses lithiées

IV. Synthèses lithiées.....	161
A. Etude de la lithiation des oxyfluorures de manganèse par calcination .....	163
1. Calcinations sous air .....	163
2. Calcinations sous vide .....	167
3. Varier la stœchiométrie en fluor .....	173
4. Varier le précurseur oxyfluorure .....	176
5. Varier le précurseur lithié .....	179
Conclusion du sous-chapitre .....	182
B. Etude de la fluoration d'oxydes de manganèse lithiés .....	183
1. Fluoration de $\text{LiMnO}_2$ .....	183
2. Fluoration d'autres oxydes de manganèse lithiés .....	189
3. Synthèse par mécanochimie d'un oxyfluorure de manganèse lithié .....	191
Conclusion du deuxième sous-chapitre .....	195
Conclusions et résumés graphiques.....	196

## A. Etude de la lithiation des oxyfluorures de manganèse par calcination

Il a été montré dans le chapitre précédent comment la fluoration des oxydes de manganèse peut conduire à la formation d'oxyfluorures. L'objet de ce premier sous-chapitre consiste à étudier la réactivité de ces oxyfluorures vis-à-vis de précurseurs lithiés, avec pour objectif l'obtention d'oxyfluorures de manganèse lithiés. La stratégie générale consiste à apporter le lithium par voie solide à un composé ternaire Mn-O-F. Les synthèses présentées dans cette partie ont été réalisées au moyen du four de calcination décrit dans le chapitre sur les techniques expérimentales.

### 1. Calcinations sous air

Le choix du premier précurseur lithié s'est porté sur  $\text{Li}_2\text{O}$ , du fait de sa formule chimique simple ne contenant pas d'élément différent de Li-Mn-O-F, contrairement à  $\text{LiOH}$  ou  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  par exemple. Le choix du premier oxyfluorure s'est porté sur le produit «  $\text{MnO}_{\text{F}_{\text{dyn}}140^\circ\text{C}}$  », dont la synthèse par fluoration de  $\text{MnO}$  à  $140^\circ\text{C}$  en excès de fluor peut facilement être réalisée sur des lots de plusieurs grammes. Cet oxyfluorure, stable à l'air, a été conservé sous air pendant plusieurs semaines avant d'être utilisé comme précurseur. Il a été montré dans le chapitre sur la fluoration des oxydes que sa formule brute est proche de  $\text{MnOF}_{0.9}$  mais, afin de simplifier les notations, ce précurseur sera désigné par «  $\text{MnOF}$  » tout au long de ce chapitre. La première série de synthèses visant à étudier la réactivité des deux composés a été réalisée sous air selon le protocole suivant :

- En pré-traitement, les deux précurseurs peuvent simplement avoir été mélangés manuellement, ou avoir été broyés sous argon à 100 rpm pendant 1h à l'aide d'un broyeur planétaire à boulets. Les échantillons broyés peuvent également avoir été pressés sous air en pastille d'environ 100 mg.
- Le mélange réactionnel est déposé dans une nacelle en alumine, qui est insérée dans le four de calcination.
- Un flux d'azote dont le débit n'était pas mesuré est appliqué. Cependant, comme la partie aval du réacteur était ouverte, cette série de synthèse est supposée avoir été réalisée sous air. Cette erreur d'assemblage du dispositif de calcination sera corrigée à partir de la partie suivante, au moyen de l'ajout d'une vanne aval.
- Le réacteur est porté à la température de plateau souhaitée selon une rampe de  $7^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

1.



- Le plateau de température est maintenu pendant 3h à 5h.
- Le réacteur refroidit naturellement jusqu'à la température ambiante, puis le produit est retiré du réacteur et stocké sous air. La durée typique de refroidissement est de plusieurs heures, et le produit est généralement retiré du réacteur le matin du lendemain de la synthèse.

Quatre températures de synthèse ont été testées avec des précurseurs mélangés à la main, afin d'échantillonner l'axe des températures entre 400 et 1000°C. Dans le cas des échantillons broyés, le mélange réactionnel a été caractérisé à température ambiante (caractérisation de contrôle visant à vérifier que l'étape de broyage n'induit pas de réaction significative), et à 400°C et 600°C en plaçant côte-à-côte dans la nacelle en alumine une pastille et un tas de mélange broyé. Les produits de réaction ont été caractérisés par DRX (Figure 94) et par RPE (Figure 95). Les échantillons non broyés seront nommés « x°C » selon leur température de synthèse, ceux broyés « 100 rpm x°C » et ceux pastillés « past x°C ».

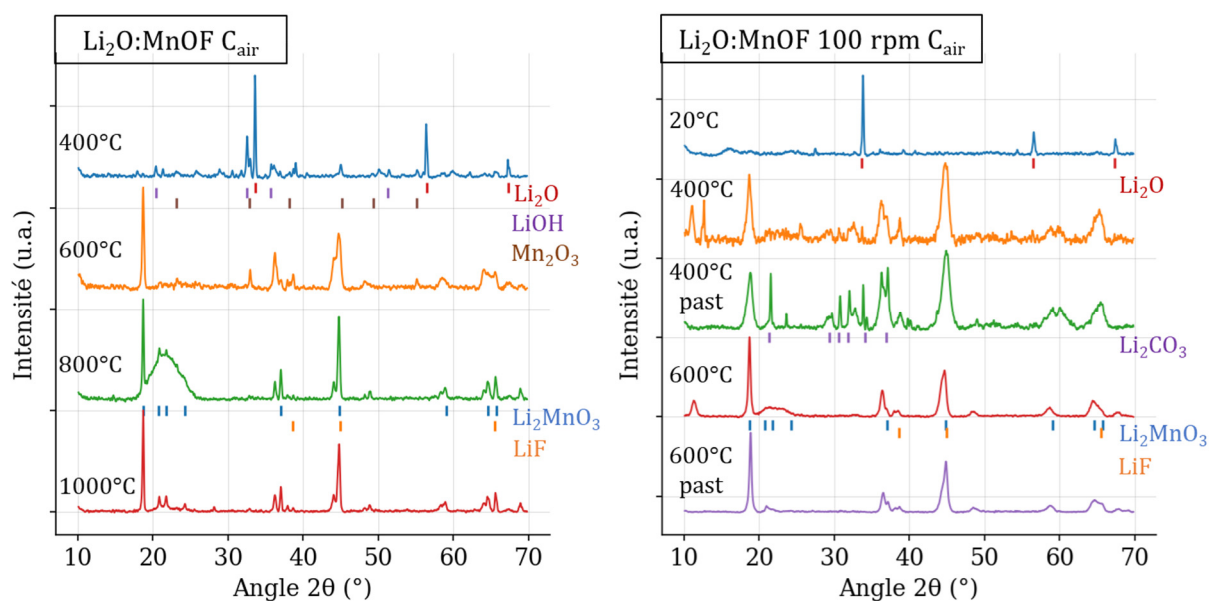


Figure 94. Diffractogrammes X sur poudre des produits calcinés sous air, acquis pendant 30 min sous air.

Le diffractogramme du produit « 400°C », sans broyage, est principalement indexé à  $\text{Li}_2\text{O}$  avec entre autres des impuretés cristallines de  $\text{LiOH}$  et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , indiquant une faible réactivité des deux précurseurs à cette température. Au contraire, le diffractogramme du produit « 600°C » est indexé principalement à  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  avec des impuretés de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , indiquant l'existence d'une température critique entre 400°C et 600°C. Le pic minoritaire à 39°, couplé à celui à 45°, pourrait indiquer la présence d'une phase  $\text{LiF}$  minoritaire. Les deux produits « 800°C » et « 1000°C » sont également indexés à  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  sans impureté cristalline notable.

Le massif vers  $22^\circ$  est un artéfact dû à certains supports en verre utilisés comme support d'analyse DRX.

Sur l'autre partie de la figure, le diffractogramme du précurseur « 100 rpm  $20^\circ\text{C}$  » est indexé à  $\text{Li}_2\text{O}$ . Le pré-traitement par broyage ne semble donc pas faire réagir les deux précurseurs, en tout cas ne conduit pas à la formation d'un produit cristallisé. En revanche, et contrairement à celui du produit «  $400^\circ\text{C}$  », le diffractogramme du produit « 100 rpm  $400^\circ\text{C}$  » est indexé à  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , bien qu'étant très bruité. Il est possible que la réaction entre les deux précurseurs soit activée dès  $400^\circ\text{C}$  dans les deux cas, mais avec une cinétique lente ne permettant pas un avancement significatif dans le cas d'un mélange de particules avec un diamètre de l'ordre de la centaine de microns. Une synthèse complémentaire sans broyage, à  $400^\circ\text{C}$ , mais avec une durée bien plus longue permettrait d'évaluer cette hypothèse. Le diffractogramme du produit « 100 rpm  $400^\circ\text{C}$  » possède également les pics à  $39^\circ$  et  $45^\circ$  indiquant la présence de traces de  $\text{LiF}$  cristallin et deux pics à  $11^\circ$  et  $12.8^\circ$  qui n'ont pas été attribués. Le diffractogramme du produit « past  $400^\circ\text{C}$  », bien mieux cristallisé, est également indexé à un mélange  $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$  avec des traces de  $\text{LiF}$ , mais ne présente pas les deux pics à  $11^\circ$  et  $12.8^\circ$ . A  $600^\circ\text{C}$ , les diffractogrammes des deux produits sont peu bruités et indexés à  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  sans impureté significative en  $\text{LiF}$ . De même, le diffractogramme du produit broyé « 100 rpm  $600^\circ\text{C}$  » possède un pic à  $11.4^\circ$ , contrairement à celui du produit pastillé « past  $600^\circ\text{C}$  ».

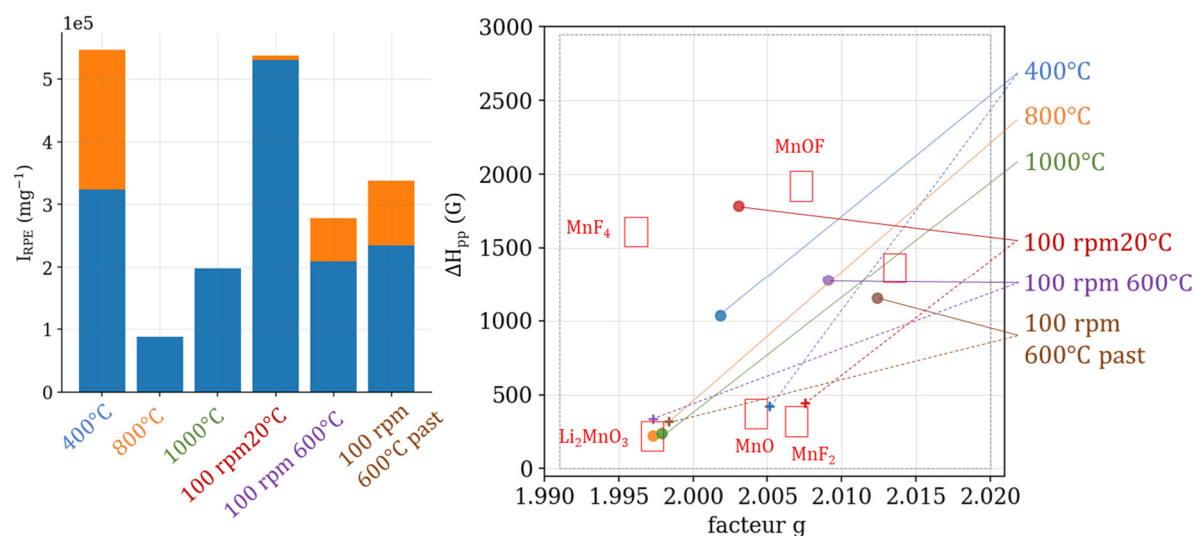


Figure 95. Analyse des intensités, largeurs pic-à-pic et facteurs g des spectres RPE des produits de la série des calcinations sous air, cavité simple à température ambiante sous argon.

L'analyse des spectres RPE des produits de calcination révèle que le produit « 400°C » est composé pour moitié d'une espèce ne correspondant à aucune référence, et pour moitié d'un environnement proche de MnO. Cette observation est surprenante vis-à-vis de la détection de traces de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en DRX. Les deux produits « 800°C » et « 1000°C » possèdent des coordonnées {facteur-g ;  $\Delta H_{pp}$ } correspondant à Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>, en accord avec la diffraction. L'intensité RPE de « 800°C » est cependant deux fois plus faible que celle de « 1000°C » et indiquerait l'existence d'une phase Mn<sup>3+</sup> en mélange avec Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>.

Les coordonnées RPE du précurseur broyé « 100 rpm 20°C » correspondent à celles de l'oxyfluorure MnOF dont il est constitué, ce qui apporte une seconde preuve en faveur de la non-réaction des précurseurs durant l'étape de broyage et une indication en faveur de la stabilité à l'air de l'oxyfluorure. En revanche, les deux produits à 600°C présentent des phases majoritaires ne correspondant à aucune de nos références, et des phases minoritaires correspondant à Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>. Ceci est surprenant au vu de l'intensité des pics de Bragg indexés à Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> pour ces produits.

En résumé, le mélange de précurseurs Li<sub>2</sub>O + MnOF semble réagir sous air à une température proche de 400°C pour former Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> en mélange avec des phases de manganèse amorphes ou mal cristallisées dont la signature RPE ne correspond à aucune de nos références. Augmenter les durées de synthèse ou réaliser des recuits successifs permettrait peut-être de purifier ces phases afin de mieux pouvoir les caractériser.

## 2. Calcinations sous vide

Les synthèses sous air réalisées dans la partie précédente se déroulaient nécessairement en excès d'oxygène, et en présence de traces d'eau en quantité non contrôlable. Afin de gagner en contrôle sur la composition du milieu réactionnel, le four de calcination a été adapté pour pouvoir réaliser des synthèses sous vide. Le dispositif n'étant pas parfaitement étanche, du cuivre nanométrique sacrificiel est déposé à même la nacelle d'alumine de part et d'autre du mélange réactionnel afin de capter les éventuelles impuretés en eau ou en oxygène. L'efficacité du protocole utilisant le cuivre sacrificiel est détaillé dans le chapitre sur les techniques expérimentales. Cependant, dans le cas où les produits solides sont en équilibre thermodynamique avec la phase gaz, l'utilisation de cuivre sacrificiel peut induire un déplacement d'équilibre en captant les différentes espèces gazeuses et ainsi influencer la nature des produits obtenus.

Par ailleurs, il a été montré dans la partie précédente que les deux précurseurs  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{MnOF}$  réagissaient ensemble à partir d'une température critique probablement proche de  $400^\circ\text{C}$ . Afin, d'une part, affiner la mesure de cette température critique et, d'autre part, vérifier qu'il n'en existe pas d'autre, le mélange est analysé par ATG-MS sous azote, selon le protocole décrit dans le chapitre sur les techniques expérimentales. Le mélange de précurseurs est placé sur un lit d'alumine en poudre qui agit comme tampon afin de protéger le creuset d'alumine du fluor contenu dans le mélange à analyser. L'analyse des accidents de la courbe du flux de chaleur permet d'identifier les températures d'activation des différentes réactions prenant place dans la fenêtre de température analysée (à l'image des accidents de pression dans le cas du protocole d'exploration de l'axe des températures décrit dans le chapitre sur la fluoration des oxydes de manganèse). Les courbes ATG-MS, présentées Figure 96, identifient deux températures d'activation  $T_1$  et  $T_2$ . La première s'étale sur une large fenêtre de températures comprises entre  $300^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ . La largeur du signal peut rendre compte d'une cinétique lente, ou de l'existence d'une réaction dont l'équation bilan possède des coefficients stœchiométriques dépendants de la température, à l'image des réactions d'insertion de fluor décrites dans le chapitre précédent. La fin de la zone  $T_1$  coïncide avec une émission significative d'oxygène et d'eau, indiquant potentiellement l'existence de deux mécanismes distincts au sein de cette même zone. Au contraire, la deuxième température d'activation vers  $850^\circ\text{C}$  témoigne d'une réaction avec une cinétique rapide. Le caractère endothermique de cette réaction peut évoquer une transition de phase.

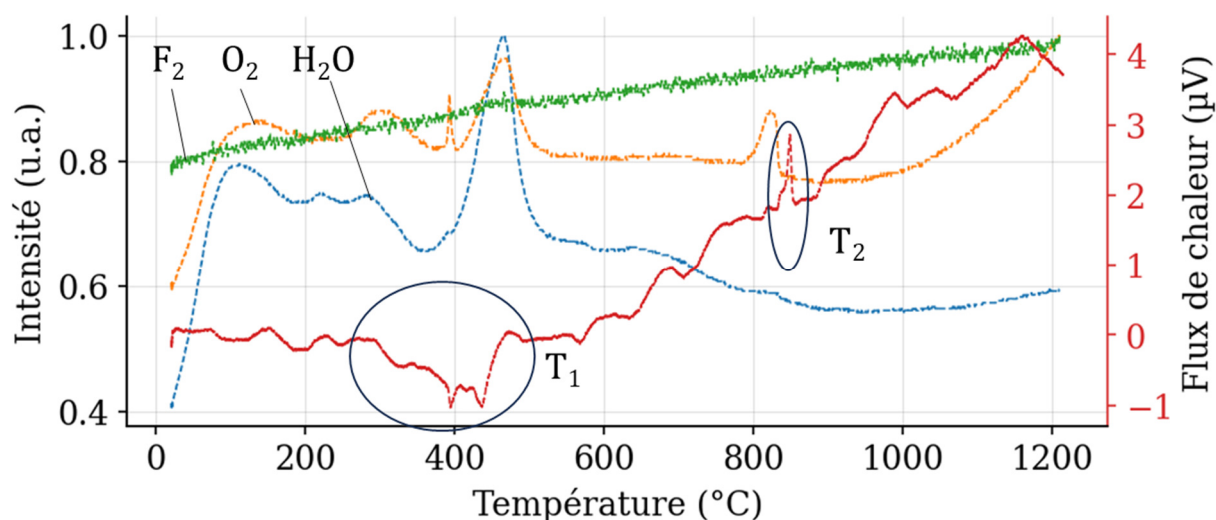


Figure 96. Courbes ATG-MS du mélange de précurseur  $\text{Li}_2\text{O}/\text{MnOF}$  sous azote selon le protocole décrit dans le chapitre sur les techniques expérimentales. La courbe rouge correspond au flux de chaleur. Les courbes orange, bleue et verte correspondent respectivement au signal MS du dioxygène, de l'eau et du difluor.

Afin d'élucider le mécanisme s'activant à la température  $T_1$ , et d'étudier l'effet de la stœchiométrie en lithium et de la durée de synthèse, une série de calcinations sous vide a été effectuée. La Table 22 résume les conditions de synthèse de ces produits.

Produit ( $\text{Li}_2\text{O}:\text{MnOF}$ $C_{\text{Cu}}$ )	Masse de réactif (mg)	Broyage	Logique de la synthèse
300°C	88	Oui	Composé témoin juste avant $T_1$
440°C	216	Oui	Composé type à la fin de $T_1$
600°C	233	Oui	Composé témoin significativement après $T_1$
1:1 5h	1259	Non	Effet du broyage
1:1 20h	477	Non	Effet de la durée de synthèse, tentative de purification des produits dans le cas d'une cinétique lente
1:2 5h	279	Non	Effet de la stœchiométrie en $\text{Li}_2\text{O}$
1:2 20h	415	Non	Tentative de purification des produits dans le cas d'une cinétique lente

Table 22. Résumé des conditions et idées derrière les synthèses des produits de la série des calcinations sous vide.

Les diffractogrammes des produits de cette série sont tracés Figure 97, leurs spectres RMN  $^7\text{Li}$  et  $^{19}\text{F}$  le sont Figure 98 et Figure 99. L'ajout de cuivre sacrificiel dans la même nacelle que les mélanges de précurseurs exclut les mesures de masses. Cette difficulté sera résolue plus tard en plaçant le cuivre sacrificiel dans une nacelle adjacente à celle contenant le mélange réactionnel.

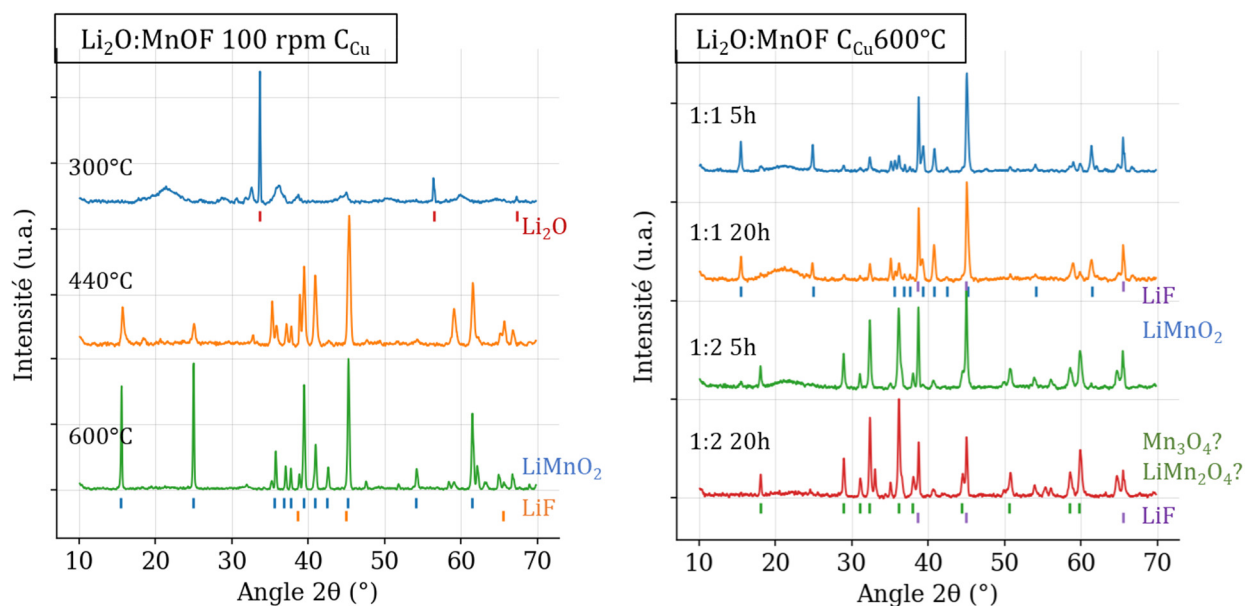


Figure 97. Diffractogrammes X sur poudre des échantillons calcinés sous vide, acquis pendant 30 min sous air.

Le diffractogramme du produit « 300°C » est indexé à  $\text{Li}_2\text{O}$  et présente quelques pics mineurs très larges et donc difficiles à indexer. Le mélange de précurseurs ne semble pas avoir significativement réagi, en accord avec l'analyse par ATG-MS. En revanche, le diffractogramme du produit « 440°C », indexé à  $\text{LiMnO}_2$  et présentant des traces de  $\text{LiF}$  cristallin, témoigne d'une réaction avancée entre les deux précurseurs. Contrairement aux calcinations réalisées sous air, la stœchiométrie Mn:O de l'oxyde de lithium cristallisé est de 1:2 (au lieu de 1:3), en accord avec la stœchiométrie du mélange de précurseur ( $\text{Li}_2\text{O}+\text{MnOF}$  possède également un ratio Mn:O de 2:1). Réaliser des calcinations sous vide permet effectivement d'exercer un contrôle sur la stœchiométrie en oxygène du milieu réactionnel. Par ailleurs, si la synthèse de  $\text{LiMnO}_2$  passait par un intermédiaire gazeux, celui-ci aurait été capté par le cuivre sacrificiel et n'aurait pas pu se recombinaison avec le manganèse. On peut ainsi estimer que le mécanisme réactionnel à l'œuvre procède par un transfert de matière majoritairement solide-solide. Sur le plan des nombres d'oxydation, il a été montré dans le chapitre sur la fluoration des oxydes de manganèse que  $\text{MnOF}$  était  $\text{Mn}^{+2.5}\text{OF}$ . Et bien que non prouvée, l'hypothèse d'un oxygène partiellement oxydé  $\text{O}^{-1.5}$  avait été émise, en accord avec cette mesure de +2.5 et l'importante électronégativité du fluor. Après réaction sous vide, l'état d'oxydation global du couple (Mn, O) en phase solide est conservé, et semble montrer une répartition plus classique  $\text{Li}_2\text{O}^{-2} + \text{Mn}^{+2.5}\text{O}^{-1.5}\text{F} \rightarrow \text{LiMn}^{+3}\text{O}^{-2}_2 + \text{LiF}$ . Au contraire du produit solide obtenu sous air qui a subi une oxydation par le dioxygène ( $\text{Li}_2\text{Mn}^{+4}\text{O}^{-2}_3$ ). Le diffractogramme du produit « 600°C » est également indexé à  $\text{LiMnO}_2$ , avec des traces de  $\text{LiF}$ .

Sur l'autre partie de la figure, les diffractogrammes des deux produits « 1:1 » sont indexés à  $\text{LiMnO}_2$  avec une contribution de  $\text{LiF}$  relativement plus importante que pour le produit «  $600^\circ\text{C}$  ». Le broyage semble donc limiter l'intensité de la phase cristalline de  $\text{LiF}$ , mais ne modifie pas fondamentalement les produits obtenus. La durée de synthèse ne semble pas non plus exercer d'influence notable sur les diffractogrammes, du moins à  $600^\circ\text{C}$ . Au contraire, la stœchiométrie en  $\text{Li}_2\text{O}$  semble être critique. Les diffractogrammes des produits « 1:2 » sont en effet indexés à un mélange  $\text{LiF} + \text{Mn}_3\text{O}_4$  (ou  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , dont le diffractogramme est très proche de celui de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ). Enfin, la durée de synthèse ne semble pas avoir d'influence notable.

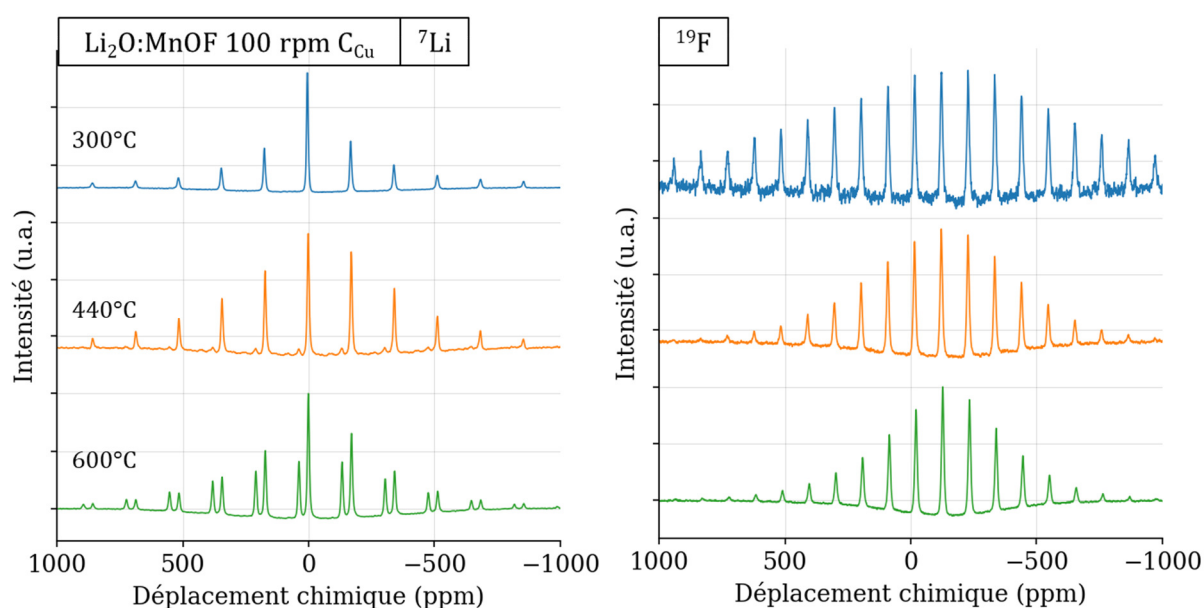


Figure 98. Spectres RMN  $^7\text{Li}$  (20 kHz) et  $^{19}\text{F}$  (30 kHz) des échantillons calcinés sous vide, normalisés par leur maximum. Acquisitions réalisées avec impulsion simple et rotation à l'angle magique (20kHz pour  $^7\text{Li}$ , 30 kHz pour  $^{19}\text{F}$ )

Le spectre RMN  $^7\text{Li}$  du produit «  $300^\circ\text{C}$  » possède un signal principal à 0 ppm caractéristique des lithiums localisés en milieu diamagnétique, accompagné de nombreuses bandes de rotations indiquant la présence d'espèces paramagnétiques dans l'échantillon, en cohérence avec la présence de manganèse. Il a été montré dans le chapitre sur les techniques de caractérisations que les bandes de rotation pouvaient être observées dans le cas d'un mélange  $\text{Li}_2\text{O}:\text{MnO}$  avec des tailles de particules de l'ordre de la centaine de  $\mu\text{m}$ . La présence de bandes de rotation ne permet donc pas de montrer l'existence d'une phase comportant lithium et manganèse. L'identification d'un signal diamagnétique est en revanche cohérente avec la détection de  $\text{Li}_2\text{O}$  par diffraction. Le spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du même produit présente de très nombreuses bandes de rotation et un déplacement chimique de la bande isotrope -121 ppm typique de  $\text{LiF}$ , bien qu'aucune phase cristalline significative n'ait été détectée en DRX. Le



spectre RMN  $^7\text{Li}$  du produit « 440°C » présente également un signal diamagnétique majoritaire, mais accompagné d'une composante paramagnétique minoritaire de déplacement chimique 40 ppm, en accord avec la détection de  $\text{LiMnO}_2$  en diffraction. On retrouve ce signal paramagnétique avec une intensité relative bien plus importante sur le spectre du produit « 600°C ». Les lignes de base de ces deux produits sont particulièrement creusées, du fait d'une phase rendue difficile par le paramagnétisme. Les spectres RMN  $^{19}\text{F}$  de ces deux derniers produits présentent tous deux un déplacement chimique typique de  $\text{LiF}$ . En accord avec les phases détectées en diffraction, la RMN semble indiquer une ségrégation des oxygènes et des fluors en deux phases distinctes ( $\text{LiMnO}_2$  et  $\text{LiF}$ )

De même, le spectre  $^7\text{Li}$  du produit « 1 : 1 5h » présente à la fois un signal diamagnétique et une composante paramagnétique de même déplacement chimique de 40 ppm, tandis que le spectre  $^{19}\text{F}$  est typique de  $\text{LiF}$  en milieu paramagnétique, en accord avec la détection de  $\text{LiMnO}_2$  et  $\text{LiF}$  en diffraction. En revanche, les spectres  $^7\text{Li}$  des deux composés « 1:2 » présentent un unique signal diamagnétique. La phase détectée en DRX est donc probablement  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  et non  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Le spectre  $^{19}\text{F}$  est typique de  $\text{LiF}$ . On peut supposer que le lithium réagit en priorité avec le fluor pour former  $\text{LiF}$  puis, après épuisement du fluor, avec l'oxygène et le manganèse pour former  $\text{LiMnO}_2$ . Dans le cas du ratio stœchiométrique 1:2, le lithium et le fluor sont présents en quantités égales dans le milieu réactionnel, et il n'y aurait donc plus de lithium disponible une fois  $\text{LiF}$  formé. Il est cependant surprenant d'observer  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  et non  $\text{MnO}_2$ , ce qui serait en accord avec la stœchiométrie globale en oxygène.

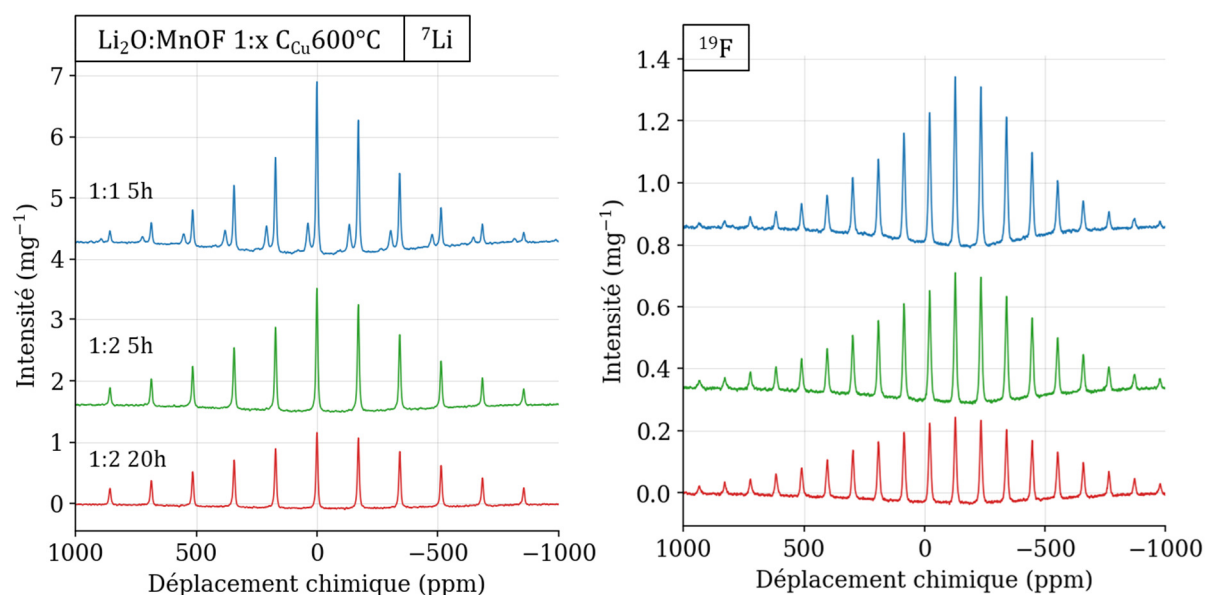


Figure 99. Spectres RMN  $^7\text{Li}$  (20 kHz) et  $^{19}\text{F}$  (30 kHz) des échantillons calcinés sous vide, normalisés par leur masse. Acquisitions réalisées avec impulsion simple et rotation à l'angle magique (20kHz pour  $^7\text{Li}$ , 30 kHz pour  $^{19}\text{F}$ )



Des cartographies EDX complémentaires ont été réalisées sur la surface des produits « 300°C », « 440°C » et « 600°C ». Les images correspondantes sont montrées Figure 100. La cartographie en manganèse du produit « 300°C » est composée de zones riches en manganèse et d'autres sans manganèse. Symétriquement, la cartographie en fluor montre que les zones sans manganèse sont riches en fluor et que celles riches en manganèse sont pauvres en fluor, sachant que les détections de fluor de faible intensité peuvent être artificielles. De façon surprenante, l'oxygène est détecté en quantité significative sur l'ensemble de l'image, avec une concentration tout de même plus importante dans les zones sans manganèse. On peut ainsi supposer un mécanisme de défluoration du précurseur MnOF, conduisant à la formation d'une phase mixte LiF/Li<sub>2</sub>O coexistant avec un composé de type oxyde de manganèse.

De manière plus marquée, les cartographies de manganèse et de fluor du produit « 440°C » sont l'opposée l'une de l'autre, indiquant une claire ségrégation entre manganèses et fluor. La cartographie en oxygène ne présente cependant pas de tendance clairement identifiée. Enfin, les cartographies manganèse et oxygène du produit « 600°C » sont presque identiques et sont l'opposé de la cartographie en fluor, en cohérence avec l'hypothèse de ségrégation LiMnO<sub>2</sub>/LiF formulée à partir des analyses DRX et RMN. On peut donc supposer l'existence d'un second mécanisme conduisant à la formation de LiMnO<sub>2</sub>.

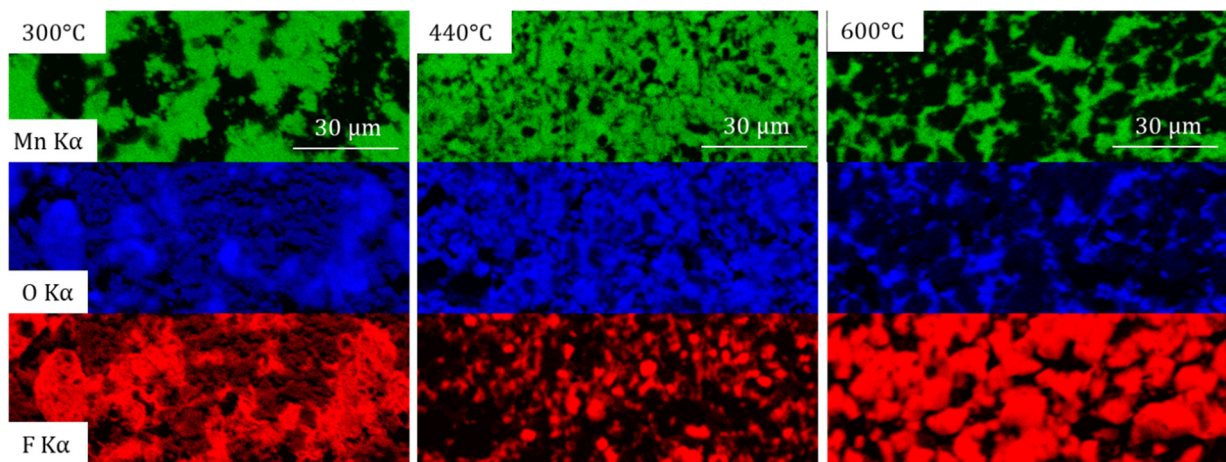


Figure 100. Cartographies EDX de la surface des produits de la série des calcinations sous vide à stœchiométrie Li<sub>2</sub>O : MnOF de 1 : 1.

En résumé, le précurseur MnOF semble se défluorer dès 300°C au profit de la phase lithiée, conduisant à la ségrégation entre oxyde de manganèse et une phase mixte Li<sub>2</sub>O/LiF. Les deux précurseurs semblent également réagir ensemble à partir de 440°C pour former LiMnO<sub>2</sub>, en accord avec le ratio stœchiométrique initial Mn:O de 1:2 et contrairement aux calcinations sous air. Les importantes émissions de gaz observées vers 450°C pourraient être

un indicateur de cette seconde réaction. Le large signal  $T_1$  détecté par ATG-MS correspond donc à deux réactions distinctes. La ségrégation de phase entre  $\text{LiMnO}_2$  et  $\text{LiF}$  est suffisamment importante pour être visible à l'échelle de la dizaine de  $\mu\text{m}$  dès  $600^\circ\text{C}$ .

Variation de la durée de synthèse à  $600^\circ\text{C}$  ne modifie pas la nature des produits. En revanche, diminuer de moitié la stœchiométrie en lithium prévient la formation de  $\text{LiMnO}_2$  et conduit à la place à la formation de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

### 3. Varier la stœchiométrie en fluor

Une seconde série a été réalisée sous vide afin de comparer la réactivité d'un des oxyfluorures partiels mis en évidence dans le chapitre précédent,  $\text{MnOF}_{0.5}$ , à l'oxyfluorure synthétisé sous excès de fluor,  $\text{MnOF}$ . Pour ce faire, quatre synthèses consécutives ont été réalisées à  $200$ ,  $300$ ,  $400$  et  $500^\circ\text{C}$  pour échantillonner la zone de réactivité  $T_1$  identifiée par ATG-MS. Deux nacelles en alumine adjacentes sont insérées dos-à-dos dans le réacteur de calcination, et contiennent respectivement un mélange de  $\text{Li}_2\text{O}:\text{MnOF}_{0.5}$  1:1 non broyé et un mélange  $\text{Li}_2\text{O}:\text{MnOF}$  1:1 également non broyé. Une troisième nacelle avec du cuivre sacrificiel est ajoutée en parallèle des deux premières. Une fois la synthèse terminée, une partie de la poudre de chaque nacelle est prélevée pour analyse, le cuivre est remplacé, puis l'ensemble est réinséré dans le réacteur pour la synthèse suivante. Les diffractogrammes des produits de cette série sont tracés Figure 101 et l'analyse de leurs spectres RPE est présentée Figure 102. Les prises de masse des échantillons n'ont malheureusement pas été mesurées, bien que la disposition du cuivre dans une nacelle séparée le permît.

Le diffractogramme du produit «  $F_{0.5}$   $200^\circ\text{C}$  » est indexé principalement à  $\text{Li}_2\text{O}$  et présente deux pics bien définis supplémentaires à  $39^\circ$  et  $40.5^\circ$  ainsi que d'autres pics larges qu'il est difficile d'indexer. Celui du produit «  $F_{0.5}$   $300^\circ\text{C}$  » lui est très similaire, et celui du produit «  $F_{0.5}$   $400^\circ\text{C}$  » est également indexé à  $\text{Li}_2\text{O}$  mais avec une contribution significative indexée à  $\text{LiOH}$ . La détection de  $\text{LiOH}$  est surprenante. Le précurseur oxyfluoré ayant été stocké sous air pendant plusieurs semaines avant d'être utilisé, il est possible qu'il soit partiellement hydraté. L'eau libérée aurait ainsi pu réagir avec le précurseur  $\text{Li}_2\text{O}$  pour former  $\text{LiOH}$ . Réaliser une seconde synthèse avec un précurseur oxyfluoré frais permettrait d'évaluer cette hypothèse. Enfin, le diffractogramme du produit «  $F_{0.5}$   $500^\circ\text{C}$  » est indexé à un mélange composé de  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiF}$  et  $\text{MnO}$ .

Sur l'autre partie de la figure, les diffractogrammes des produits «  $F_1$   $x^\circ\text{C}$  » et «  $F_{0.5}$   $x^\circ\text{C}$  » s'avèrent très similaires, indiquant qu'il n'y a pas de différence de réactivité significative

entre les deux précurseurs oxyfluorés, si ce n'est l'intensité relative de l'impureté indexée à LiOH, plus importante dans le cas de MnOF<sub>0.5</sub>. Le diffractogramme « F<sub>1</sub> 500°C » a été acquis pendant 12h au lieu de 30 min afin de pouvoir être affiné, et confirme la pertinence de l'indexation à LiMnO<sub>2</sub>, LiF et MnO effectuée pour le diffractogramme homologue « F<sub>0.5</sub> 500°C ».

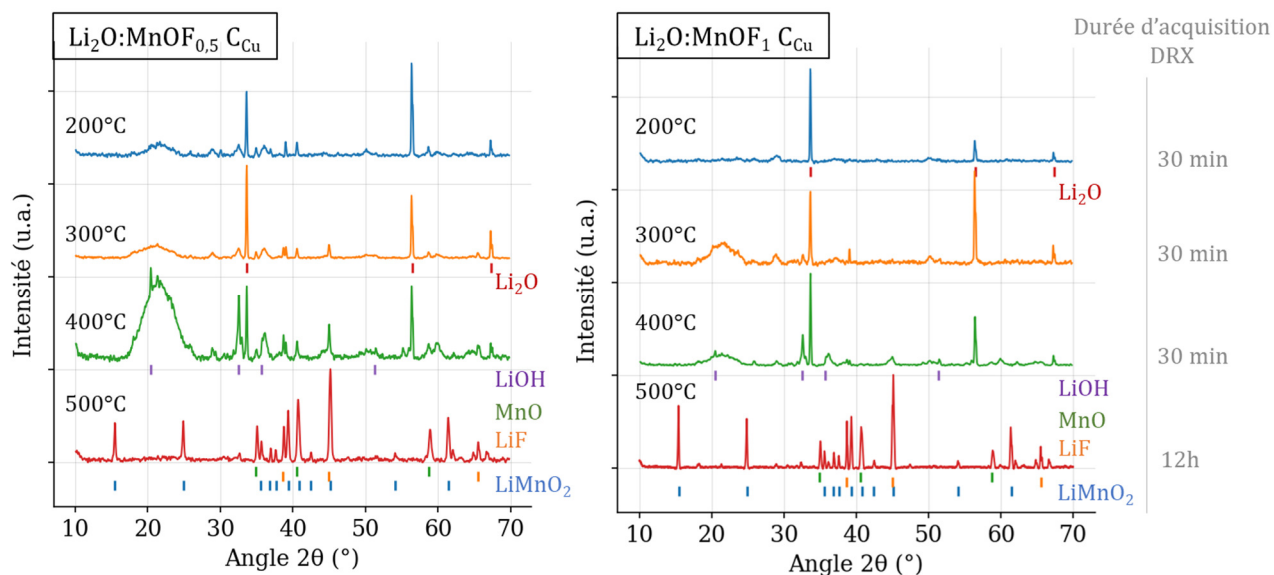


Figure 101. Diffractogrammes X sur poudre des échantillons calcinés sous vide à stœchiométrie en fluor variable, acquis pendant 30 min sous air.

L'analyse des spectres RPE révèle une diminution de l'intensité RPE en fonction de la température de synthèse, en cohérence avec la formation progressive de LiMnO<sub>2</sub> (Mn<sup>3+</sup>). L'histogramme révèle par la même occasion que la conversion de la phase de manganèse est plus continue dans le cas « F<sub>0.5</sub> » que pour « F<sub>1</sub> », où un palier est observé entre 300°C et 400°C. Du point de vue qualitatif, les phases paramagnétiques non silencieuses des produits « F<sub>1</sub> 200°C » et « F<sub>1</sub> 300°C » sont identiques, avec une espèce majoritaire ne correspondant à aucune référence et correspondant probablement la part de la phase oxyfluorure partiellement défluorée. Une espèce minoritaire proche de MnO est également détectée, attribuable probablement à la part de la phase oxyfluorure complètement défluorée. De la même manière, les produits « F<sub>0.5</sub> 200°C » et « F<sub>0.5</sub> 300°C » présentent une espèce majoritaire ne correspondant à aucune de nos références, et une espèce minoritaire proche de MnO.

En revanche, les quatre produits obtenus à 400 et 500°C présentent MnO comme espèce majoritaire. Les deux produits obtenus à 400°C contiennent également des espèces minoritaires similaires entre elles et à faible facteur g, quand les deux produits obtenus à 500°C présentent également des espèces minoritaires similaires entre elles mais à haut facteur g. Les résultats de

RPE mettent en évidence la disparition de la phase oxyfluorure à partir de 400°C et la présence d'une impureté de MnO, en accord avec la diffraction.

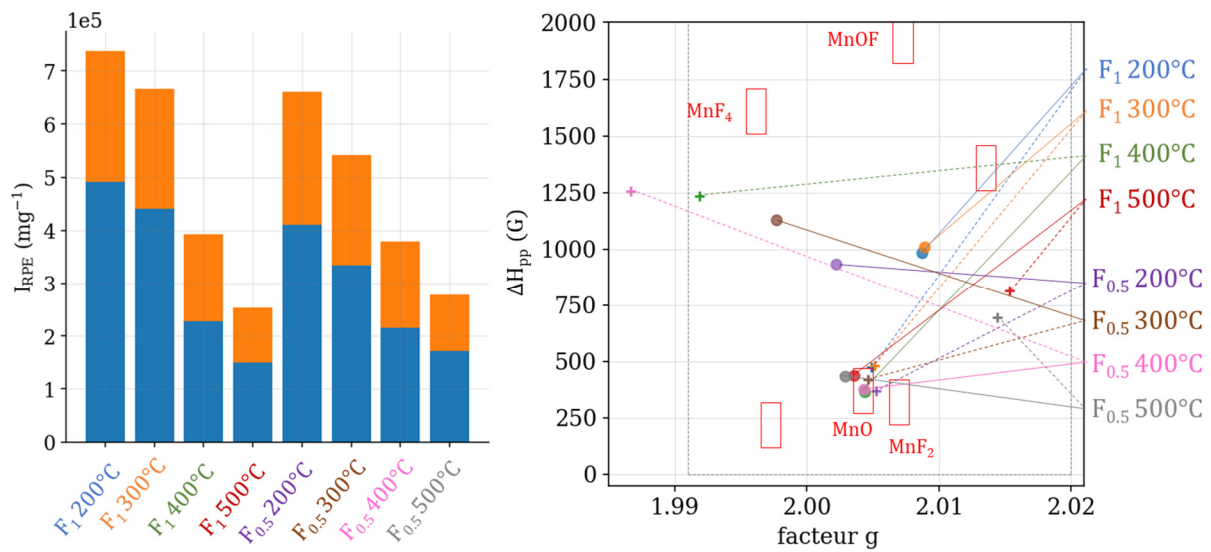


Figure 102. Analyse des intensités, largeurs pic-à-pic et facteurs g des spectres RPE des produits de la série des calcinations sous vide à stœchiométrie en fluor variable, cavité simple à température ambiante sous argon.

Des cartographies EDX en coupe complémentaires ont été réalisées sur les deux produits finaux « F<sub>1</sub> 500°C » et « F<sub>0.5</sub> 400°C ». Les images correspondantes, montrées Figure 103, mettent en évidence une nette séparation de phases entre oxyde de manganèse (potentiellement lithié) et fluorure de lithium. En particulier, LiF est présent à la surface des particules ou dans les macropores de celles-ci, à la manière d'un composé cœur-coquille.

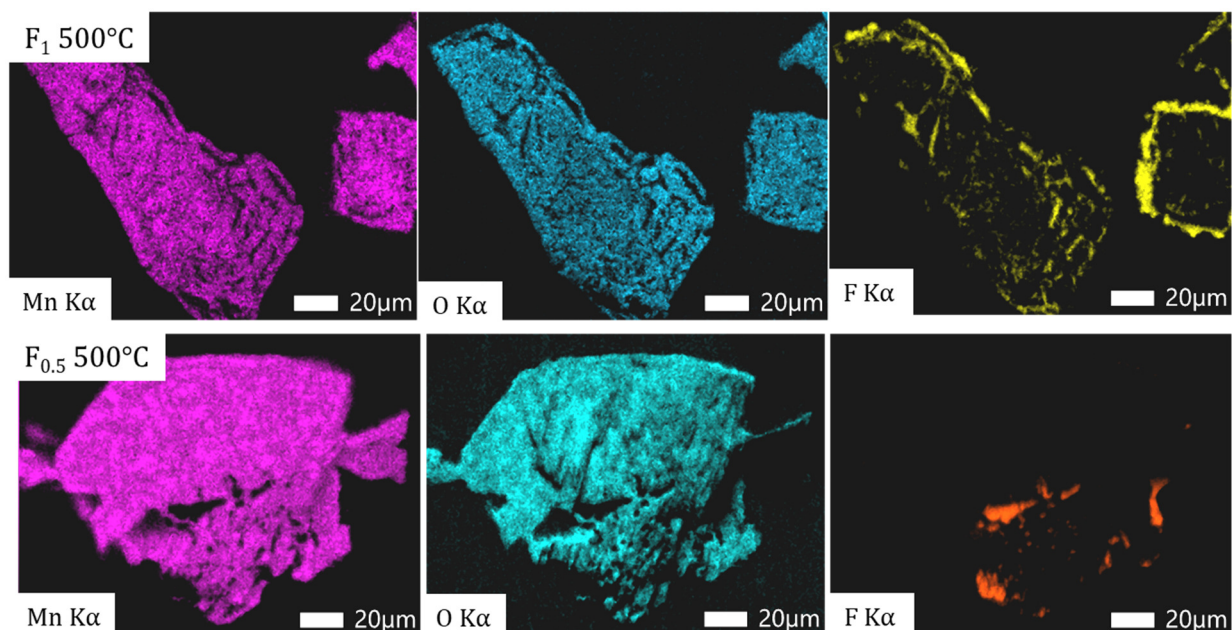


Figure 103. Suite des cartographies EDX des échantillons calcinés sous vide en variant le précurseur lithié.

En résumé, aucune différence significative n'a été observée entre les produits de calcination partant d'un mélange  $\text{Li}_2\text{O}:\text{MnOF}$  ou  $\text{Li}_2\text{O}:\text{MnOF}_{0.5}$ . Les résultats sont en accord avec l'hypothèse de réaction en deux temps commençant par la défluoration de l'oxyfluorure pour former  $\text{LiF}$ , et suivie par la lithiation de l'oxyde de manganèse. Les plages de température des deux mécanismes semblent cependant se recouvrir dans le cas de  $\text{MnOF}_{0.5}$ . Dans les deux cas, on observe à  $500^\circ\text{C}$  une ségrégation de phases entre  $\text{LiF}$  et  $\text{LiMnO}_2/\text{MnO}$ , ce qui est contraire à notre objectif général qui consiste à synthétiser un oxyfluorure de manganèse lithié.

#### 4. Varier le précurseur oxyfluorure

Les deux précurseurs oxyfluorés précédemment utilisés avaient été synthétisés à partir du même oxyde de manganèse, en l'occurrence  $\text{MnO}$ , ce qui peut expliquer les similarités observées. Afin d'étudier plus en profondeur l'effet de la nature du précurseur oxyfluorure, la réactivité des précurseurs «  $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot x\text{F}_{\text{fix}}$  » et «  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot x\text{F}_{\text{fix}}$  » vis-à-vis de  $\text{Li}_2\text{O}$  est étudiée dans cette partie. Les produits de calcination correspondant seront respectivement nommés «  $(\text{Mn}_3\text{O}_4-x\text{f}) \cdot x^\circ\text{C}$  » et «  $(\text{Mn}_2\text{O}_3-x\text{f}) \cdot x^\circ\text{C}$  ». La même plage de température de température est étudiée, correspondant au large signal  $\text{T}_1$  identifié dans le cas de  $\text{Li}_2\text{O}:\text{MnOF}$ , et les calcinations sont conduites sous vide avec utilisation de cuivre sacrificiel. Contrairement aux oxyfluorures synthétisés à partir de  $\text{MnO}$ , ceux utilisés comme précurseurs dans cette partie ont été conservés en boîte à gants. Les produits de calcination ont été caractérisés par DRX (Figure 104) et par RPE (Figure 105).

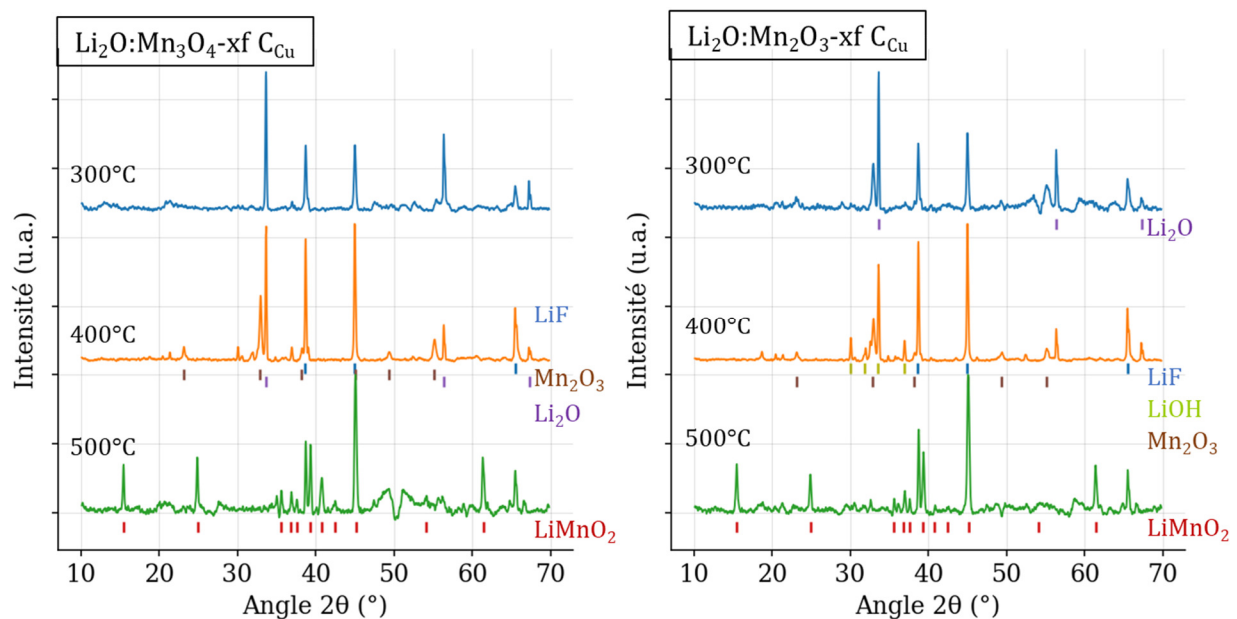


Figure 104. Diffractogrammes X sur poudre des échantillons calcinés sous vide en variant le précurseur oxyfluorure, acquis pendant 30 min sous air.

Le diffractogramme du produit «  $(\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-xf})$   $300^\circ\text{C}$  » est indexé à un mélange composé de  $\text{Li}_2\text{O}$  et de  $\text{LiF}$ . Contrairement aux parties précédentes, les pics de Bragg indexés à  $\text{LiF}$  sont intenses et bien définis. Cette observation est d'autant plus vraie pour le diffractogramme du produit «  $(\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-xf})$   $400^\circ\text{C}$  », où  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{LiF}$  possèdent des pics de même intensité. De manière surprenante, une phase minoritaire de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  est également détectée. Par analogie avec la partie précédente,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  aurait en effet été attendu comme produit de défluoration de l'oxyfluorure. Enfin, le diffractogramme du produit «  $(\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-xf})$   $500^\circ\text{C}$  » est indexé à un mélange  $\text{LiMnO}_2 + \text{LiF}$ , à l'image des produits obtenus précédemment. L'intense pic à  $38.6^\circ$  témoigne de la bonne cristallinité de la phase  $\text{LiF}$ , et le signal à  $50^\circ$  est en réalité un pic négatif qui a été relevé par l'algorithme de correction de ligne de base. Cet objet n'a jamais été observé à nouveau, et résulte probablement d'un artefact de mesure. Les diffractogrammes des trois produits «  $(\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-xf})$   $x^\circ\text{C}$  » sont très similaires à ceux des produits «  $(\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-xf})$   $x^\circ\text{C}$  ». En différence, on observe une phase minoritaire de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  dès  $300^\circ\text{C}$  au lieu de  $400^\circ\text{C}$ , et une phase minoritaire supplémentaire de  $\text{LiOH}$  à  $400^\circ\text{C}$ , malgré le stockage des précurseurs en boîte à gants.

L'analyse quantitative des spectre RPE appliquée à la série des produits «  $(\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-xf})$   $x^\circ\text{C}$  » montre la même décroissance de l'intensité RPE en fonction de la température que celle observée pour les mélanges  $\text{Li}_2\text{O}:\text{MnOF}_x$ , en cohérence avec la formation de  $\text{LiMnO}_2$ . Dans le cas de la série des «  $(\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-xf})$   $x^\circ\text{C}$  », le précurseur oxyfluoré présente initialement une intensité RPE très faible. De fait, l'analyse qualitative des spectres RPE fournit des informations sur les impuretés et non sur les phases majoritaires, ce qui en limite l'utilité. Des impuretés proches de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ,  $\text{MnO}$  et  $\text{MnF}_2$  sont ainsi détectées, mais s'avèrent peu représentatives des échantillons analysés. Par ailleurs, aucune tendance générale n'a pu être observée, comme attendu compte tenu de la nature des précurseurs oxyfluorés. En effet, l'étude par RPE des oxyfluorures partiels de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , réalisée dans le chapitre sur la fluoration des oxydes, avait également fourni des tendances générales difficiles à exploiter en RPE.



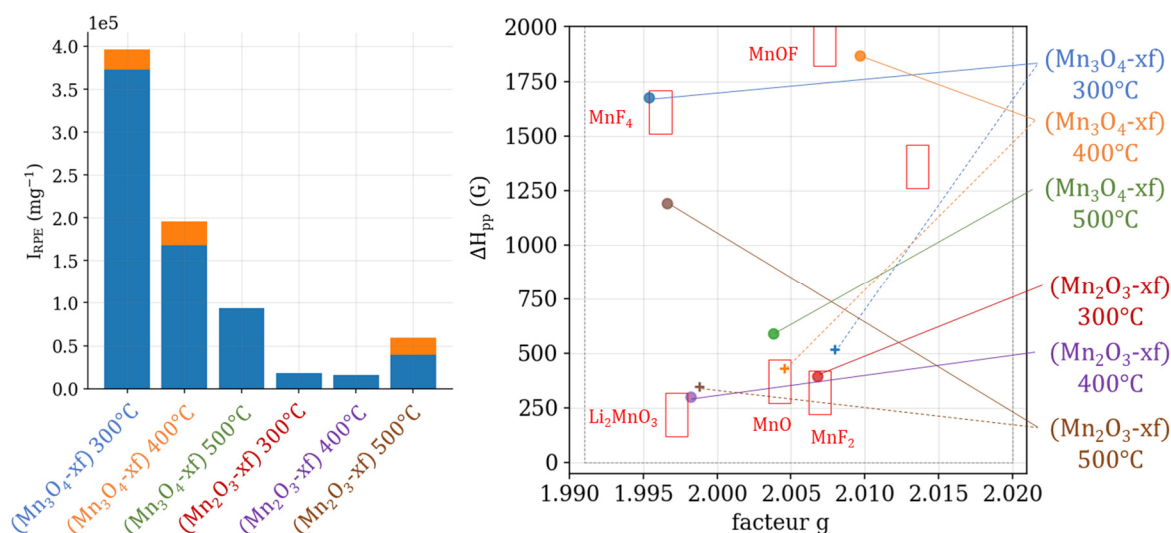


Figure 105. Analyse des intensités, largeurs pic-à-pic et facteurs  $g$  des spectres RPE des produits de la série des calcinations sous vide en variant le précurseur oxyfluorure, cavité double à température ambiante sous argon.

En résumé, les produits de calcination à partir de différents mélanges  $\text{Li}_2\text{O}:\text{MnO}_x\text{F}_y$  semblent tendre vers la formation d'un mélange composé de  $\text{LiF}$  et de  $\text{LiMnO}_2$ , indépendamment de la nature du précurseur oxyfluorure. En revanche, cette nature influe significativement sur la température d'activation du mécanisme de défluoration de l'oxyde et de formation de  $\text{LiF}$ , qui semble plus faible pour les deux oxyfluorures «  $(\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-xf}) x^\circ\text{C}$  » et «  $(\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-xf}) x^\circ\text{C}$  » que pour  $\text{MnOF}$ , puisque le mécanisme correspondant est déjà très avancé à  $300^\circ\text{C}$ .

Une analyse complémentaire par ATG-MS des trois précurseurs oxyfluorés a été réalisée sous azote selon le protocole décrit dans le chapitre sur les techniques expérimentales, afin d'évaluer cette hypothèse de dépendance de la température d'activation de la défluoration vis-à-vis des précurseurs oxyfluorés. Les courbes correspondantes sont tracées Figure 106. On observe pour les deux précurseurs  $\text{MnOF}$  et «  $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-xf}$  » un relargage progressif de fluor respectivement à partir de  $400^\circ\text{C}$  et  $250^\circ\text{C}$ , en cohérence avec l'importante largeur du signal  $T_1$  détecté par ATG sur le mélange  $\text{Li}_2\text{O}:\text{MnOF}$ . De façon surprenante, le relargage de fluor par le précurseur «  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-xf}$  » semble procéder par paliers, et ce dès  $200^\circ\text{C}$ . L'analyse par ATG-MS confirme que la défluoration des oxyfluorures «  $\text{Mn}_3\text{O}_4 \text{ F}_{\text{fix}} 260^\circ\text{C}$  » et «  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \text{ F}_{\text{fix}} 250^\circ\text{C}$  » débute à une température plus faible que la défluoration de  $\text{MnOF}$ .

Par ailleurs, la présence de pics de libération d'eau à  $100^\circ\text{C}$  et  $250^\circ\text{C}$  pourrait en effet expliquer les détections parfois significatives de  $\text{LiOH}$  cristallisé sur les diffractogrammes de produits de calcination sous vide. Enfin, deux pics d'émission d'oxygène, particulièrement significatifs pour «  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-xf}$  », sont détectés pour chacun des trois oxyfluorures. Ces pics sont

corrélés aux paliers de pertes de masse et indiquent l'existence de deux températures critique pour ces composés, dont la seconde coïncide avec la température d'apparition de  $\text{LiMnO}_2$ .

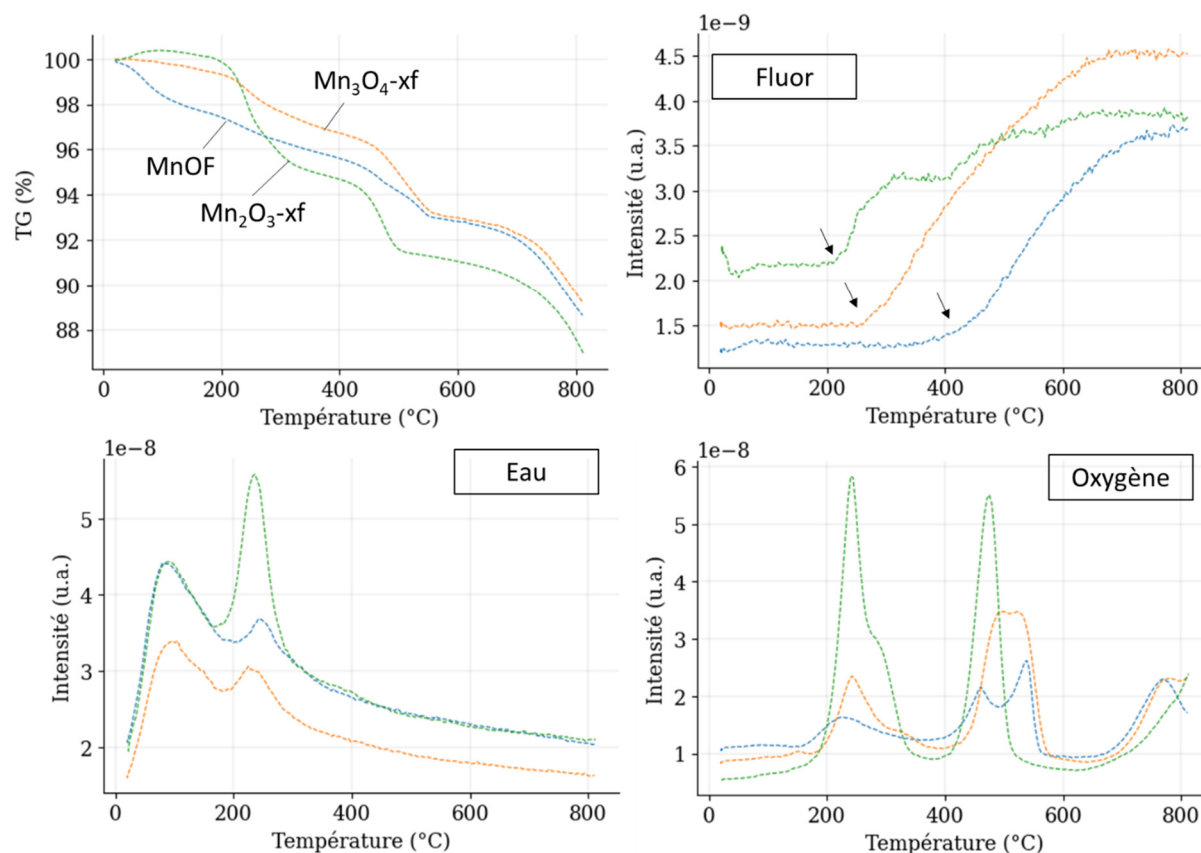


Figure 106. Analyse par ATG-MS sous azote des trois précurseurs oxyfluorés  $\text{MnOF}$ , «  $(\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-xf}) x^\circ\text{C}$  » et «  $(\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-xf}) x^\circ\text{C}$  ». Les oxyfluorures ont été conservés sous air pendant plusieurs semaines avant d'être analysés.

## 5. Varier le précurseur lithié

Il a été montré dans les parties précédentes que la défluoration des précurseurs oxyfluorés survient à une température inférieure à celle de formation de  $\text{LiMnO}_2$ . Il est possible que la faible réactivité du précurseur  $\text{Li}_2\text{O}$  soit à l'origine de cette observation, et il était alors intéressant d'étudier des précurseurs lithiés bien plus réactifs, qui pourraient réagir avec l'oxyfluorure avant que celui-ci ne se défluore. Le critère choisi afin d'estimer a priori la réactivité des composés lithiés vis-à-vis du fluor a été leur température de fusion, avec l'idée qu'une faible température de fusion corresponde soit probablement corrélée à une forte réactivité. Parmi les précurseurs accessibles dans le commerce,  $\text{LiBr}$  ( $547^\circ\text{C}$  contre  $1570^\circ\text{C}$  pour  $\text{Li}_2\text{O}$ ),  $\text{LiI}$  ( $470^\circ\text{C}$ ) et  $\text{LiNO}_3$  ( $253^\circ\text{C}$ ) ont été retenus. Dans cette partie, une série de trois calcinations sous vide et à  $300^\circ\text{C}$  vise ainsi à étudier la réactivité de  $\text{MnOF}$  avec ces trois composés. Une seconde série de trois calcinations a été réalisée avec l'oxyfluorure «  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-xf}$  » et les trois mêmes précurseurs de lithium. Les mélanges de précurseurs ont été broyés à la



main sous air, et les produits ont été analysés par DRX (Figure 107), RMN (Figure 108) et MEB-EDX (Figure 109). Les produits de réaction sont nommés selon leurs précurseurs, à savoir «  $\text{Li}_x:\text{MnOF}$  » et «  $\text{Li}_x:\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-xf}$  ».

Le diffractogramme du produit «  $\text{LiBr}:\text{MnOF}$  » est indexé à  $\text{LiBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , montrant d'une part qu'il n'y a pas eu de réaction significative entre les deux précurseurs et, d'autre part, que  $\text{LiBr}$  est un précurseur très sensible à l'humidité. Une calcination à  $300^\circ\text{C}$  sous vide ne semble par ailleurs pas suffisante pour déshydrater ce composé. Le diffractogramme du produit «  $\text{LiI}:\text{MnOF}$  » est indexé à  $\text{LiI}\cdot(\text{H}_2\text{O})_3$  avec quelques traces de  $\text{LiF}$  cristallin. L'interprétation est similaire, en l'occurrence une absence de réaction significative et une grande sensibilité à l'humidité du précurseur  $\text{LiI}$ . Enfin, le diffractogramme du produit «  $\text{LiNO}_3:\text{MnOF}$  » est indexé à  $\text{LiNO}_3$  avec une importante contribution de  $\text{Li}$ , et potentiellement quelques traces de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (ou  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ). Varier la nature du précurseur lithié ne semble donc pas permettre une réaction significative à  $300^\circ\text{C}$ . Les diffractogrammes des trois produits de la série «  $\text{Li}_x:\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-xf}$  » sont très similaires à ceux de la série des «  $\text{Li}_x:\text{MnOF}$  », avec la détection respectivement de  $\text{LiBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , d'un probable mélange  $\text{LiI}\cdot(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{LiI}\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$ , et d'un mélange  $\text{LiNO}_3 + \text{LiF}$ .

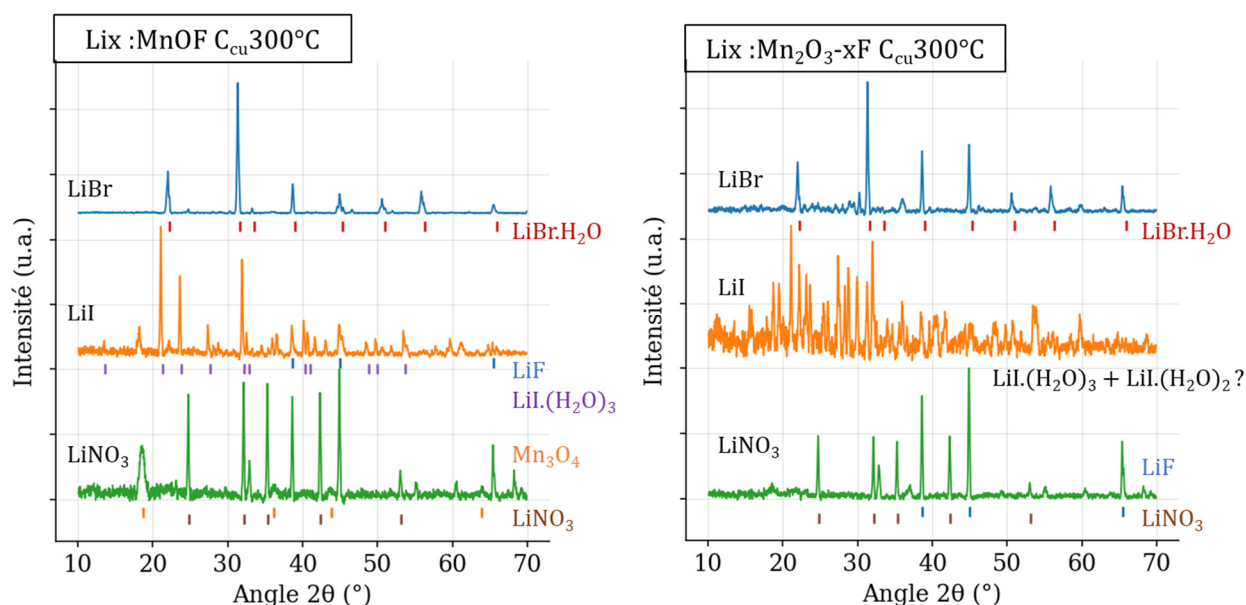


Figure 107. Diffractogrammes X sur poudre des échantillons calcinés sous vide en variant le précurseur lithié, acquis pendant 30 min sous air

Les quatre produits «  $\text{LiI}:\text{MnOF}$  », «  $\text{LiNO}_3:\text{MnOF}$  », «  $\text{LiBr}:\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-xf}$  » et «  $\text{LiNO}_3:\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-xf}$  » présentent des spectres RMN  $^7\text{Li}$  typiques d'un environnement lithium diamagnétique dans un milieu paramagnétique et des spectres  $^{19}\text{F}$  typiques de  $\text{LiF}$ , en cohérence avec les résultats de diffraction. Le spectre  $^7\text{Li}$  du produit «  $\text{LiNO}_3:\text{MnOF}$  » ne

présentant pas de signal lithié paramagnétique, il est probable que la phase détectée en DRX soit  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  et non  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

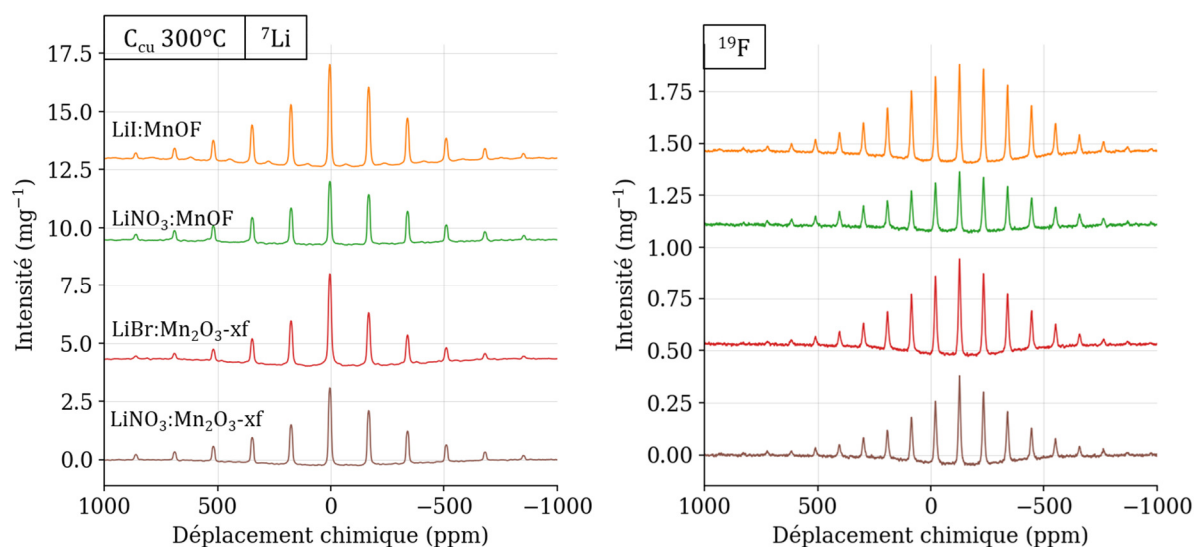


Figure 108. Spectres RMN  $^7\text{Li}$  (20 kHz) et  $^{19}\text{F}$  (30 kHz) des échantillons calcinés sous vide en variant le précurseur lithié, normalisés par leur masse. Acquisitions réalisées avec impulsion simple et rotation à l'angle magique (20kHz pour  $^7\text{Li}$ , 30 kHz pour  $^{19}\text{F}$ )

Enfin, les cartographies EDX des trois produits « LiI :MnOF », « LiBr :  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-xf}$  » et «  $\text{LiNO}_3$  :  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-xf}$  » présentent des profils en manganèse et en fluor opposés l'un de l'autre. Cela indique une claire ségrégation entre ces deux composés, en cohérence avec la détection de LiF. De plus, de l'iode, du brome ou de l'azote sont systématiquement détectés sur les cartographies correspondantes, en cohérence avec la détection de phases cristallines correspondant aux précurseurs lithiés (hydratés ou non). Les cartographies du produit « LiI :  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-xf}$  » présentent une exception parmi la série de produits, avec une morphologie de type cœur oxyfluorure de manganèse – coquille iodure de lithium indiquant l'absence de défluoration significative du précurseur oxyfluoré dans ce cas. Cette observation est cohérente avec l'absence de détection de pic de Bragg intense indexés à LiF sur le diffractogramme de ce produit.

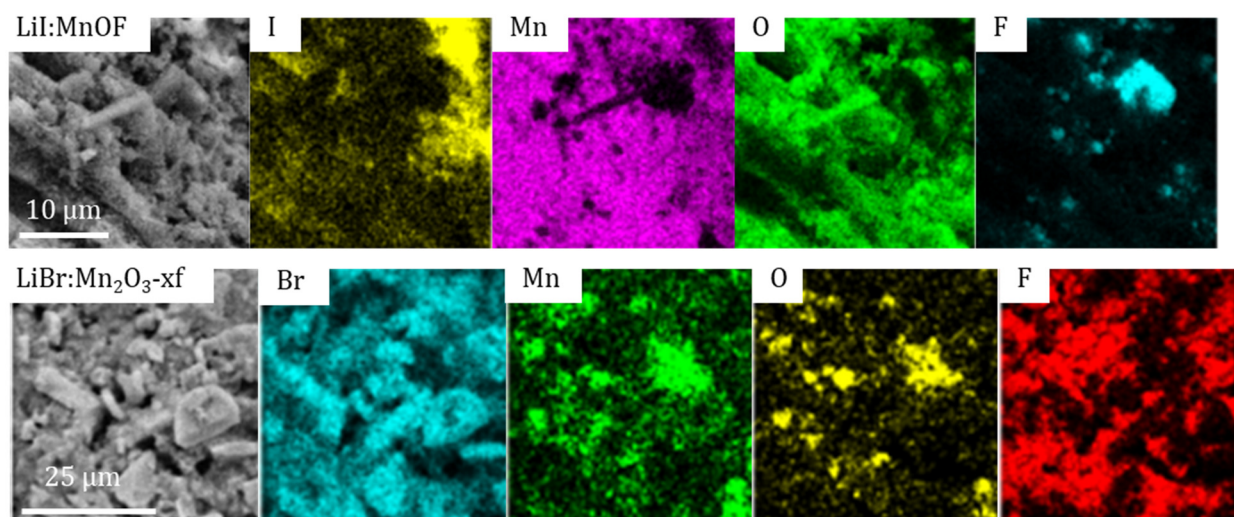


Figure 109. Cartographies EDX des échantillons calcinés sous vide en variant le précurseur lithié.

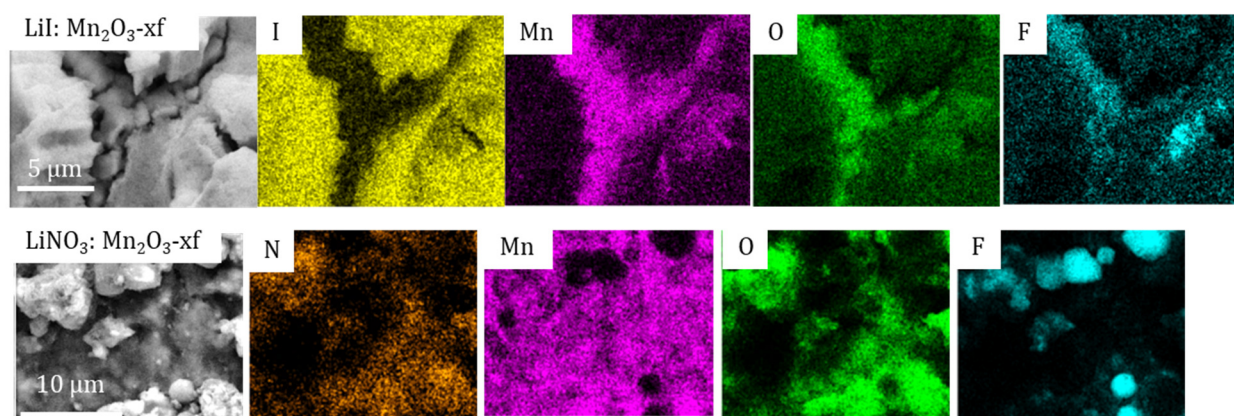


Figure 110. Suite des cartographies EDX des échantillons calcinés sous vide en variant le précurseur lithié.

En résumé, utiliser des précurseur lithiés plus réactifs que  $\text{Li}_2\text{O}$  ne modifie pas la réactivité observée à  $300^\circ\text{C}$ , à savoir la ségrégation du manganèse et du fluor, et non l'obtention d'oxyfluorures de manganèse lithiés

### Conclusion du sous-chapitre

Les séries de calcinations rapportées dans ce premier sous-chapitre ont conduit à la formation de différents oxydes de manganèse lithiés  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  et  $\text{LiMnO}_2$ , à la formation de  $\text{LiF}$  ou à la formation de différents oxydes de manganèse  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , mais aucun oxyfluorure de manganèse lithié n'a été observé.

L'atmosphère de réaction influe fortement la nature des oxydes formés.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  est obtenu sous air, et  $\text{LiMnO}_2$  est formé sous vide, en accord avec les stœchiométries initiales  $\text{Mn}:\text{O}$  en phase solide. Le broyage à 100 rpm des mélanges de précurseurs semble diminuer les températures d'activation des réactions, mais ne sans avoir d'impact significatif sur la nature

des produits. De même, la nature du précurseur oxyfluorure influe la température d'activation de la défluoruration de l'oxyfluorure, mais ne semble pas avoir d'impact sur la nature des produits. Enfin, choisir des précurseurs lithiés plus réactifs que  $\text{Li}_2\text{O}$  ne permet pas de modifier la nature de la réaction et les produits obtenus, du moins à  $300^\circ\text{C}$ .

## B. Etude de la fluoruration d'oxydes de manganèse lithiés

Il a été montré dans le premier sous-chapitre comment les réactions par calcinations entre précurseurs oxyfluorure et lithié n'ont pas mené à la synthèse d'oxyfluorures de manganèse lithiés. La stratégie de synthèse consistant à apporter le lithium à un matériau ternaire Mn-O-F par voie solide ne semble pas être la méthode la plus adaptée pour obtenir le quaternaire Li-Mn-O-F souhaité. Dans ce second sous-chapitre, la stratégie complémentaire est explorée, consistant à apporter le fluor par voie gaz à un ternaire Li-Mn-O.

### 1. Fluoruration de $\text{LiMnO}_2$

Il a été montré dans le chapitre sur la fluoruration des oxydes de manganèse que l'insertion de fluor dans l'oxyde MnO induisait une augmentation du nombre d'oxydation moyen du manganèse. Pour cette raison, un précurseur d'oxyde de manganèse lithié de nombre d'oxydation du manganèse strictement inférieur à 4 a été choisi comme premier composé. La fluoruration du composé  $\text{LiMnO}_2$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ) est ainsi étudiée dans cette partie. Ce précurseur est synthétisé par calcination d'un mélange  $\text{Li}_2\text{O}:\text{Mn}_2\text{O}_3$  1:1 non broyé, sous vide avec cuivre sacrificiel, avec une rampe de température de  $7^\circ\cdot\text{min}^{-1}$  et un plateau à  $600^\circ\text{C}$  d'une durée de 24h. Le précurseur ainsi obtenu est caractérisé avec les produits de fluoruration, plus loin dans cette partie.

Le protocole d'exploration de l'axe des températures décrit dans la partie sur la fluoruration des oxydes de manganèse est appliqué au précurseur  $\text{LiMnO}_2$ . La courbe de pression correspondante est montrée sur la Figure 111. Aucune réactivité significative n'est observée avant 65 min ( $290^\circ\text{C}$ ), puis une chute de pression progressive et concave est observée sur un très large domaine de températures allant de  $290^\circ\text{C}$  à la fin de la rampe à  $500^\circ\text{C}$  de consigne. Ce large accident de pression peut indiquer l'existence d'une réaction à la cinétique lente, ou d'une réaction dont l'état d'équilibre dépend finement de la température. La convergence de pression vers un palier à partir de 120 min indique cependant que la réaction correspondante est terminée à ce stade, puisque la pression n'évolue plus.

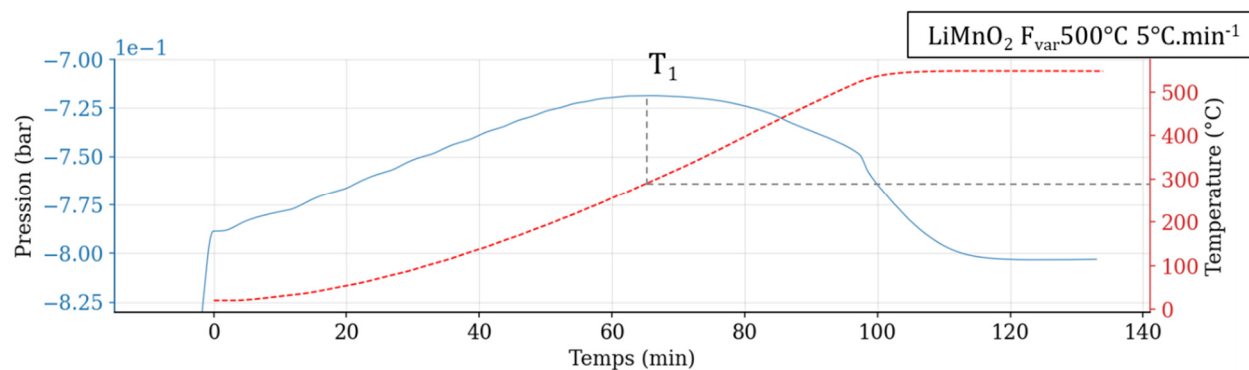


Figure 111. Protocole d'exploration de l'axe des températures appliqué à  $\text{LiMnO}_2$ .

Afin d'élucider le mécanisme derrière cette lente déviation de pression, trois produits ont été synthétisés par fluoration de  $\text{LiMnO}_2$ , dont les conditions de synthèses sont résumées dans la Table 23.

Produit ( $\text{LiMnO}_2$ F)	Masse de réactif (mg)	Stoechiométrie initiale $\text{LiMnO}_2$ :F (mol)	Protocole de synthèse
$\text{var}500^\circ\text{C}$	171	2.9:14.6	Produit obtenu à la fin du protocole d'exploration de l'axe des températures
$\text{step}500^\circ\text{C}$	187	3.2:13.5	Injection de $\text{F}_2$ à froid, puis paliers de température à 100, 200, 300, 400 puis $500^\circ\text{C}$
$\text{fix}400^\circ\text{C}$	203	-	Injection de $\text{F}_2$ à $400^\circ\text{C}$

Table 23. Résumé des conditions de synthèse des produits de la série des fluorations de  $\text{LiMnO}_2$

Les produits ont été caractérisés par DRX (Figure 112), RPE (Figure 113) et RMN (Figure 114). Le diffractogramme du produit «  $\text{var}500^\circ\text{C}$  » est indexé à un mélange composé de  $\text{Li}_2\text{MnF}_5$ ,  $\text{MnF}_2$  et  $\text{LiF}$ . Il a été montré dans le chapitre sur la fluoration des oxydes que le fluorure de manganèse thermodynamique sous excès de fluor est  $\text{MnF}_3$ , cependant le ratio molaire F:Mn de  $14.6:2.9 = 5:1$  s'avère à posteriori insuffisant pour assurer un excès de fluor dans le cas où des composés comme  $\text{Li}_2\text{MnF}_5$  peuvent être obtenus. L'observation de  $\text{MnF}_2$  parmi les produits cristallisés n'est donc pas fondamentalement surprenante. Le diffractogramme du produit «  $\text{step}500^\circ\text{C}$  » est indexé à un mélange composé de  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$ ,  $\text{MnF}_3$  et  $\text{LiMnF}_4$  sans contribution significative en  $\text{LiF}$ . Cette différence d'indexation est surprenante au vu des similitudes entre les protocoles de synthèse de ces deux produits, et en particulier au vu du ratio F:Mn de  $13.5:3.2 = 4.2:1$  plus faible que celui du produit «  $\text{var}500^\circ\text{C}$  ». Ensuite, le diffractogramme du produit «  $\text{fix}400^\circ\text{C}$  » est plus bruité que les deux précédents et est probablement indexé à  $\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{LiF}$ . Il a été montré dans le chapitre sur la fluoration des



oxydes que  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  réagit avec le fluor à  $400^\circ\text{C}$  pour former  $\text{MnF}_3$ , la détection d'une phase cristallisée de type oxyde de manganèse est donc très surprenante. La stœchiométrie initiale F:Mn n'a malheureusement pas été mesurée pour cet échantillon, ne nous permettant pas de comparer son ratio stœchiométrique à ceux précédemment discutés. Enfin, le diffractogramme du précurseur  $\text{LiMnO}_2$  est indexé à  $\text{LiMnO}_2$  avec une impureté cristalline de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (ou de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )

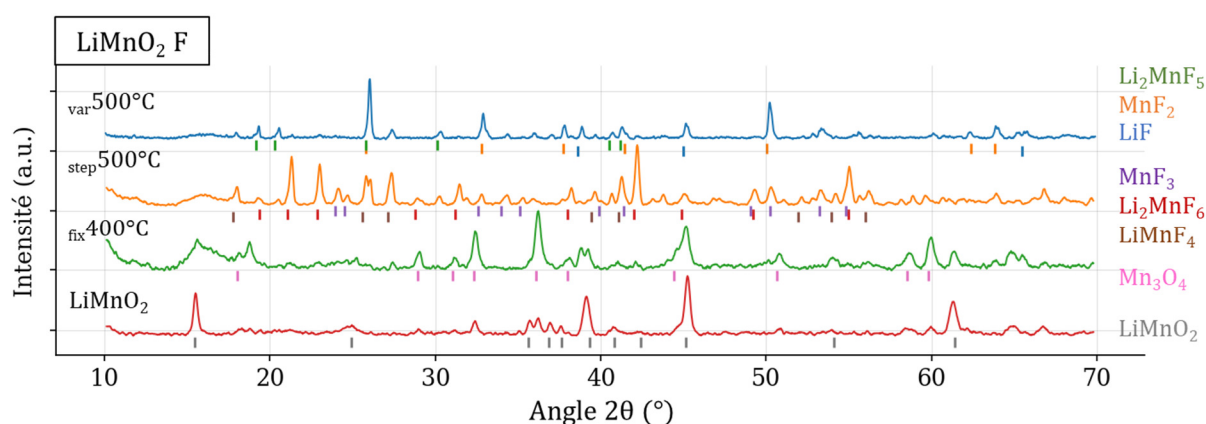
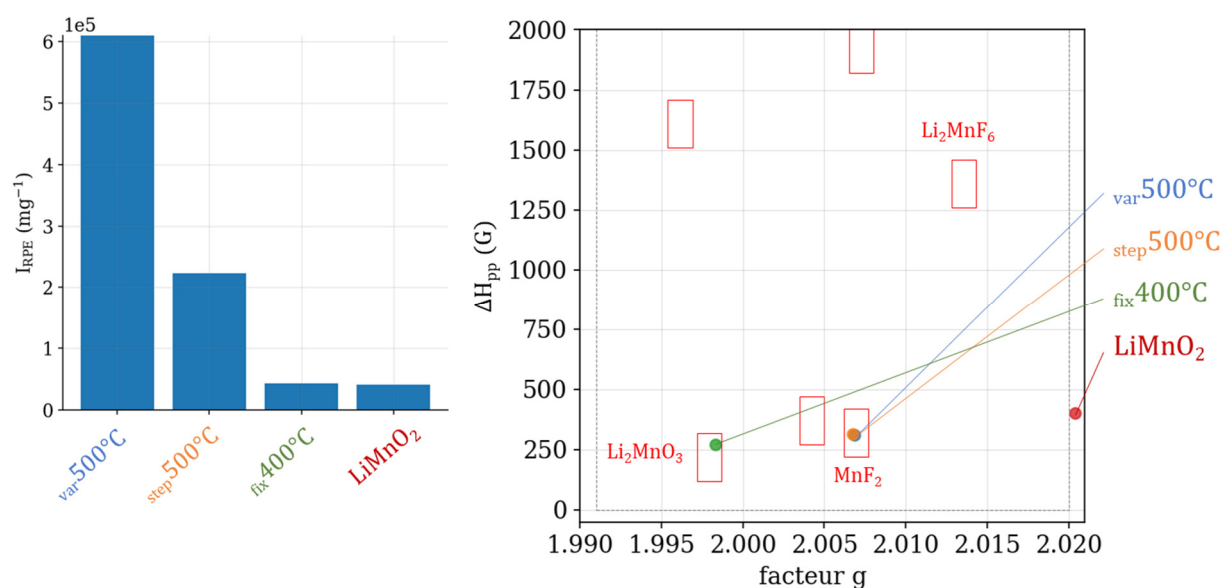


Figure 112. Diffractogrammes X sur poudre des échantillons de la série des fluorations de  $\text{LiMnO}_2$ , acquis pendant 1h sous argon.

L'analyse RPE du précurseur révèle une intensité RPE faible mais non nulle, en cohérence avec la détection de  $\text{LiMnO}_2$  et d'une impureté de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  en DRX. Qualitativement, cette impureté ne correspond cependant pas à notre référence de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  et nous ne possédons pas de référence de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  à laquelle comparer cette espèce. L'intensité RPE du produit «  $\text{fix } 400^\circ\text{C}$  » est identique à celle du précurseur  $\text{LiMnO}_2$ , mais la phase minoritaire détectée possède des coordonnées {facteur g ;  $\Delta H_{pp}$ } qui la placent dans le domaine de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , ce qui semble indiquer une certaine réactivité du précurseur sans changement significatif du nombre d'oxydation moyen du manganèse. Au contraire, le produit «  $\text{step } 500^\circ\text{C}$  » possède une intensité RPE ni négligeable ni réellement importante, dont la position qualitative correspond à  $\text{MnF}_2$ . Cette observation est cohérente avec la détection de  $\text{MnF}_3$  et  $\text{LiMnF}_4$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ), mais contradictoire avec la détection de  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$  cristallin. Cette incohérence entre indexation à  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$  en DRX et identification à  $\text{MnF}_2$  en RPE sera observée à de nombreuses reprises dans le chapitre sur les fluorations one-pot, et n'est pas comprise à ce jour. Naturellement, dans le cas d'un composé majoritairement amorphe, l'information de diffraction peut ne pas être représentative du produit, mais on s'attendrait tout de même dans ce cas à observer une contribution mineure de  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$  en RPE. Enfin, le produit «  $\text{var } 500^\circ\text{C}$  » possède une importante  $I_{RPE}$  typique de  $\text{MnF}_2$  et correspond qualitativement à ce même fluorure, en

cohérence avec la diffraction. Contrairement aux calcinations, la voie solide-gaz semble permettre l'obtention d'une grande variété de composés parmi les fluorures de manganèse lithiés.



Le spectre RMN <sup>7</sup>Li du produit « var500°C » présente deux signaux, l'un diamagnétique, l'autre paramagnétique dont il est difficile d'identifier la bande principale, en cohérence avec la détection conjointe de LiF et Li<sub>2</sub>MnF<sub>5</sub>. Une seconde acquisition à une vitesse de rotation différente permettant la mesure du déplacement chimique de cette bande principale n'a pas encore été réalisée. Le spectre RMN <sup>19</sup>F de ce produit ne présente en revanche qu'un unique signal diamagnétique, typique de LiF. Le fluor lié directement au manganèse paramagnétique ne semble pas apparaître en RMN. Le spectre <sup>7</sup>Li du produit « step500°C » présente a priori une unique contribution paramagnétique, mais l'aspect asymétrique des pics correspondant pourrait en cacher une seconde, de déplacement chimique très proche de la première. Cette seconde interprétation serait cohérente avec la détection de Li<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub> et LiMnF<sub>4</sub> en DRX. En revanche, le spectre <sup>19</sup>F de ce produit ne présente pas le moindre signal, malgré la détection d'au moins trois phases cristallines fluorées. Cette absence de signal montre cependant que le produit n'est pas constitué de LiF. Enfin, le spectre <sup>7</sup>Li du précurseur LiMnO<sub>2</sub> présente deux contributions paramagnétiques. La contribution majoritaire correspond probablement à la phase LiMnO<sub>2</sub> et celle minoritaire apporte un argument en faveur de l'indexation de l'impureté à LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (et non Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

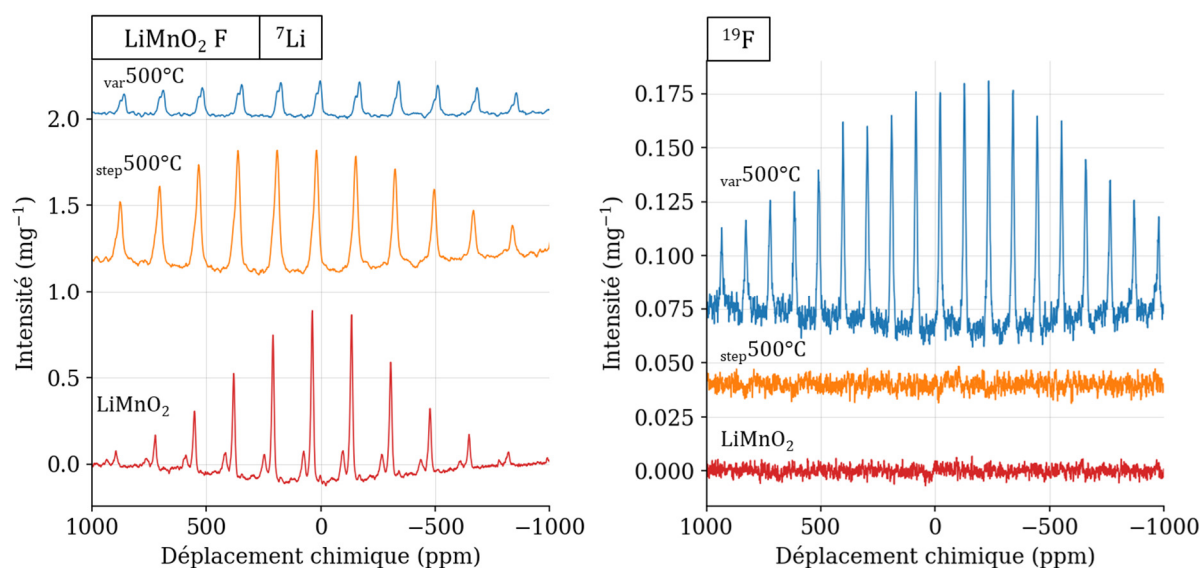


Figure 114. Spectres RMN  ${}^7\text{Li}$  (20 kHz) et  ${}^{19}\text{F}$  (30 kHz) des produits de la série des fluorations de  $\text{LiMnO}_2$ , normalisés par leur masse. Acquisitions réalisées avec impulsion simple et rotation à l'angle magique (20kHz pour  ${}^7\text{Li}$ , 30 kHz pour  ${}^{19}\text{F}$ )

Des cartographies EDX de surface ont été effectuées sur les produits «  $\text{fix}400^\circ\text{C}$  » et «  $\text{step}500^\circ\text{C}$  », et les images correspondantes sont montrées Figure 115 et Figure 117. Les cartographies du produit «  $\text{fix}400^\circ\text{C}$  » présentent les morphologies typiques des particules de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ayant servi de précurseur au précurseur  $\text{LiMnO}_2$ . La calcination à  $600^\circ\text{C}$  d'un mélange  $\text{Li}_2\text{O}:\text{Mn}_2\text{O}_3$  forme donc un produit qui adopte la morphologie de l'oxyde de manganèse, et non celle des particules de  $\text{Li}_2\text{O}$ . Cette morphologie n'est pas modifiée par la fluoration à  $400^\circ\text{C}$ . Les cartographies EDX du produit «  $\text{fix}400^\circ\text{C}$  » présentent par ailleurs des profils surfaciques homogènes en manganèse et oxygène, et des profils en fluor homogène à la surface d'une même particule mais pouvant varier d'une particule à l'autre. Cette hétérogénéité inter-particules est illustrée par l'acquisition de quatre spectres EDX ponctuels, dont les ratios  $\text{O K}\alpha / (\text{Mn} + \text{F}) \text{K}\alpha$  diffèrent deux à deux. Les spectres 1 et 2 proviennent de la même particule, et ceux 3 et 4 proviennent d'une seconde particule. Ces spectres ponctuels permettent également de prouver que la détection de fluor n'est par artificielle, puisque la raie conjointe  $\text{Mn L}\alpha / \text{F K}\alpha$  est maximale en la valeur théorique de  $\text{F K}\alpha$  et possède un épaulement en la valeur théorique de  $\text{Mn L}\alpha$ . Le produit «  $\text{fix}400^\circ\text{C}$  » serait donc un oxyfluorure de manganèse (lithié), du moins en surface. Des cartographies EDX en coupe complémentaires ont été effectuées et sont montrées Figure 116. Les profils de particule observés sont homogènes en manganèse et oxygène, et semblent homogènes en fluor bien que la déconvolution du pic conjoint  $\text{Mn L}\alpha / \text{F K}\alpha$  du spectre EDX de la cartographie entière ne montre pas une contribution en fluor suffisamment significative pour pouvoir affirmer catégoriquement que la détection de fluor n'est pas artificielle.



En revanche, les cartographies de surface du produit « var500°C » révèlent une modification significative de la morphologie des particules, et la quasi-absence d'oxygène à la surface, en cohérence avec la détection de  $\text{Li}_2\text{MnF}_5$  et  $\text{MnF}_2$  en DRX et RPE. Les particules semblent cependant être homogènes en manganèse, et aucune phase fluorée exempte de manganèse n'est observée, malgré la détection de LiF en DRX et RMN.

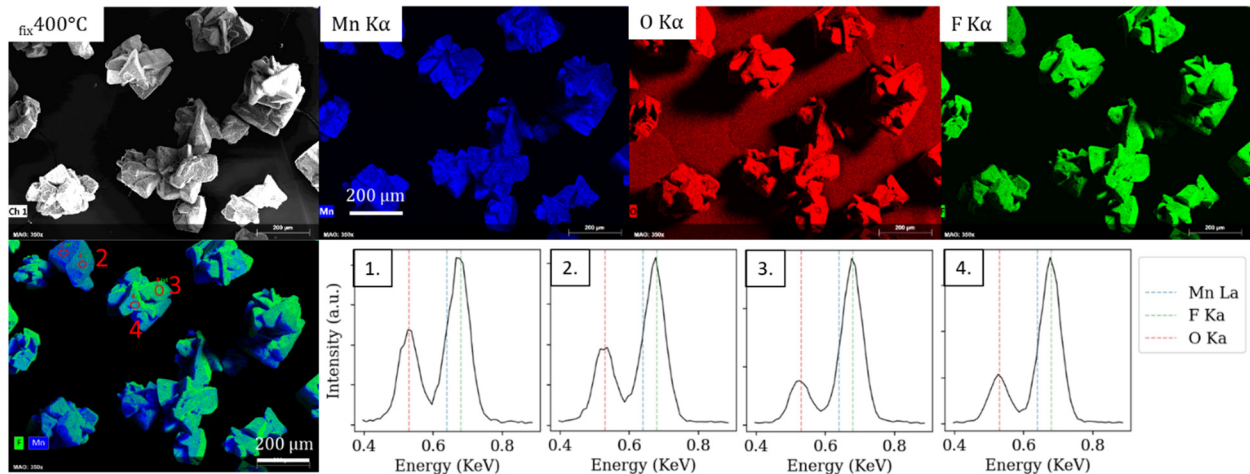


Figure 115. Cartographies EDX du produit « fix400°C ». Les portions des spectres EDX ponctuels mettant en évidence les raies O K $\alpha$ , F K $\alpha$  et Mn K $\alpha$  sont également représentées.

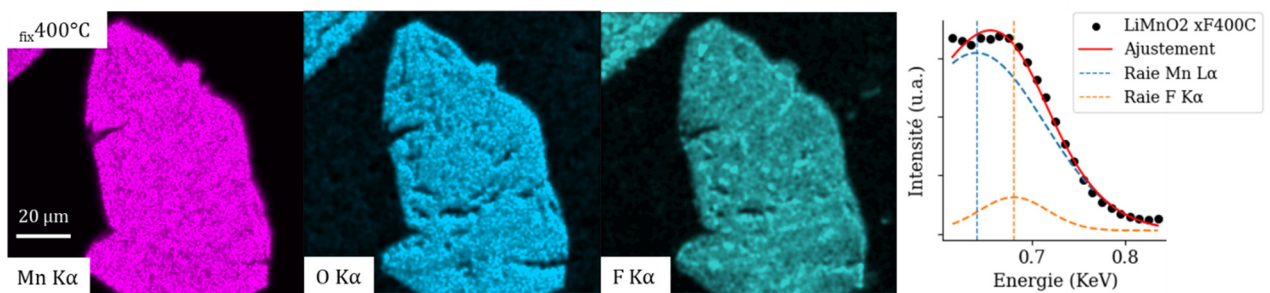


Figure 116. Cartographies EDX en coupe du produit « fix400°C ». Le spectre EDX tracé correspond à l'ensemble de la cartographie.

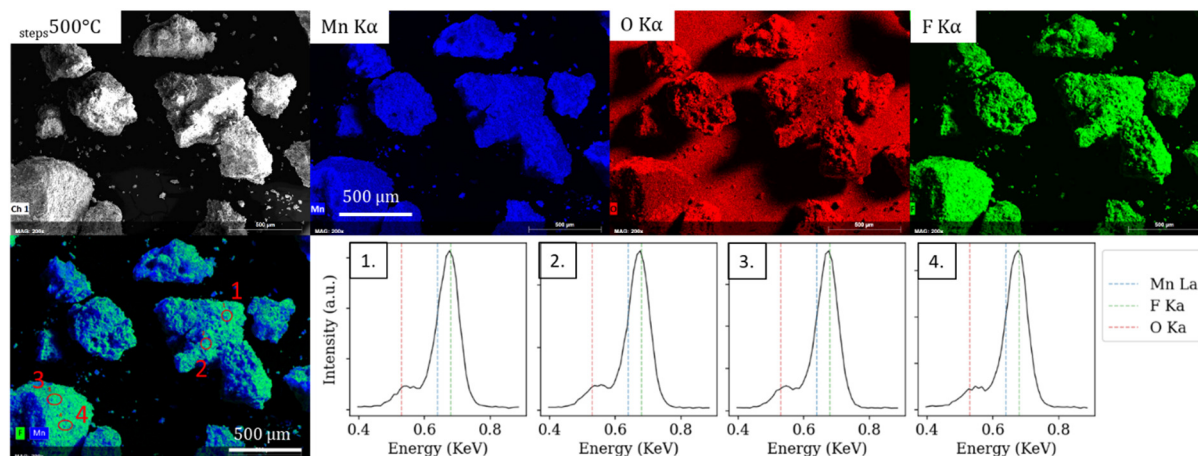


Figure 117. Cartographies EDX du produit « *steps*500°C ». Les portions des spectres EDX ponctuels mettant en évidence les raies O Ka, F Ka et Mn Ka sont également représentées.

En résumé, une unique température d'activation a été mise en évidence par le protocole d'exploration de l'axe des températures, dont le mécanisme semble se produire sur une large plage de températures allant de 300°C à 500°C. De nombreuses phases de fluorures de manganèse lithiées ont été détectées à 500°C, et les cartographies EDX confirment l'absence d'oxygène dans ces produits. En revanche, les cartographies du précurseur fluoré à 400°C indiquent l'existence d'une phase de type oxyfluorure de manganèse à la surface des particules, bien que son caractère lithié ne soit pas formellement confirmé.

## 2. Fluoration d'autres oxydes de manganèse lithiés

Il a été montré dans la partie précédente comment la fluoration gaz-solide d'un précurseur de  $\text{LiMnO}_2$  massif a mené à la synthèse d'un oxyfluorure de manganèse (lithié). De manière analogue, la fluoration de deux autres oxydes de manganèse lithié est étudiée dans cette partie. Le précurseur  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  a été obtenu par calcination sous air d'un mélange molaire  $\text{Li}_2\text{O}:\text{MnO}$  1:1 broyé à la main. Une rampe de température de  $7^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  a été appliquée pour porter le réacteur à 800°C, avant de maintenir cette température pendant 24h. Le réacteur a ensuite naturellement refroidi jusqu'à la température ambiante. Le second précurseur, appelé « m- $\text{LiMnO}_2$  », a été obtenu par mécano-broyage d'un mélange  $\text{Li}_2\text{MnO}_3:\text{MnO}$  1:1, de manière à obtenir une formule brute moyenne  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  (donc  $\text{LiMnO}_2$ ). Le mélange a été broyé à 450 rpm pendant 12h, sous air, dans un bol en acier de 50 mL avec 5 billes de 10 mm de diamètre et 10 billes de 5 mm. Le choix de ces paramètres de broyage est justifié dans la partie suivante traitant de la synthèse d'un oxyfluorure de référence par mécano-chimie. Les deux précurseurs ainsi obtenus ont été fluorés à 400°C, avec injection de fluor à chaud, et les produits obtenus

ont été caractérisés par DRX (Figure 118) et par RPE (Figure 119). Les précurseurs ont été caractérisés dans le même temps.

Le diffractogramme du précurseur « m-LiMnO<sub>2</sub> » est très bruité et présente trois pics de Bragg typiques d'une phase cubique, ne correspondant cependant ni à LiMnO<sub>2</sub> ni à MnO. En revanche, celui du produit « (m-LiMnO<sub>2</sub>)<sub>fix400°C</sub> » est peu bruité et indexé à un mélange composé de Li<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub> et MnF<sub>3</sub>, sans contribution significative de LiF, ce qui est proche du diffractogramme précédemment acquis dans le cas de la fluoration de LiMnO<sub>2</sub> massif à 500°C. Sur l'autre partie de la figure, les diffractogrammes du précurseur Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> et du produit « (Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>)<sub>fix400°C</sub> » sont tous deux indexés à Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>.

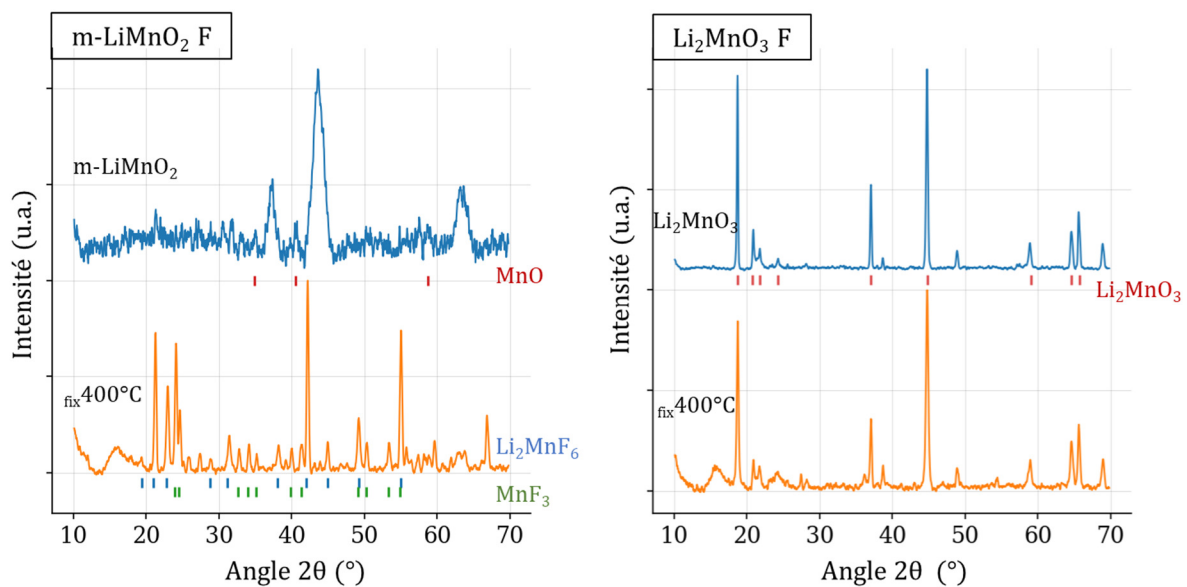


Figure 118. Diffractogrammes X sur poudre des échantillons de la série des fluorations des autres oxydes de manganèse lithiés, acquis pendant 1h sous argon pour les produits fluorés et pendant 30 min sous air pour les précurseurs.

L'amplitude du spectre RPE du précurseur « m-LiMnO<sub>2</sub> » est trop faible pour pouvoir être ajustée, ce qui indique la présence majoritaire de Mn<sup>3+</sup>, en accord avec la formule brute moyenne LiMnO<sub>2</sub>. En revanche, le produit « (LiMnO<sub>2</sub>)<sub>fix400°C</sub> » possède une intensité RPE non négligeable, dont l'espèce majoritaire est positionnée à hauteur de la référence Li<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub> bien qu'avec un facteur g nettement plus élevé. Cette observation conjointe de Li<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub> cristallisé et de signature RPE à haut facteur g sera faite à de nombreuses reprises dans le chapitre sur les fluorations one-pot, et n'est pas comprise à ce jour. L'espèce minoritaire détectée pour ce même produit est positionnée entre les domaines MnO et MnF<sub>2</sub>. Par ailleurs, le précurseur Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> présente une importante I<sub>RPE</sub> et définit notre référence qualitative de Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>. Le produit « (Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>)<sub>fix400°C</sub> » possède une intensité RPE légèrement plus faible que celle de son précurseur, bien que cette différence soit proche de l'ordre de grandeur de

l'incertitude de mesure. De même, sa signature qualitative est légèrement décalée vers les faibles facteurs g mais ce décalage peut ne pas être significatif.

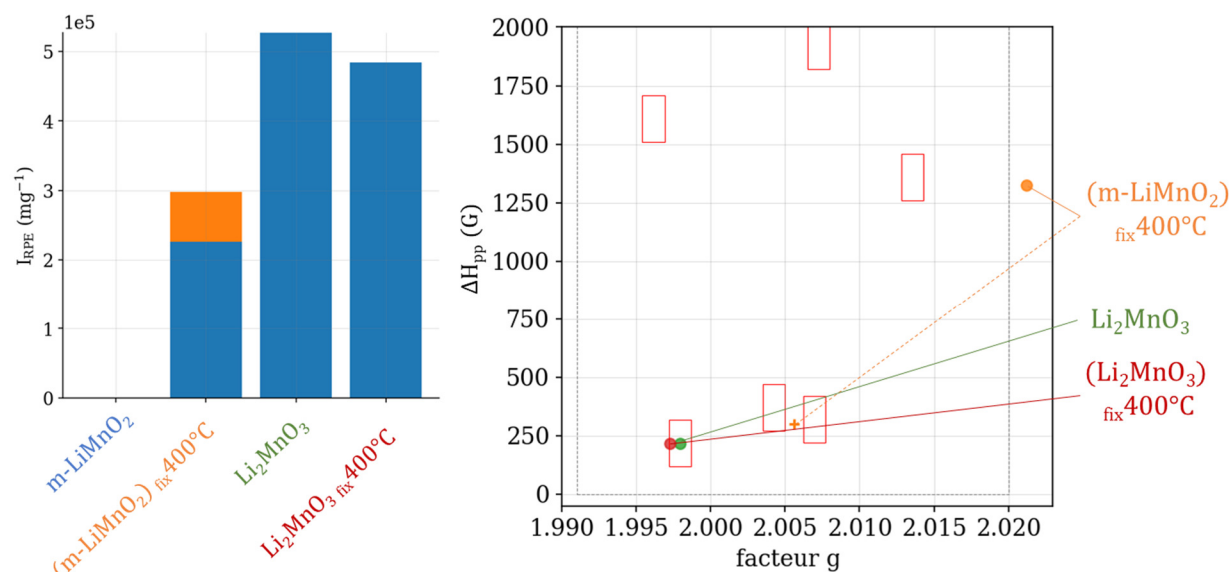


Figure 119. Analyse des intensités, largeurs pic-à-pic et facteurs g des spectres RPE des produits de la série des fluorations des autres oxydes de manganèse lithiés, cavité double à température ambiante sous argon.

En conclusion, le précurseur m-LiMnO<sub>2</sub> est très peu cristallisé et est composé majoritairement de Mn<sup>3+</sup>. La fluoration de ce précurseur à 400°C conduit à la synthèse d'un mélange Li<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub> + MnF<sub>3</sub>, ce qui est proche du mélange de produits obtenus après fluoration de LiMnO<sub>2</sub> brut à 500°C. Le précurseur LiMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bien cristallisé, ne présente pas d'impuretés cristallines significatives. La fluoration de ce précurseur à 400°C ne semble cependant pas l'avoir modifié de manière significative. L'application du protocole d'exploration de l'axe des températures à ces deux précurseurs permettrait cependant de caractériser plus finement leur réactivité vis-à-vis du fluor.

### 3. Synthèse par mécano-chimie d'un oxyfluorure de manganèse lithié

Des travaux portant sur la synthèse de matériaux de cathode à structure désordonnée ont rapporté la synthèse par mécano-chimie d'oxyfluorures de manganèse lithiés (sans métal autre que le manganèse, et en particulier sans métal d<sup>0</sup>)<sup>51,58-60,64</sup>. Afin de pouvoir comparer les produits obtenus dans le cadre de ce doctorat à de telles références, l'objectif de cette partie consiste à reproduire une synthèse décrite par Ji et al.<sup>60</sup>. Un mélange Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>:MnF<sub>2</sub>:MnO<sub>2</sub> de ratios molaires 1:0.45:0.74 a été préparé en boîte à gants et versé dans un bol de broyage en inox de 50 mL, avec 5 billes de 10 mm de diamètre et 10 billes de 5 mm de diamètre. La

préparation a été broyée sous argon à 450 rpm pendant 18h, avant d'être réintégrée en boîte à gants pour en prélever un échantillon. Une nouvelle session de broyage de 12h a été effectuée sous argon, avant de prélever à nouveau un échantillon pour analyse. Enfin, une dernière session de 26h a été opérée. Les durées totales de broyage des trois produits obtenus sont donc respectivement de 18, 30 et 56h.

Leurs diffractogrammes sont présentés Figure 121. Les amplitudes des trois spectres RPE sont trop faibles pour pouvoir appliquer le protocole d'ajustement, et les spectres bruts sont en conséquence également présentés Figure 121. En complément, les spectres RMN et les cartographies EDX de surface du produit « 30h » sont montrés respectivement Figure 122 et Figure 124. Enfin, et afin de servir de référence, le diffractogramme X, les spectres RMN et les cartographies EDX rapportés par Ji et al. sont présentés Figure 120 et Figure 123.

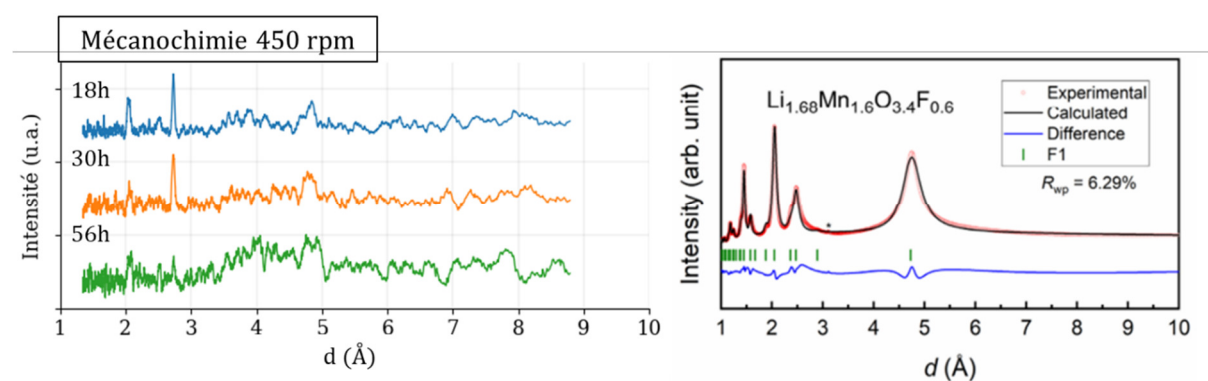


Figure 120. (gauche) diffractogrammes X des produits de la série des synthèses par mécanochemie, dont l'axe des abscisses a été converti en distances interréticulaires. (droite) diffractogramme X rapporté dans l'article de Ji et al. pour l'oxyfluorure de manganèse lithié LMOF06, formé par mécanochemie (de formule brute  $\text{Li}_{1.68}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{3.4}\text{F}_{0.6}$  ou  $\text{Li}_{1.05}\text{MnO}_{2.1}\text{F}_{0.4}$ ). Reproduit de <sup>60</sup>.



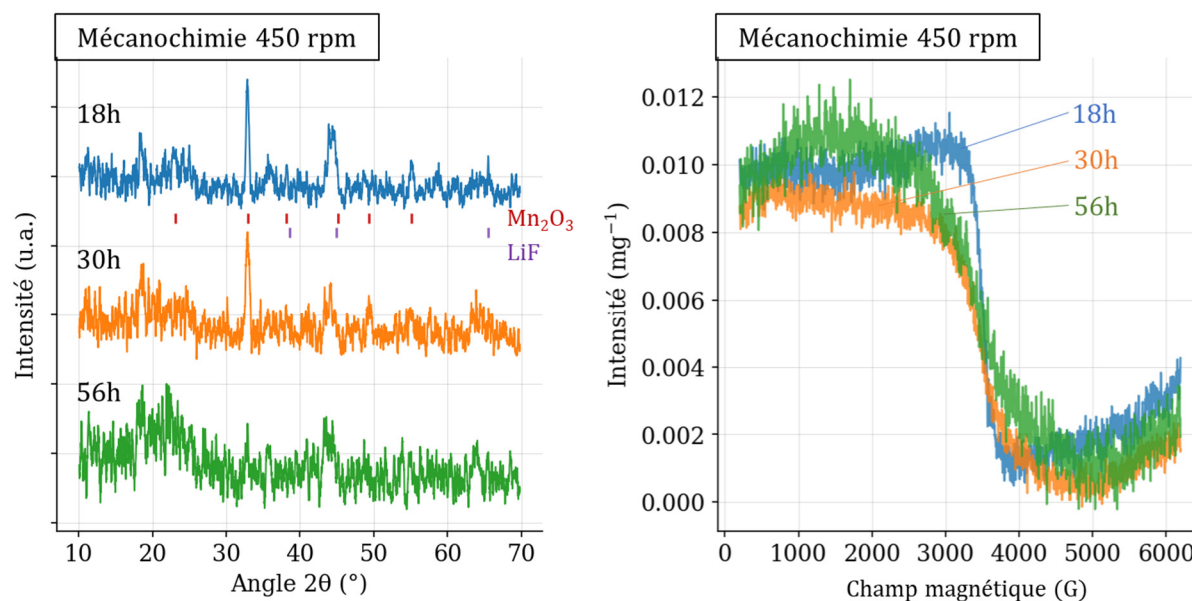


Figure 121. Diffractogrammes X sur poudre des produits de la série des oxyfluorures de référence synthétisés par mécanochimie, acquis pendant 1h sous argon. Spectres RPE des mêmes produits, cavité double à température ambiante sous argon.

Les diffractogrammes des trois produits sont très bruités, et les deux pics de Bragg pouvant être observés sont probablement indexés à des impuretés cristallines de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et LiF. Cela diffère du diffractogramme rapporté par Ji et al. qui présente des pics de Bragg clairement définis, dont les positions ne sont pas les mêmes que celles mesurées pour nos produits.

Le spectre RMN <sup>7</sup>Li du produit « 30h » est très peu intense, son amplitude est inférieure d'une décade par rapport aux spectres des produits synthétisés par calcinations. Il présente une unique contribution diamagnétique. De même, le spectre RMN <sup>19</sup>F du même produit est également inférieur en amplitude d'une décade par rapport aux produits obtenus par calcination et présente une unique contribution diamagnétique. L'analyse RMN confirme donc la présence d'une impureté de LiF, et la majeure partie des lithiums et fluors de l'échantillon semblent être silencieux. Cependant, et contrairement aux spectres rapportés par Ji et al., aucun massif paramagnétique large n'est observé. De même, la ligne de base de nos spectres est creusée et non plate.

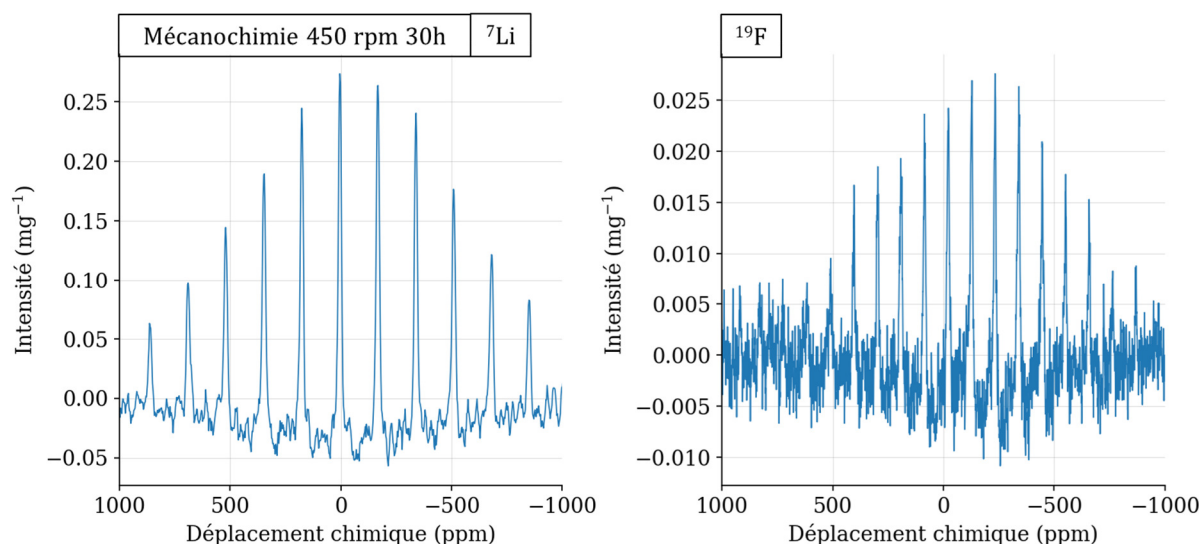


Figure 122. Spectres RMN  ${}^7\text{Li}$  (20 kHz) et  ${}^{19}\text{F}$  (30 kHz) de l'oxyfluorure de référence synthétisé par mécano-chimie pendant 30h, normalisés par leur masse. Acquisitions réalisées avec impulsion simple et rotation à l'angle magique (20kHz pour  ${}^7\text{Li}$ , 30 kHz pour  ${}^{19}\text{F}$ )

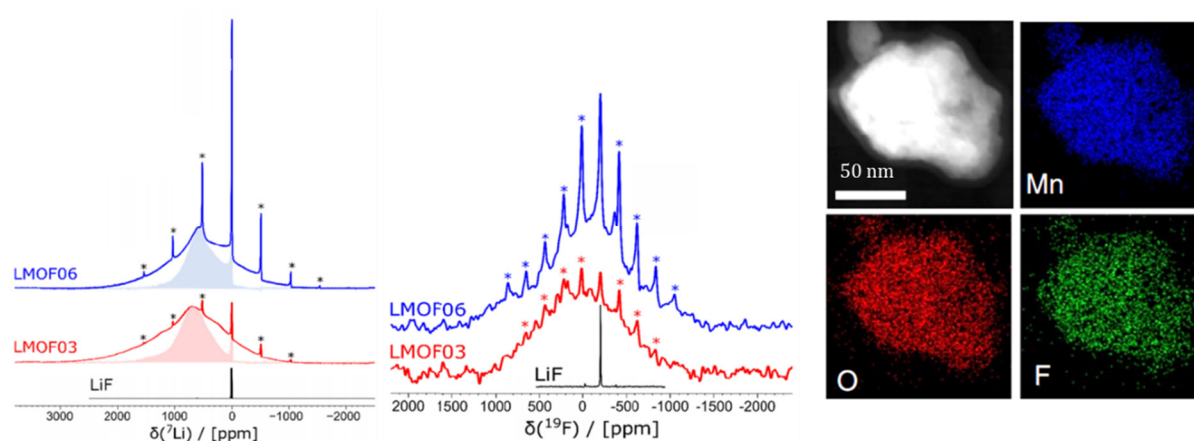


Figure 123. Spectres RMN spin-echo  ${}^7\text{Li}$  et cartographie spin-echo  ${}^{19}\text{F}$  des oxyfluorures de manganèse lithiés LMOF06 et LMOF03, acquis sur un Bruker Advance 300 MHz (7.05 Tesla), avec rotation à l'angle magique à 60 kHz. Le protocole d'acquisition utilisé dans l'article diffère sensiblement de celui utilisé pour caractériser les produits de cette thèse. Cartographies EDX de surface du composé LMOF06. Reproduit de <sup>60</sup>.

Enfin, les cartographies EDX de surface du produit « 30h » sont homogènes en manganèse, oxygène et fluor, à l'image de celles rapportées par Ji et al. Par ailleurs, les quatre spectres EDX ponctuels, réalisés sur deux particules différentes, sont très similaires et montrent que les détections de fluor et d'oxygène ne sont pas des artéfacts.

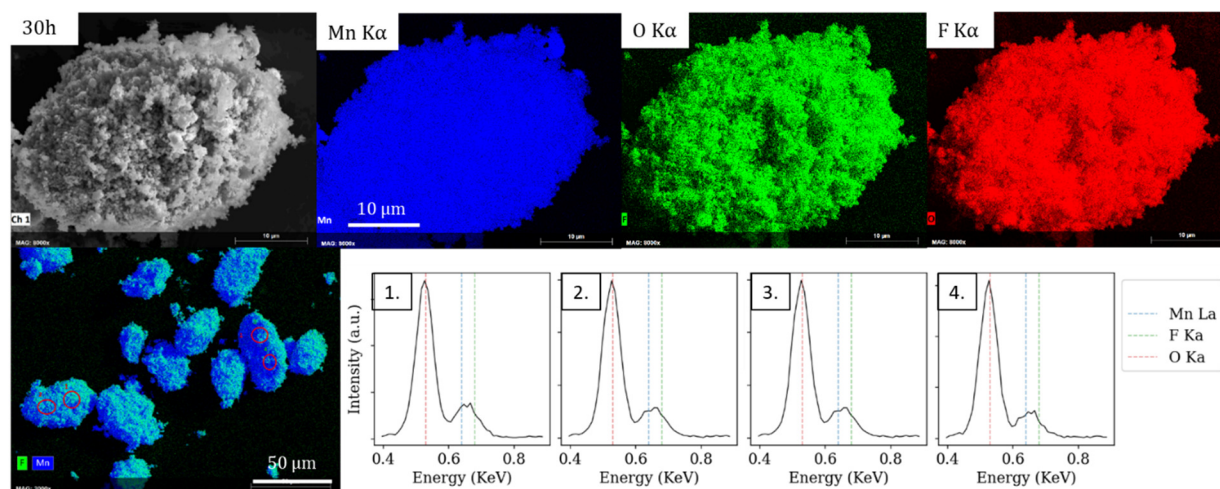


Figure 124. Cartographies EDX de l'oxyfluorure de référence synthétisé par mécano-chimie pendant 30h. Les portions des spectres EDX ponctuels mettant en évidence les raies O K $\alpha$ , F K $\alpha$  et Mn K $\alpha$  sont également représentés.

En résumé, le produit synthétisé par mécano-chimie semble bien correspondre à un oxyfluorure de manganèse (lithié), dont les caractérisations par DRX et RMN ne correspondent pas à celles rapportées par Ji et al., malgré l'utilisation du même protocole de synthèse.

### Conclusion du deuxième sous-chapitre

L'application du protocole d'exploration de l'axe des températures au précurseur  $\text{LiMnO}_2$  a permis d'identifier une large plage de réactivité comprise entre 290 et 500°C. Le mécanisme de fluoration correspondant a conduit à la production de différents fluorures de manganèse lithiés ( $\text{LiMnF}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{MnF}_5$  et  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$ ), ainsi qu'à la formation d'un probable oxyfluorure de manganèse lithié à 400°C.

La fluoration à cette même température d'un  $\text{LiMnO}_2$  synthétisé par mécano-chimie a cependant conduit à la formation de  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$ , indiquant une réactivité accrue pour ce second précurseur. En revanche, le précurseur  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ne semble pas réagir significativement avec le fluor à 400°C. L'application du protocole d'exploration de l'axe des températures à ces deux composés permettrait de caractériser plus finement leur réactivité vis-à-vis du fluor.

Enfin, la reproduction d'une synthèse par mécano-chimie issue de littérature semble avoir conduit à la formation d'un oxyfluorure de manganèse lithié. Les caractérisations de ce produit par DRX et RMN diffèrent cependant de celles publiées par les auteurs.



## Conclusions et résumés graphiques

### Lithiation des oxyfluorures de manganèse par calcination

Les séries de calcinations rapportées dans ce premier sous-chapitre ont conduit à la formation de différents oxydes de manganèse lithiés  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  et  $\text{LiMnO}_2$ , à la génération de  $\text{LiF}$  ou à la formation de différents oxydes de manganèse  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , mais aucun oxyfluorure de manganèse lithié n'a été observé.

L'atmosphère de réaction a un impact fort sur la nature des oxydes formés.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  est obtenu sous air, alors que  $\text{LiMnO}_2$  est obtenu sous vide, en accord avec les stœchiométries initiales  $\text{Mn}:\text{O}$  en phase solide. Le broyage à 100 rpm des mélanges de précurseurs semble abaisser les températures d'activation des réactions, mais sans avoir d'impact significatif sur la nature des produits. De même, la nature du précurseur oxyfluorure influe sur la température d'activation de la défluoruration de l'oxyfluorure, mais ne semble pas avoir d'impact sur la nature des produits. Enfin, choisir des précurseurs lithiés plus réactifs que  $\text{Li}_2\text{O}$  ne permet pas de modifier la nature de la réaction et les produits obtenus, du moins à  $300^\circ\text{C}$ .

### Stratégie : Li + Mn-O-F (voie solide)

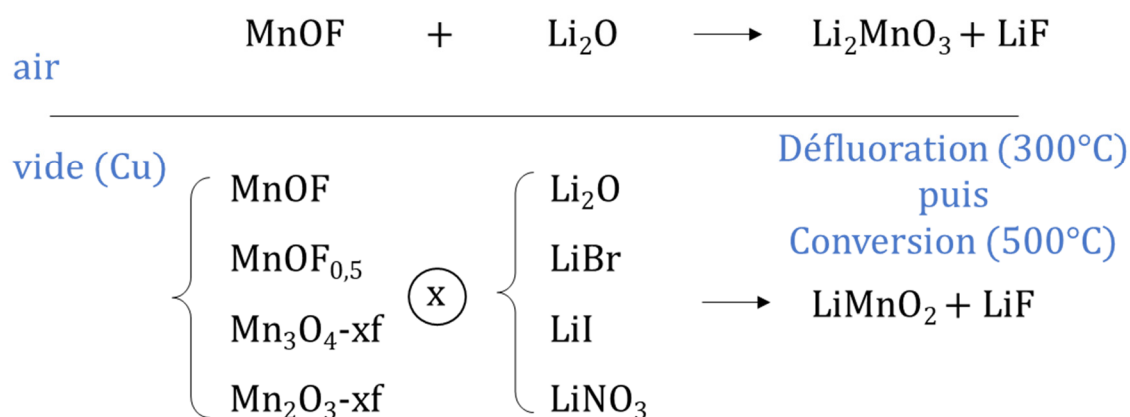


Figure 125. Résumé graphique du sous-chapitre sur les calcinations de mélanges précurseur lithié/oxyfluorure de manganèse

### Fluoruration d'oxydes de manganèse lithiés

L'application du protocole d'exploration de l'axe des températures au précurseur  $\text{LiMnO}_2$  a permis d'identifier une large plage de réactivité comprise entre  $290^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ . Le mécanisme de fluoruration correspondant a conduit à la production de différents fluorures de manganèse lithiés ( $\text{LiMnF}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{MnF}_5$  et  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$ ), ainsi qu'à la formation d'un probable oxyfluorure de manganèse lithié à  $400^\circ\text{C}$ .

La fluoruration à cette même température d'un  $\text{LiMnO}_2$  synthétisé par mécano-chimie a cependant conduit à la formation de  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$ , indiquant une réactivité accrue pour ce second précurseur. En revanche, le précurseur  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ne semble pas réagir significativement avec le fluor à  $400^\circ\text{C}$ . L'application du protocole d'exploration de l'axe des températures à ces deux composés permettrait de caractériser plus finement leur réactivité vis-à-vis du fluor.

Enfin, la reproduction d'une synthèse par mécano-chimie issue de littérature semble avoir conduit à la formation d'un oxyfluorure de manganèse lithié. Les caractérisations de ce produit par DRX et RMN diffèrent cependant de celles publiées par les auteurs.

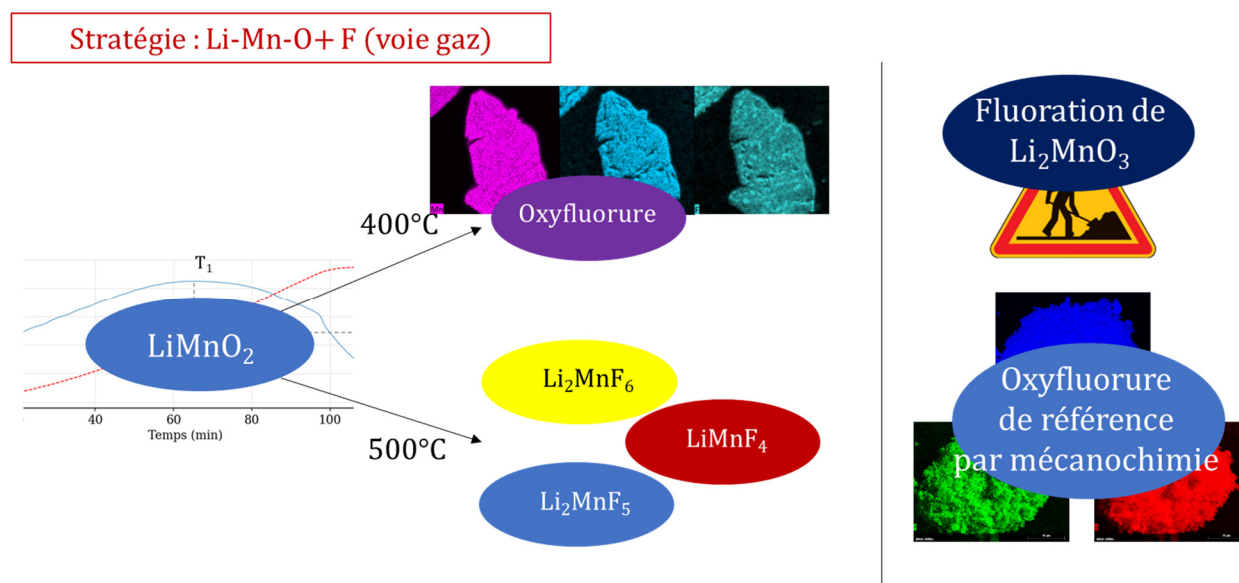


Figure 126. Résumé graphique du sous-chapitre sur les fluorations d'oxydes de manganèse lithiés



## V. Fluorations one-pot

V. Fluorations one-pot.....	199
A. Li <sub>2</sub> O comme précurseur lithié .....	201
B. LiBr comme précurseur lithié .....	208
1. Série one-pot à base de LiBr et MnO .....	209
2. Série one-pot en parallèle à base de LiBr et Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ou MnO <sub>2</sub> .....	216
3. Série one-pot à base de LiBr et MnO <sub>2</sub> .....	218
4. Série one-pot à base de LiBr et de Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	226
5. Précision sur les synthèses one-pot à température d'oxyfluoration de leur précurseur oxyde de manganèse .....	229
C. LiOH comme précurseur lithié.....	231
Conclusion, résumés graphiques et perspectives .....	238

Il a été montré dans le chapitre précédent comment la fluoration par voie gaz-solide d'oxydes de manganèse lithiés a conduit à la probable synthèse d'oxyfluorures de manganèse lithiés. Cette approche ne permet cependant pas d'exercer de contrôle sur les stœchiométries en lithium et en oxygène, puisque celles-ci sont fixées par le précurseur oxyde. La stratégie de synthèse one-pot a été mise en place en réponse à cette limitation. Elle consiste à étudier la fluoration par voie gaz d'un mélange solide constitué d'un précurseur lithié, potentiellement un oxyde, et d'un de manganèse, généralement un oxyde. Le ratio stœchiométrique entre les deux précurseurs solides offre un contrôle continu sur le ratio Li:Mn et le choix de leur nature parmi les nombreux oxydes de manganèse et composés lithiés permet un contrôle relativement fin sur le ratio initial Mn:O. La fluoration par voie gaz permet par ailleurs de profiter de plusieurs forces motrices différentes, à savoir la température à l'équilibre (fluoration lente), la température hors équilibre (fluoration fortement exothermique) et la force motrice chimique de  $F_2$  (ou HF selon le taux d'hydratation du précurseur solide).

En cela, l'approche one-pot est parmi les méthodes de synthèse traitées dans ce manuscrit celle offrant le plus de degrés de liberté, ce qui en fait une stratégie très puissante mais également très vaste à explorer. Puisque le comportement des différents oxydes de manganèse vis-à-vis du fluor moléculaire a déjà en partie été décrit dans ce document, la principale nouveauté de ce chapitre consiste à étudier le comportement des précurseurs lithiés. Pour cette raison, il a été choisi de classer les synthèses présentées dans ce chapitre selon leur précurseur lithié.

### A. $Li_2O$ comme précurseur lithié

Les deux précurseurs lithiés les plus simples en termes de composition dans le contexte de ce travail sont LiF,  $Li_2O$  et  $Li_2O_2$ , puisqu'ils n'apportent au milieu réactionnel aucun élément différent de Li-Mn-O-F. LiF est cependant un composé perfluoré qui ne réagit a priori pas avec le fluor, et a pour cette raison été écarté, et  $Li_2O_2$  se décompose en  $Li_2O$  vers  $340^\circ C$  et a ainsi également été exclu<sup>107</sup>. La première série de synthèses one-pot est donc réalisée avec  $Li_2O$  comme précurseur lithié et MnO ou  $Mn_2O_3$  comme précurseurs de manganèse. Les précurseurs solides de cette série sont simplement mélangés sous air et, sauf exception, ne sont ni broyés ni préparés en boîte à gants.

En témoin, le protocole d'exploration de l'axe des températures est appliqué au précurseur  $Li_2O$  seul. Ce protocole décrit dans les chapitres précédents commence par la mise sous vide primaire du réacteur, puis le fluor est injecté à température ambiante en quantité

suffisante pour être considéré sur-stœchiométrique. Une rampe de température de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  est alors appliquée, de  $20^{\circ}\text{C}$  à  $400^{\circ}\text{C}$  dans le cas précis de cette synthèse témoin. Dans le cas des oxydes de manganèse, le fluorure de plus haut degré possiblement attendu est  $\text{MnF}_4$ , et le critère appliqué de sur-stœchiométrie était de 5 fluors par manganèse. Dans le cas des synthèses one-pot, ce critère dépend de la nature du précurseur lithié, et des deux stœchiométries en Li et en Mn de la phase solide. De fait, ce critère a parfois été mal appliqué dans le travail rapporté ici, ce qui conduit certains protocoles d'exploration à avoir possiblement été réalisés en sous-stœchiométrie en fluor. Afin d'en rendre compte, les stœchiométries initiales globales Li:Mn:F de chaque expérience seront détaillées dans les différentes tables de description des paramètres de synthèse.

La courbe de dérivée acquise durant le protocole d'exploration témoin appliqué à  $\text{Li}_2\text{O}$  est tracée Figure 127, aux côtés de celle enregistrée pour un mélange one-pot  $2.2\text{Li}_2\text{O}:\text{MnO}$  (protocole d'exploration cependant appliqué jusqu'à  $500^{\circ}\text{C}$  et non  $400^{\circ}\text{C}$ ). En second témoin, la courbe dérivée précédemment acquise en appliquant le protocole d'exploration au précurseur  $\text{MnO}$  seul est également tracée Figure 127. Enfin, les différentes fluorations one-pot discutées plus loin dans cette partie sont graphiquement représentées sur la même figure, afin de proposer une vue d'ensemble de ce qui a été testé.

Aucun puits de dérivée significative n'est observé vers 30-35 min ( $110^{\circ}\text{C}$ ) sur la courbe du mélange one-pot, contrairement à celui observé sur celle du témoin «  $\text{MnO}$  ». Il a été montré dans le chapitre sur la fluoration des oxydes que ce puits de dérivée correspond à l'activation du mécanisme d'oxyfluoration de  $\text{MnO}$ . En revanche, une large diminution de la valeur de dérivée est observée dans la plage comprise entre les minutes 40 ( $130^{\circ}\text{C}$ ) et 70-75 ( $350^{\circ}\text{C}$ ), décrivant possiblement une réaction progressive et/ou à la cinétique lente et indépendante de la température. Le minimum de cette baisse coïncide avec le second puits de dérivée du témoin «  $\text{MnO}$  » correspondant à la formation de  $\text{MnF}_3$ . Le témoin «  $\text{Li}_2\text{O}$  » présente également une baisse de dérivée entre les minutes 50 et 70, de bien moindre amplitude. Enfin, la courbe du mélange one-pot présente un pic de dérivée autour de 80 min ( $400^{\circ}\text{C}$ ) qui coïncide avec le troisième puits de dérivée observé pour le témoin «  $\text{MnO}$  », dont le mécanisme n'a pas pu être déterminé dans le chapitre sur la fluoration des oxydes de manganèses. Les arrêts de la rampe en température sont observables respectivement vers 75 min sur la courbe du témoin «  $\text{Li}_2\text{O}$  » et vers 95 min sur la courbe du mélange one-pot. Il ne semble pas y avoir de correspondance évidente entre la réactivité des précurseurs seuls et leur réactivité en mélange dans le cas de «  $2.2\text{Li}_2\text{O}:\text{MnO}$  ».



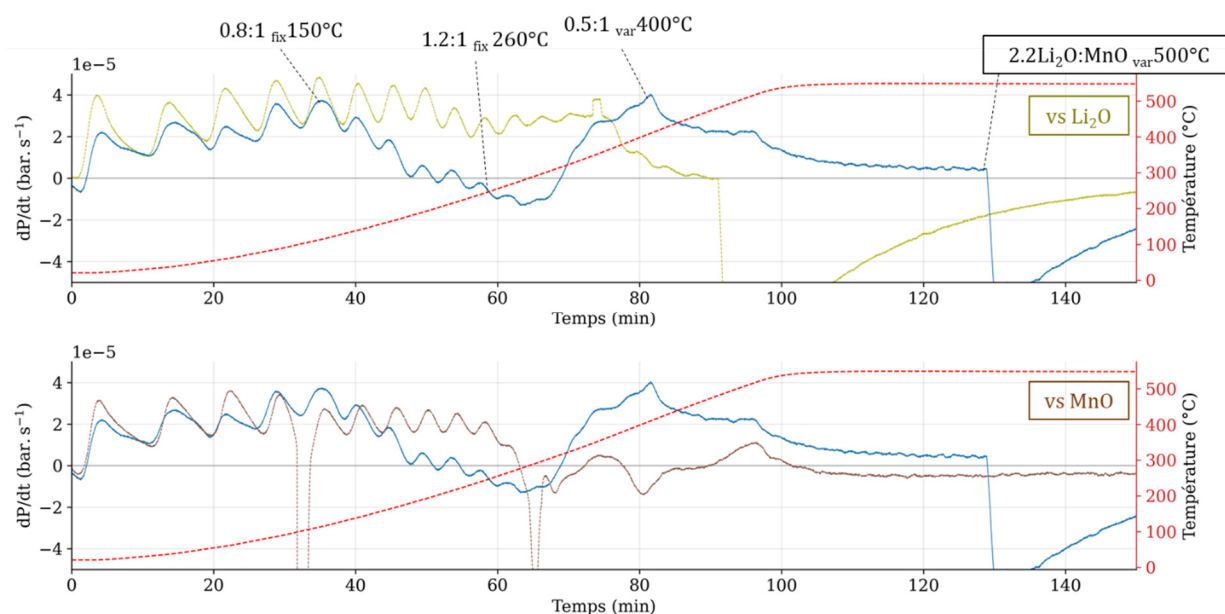


Figure 127. En bleu, protocole d'exploration de l'axe des températures appliqué à la préparation «  $2\text{Li}_2\text{O}:\text{MnO}$  » avec une rampe de  $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  de  $20^\circ\text{C}$  à  $500^\circ\text{C}$ . En témoins, les protocoles d'exploration de l'axe des températures appliqués à  $\text{Li}_2\text{O}$  (seulement jusqu'à  $400^\circ\text{C}$ ) et à  $\text{MnO}$  sont également tracés.

Le même protocole d'exploration a été appliqué à un mélange  $2.2\text{Li}_2\text{O}:\text{Mn}_2\text{O}_3$ , et la courbe de dérivée correspondante est tracée Figure 128, et accompagnée des courbes témoins de ses deux précurseurs.

Cette courbe présente un puit de dérivée autour de 65 min ( $260^\circ\text{C}$ ), coïncidant avec le puit de dérivée du témoin «  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  » correspondant à l'activation du mécanisme d'oxyfluoration/fluoration de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Le puit de dérivée du mélange one-pot est cependant significativement plus large et présente en conséquence un début d'activation à plus basse température. Un pic de dérivée est également observé peu après 80 min ( $400^\circ\text{C}$ ) pour le mélange one-pot, et ne se retrouve pas sur la courbe du témoin «  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ». Ce pic est observé pour les deux mélanges one-pot, et pourrait correspondre à une réaction typiquement one-pot. Il pourrait cependant également correspondre à une réactivité du précurseur  $\text{Li}_2\text{O}$ . L'arrêt à  $400^\circ\text{C}$  du protocole d'exploration pour ce témoin ne permet cependant pas de vérifier cette seconde hypothèse.

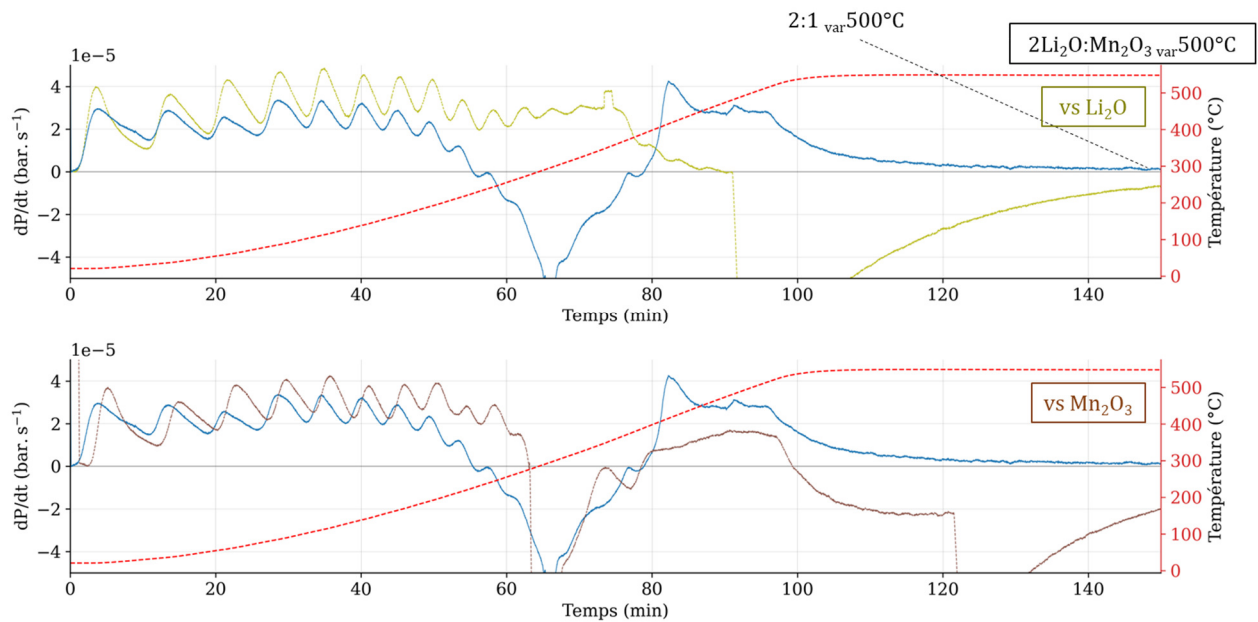


Figure 128. Protocole d'exploration de l'axe des températures appliqué à la préparation «  $\text{Li}_2\text{O}:\text{Mn}_2\text{O}_3$  » avec une rampe de  $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  de  $20^\circ\text{C}$  à  $500^\circ\text{C}$ . En témoins, les protocoles d'exploration de l'axe des températures appliqués à  $\text{Li}_2\text{O}$  (seulement jusqu'à  $400^\circ\text{C}$ ) et à  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  sont également tracés.

La Table 24 résume les paramètres de synthèse des différents produits one-pot présentés dans cette partie, et précise la logique derrière chacune de ces expériences. Les ratios molaires Li:Mn:F présentés permettent d'apporter un exemple de non-respect du critère d'excès en fluor évoqué précédemment. En effet, le produit «  $2.2\text{Li}_2\text{O}:\text{MnO}_{\text{var}500^\circ\text{C}}$  » présente un ratio initial de  $6.5 : 1.5 : 10.5$ , et si l'on attribue par la pensée un fluor à chaque lithium, il reste dans le milieu réactionnel 4 fluors pour 1.5 manganèses, soit un ratio Mn:F de 2.7 inférieur par exemple au ratio nécessaire à la formation de  $\text{MnF}_3$ . Cette difficulté sera progressivement mieux traitée au fur et à mesure des séries présentées dans ce chapitre, en augmentant significativement les quantités de fluor injectées.

Produit	Pré-traitement	Ratio molaire Li : Mn : F	Logique derrière la synthèse
$\text{Li}_2\text{O}$ var400°C	Mélangé sous air	17 : 27	Protocole d'exploration témoin pour $\text{Li}_2\text{O}$
0.8 $\text{Li}_2\text{O}$ :MnO fix150°C	Mélangé sous air	6.5 : 4 : 44	A température d'oxyfluoration de MnO
1.2 $\text{Li}_2\text{O}$ :MnO fix260°C	Mélangé sous air	7 : 3 : 13	Mécanisme derrière le large puits de pression
0.5 $\text{Li}_2\text{O}$ :MnO var400°C	Mélangé sous air	2.5 : 2.5 : 25	Mécanisme derrière le pic à 400°C
2.2 $\text{Li}_2\text{O}$ :MnO var500°C	Mélangé sous air	6.5 : 1.5 : 10.5	Protocole d'exploration pour 2 $\text{Li}_2\text{O}$ :MnO
2.2 $\text{Li}_2\text{O}$ :Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> var500°C	Mélangé sous air	7 : 1.6 : 12.5	Protocole d'exploration pour 2 $\text{Li}_2\text{O}$ :Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Table 24. Résumé des conditions de synthèses des produits de la série des fluorations one-pot à base de  $\text{Li}_2\text{O}$

Les diffractogrammes du précurseur  $\text{Li}_2\text{O}$  et des produits de cette première série de synthèses one-pot sont présentés Figure 129. Celui du précurseur «  $\text{Li}_2\text{O}$  » est majoritairement indexé à  $\text{Li}_2\text{O}$  et présente des pics mineurs qui pourraient être indexés à une impureté de  $\text{LiOH}$ . Celui du produit de fluoration témoin «  $\text{Li}_2\text{O}$  var400°C » est indexé à un mélange  $\text{Li}_2\text{O}$ : $\text{LiF}$  et montre que la réaction de fluoration du précurseur est loin d'être terminée à cette température pourtant suffisante à convertir les oxydes de manganèse en  $\text{MnF}_3$ . Le diffractogramme du produit one-pot « 0.8:1 fix150°C » est majoritairement indexé à  $\text{Li}_2\text{O}$  avec quelques impuretés de  $\text{LiF}$ , en cohérence avec l'observation précédente. Il ne présente par ailleurs aucune autre phase cristalline, ce qui indique la réaction totale du précurseur  $\text{MnO}$ , malgré l'absence de puits de dérivée sur la courbe de dérivée de pression. Le produit étant amorphe, il est possible que ce soit un composé proche des oxyfluorures  $\text{MnOF}_x$  décrits dans le chapitre sur la fluoration des oxydes de manganèse. Enfin, le diffractogramme du produit « 1.2:1 fix260°C » est principalement indexé à  $\text{LiF}$  avec une contribution mineure de  $\text{Li}_2\text{O}$ , ce qui est surprenant au regard de celui du produit «  $\text{Li}_2\text{O}$  var400°C » discuté précédemment. L'injection de fluor à chaud semble augmenter significativement la réactivité du mélange. Deux pics supplémentaires sont observés à 21° et 24° et pourraient être respectivement indexés à  $\text{MnO}_2$  et  $\text{MnF}_3$ , mais le reste du diffractogramme est trop bruité pour conclure à ce sujet.

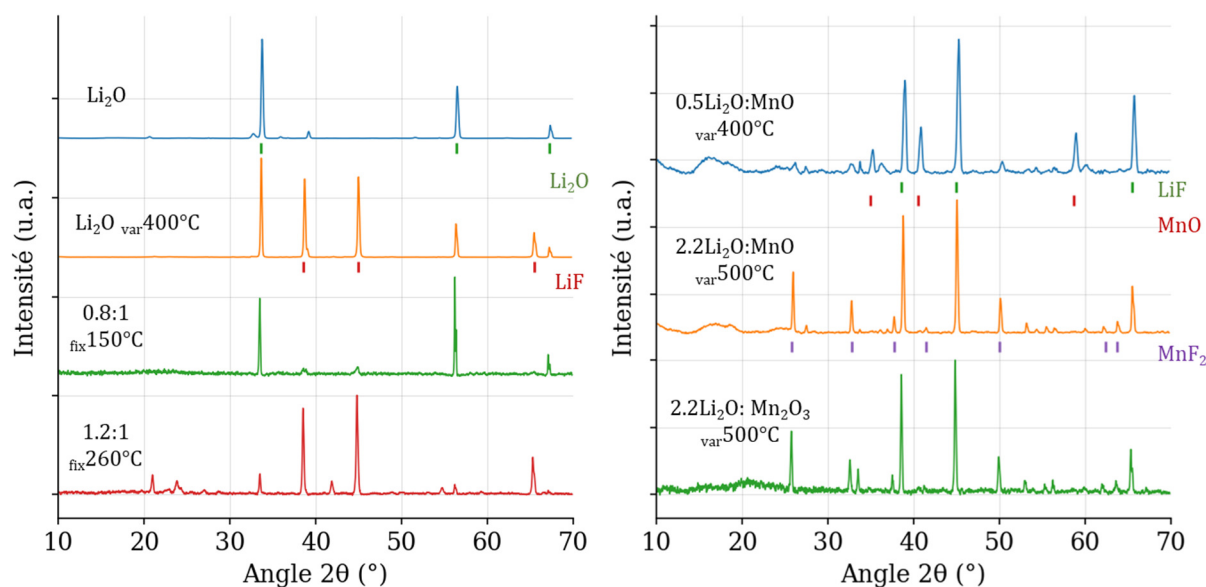


Figure 129. Diffractogrammes X sur poudre des produits de la série des fluorations one-pot à base de  $\text{Li}_2\text{O}$ , acquis pendant 1h sous argon.

Sur l'autre partie de la figure, le diffractogramme du produit «  $0.5\text{Li}_2\text{O}:\text{MnO}$  var  $400^\circ\text{C}$  » est principalement indexé à LiF et MnO, et présente des pics mineurs difficiles à indexer. Cette observation de MnO cristallin est contradictoire avec, d'une part l'amorphisation de la phase manganèse observée pour «  $0.8:1$  fix  $150^\circ\text{C}$  », et d'autre part les résultats du chapitre sur la fluoration des oxydes de manganèse, qui prouvent la conversion de MnO en  $\text{MnF}_3$  à  $400^\circ\text{C}$ , sachant que le ratio initial Li:Mn:F de  $2.5 : 2.5 : 25$  respecte le critère d'excès en fluor. La courbe de pression de cette synthèse n'a malheureusement pas été enregistrée, ce qui ne permet de vérifier si une anomalie s'est produite. Au contraire, les diffractogrammes des deux synthèses one-pot «  $2.2\text{Li}_2\text{O}:\text{MnO}$  var  $500^\circ\text{C}$  » et «  $2.2\text{Li}_2\text{O}:\text{Mn}_2\text{O}_3$  var  $500^\circ\text{C}$  » sont identiquement indexés à LiF et  $\text{MnF}_2$ , avec une impureté de  $\text{Li}_2\text{O}$  dans le cas de «  $2.2\text{Li}_2\text{O}:\text{Mn}_2\text{O}_3$  var  $500^\circ\text{C}$  », ce qui est cohérent avec les faibles quantités de fluor injectées ne permettant pas de respecter le critère d'excès en fluor. Les résultats présentés dans le chapitre sur la fluoration des oxydes laisseraient cependant attendre l'observation conjointe de  $\text{MnF}_2$  et  $\text{MnO}_2$  ou  $\text{MnF}_2$  et  $\text{Mn}_2\text{F}_5$ , ce qui n'est pas le cas.

En complément, l'analyse des spectres RPE, présentée Figure 130, révèle une intensité RPE particulièrement faible pour le produit «  $1.2:1$  fix  $260^\circ\text{C}$  », en accord avec la possible détection de  $\text{MnF}_3$  en diffraction et une intensité particulièrement importante pour le produit «  $2.2\text{Li}_2\text{O}:\text{MnO}$  var  $500^\circ\text{C}$  » typique de  $\text{MnF}_2$ , en accord avec les données de diffraction X. En revanche, l'intensité RPE dans la moyenne du produit «  $2.2\text{Li}_2\text{O}:\text{Mn}_2\text{O}_3$  var  $500^\circ\text{C}$  » indique la coexistence de  $\text{MnF}_2$  avec un composé contenant du  $\text{Mn}^{3+}$ .

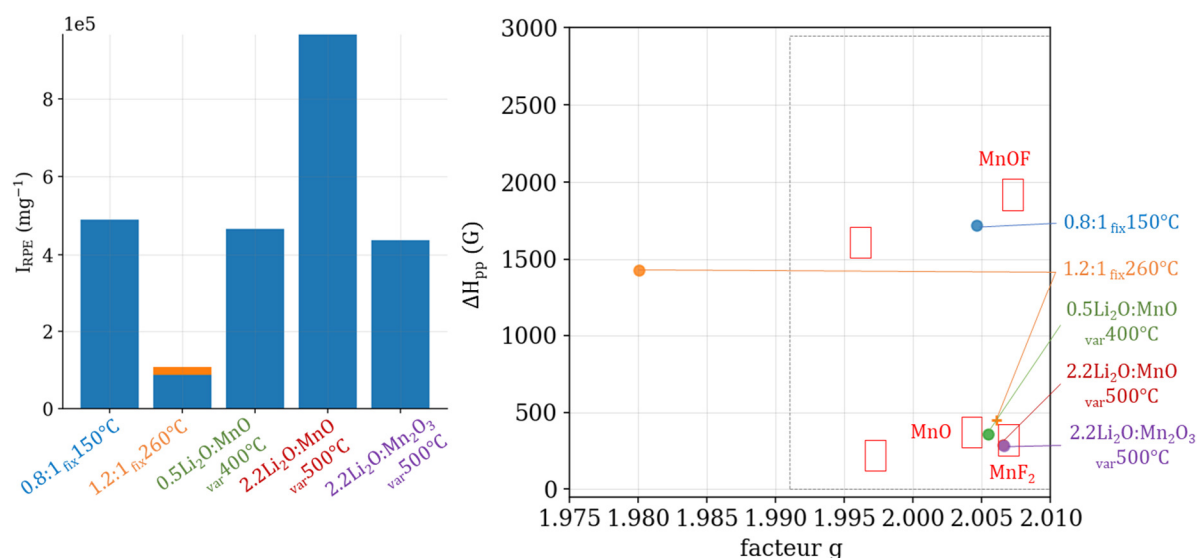


Figure 130. Analyse des intensités, largeurs pic-à-pic et facteurs g des spectres RPE des produits de la série des fluorations one-pot à base de Li<sub>2</sub>O, cavité double à température ambiante sous argon.

Qualitativement, les deux produits à 500°C sont situés dans la zone de MnF<sub>2</sub> en accord avec la diffraction, et le produit « 0.5Li<sub>2</sub>O:MnO var 400°C » se place entre les zones de MnO et MnF<sub>2</sub> ce qui ne permet ni d'infirmer ni de soutenir l'indexation de son diffractogramme à MnO. Le produit « 0.8:1 fix 150°C » est situé dans la zone typique des oxyfluorures obtenus à 140°C et non dans celle typique de MnOF, précédemment obtenu par oxyfluoruration de MnO à 150°C. Enfin, la contribution majeure du produit « 1.2:1 fix 260°C » ne correspond à aucune référence connue et sa contribution mineure est proche de MnF<sub>2</sub>. Du fait de la faible intensité RPE de ce composé, ces deux contributions sont cependant des impuretés à l'échelle de l'échantillon.

En résumé, le précurseur Li<sub>2</sub>O est particulièrement peu réactif vis-à-vis du fluor moléculaire dans nos conditions d'usage. Les différentes fluorations one-pot réalisées sur des mélanges de précurseurs préparés sous air, et généralement non broyés, ont mené à la synthèse de LiF, MnF<sub>2</sub>, d'oxyfluorures de manganèse et potentiellement de MnO<sub>2</sub>, et non à la synthèse de composés de type Li-Mn-O-F souhaités. La synthèse one-pot réalisée à 400°C présente des résultats surprenants et mériterait d'être réalisée à nouveau pour en vérifier la reproductibilité.

## B. LiBr comme précurseur lithié

Il a été montré dans la partie précédente que le précurseur  $\text{Li}_2\text{O}$  est particulièrement peu réactif vis-à-vis du fluor moléculaire. En conséquence, un précurseur lithié plus réactif est utilisé dans cette partie, en l'occurrence LiBr. Sur le papier, la réaction de ce composé avec le fluor produit des fluorures de brome  $\text{BrF}_3$  ou  $\text{BrF}_5$  qui se vaporisent respectivement à  $126^\circ\text{C}$  et  $41^\circ\text{C}$  à pression atmosphérique. Ces sous-produits bromés ne devraient donc pas être retrouvés dans la phase solide. Ce choix a été réalisé par analogie avec l'utilisation de KBr dans certains protocoles de fluoration développés par le laboratoire. Ce précurseur est cependant très sensible à l'humidité, et son hydrolyse est visible à l'œil dès quelques dizaines de secondes d'exposition. Pour illustrer ce phénomène, et tenter d'observer les états hydrolysés du précurseur, une acquisition sous air d'un diffractogramme X a été réalisée. Aucun pic de diffraction n'a cependant été observé, et à la sortie du diffractomètre, le support en verre était recouvert d'un produit liquide et non d'une poudre. Une acquisition sous argon a été réalisée en réponse, et est tracée Figure 127. Son indexation à LiBr prouve que le précurseur stocké en boîte à gants est stable et non hydrolysé.

Une étude témoin est réalisée sur le précurseur seul, dans le cadre de laquelle deux produits de fluoration sont obtenus : « LiBr<sub>fix</sub>20°C » et « LiBr<sub>var</sub>400°C ». Ces synthèses sont les premières à être réalisées avec le tupperware protecteur développé durant ce doctorat, permettant de limiter autant que possible les durées d'exposition à l'air des préparations de précurseurs et des produits de fluoration. Les diffractogrammes des deux produits synthétisés à  $20^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$  sont indexés à LiF et permettent de montrer que LiBr réagit significativement avec le fluor moléculaire dès la température ambiante en perdant le brome, du moins du point de vue de la phase cristallisée. En complément, des cartographies EDX de surface ont été réalisées sur un produit one-pot « LiBr:MnO<sub>fix</sub>20°C » et sont présentées Figure 131. Ce produit est décrit plus en détail dans la partie suivante, et les cartographies réalisées servent à montrer l'absence de brome indépendamment de la cristallinité, pour un produit également synthétisé à température ambiante. L'intensité du signal Br  $K\alpha$  est en effet de même ordre de grandeur sur les particules que sur le fond de l'image, ce qui indique l'absence de brome de la surface des particules, et le spectre EDX global des cartographies appuie ce point en montrant l'absence de signal à l'emplacement théorique de la raie Br  $K\alpha$ . Ces observations permettent d'écarter l'hypothèse de la simple amorphisation de LiBr.

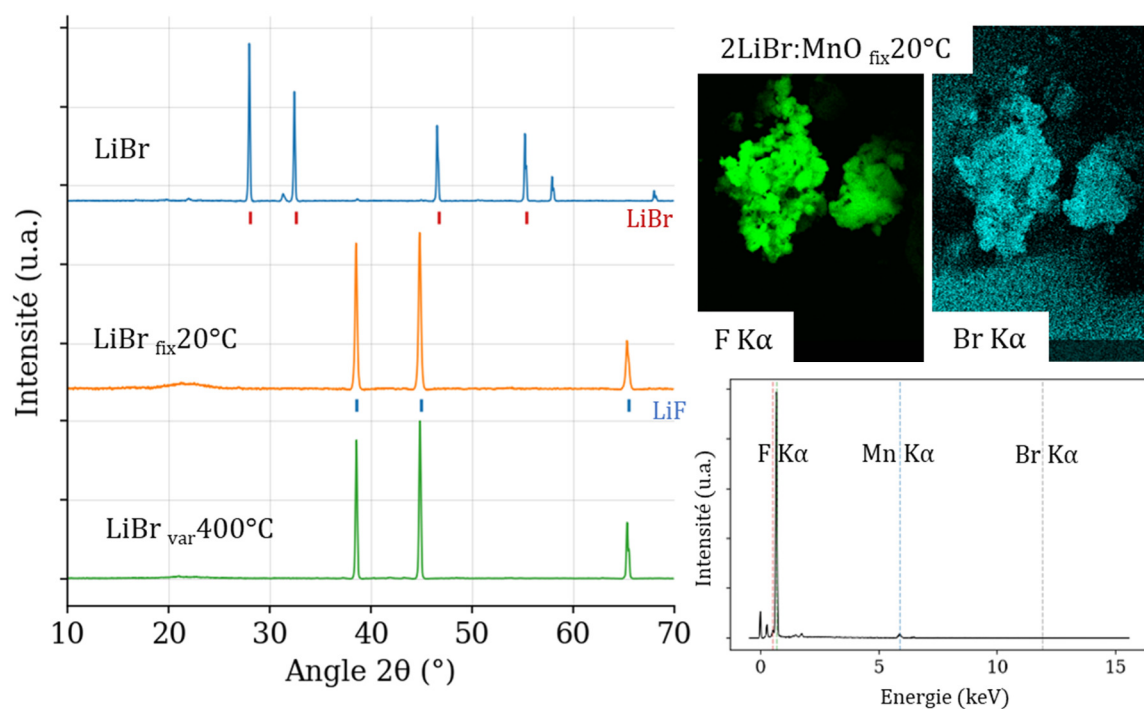


Figure 131. Diffractogrammes X sur poudre des produits de la série des fluorations témoins du précurseur LiBr, acquis pendant 1h sous argon. Cartographies EDX du produit de la fluoration à 20°C d'un mélange LiBr:MnO, et spectre EDX de la cartographie.

En résumé, le précurseur LiBr est effectivement très réactif vis-à-vis du fluor moléculaire.

### 1. Série one-pot à base de LiBr et MnO

La stratégie de synthèse one-pot offre de multiples degrés de liberté, comprenant le ratio molaire précurseur Li/précurseur Mn, le choix du précurseur Mn et donc de la stœchiométrie en oxygène, la température et les détails du protocole de synthèse ainsi que la nature du pré-traitement des précurseurs (mélange, broyage, pastillage, sous air, sous argon). Il est difficile de réaliser une exploration exhaustive de l'ensemble des possibilités ouverte par cette stratégie, et des effets de seuil comme l'activation des réactions limite la pertinence d'un plan d'expérience linéaire. Des tentatives visant à réaliser plusieurs synthèses en parallèle ont été effectuées, afin d'acquérir en une fois une vue d'ensemble de l'effet de plusieurs paramètres. Ainsi, six petites nacelles de nickel passivées ont été montées afin de pouvoir réaliser la fluoration parallèle de six mélanges de précurseurs différents. La première implémentation de ce protocole a été réalisée avec les préparations de précurseurs suivantes :

- LiBr:MnO 1:1 mélangé sous argon
- LiBr:MnO 1:1 broyé sous argon
- LiBr:MnO 1:1 broyé sous argon puis pastillé sous air



- LiBr:MnO 2:1 mélangé sous argon
- LiBr:MnO 2:1 broyé sous argon
- LiBr:MnO 2:1 broyé sous argon puis pastillé sous air

Le tupperware protecteur n'avait pas été fabriqué au moment où cette synthèse a été effectuée, et l'ensemble de ces préparations a donc été exposée à l'air pendant quelques dizaines de secondes, durant l'étape de pesée initiale. Le protocole d'exploration de l'axe des températures a été réalisé sur ce groupe de préparations, avec une rampe de température de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  allant de  $20^{\circ}\text{C}$  à  $500^{\circ}\text{C}$ . Une photographie avant/après des six petites nacelles est présentée Figure 132. On observe l'existence de boulettes de frittage, généralement sur le centre ou le dessus des produits, et particulièrement importantes dans le cas des préparations mélangées, conduisant à une grande inhomogénéité des produits issus de ces dernières. Pour cette raison, les produits mélangés ne seront pas discutés dans cette partie.

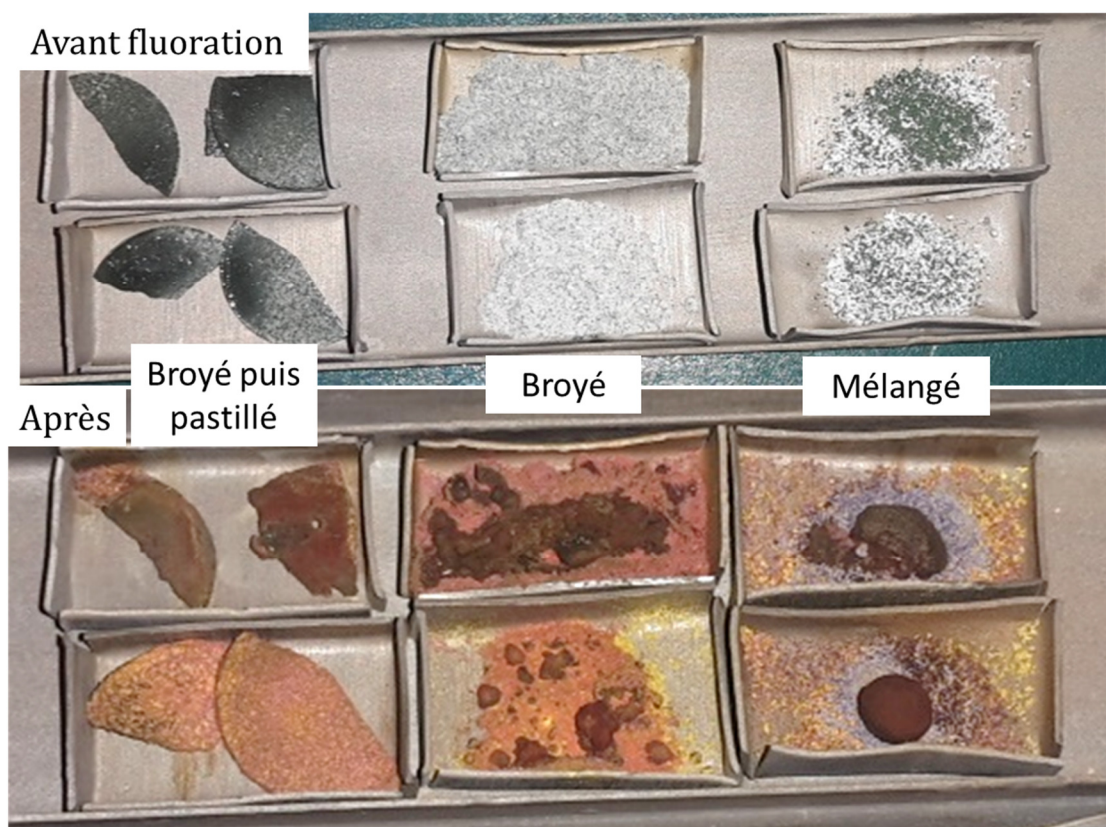


Figure 132. Photographies avant et après fluoration des six nacelles de la première fluoration en parallèle visant à explorer la chimie one-pot à base de LiBr (poudre blanche) et de MnO (poudre verte). Les préparations de la ligne supérieure ont un ratio molaire LiBr:MnO de 1:1, celles de la ligne inférieure ont un ratio de 2:1. Le fluor est injecté sur la droite par rapport aux photographies.

La courbe dérivée de la pression acquise durant la fluoration témoin de LiBr seul est présentée Figure 133. Les valeurs de dérivée négatives à 0 min ( $20^{\circ}\text{C}$ ) témoignent de sa réactivité dès  $20^{\circ}\text{C}$ , et un pic de dérivée significatif est observé vers  $80^{\circ}\text{C}$ . Cela pourrait



correspondre à la vaporisation de  $\text{BrF}_3$  qui se déroule à  $126^\circ\text{C}$  à pression atmosphérique, un pic de dérivée similaire sera observé dans la même gamme de température pour le témoin «  $\text{LiOH}$  » présenté dans la dernière partie de ce chapitre, et il est donc possible que ce motif résulte d'un autre mécanisme. La courbe de dérivée de l'expérience de fluoration en parallèle est également tracée Figure 133. Cette courbe agrège cependant le comportement des six mélanges de précurseurs, ce qui rend son exploitation plus limitée. On retrouve tout de même les valeurs négatives à  $20^\circ\text{C}$ , le pic à  $80^\circ\text{C}$  et un puits de dérivée vers  $100^\circ\text{C}$  qui coïncide avec celui observé pour le témoin «  $\text{MnO}$  », indiquant l'activation de la formation de  $\text{MnOF}$ . Une légère diminution de la dérivée est également observée vers  $280^\circ\text{C}$ , coïncidant avec le puit marquant l'activation de la formation de  $\text{MnF}_3$ .

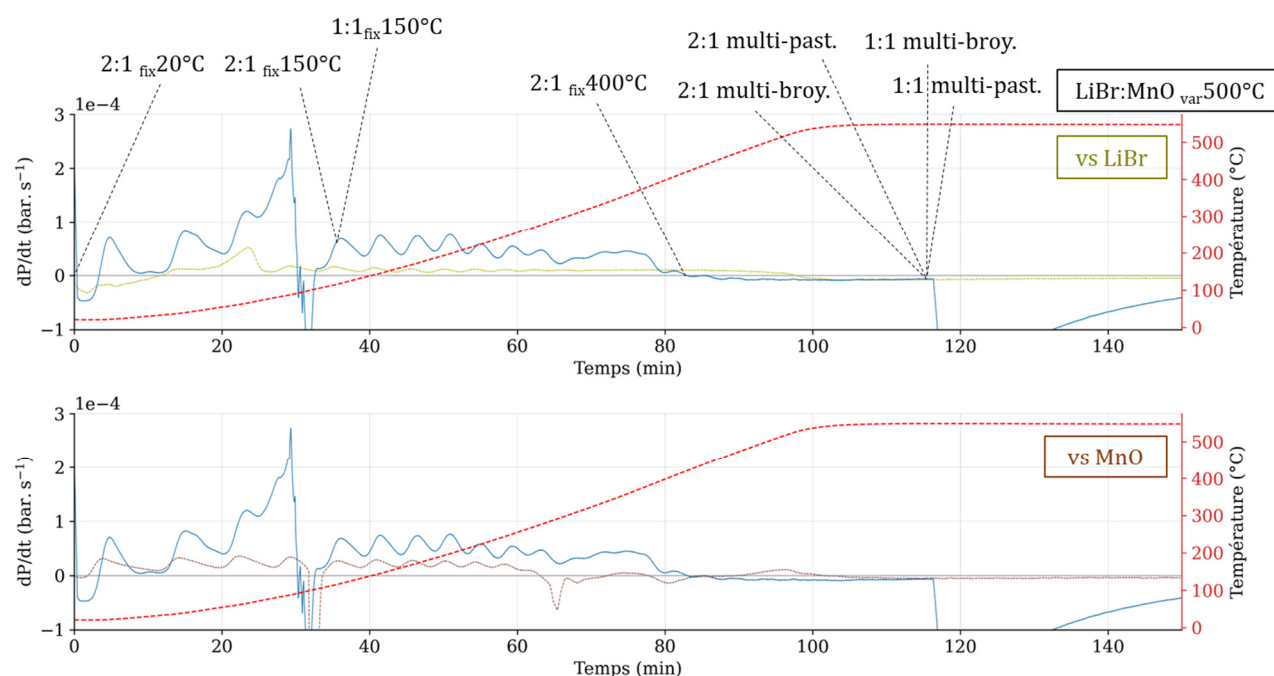


Figure 133. Protocole d'exploration de l'axe des températures appliqué à la préparation «  $\text{LiBr}:\text{MnO}$  » avec une rampe de  $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  de  $20^\circ\text{C}$  à  $500^\circ\text{C}$ . En témoin, les protocoles d'exploration de l'axe des températures appliqués à  $\text{LiBr}$  et à  $\text{MnO}$  sont également tracés.

Quatre autres fluorations one-pot à base de  $\text{LiBr}$  et  $\text{MnO}$  ont été conduites pour tenter d'élucider les mécanismes derrière les variations de dérivées. Les paramètres de ces synthèses sont décrits dans la Table 25.

<b>Produit (LiBr:MnO)</b>	<b>Pré-traitement</b>	<b>Ratio molaire Li : Mn : F</b>	<b>Logique de la synthèse</b>
1:1 var500°C multi-broy.	Broyé sous argon	1.8 : 1.8 : ?*	Première exploration de la chimie one-pot à base de LiBr
1:1 var500°C multi-past.	Broyé sous argon puis pastillé sous air	1.4 : 1.4 : ?	Première exploration
2:1 var500°C multi-broy.	Broyé sous argon	1.1 : 0.6 : ?	Première exploration
2:1 var500°C multi-past.	Broyé sous argon puis pastillé sous air	1.3 : 0.7 : ?	Première exploration
2:1 fix20°C	Broyé sous air	3 : 1.5 : 33	Réactivité à température ambiante
2:1 fix150°C	Broyé sous argon (Tupperware)	5.1 : 2.6 : 30	Mécanisme derrière le puit à 100°C
1:1 fix150°C	Mécano-broyé sous argon (Tupperware)	4.6 : 4.6 : 43	Sans la sur-stœchiométrie en lithium à température d'oxyfluoration
2:1 fix400°C	Broyé sous air	2.7 : 1.5 : 32	Mécanisme derrière la chute à 380°C

Table 25. Résumé des conditions de synthèse des produits de la série des fluorations one-pot à base de LiBr et MnO. \*Dans le cas des fluorations en parallèle, le volume total de fluor injecté a été mesuré, mais sa répartition entre les six nacelles n'est pas maîtrisée et le ratio Mn:F effectif perçu par chaque nacelle reste inconnu, d'où le « ? ».

Les diffractogrammes des produits de cette série de fluorations one-pot sont présentés Figure 134. Celui du produit « 1:1 multi-broy. » est bruité, indexé à  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$  et LiF, et semble présenter un dédoublement de pic. Celui du produit « 1:1 multi-past. » est indexé à  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$ ,  $\text{MnF}_3$ , LiF et présente un pic mineur à  $25^\circ$  qui ne correspond à aucune des références de notre base de données. Le diffractogramme « 2:1 multi-broy. » est indexé à  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$ ,  $\text{MnF}_3$ ,  $\text{MnF}_2$ , LiF et présente également un pic à  $25^\circ$ , ainsi qu'un pic mineur à  $15^\circ$ . Ces deux pics seront observés pour de nombreux produits dans la suite de ce chapitre. Enfin, et contrairement aux trois produits précédents, le diffractogramme « 2:1 multi-past. » est indexé à  $\text{MnF}_2$  et LiF, à l'image des produits de la série des fluorations one-pot à base de  $\text{Li}_2\text{O}$ . Aucune corrélation évidente n'apparaît au sein de cet ensemble quant au rôle du pré-traitement.

Sur l'autre partie de la figure, le diffractogramme du produit « 2:1<sub>fix</sub>20°C » est indexé principalement à LiF et MnO. Le précurseur MnO ne semble donc pas réagir de manière significative à 20°C, même en présence de LiBr et de fluor moléculaire. Celui du produit « 1:1<sub>fix</sub>150°C », dont le mélange de précurseur a été mécano-broyé, est également indexé à LiF et MnO, ce qui est surprenant puisqu'il a été montré dans le chapitre sur la fluoration des oxydes que le précurseur MnO se transforme en l'oxyfluorure MnOF à cette température. En revanche, le diffractogramme du produit « 2:1<sub>fix</sub>150°C », indexé en partie à LiF, présente une collection de pics ne correspondant à aucune référence. Cet ensemble de pics est mis en évidence sous l'étiquette « ?? » sur la figure. Des traces de MnO peuvent aussi possiblement être observées sur ce diffractogramme. Enfin, celui du produit « 2:1<sub>fix</sub>400°C » est indexé à Li<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub>, MnF<sub>3</sub> et LiF.

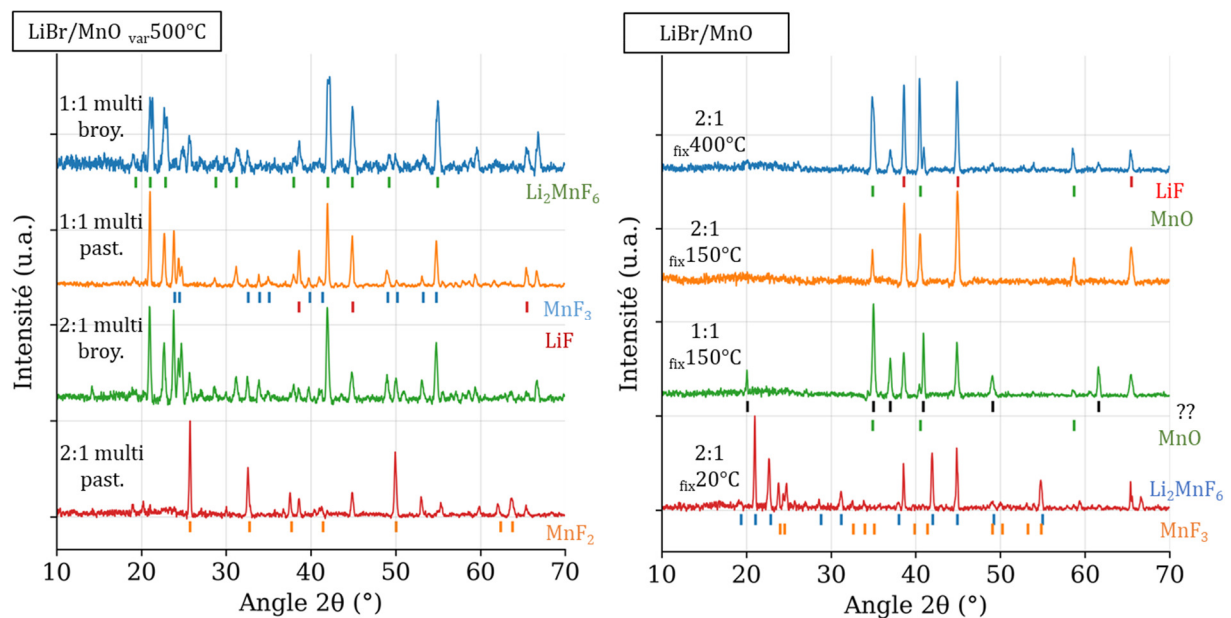


Figure 134. Diffractogrammes X sur poudre des produits de la série des fluorations one-pot à base de LiBr et MnO, acquis pendant 1h sous argon.

L'analyse des spectres RPE des produits est présentée Figure 135, et du point de vue quantitatif l'intensité RPE de « 1:1 multi-past. » est particulièrement faible, en accord avec la détection de MnF<sub>3</sub> en diffraction. Celle du produit « 2:1 multi-past. » est au contraire particulièrement élevée, ce qui est typique de MnF<sub>2</sub>, en accord avec la détection de ce fluorure par diffraction. Du point de vue qualitatif, les trois produits « 1:1 multi-broy. », « 2:1 multi-broy » et « 2:1 multi-past. » sont situés dans ou proche de la zone correspondant à MnF<sub>2</sub>, quand « 1:1 multi-past. » est situé dans la zone de Li<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub>. Il ne semble pas y avoir de corrélation apparente permettant d'expliquer pourquoi certains « Li<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub> » sont détectés comme MnF<sub>2</sub> par RPE, puisque cela ne corrèle ni avec le dédoublement de pic, ni avec la détection de MnF<sub>3</sub>

ni avec la présence de pic à 25°. Les produits « 2:1<sub>fix</sub>20°C », « 1:1<sub>fix</sub>150°C », « 2:1<sub>fix</sub>150°C » possèdent tous les trois deux contributions, une minoritaire proche de MnO et une majoritaire loin de toute référence connue. Celle de « 1:1<sub>fix</sub>150°C » peut toutefois être rapprochée des composés obtenus par oxyfluorations de MnO à 140°C, à l'image du composé « Li<sub>2</sub>O:MnO<sub>fix</sub>150°C » analysé dans la partie précédente. Enfin, « 2:1<sub>fix</sub>400°C » ne correspond également à aucune de nos références et présente un facteur g particulièrement élevé.

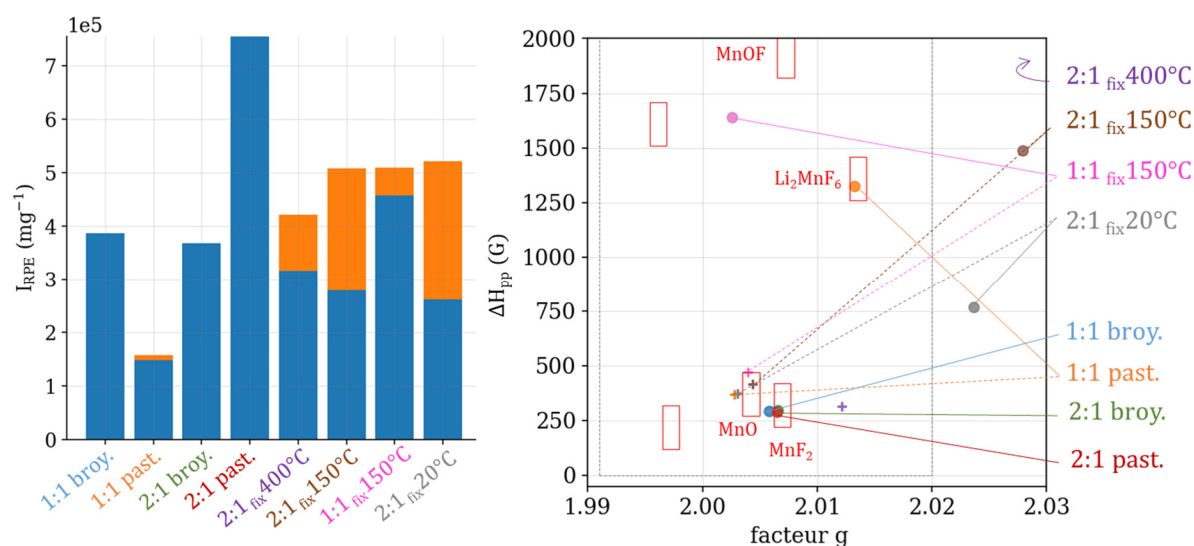


Figure 135. Analyse des intensités, largeurs pic-à-pic et facteurs g des spectres RPE des produits de la série des fluorations one-pot à base de LiBr et MnO, cavité double à température ambiante sous argon.

En complément, des cartographies EDX en coupe ont été réalisées pour les deux produits « 2:1<sub>fix</sub>150°C » (Figure 136) et « 1:1<sub>fix</sub>150°C » (Figure 137). Celles du produit « 2:1<sub>fix</sub>150°C » présentent des particules au profil hétérogène, composées de parties riches en manganèse/oxygène et potentiellement fluorées et de zones riches en manganèse/fluor et potentiellement oxygénée. Malheureusement, les spectres ponctuels n'ont pas été réalisés pour cette session de cartographies et il n'est pas possible d'attester si la détection d'oxygène et de fluor dans les zones pauvres en ces éléments est réelle ou artificielle. Des petites particules fluorées et exemptes de manganèse/oxygène sont également visibles à la périphérie des particules, en particulier en bas à droite de l'image où la détection de fluor se poursuit au-delà du bord la grande particule (identifié sur les cartographies Mn et O). Ces particules pourraient correspondre au LiF identifié par DRX.

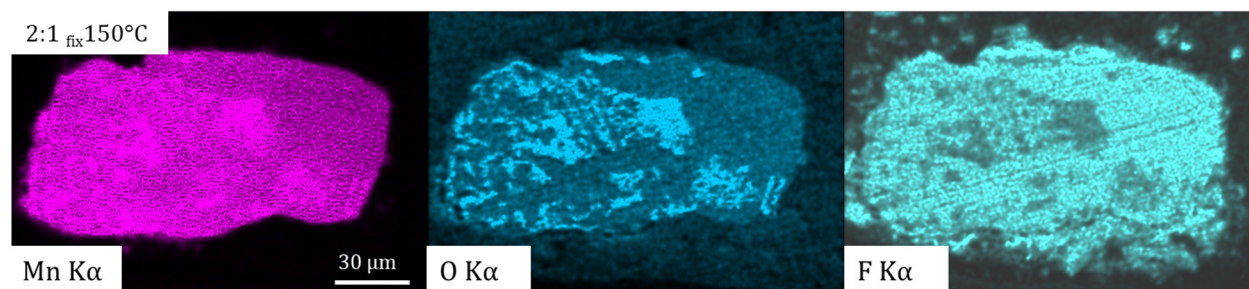


Figure 136. Cartographies EDX en coupe du produit « 2LiBr:MnO  $_{\text{fix}}150^{\circ}\text{C}$  ».

Les conditions de mécano-broyage appliquées (100 rpm durant 1h) semblent réduire efficacement les tailles de particules du mélange de précurseur par observation à l'œil. Par ailleurs, des broyages témoins effectués sur MnO seul avaient montré par granulométrie laser qu'un broyage à 100 rpm pendant 4h induisait une réduction du D50 de 160  $\mu\text{m}$  pour le précurseur brut à 8  $\mu\text{m}$  pour le produit broyé. Le D90 de ce dernier restait cependant supérieur à 60  $\mu\text{m}$ , preuve de l'existence de quelques particules de diamètre important. Après un mécano-broyage d'une heure au lieu de quatre, il est probable que le D90 du mélange de précurseur conduisant au produit « 1:1  $_{\text{fix}}150^{\circ}\text{C}$  » soit également supérieur à 60  $\mu\text{m}$ . En effet, des particules de diamètre proche de 100  $\mu\text{m}$  ont été observées pour le produit « 1:1  $_{\text{fix}}150^{\circ}\text{C}$  », ce qui a permis d'effectuer les cartographies EDX en coupe. En échange, il est possible que les observations réalisées soient moins représentatives de l'échantillon. Les particules observées pour cet échantillon possèdent des profils en coupe homogènes, riches en manganèse/oxygène et potentiellement fluorés. A nouveau, l'absence de spectres ponctuels ne permet pas de conclure quant au caractère réel ou artificiel de cette détection de fluor. Des petites particules fluorées sont également observées dans les coins supérieurs de l'image.

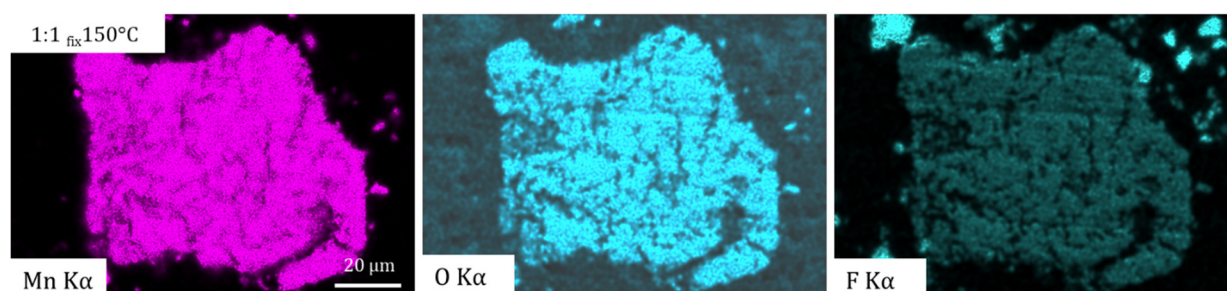


Figure 137. Cartographies EDX en coupe du produit « LiBr:MnO  $_{\text{fix}}150^{\circ}\text{C}$  m-broyé ».

En résumé, l'utilisation de LiBr comme précurseur lithié permet d'élargir le spectre des produits accessibles. Les caractérisations effectuées semblent cependant partiellement contradictoires, ce qui rend l'identification des produits délicate. On observe ainsi un  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$  cristallin dont la signature RPE correspond à  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$  (« 1 :1 past. »), et deux autres dont la

signature RPE correspond à  $\text{MnF}_2$  (« 1:1 broy » et « 2:1 broy. »). Deux ensembles de pics de diffraction ne correspondant à aucune de nos références sont également observés (les deux pics à  $15^\circ$  et  $25^\circ$  de « 2:1 broy » et l'ensemble des pics non indexés de «  $\text{fix } 150^\circ\text{C}$  »). Il est possible que l'un de ces produits corresponde au profil Li-Mn-O-F recherché, mais les preuves à notre disposition ne permettent pas de l'affirmer. Par ailleurs, la formation de LiF,  $\text{MnF}_2$  et  $\text{MnF}_3$  est également observée.

## 2. Série one-pot en parallèle à base de LiBr et $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ou $\text{MnO}_2$

L'étude de la fluoration one-pot des préparations à base de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ou de  $\text{MnO}_2$  est également menée, afin d'évaluer le rôle de la nature du précurseur oxyde. La nature de cet oxyde joue sur les températures d'activation des mécanismes de fluoration, mais également sur la quantité d'oxygène disponible dans le milieu réactionnel, ce qui peut potentiellement permettre d'atteindre des composés à plus grande concentration en oxygène.

Afin d'obtenir un premier aperçu de la réactivité et de l'impact du pré-traitement, le protocole d'exploration de l'axe des températures est de nouveau appliqué en parallèle à une collection de six préparations :

- LiBr: $\text{Mn}_2\text{O}_3$  2:1 mélangé sous argon
- LiBr: $\text{Mn}_2\text{O}_3$  2:1 broyé sous argon
- LiBr: $\text{Mn}_2\text{O}_3$  2:1 broyé sous argon et pastillé sous air
- LiBr: $\text{MnO}_2$  2:1 mélangé sous argon
- LiBr: $\text{MnO}_2$  2:1 broyé sous argon
- LiBr: $\text{MnO}_2$  2:1 broyé sous argon et pastillé sous air

Le protocole est appliqué de  $20^\circ\text{C}$  à  $400^\circ\text{C}$ , avec une rampe de température de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et sans utilisation du tupperware protecteur. Une photographie avant-après fluoration des six nacelles est présentée Figure 138. Un léger frittage peut être observé à la surface de certains produits, mais de moindre ampleur comparé aux fluorations one-pot des préparations LiBr:MnO. Les caractérisations des produits des quatre préparations broyées ou pastillées seront discutées dans les deux sous-parties suivantes, respectivement consacrées aux fluorations one-pot à base de LiBr et  $\text{MnO}_2$ , puis à celles à base de LiBr et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Les produits des préparations mélangées ne seront pas discutés.

Une information est cependant révélée en avance et sera prouvée plus loin (Figure 140) : les diffractogrammes des produits des préparations broyées ou pastillées de LiBr: $\text{MnO}_2$



sont majoritairement indexés à  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$  et présentent les deux pics à  $15^\circ$  et  $25^\circ$  identifiés précédemment, et la prochaine partie vise à la purification de la phase à l'origine de ce motif.

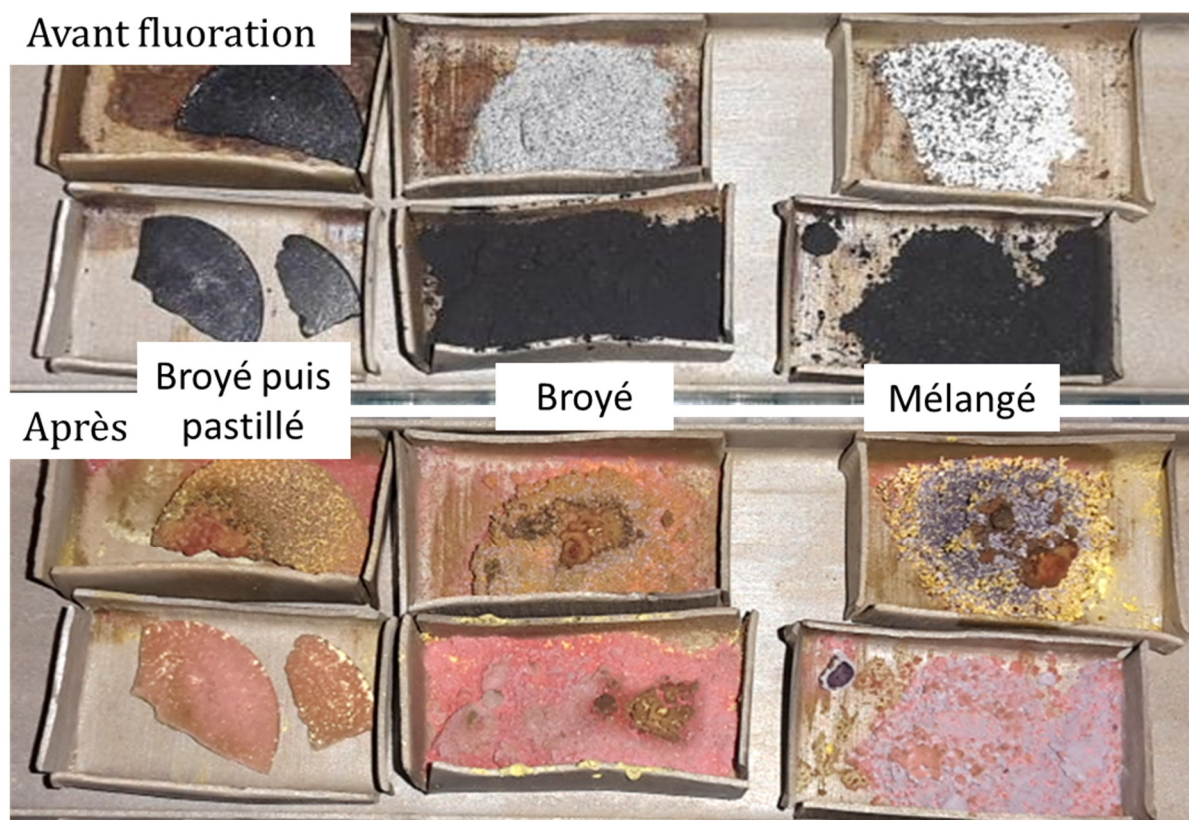


Figure 138. Photographies avant et après fluoration des six nacelles de la fluoration en parallèle visant à explorer la chimie one-pot à base de LiBr et de  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ .

Les dérivées des courbes de pression acquises dans le cadre du protocole d'exploration de l'axe des températures sont présentées Figure 139. De façon similaire au cas LiBr et MnO, les courbes agrègent le comportement des six mélanges de précurseurs, ce qui rend leur exploitation plus limitée. On observe tout de même les valeurs négatives de dérivées à 0 min, rendant compte de la réactivité à température ambiante de LiBr vis-à-vis du fluor moléculaire. L'important pic de dérivée vers 30 min est possiblement attribué à la vaporisation des fluorures de brome, et l'important puit de dérivée vers 65 min ( $260^\circ\text{C}$ ) coïncide avec le puits rendant compte de l'activation du mécanisme de fluoration du précurseur  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .



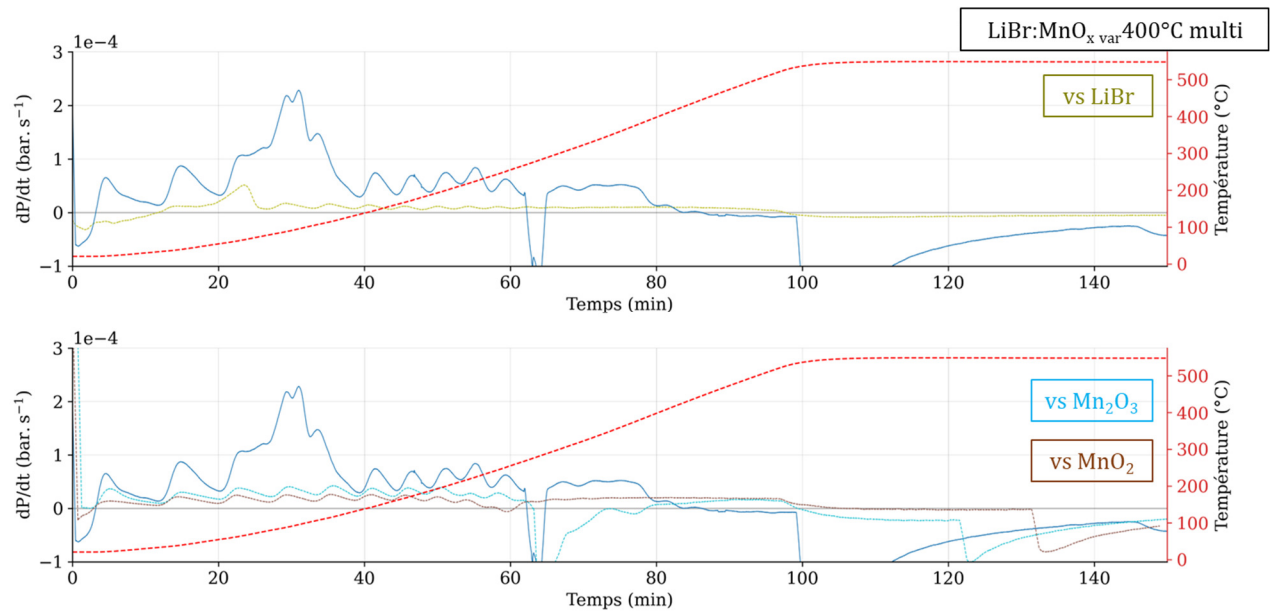


Figure 139. Protocole d'exploration de l'axe des températures appliqué à la préparation «  $2\text{LiBr}:\text{MnO}_x$  » ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et  $\text{MnO}_2$ ) avec une rampe de  $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ . En témoin, les protocoles d'exploration de l'axe des températures appliqués à  $\text{LiBr}$ , à  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et à  $\text{MnO}_2$  sont également tracés.

### 3. Série one-pot à base de $\text{LiBr}$ et $\text{MnO}_2$

L'objectif de cette partie consiste à purifier la phase à l'origine des deux pics de diffractions observés à  $15^\circ$  et  $25^\circ$ . Pour cela, les différents degrés de libertés à disposition seront explorés un à un de manière itérative avec pour guide la diffraction des rayons X. Les paramètres de synthèses sont résumés dans la Table 26, et le raisonnement derrière chaque choix est détaillé dans le paragraphe de discussion de la figure présentant les résultats de diffraction, Figure 140.

Produit (2LiBr:1MnO <sub>2</sub> )	Pré-traitement	Ratio molaire Li : Mn : F	Logique derrière la synthèse	Prise de masse (%)
var400°C multi-broy.	Broyé sous argon	2.3 : 1.1 : ?*	Première exploration de la chimie one-pot à base de LiBr	-32
var400°C multi-past.	Broyé sous argon et pastillé	0.7 : 0.4 : ?	Première exploration	-35
var400°C air	Broyé sous air	0.7 : 0.3 : 11	Reproduction de la synthèse « multi-broy. » en s'assurant du contact des précurseurs avec l'air	-37
var400°C	Broyé sous argon (Tupperware)	2.4 : 1.2 : 19	En limitant au possible l'hydratation des précurseurs grâce au Tupperware	-37
var400°C eau	Broyé sous air avec deux gouttes d'eau	2.5 : 1.3 : 19	En exacerbant l'hydratation des précurseurs	-45
fix400°C exo.	Broyé sous argon (Tupperware)	3.3 : 1.7 : 41	Synthèse en conditions exothermiques	-31
fix400°C lent	Broyé sous argon (Tupperware)	1.7 : 0.8 : 18	Limiter fortement la cinétique de réaction	
var500°C	Broyé sous argon (Tupperware)	3.3 : 1.7 : 24	Equilibre à plus haute température	> 500°C
var500°C m-broy.	Mécano-broyé sous argon (Tupperware)	3.3 : 1.6 : 39	Effet de la qualité du broyage	> 500°C

Table 26. Résumé des paramètres de synthèses et des prises de masse pour les produits de la série des fluorations one-pot à base de LiBr et MnO<sub>2</sub>. \*Dans le cas des fluorations en parallèle, le volume total de fluor injecté a été mesuré, mais sa répartition entre les six nacelles n'est pas maîtrisée et le ratio Mn:F effectif perçu par chaque nacelle reste inconnu, d'où le « ? ».

Comme annoncé dans la partie précédente, les diffractogrammes des deux produits « var400°C multi-broy. » et « var400°C multi-past. » sont indexés à Li<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub> et LiF, et présentent les deux pics caractéristiques à 15° et 25°. Afin de vérifier la reproductibilité de ce motif de diffraction, une seconde fluoration est réalisée selon un protocole similaire, sur une unique préparation de précurseurs et non six. Le broyage a cependant été effectué sous air et non sous argon, et la préparation de précurseurs est possiblement plus hydratée que ne l'étaient celles de la fluoration en parallèle. Le diffractogramme correspondant, « var400°C air », est indexé à

$\text{Li}_2\text{MnF}_6$  et présente également un pic à  $25^\circ$  d'amplitude cependant relativement plus faible. Le pic à  $15^\circ$  n'est pas observé mais pourrait être occulté par le bruit. D'un point de vue purement empirique, on observe une intensité des pics plus faibles pour une préparation que l'on pense plus hydratée. Il est donc acceptable de penser que les traces d'eau sont un facteur limitant à l'obtention de la phase recherchée, et une troisième synthèse est réalisée avec le tupperware afin de réduire au possible la durée d'exposition à l'air de la préparation de précurseurs. Le diffractogramme correspondant, « var400°C », ne présente cependant pas de pic à  $25^\circ$ . Par acquis de conscience, la synthèse opposée est alors réalisée, où deux gouttes d'eau sont ajoutées à la préparation de précurseurs avant fluoration afin d'en exacerber l'hydratation. Le diffractogramme correspondant, « var400°C eau » ne présente pas non plus de pic à  $25^\circ$ , mais est indexé à un mélange  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$ ,  $\text{LiMnF}_4$ ,  $\text{MnF}_3$  et  $\text{LiF}$ .

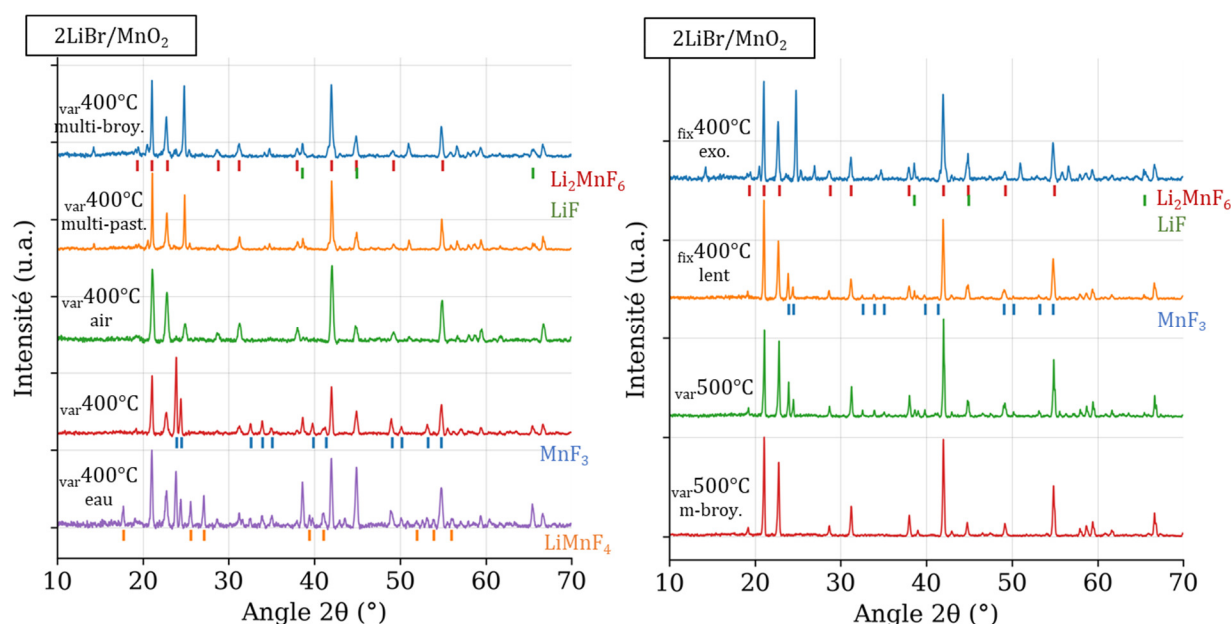


Figure 140. Diffractogrammes X sur poudre des produits de la série des fluorations one-pot à base de  $\text{LiBr}$  et  $\text{MnO}_2$ , acquis pendant 1h sous argon.

On observe le pic à  $25^\circ$  en présence de traces d'eau, mais visiblement pas lorsque celles-ci sont trop faibles ou trop élevées. L'eau ne semble donc pas être en elle-même la cause de l'apparition du pic à  $25^\circ$ . Elle pourrait cependant avoir un effet indirect sur les conditions de la réaction, et un des attributs de réactivité fréquemment observé pour les réactions de fluoration est leur emballement par exothermicité. Pour tester cette hypothèse, une préparation est effectuée avec le Tupperware protecteur, et la fluoration correspondante est réalisée avec injection du fluor à chaud et avec le débit d'injection maximal de  $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  afin d'induire une importante cinétique de réaction, donc une forte exothermicité. Le diffractogramme correspondant, (« fix400°C exo. »), présente les deux pics recherchés avec une intensité relative

élevée. En témoin, la synthèse opposée est réalisée avec injection préalable d'azote dans le réacteur pour ralentir la diffusion des gaz et injection de fluor à chaud avec un faible débit de  $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , afin d'induire une cinétique lente. Le diffractogramme correspondant, «  $\text{fix}400^\circ\text{C}$  lent », ne présente pas les deux pics recherchés. L'exothermicité de la réaction semble donc être un critère pertinent à l'obtention de la phase recherchée, qui correspond ainsi probablement à un état d'équilibre à haute température. Dans l'hypothèse où cette « haute température » est égale ou inférieure à  $500^\circ\text{C}$ , température maximale autorisée par le dispositif de fluoration tel qu'utilisé pour ce travail, il serait possible d'obtenir la phase recherchée en utilisant la température du réacteur comme moteur, et non la chaleur de réaction. Une synthèse est donc réalisée à  $500^\circ\text{C}$ , et le diffractogramme correspondant, «  $\text{var}500^\circ\text{C}$  », ne présente cependant pas les pics recherchés, mais est indexé à  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$  et  $\text{MnF}_3$ . Une dernière synthèse est réalisée en mécano-broyant la préparation de précurseurs à 100 rpm durant 1h afin d'en réduire la taille de particule. Le diffractogramme correspondant, «  $\text{var}500^\circ\text{C}$  m-broy. », ne présente pas les pics recherchés, mais ne présente pas non plus de contribution de  $\text{MnF}_3$ . On observe ce fluorure pour toutes les fluorations supposées plus lentes ou peu exothermiques, il est donc possible qu'il constitue un intermédiaire à la formation de  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$ . Réaliser une série de fluorations à injection lente en faisant varier la durée totale permettrait d'évaluer cette hypothèse.

Le précurseur  $\text{MnO}_2$  est un oxyde de degré d'oxydation +4 en manganèse, et le fluor moléculaire est un oxydant puissant. Il peut donc être surprenant d'observer parmi les produits cristallisés  $\text{MnF}_3$  ou  $\text{LiMnF}_4$ , tous deux à base de  $\text{Mn}^{3+}$ . Cette observation est assez récurrente dans la chimie de la fluoration des oxydes de manganèse, et avait déjà été réalisée dans le chapitre sur la fluoration des oxydes où un l'équilibre suivant était indirectement observé : «  $0.5\text{Mn}^{+4}\text{O}_2 + 0.5\text{MnF}_2 + 0.5\text{F}_2 \rightarrow \text{Mn}^{+2}\text{F}_2 + 0.5\text{O}_2$  ». Si cette équation évoque une réaction de réduction et semble contre-intuitive, elle décrit en réalité une réaction d'oxydation où l'oxygène est au global plus oxydé que le manganèse n'est réduit : «  $\text{Mn}^{+4}\text{O}^{-2}_2 + \text{F}_2 \rightarrow \text{Mn}^{+2}\text{F}_2 + \text{O}^{+0}_2$  ». De fait, il n'est pas nécessairement surprenant d'observer  $\text{MnF}_3$  ni  $\text{LiMnF}_4$  parmi les produits cristallisés si du dioxygène est émis par la phase solide.

Les produits de cette série ont été photographiés à la sortie du réacteur, à l'exception de «  $\text{fix}400^\circ\text{C}$  lent ». Les images correspondantes sont présentées Figure 141, et trois corrélations sont observées. La première est que tous les produits sont en partie jaune (un jaune fluorescent à la lampe à ultra-violet), ce qui pourrait être attribué au  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$  cristallin rapporté comme jaune vif<sup>86</sup>. La seconde que les deux produits présentant le pic à  $25^\circ$  sont également les deux

seuls à être en partie rouge, et la troisième est que les trois produits présentant des pics indexés à  $\text{MnF}_3$  sont les seuls à être en partie gris.

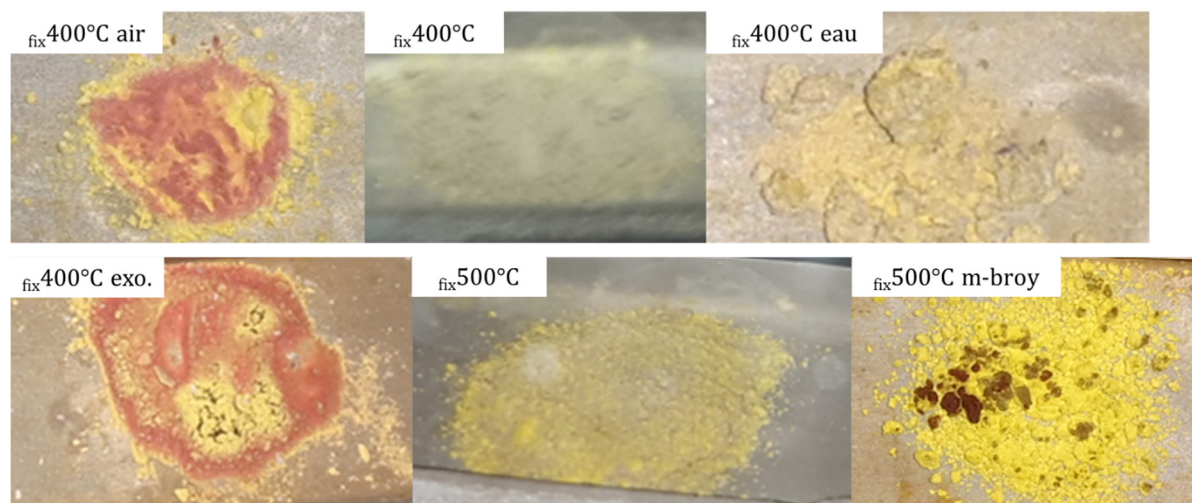


Figure 141. Photographies en sortie de réacteur des produits de la série des fluorations one-pot à base de  $\text{LiBr}$  et  $\text{MnO}_2$

L'analyse des spectres RPE des produits est présentée Figure 142, à l'exception de « fix 400°C lent ». Du point de vue quantitatif, les intensités RPE de « var 400°C » et « var 400°C eau » sont significativement inférieures à la moyenne, en accord avec la détection de  $\text{LiMnF}_4$  et/ou  $\text{MnF}_3$ . De même, l'intensité de « var 500°C » est légèrement inférieure à celle « var 500°C m-broy. », en accord avec la détection de  $\text{MnF}_3$ . A ce regard, les intensités des deux produits « multi » sont étonnamment faibles étant donnée l'absence de détection de phase cristallisée de  $\text{Mn}^{3+}$ .

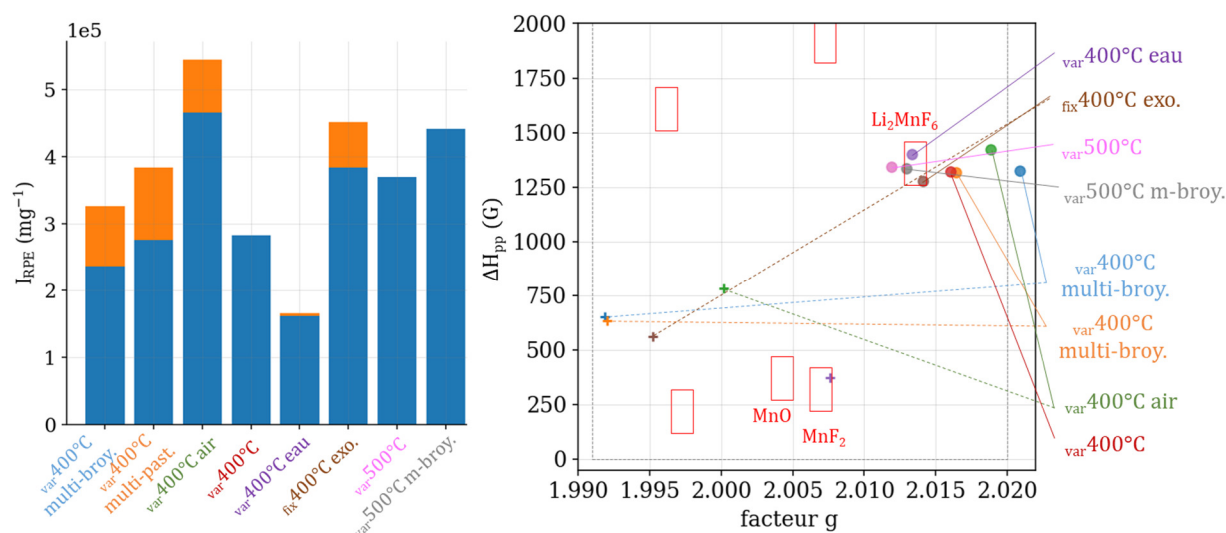


Figure 142. Analyse des intensités, largeurs pic-à-pic et facteurs  $g$  des spectres RPE des produits de la série des fluorations one-pot à base de  $\text{LiBr}$  et  $\text{MnO}_2$ , cavité double à température ambiante sous argon.

Du point de vue qualitatif, les quatre composés présentant une seconde contribution non négligeable sont ceux qui présentent a minima le pic de diffraction à  $25^\circ$ . Les contributions majoritaires de tous les produits sont situées à hauteur de la référence  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$ , bien que significativement décalées vers les hauts facteurs  $g$  pour la moitié d'entre eux, et aucune corrélation évidente ne semble pouvoir expliquer ces différences de position. En particulier, ni la température de synthèse, ni le pic à  $25^\circ$ , ni la détection de  $\text{MnF}_3$  ne semble pouvoir les expliquer. Aucun  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$  à signature  $\text{MnF}_2$  n'est cependant observé, contrairement à la série des  $\text{LiBr}:\text{MnO}$ . Les contributions minoritaires de chacun des produits qui en possèdent sont situées dans une zone ne correspondant à aucune de nos références, et qui correspond possiblement à la signature RPE de la phase recherchée. La technique ne permet cependant pas de mesurer le nombre d'oxydation du manganèse correspondant à cette signature.

Les spectres RMN de trois des produits sont présentés Figure 143. Pour chacun d'entre eux, une contribution diamagnétique lithiée et fluorée est observée, indiquant la présence de  $\text{LiF}$ . Une seconde contribution lithiée paramagnétique de déplacement chimique 200 ppm est également observée, d'intensité relative variable d'un produit à l'autre et inversement corrélée au bruit des diffractogrammes des mêmes composés. Ce motif correspond probablement à la phase détectée comme  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$  par diffraction. Aucune troisième contribution n'est en revanche observée pour «  $\text{fix}400^\circ\text{C exo.}$  », malgré la détection du pic à  $25^\circ\text{C}$ . Le produit «  $\text{var}400^\circ\text{C eau}$  », a été analysé en témoin du fait de la détection de  $\text{LiMnF}_4$  par diffraction, et ne présente pas non plus la troisième contribution attendue pour ce fluorure de lithium. Ce fait est surprenant, et pourrait par exemple être la conséquence d'une contribution trop faible de  $\text{LiMnF}_4$  au signal, de même ordre de grandeur que le bruit du spectre.

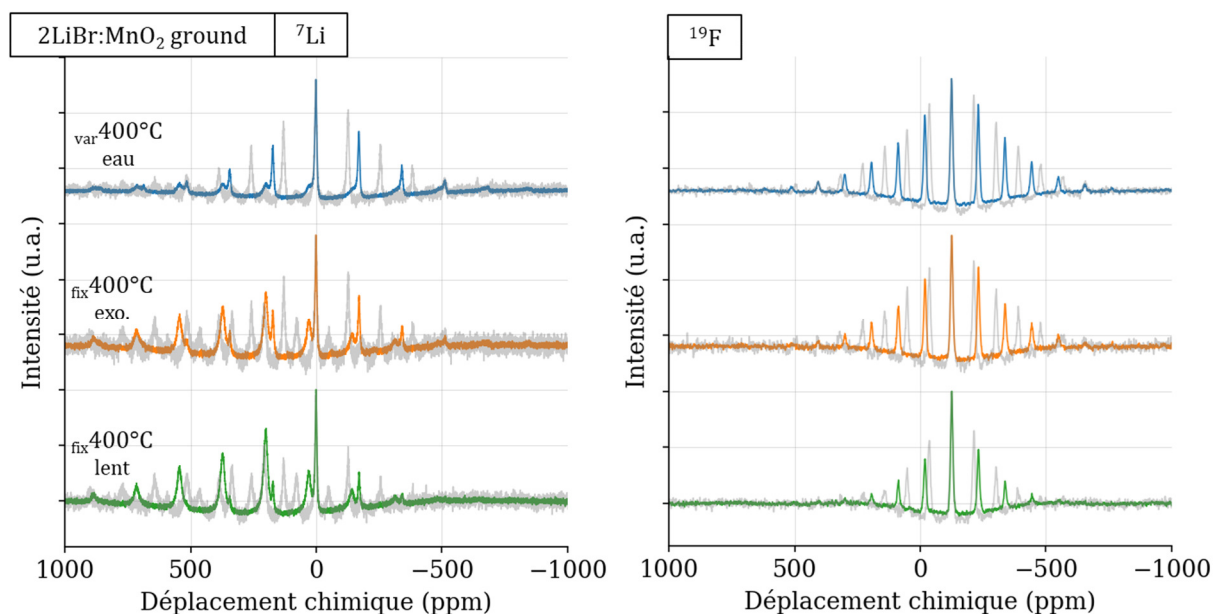


Figure 143. Spectres RMN des produits de la série des fluorations one-pot à base de LiBr et MnO<sub>2</sub>. Les courbes en couleur sont acquises à une fréquence de 20 kHz pour <sup>7</sup>Li et 30 kHz pour <sup>19</sup>F, les courbes en gris transparent sont acquises à une fréquence de 15 kHz pour <sup>7</sup>Li et 25 kHz pour <sup>19</sup>F, afin de pouvoir identifier les bandes de rotation isotropes. Acquisitions réalisées avec impulsion simple.

Enfin, et en complément, les dérivées des courbes de pressions acquises durant la synthèse des produits selon le protocole d'exploration de l'axe des températures sont présentées Figure 144 et Figure 145. Ces courbes permettent de comparer deux-à-deux les réactivités de deux couples de préparations de précurseurs. La Figure 144 compare celle d'une préparation broyée à la main à celle d'une mécano-broyée à 100 rpm durant 1h, les deux broyages ayant été réalisés sous argon et le tupperware protecteur ayant été utilisé. On observe pour les deux courbes de dérivée les valeurs négatives à 0 min et le pic vers 30 min caractéristique de LiBr, avec un léger décalage vers les hautes températures pour le mélange broyé à la main. On note également un même motif étrange sur les deux courbes, à respectivement 45 min et 50 min. Après l'arrêt de la rampe de température vers 95 min, les deux courbes convergent vers le même plateau de dérivée négative, indiquant la poursuite d'une réaction à cinétique lente. Les seules différences significatives observées entre les deux courbes sont comprises entre 60 min et 80 min, où la dérivée de la préparation mécano-broyée présente un léger puit suivi d'un plateau quand celle de la préparation broyée à la main présente une douce pente décroissante. Dans l'ensemble, le mécano-broyage de la préparation de précurseurs, effectué selon le protocole décrit, impacte peu la réactivité de la préparation.



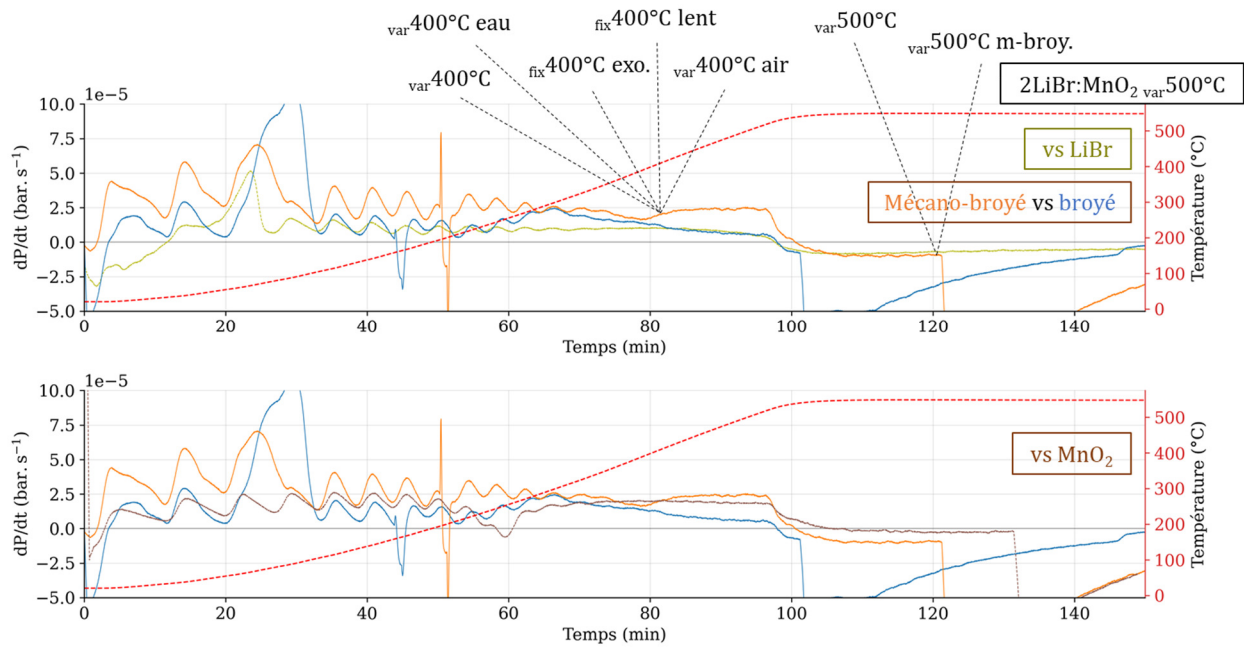


Figure 144. Protocole d'exploration de l'axe des températures appliqué aux préparations « var 500°C » (broyée) et « var 500°C m-broy » (mécano-broyée) avec une rampe de 5°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 500°C. En témoin, les protocoles d'exploration de l'axe des températures appliqués à LiBr et à MnO<sub>2</sub> sont également tracés.

En revanche, les courbes de dérivée présentées Figure 145 mettent en évidence d'importantes différences de réactivité aux faibles températures entre la préparation réalisée sous air avec deux gouttes d'eau et celle réalisée avec le tupperware protecteur. La présence d'eau semble induire une réactivité très chaotique jusqu'à environ 150°C.

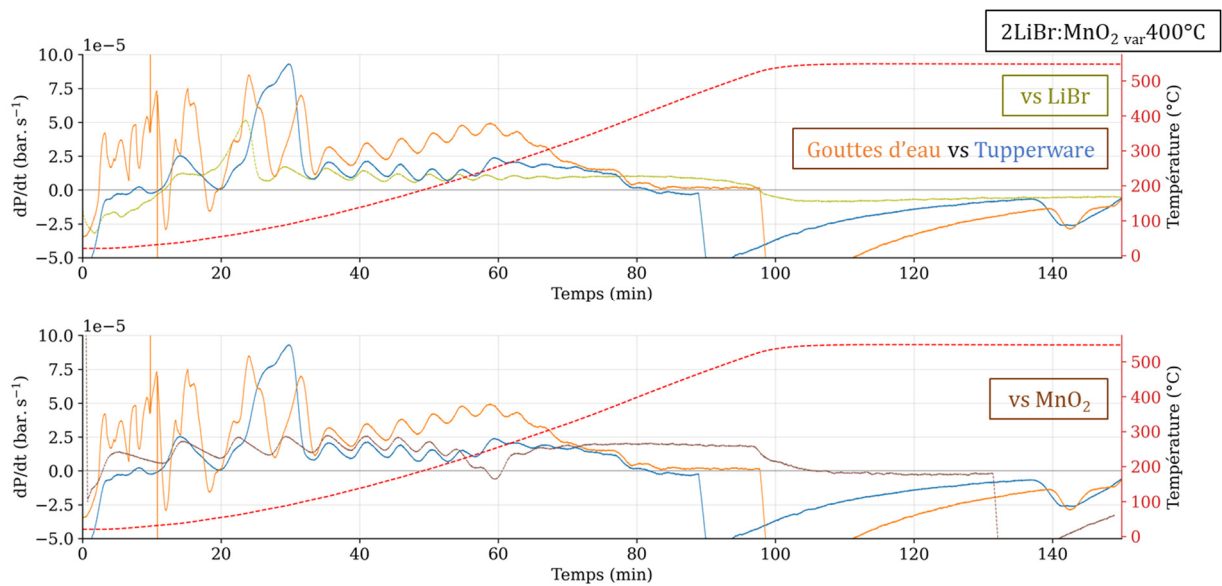


Figure 145. Protocole d'exploration de l'axe des températures appliqué aux préparations « var 400°C » (Tupperware) et « var 400°C eau » (Gouttes d'eau), avec une rampe de 5°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 500°C. En témoin, les protocoles d'exploration de l'axe des températures appliqués à LiBr et à MnO<sub>2</sub> sont également tracés.

En résumé, la phase à l'origine des deux pics de diffraction à 15° et 25° est observée de manière reproductible comme produit de fluorations one-pot à 400°C en conditions sèches et favorisant une forte exothermicité, ou en présence de traces d'eau. Ces pics n'ont pas été observés en conditions sèches sans forte exothermicité, ni en présence d'une quantité d'eau significative. La détection de cette phase coïncide avec la présence de poudre de couleur rouge et avec la détection d'une seconde contribution minoritaire en RPE dont la signature ne correspond à aucune de nos références. En revanche, aucune signature de cette phase n'a été observée en RMN. Cela dit, aucune signature de la phase  $\text{LiMnF}_4$  n'a non plus été observée.

#### 4. Série one-pot à base de LiBr et de $\text{Mn}_2\text{O}_3$

L'objectif de cette partie consiste à reproduire certaines synthèses présentées dans la partie précédente, mais en remplaçant le précurseur  $\text{MnO}_2$  par  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . En plus des deux produits issus de la fluoration parallèle, respectivement à partir des préparations broyées et pastillées, deux fluorations sont réalisées à 400°C visant respectivement à induire des conditions exothermiques ou au contraire à limiter la cinétique de réaction. Enfin, une synthèse est réalisée à plus haute température (500°C). Les paramètres de synthèse de ces cinq produits sont décrits dans la Table 27.

Produit (2LiBr:1Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Pré-traitement	Ratio molaire Li : Mn : F	Logique derrière la synthèse
var400°C multi-broy.	Broyé sous argon	1.2 : 0.6 : ?*	Première exploration de la chimie one-pot à base de LiBr
var400°C multi-past.	Broyé sous argon puis pastillé sous air	1.3 : 0.6 : ?	Première exploration
fix400°C lent	Broyé sous argon (Tupperware)	3 : 1.5 : 34	Fortement limiter la cinétique
fix400°C exo.	Mélangé sous air	4.7 : 2.3 : 48	Réaction en condition fortement exothermique
var500°C	Mélangé sous air	2.6 : 1.3 : 32	Equilibre thermique à plus haute température

Table 27. Résumé des conditions de synthèses des produits de la série des fluorations one-pot à base de LiBr et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .  
\*Dans le cas des fluorations en parallèle, le volume total de fluor injecté a été mesuré, mais sa répartition entre les six nacelles n'est pas maîtrisée et le ratio Mn:F effectif perçu par chaque nacelle reste inconnu, d'où le « ? ».

Les diffractogrammes des produits sont présentés Figure 146. Celui du produit « var400°C multi-broy. » est indexé à  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$ ,  $\text{MnF}_3$ , LiF et présente les deux pics à 15° et 25° bien qu'avec une intensité relative plus faible que celle observée dans le cas du produit

homologue à base de  $\text{MnO}_2$ . Celui du produit « var400°C multi-past. », plus bruité, est indexé à  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$ ,  $\text{MnF}_3$ ,  $\text{LiF}$ , et présente possiblement le pic à  $25^\circ$  bien que celui-ci serait de faible intensité. D'autres pics mineurs non indexés sont également observés. Le diffractogramme du produit « fix400°C lent » est également indexé à  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$ ,  $\text{MnF}_3$ ,  $\text{LiF}$  et présente possiblement un petit pic à  $25^\circ$ , contrairement à son homologue à base de  $\text{MnO}_2$ . Celui du produit « fix400°C exo » est également indexé à  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$ ,  $\text{MnF}_3$ ,  $\text{LiF}$ , mais ne présente pas de pic à  $25^\circ$ . Contrairement à son homologue à base de  $\text{MnO}_2$ , le mélange de précurseurs de ce produit n'a pas été broyé, et le tupperware protecteur n'a pas été utilisé avant la fluoration. Ces deux éléments peuvent possiblement expliquer l'absence de pic à  $25^\circ$ . Enfin, le produit « var500°C », également préparé sans broyage et sans tupperware, possède un diffractogramme indexé à  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$  et  $\text{LiF}$ , sans trace de  $\text{MnF}_3$ .

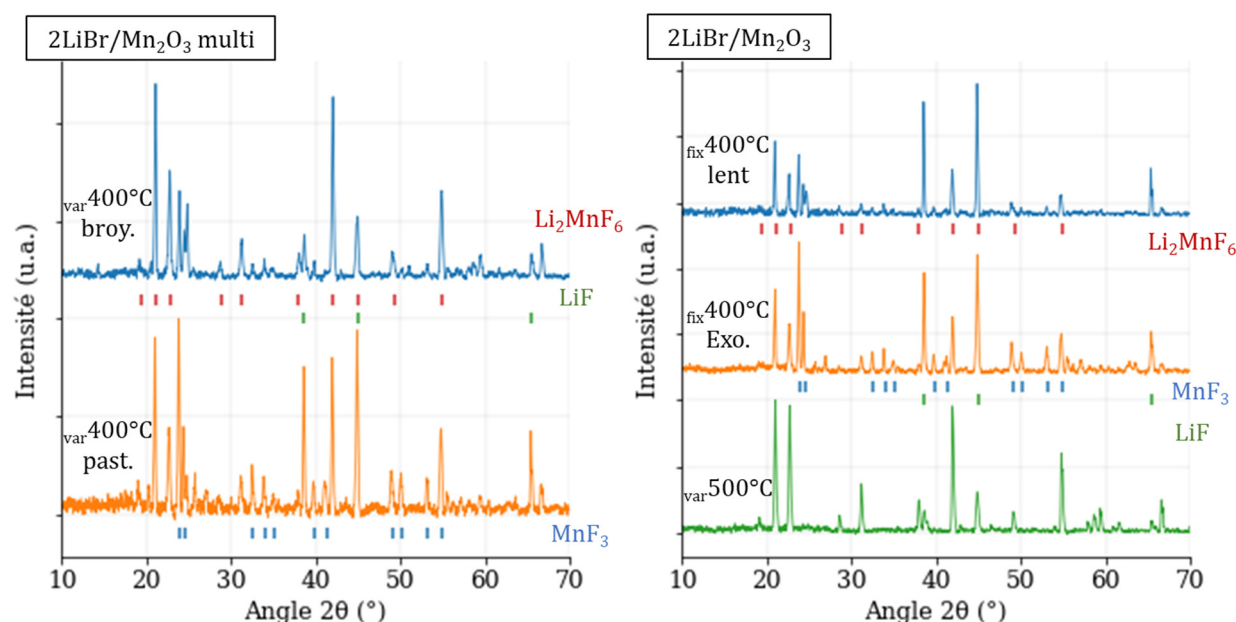
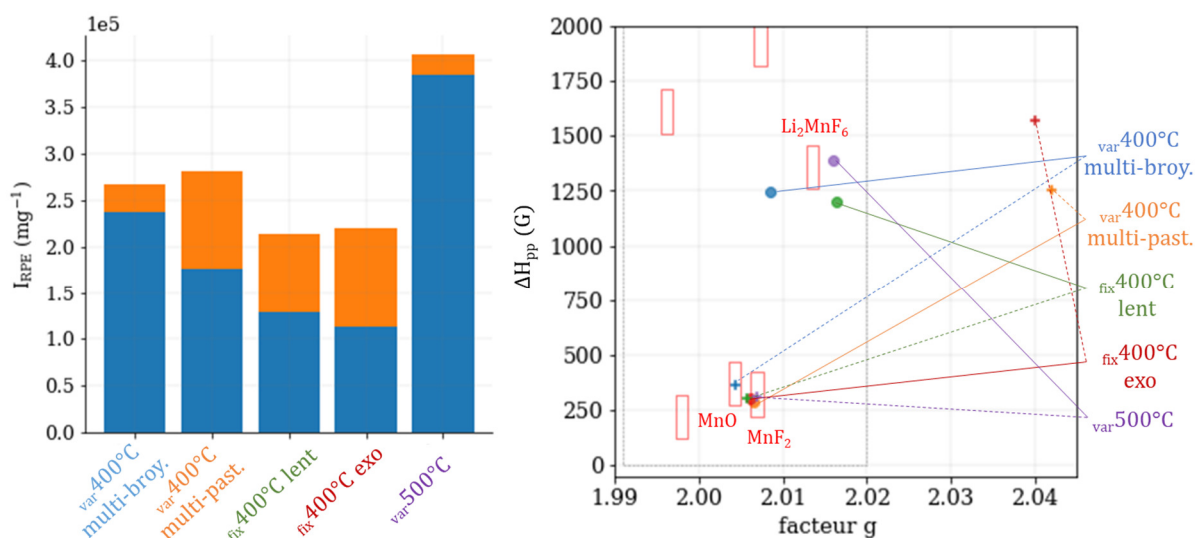


Figure 146. Diffractogrammes X sur poudre des produits de la série des fluorations one-pot à base de  $\text{LiBr}$  et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , acquis pendant 1h sous argon.

L'analyse des spectres RPE des produits de cette série est présentée Figure 147. Quantitativement, les intensités RPE de tous les produits sont significativement plus faibles que la moyenne des produits indexés à  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$  (environ  $4 \cdot 10^5 \text{ mg}^{-1}$ ), à l'exception de « var500°C », en accord avec la détection de  $\text{MnF}_3$  sur l'ensemble des diffractogrammes excepté celui de ce dernier. Qualitativement, trois des cinq produits voient leur contribution principale être située à hauteur de  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$ , quoique significativement en dehors de la zone, quand les deux autres voient leur contribution principale être située proche de  $\text{MnF}_2$ , à l'image des produits de la série one-pot à base de  $\text{MnO}$ . Une fois de plus, aucune corrélation évidente ne semble expliquer cette dichotomie. Enfin, les contributions mineures des produits présentant

un pic de diffraction à  $25^\circ$  ne sont pas toutes situées dans la même zone, et aucune n'est située dans la zone identifiée pour leurs homologues à base de  $\text{MnO}_2$ . Cette observation pourrait infirmer l'hypothèse de signature RPE de la phase recherchée émise dans la partie précédente, ou indiquer une dépendance de cette signature selon le précurseur oxyde.



En complément, des cartographies EDX en coupe ont été réalisées sur le produit « var $500^\circ\text{C}$  », pour lequel les précurseurs n'ont pas été broyés. Ces cartographies révèlent l'existence d'au moins deux profils de particules opposés. Le premier correspond à une morphologie cœur-coquille nette avec un cœur riche en fluor, et pauvre ou potentiellement dénué en oxygène et manganèse, et une coquille riche en manganèse et en oxygène, et potentiellement pauvre en fluor (particule allongée en bas sur les images de la ligne supérieure). Le second profil correspond à une morphologie cœur-coquille à gradients de concentration, avec un cœur riche en manganèse et oxygène, et potentiellement pauvre en fluor, et une coquille riche en fluor et manganèse, et potentiellement pauvre en oxygène (particule de droite sur les images de la ligne inférieure). Il a été montré dans le chapitre sur la fluoration des oxydes de manganèses que la fluoration de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  en  $\text{MnF}_3$  était activée dès  $260^\circ\text{C}$  et il est surprenant d'observer encore de l'oxygène en phase solide à  $500^\circ\text{C}$ . Le manque de spectres EDX ponctuels ne permet cependant pas d'affirmer que les détections de fluor et d'oxygène sont réelles et significatives dans les zones identifiées comme pauvres en ces éléments.

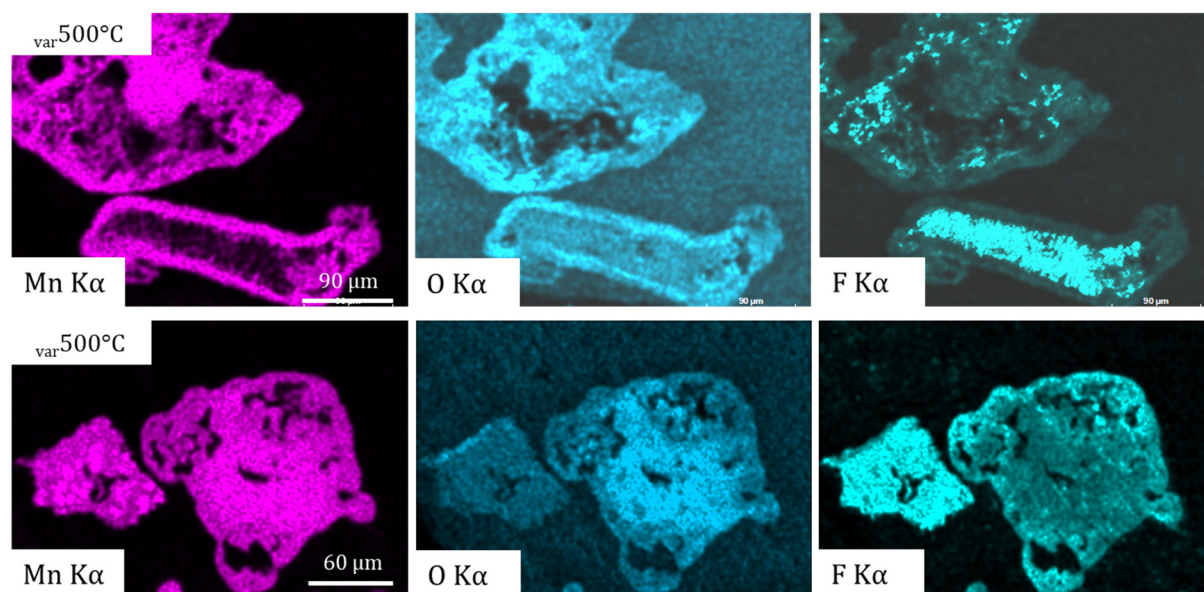


Figure 148. Cartographies EDX en coupe du produit «  $2\text{LiBr}:\text{Mn}_2\text{O}_3$  var500°C ».

En résumé, la phase caractérisée par des pics de diffraction à  $15^\circ$  et  $25^\circ$  semble également accessible d'après la DRX en utilisant  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  comme précurseur oxyde, mais est systématiquement obtenue en mélange avec  $\text{MnF}_3$ . L'analyse des spectres RPE semble en revanche montrer que du point de vue magnétique, cette phase diffère de celle identifiée en utilisant  $\text{MnO}_2$  comme précurseur. Par ailleurs, l'analyse EDX en coupe du produit « var500°C », identifié comme  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$  et  $\text{LiF}$  par diffraction et RPE, révèle deux profils de particules de type cœur-coquille et opposés. Le premier présente un cœur F-(O) et une coquille Mn-O-(F), le second un cœur Mn-O-(F) et une coquille Mn-(O)-F, mais un doute subsiste sur la détection effective des éléments entre parenthèses.

### 5. Précision sur les synthèses one-pot à température d'oxyfluoration de leur précurseur oxyde de manganèse

En plus du produit «  $2\text{LiBr}:\text{MnO}$  fix150°C » précédemment discuté, trois autres synthèses one-pot ont été réalisées à la température d'oxyfluoration de leur précurseur oxyde. Les paramètres de synthèse de ces quatre produits sont résumés dans la Table 28.



Produit	Pré-traitement	Ratio molaire Li : Mn : F	Logique derrière la synthèse
2LiBr:MnO fix 150°C	Broyé sous argon (Tupperware)	5.1 : 2.6 : 30	A température d'oxyfluoration de MnO
2LiBr:Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> fix 260°C	Broyé sous argon (Tupperware)	5.8 : 2.9 : 42	A température d'oxyfluoration de Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
2LiBr:Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fix 260°C	Broyé sous argon (Tupperware)	5.1 : 2.6 : 25	A température d'oxyfluoration de Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1LiBr:Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fix 260°C	Broyé sous argon (Tupperware)	2.4 : 2.4 : 27	Réduire la stœchiométrie en lithium

Table 28. Résumé des conditions de synthèses des produits de la série des fluorations one-pot à température d'oxyfluoration de leur précurseur oxyde.

Les diffractogrammes des produits sont présentés dans la Figure 149. Ceux des trois produits synthétisés en excès de lithium sont indexés à LiF et présentent le même ensemble de pics de diffractions signalés par « ?? » sur l'image, qui ne correspond à aucune de nos références. Celui du produit « 2LiBr:Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fix 260°C » est également indexé à Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En revanche, celui du produit « 1LiBr:Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fix 260°C 1:1 », préparé avec une quantité relative de lithium deux fois moindre, est indexé à LiF et MnF<sub>3</sub>. La sur-stœchiométrie en lithium semble donc critique pour obtenir cette phase cristallisée inconnue.

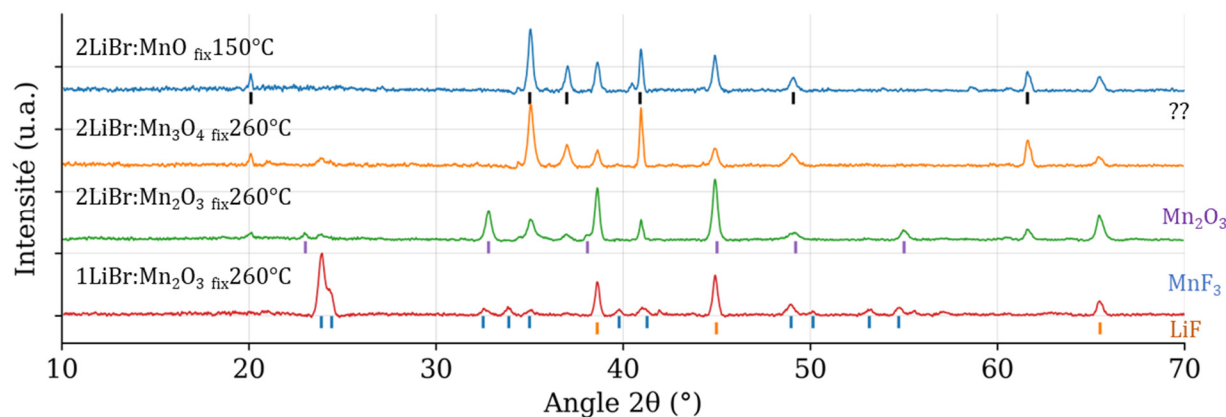


Figure 149. Diffractogrammes X sur poudre des échantillons de la série des fluorations one-pot à base de LiBr réalisées à température d'oxyfluoration de leur précurseur oxyde, acquis pendant 1h sous argon.

En résumé, la phase cristallisée inconnue identifiée dans le cas des fluorations one-pot à base de MnO est également observable dans le cas de fluorations one-pot à base de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ou Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, du moins en conditions d'excès en lithium.

### C. LiOH comme précurseur lithié

Il a été montré dans la partie précédente comment l'utilisation du précurseur lithié LiBr, particulièrement réactif vis-à-vis du fluor moléculaire, a conduit à la synthèse de nombreux composés, dont certains possiblement nouveaux. Cependant, les fluorures de brome gazeux produits par réaction avec LiBr se recondensent dans les zones froides du réacteur, en particulier dans le pas de la vanne aval du réacteur. Cela encrasse la vanne au fil des synthèses, et nécessite de la démonter pour la nettoyer lorsqu'elle n'est plus suffisamment étanche pour assurer un taux de fuite suffisant pour assurer le bon déroulement des synthèses sous atmosphère statique. Par ailleurs, l'utilisation de LiBr fait reposer l'apport d'oxygène au milieu sur le seul précurseur de manganèse, ce qui limite les stœchiométries accessibles.

Pour répondre à ces limitations, l'objet de cette partie consiste à étudier la chimie des fluorations one-pot à base de LiOH, précurseur lithié dont la réaction avec le fluor ne génère pas d'espèces gazeuses pouvant se recondenser en zone froide, et précurseur lithié apportant au milieu réactionnel de l'oxygène. Par ailleurs, l'apport d'hydrogène au milieu réactionnel peut possiblement conduire à la formation in-situ de HF gazeux, ce qui peut amener une réactivité différente de celle due au fluor moléculaire. Afin d'obtenir une première idée de cette réactivité, le protocole d'exploration de l'axe des températures est appliqué à LiOH seul, ainsi qu'à une série de quatre préparations one-pot de composition  $2\text{LiOH}:\text{MnO}_x$  avec  $\text{MnO}_x$  un oxyde de manganèse parmi  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et  $\text{MnO}_2$ . Les précurseurs sont broyés à la main sous argon, et le tupperware protecteur est utilisé avant et après chaque fluoration. Une rampe de température de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  est appliquée de  $20^\circ\text{C}$  à  $500^\circ\text{C}$ . Les dérivées des courbes de pressions acquises durant ces quatre protocoles sont présentées Figure 150 à Figure 153.



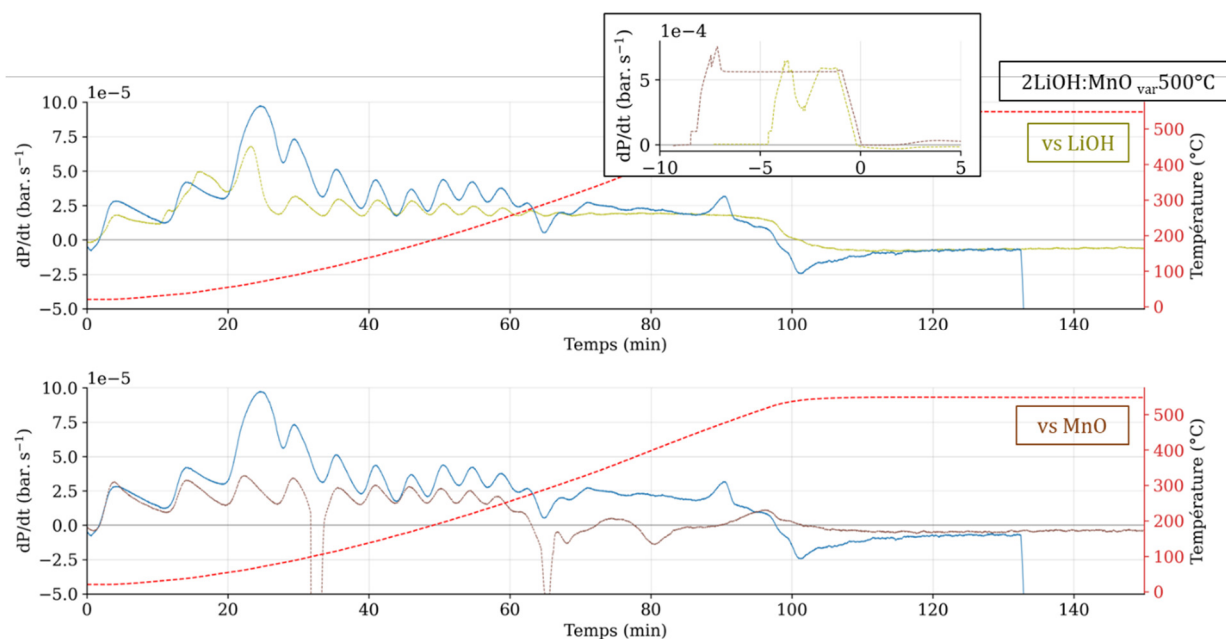


Figure 150. Protocole d'exploration de l'axe des températures appliqué à la préparation « 2LiOH:MnO » avec une rampe de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $500^{\circ}\text{C}$ . En témoin, les protocoles d'exploration de l'axe des températures appliqués à LiOH et à MnO sont également tracés.

L'encadré de la Figure 150 présente les étapes d'injection de fluor pour les témoins « LiOH » et « MnO », qui se déroulent aux temps négatifs. Le plateau de dérivée observé pour « MnO » indique la non-réactivité de ce précurseur à température ambiante. Au contraire, le puit de dérivée observé pour le témoin « LiOH » témoigne d'une réactivité significative dès la température ambiante, à l'image de LiBr. La courbe témoin « LiOH » présente ensuite un pic de dérivée peu après 20 min ( $80^{\circ}\text{C}$ ). Cette similitude avec LiBr est surprenante, puisque l'hypothèse de vaporisation de  $\text{BrF}_3$  ne peut être réalisée dans le cas de LiOH. Or, ce pic de dérivée est également observée sur la courbe « 2LiOH:MnO var $500^{\circ}\text{C}$  », ce qui montre son caractère reproductible. Le mécanisme derrière ce pic de dérivée n'a pas encore été élucidé. Enfin, la courbe témoin « LiOH » présente un quasi-plateau de dérivée à très douce pente descendante sur le reste de la plage de température. La courbe « 2LiOH:MnO var $500^{\circ}\text{C}$  » ne présente pas de puit de dérivée vers  $110^{\circ}\text{C}$ , à l'image des courbes de dérivées enregistrées pour la préparation «  $\text{Li}_2\text{O}:\text{MnO}$  » dans la première partie de ce chapitre et contrairement au témoin « MnO ». En revanche, un puits de dérivée est observé à l'emplacement de l'activation de la conversion de MnOF en  $\text{MnF}_3$ , vers 65 min ( $280^{\circ}\text{C}$ ). La décroissance progressive de la valeur de dérivée sur la plage allant de 30 min à l'arrêt de la rampe peu avant 100 min est plus marquée que dans le cas du précurseur LiOH seul, et un pic de dérivée franc est observé vers 90 min ( $480^{\circ}\text{C}$ ). L'implémentation du protocole d'exploration de l'axe des températures permet donc d'identifier au minimum trois températures critiques pour ce mélange,  $80^{\circ}\text{C}$ ,  $280^{\circ}\text{C}$  et  $480^{\circ}\text{C}$ .

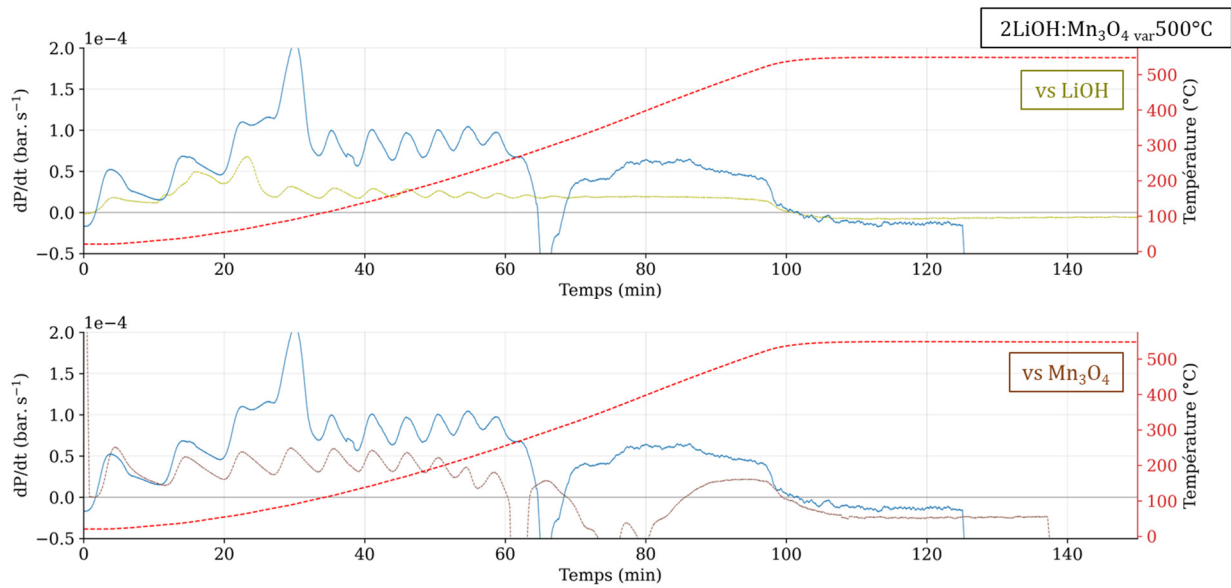


Figure 151. Protocole d'exploration de l'axe des températures appliqué à la préparation « 2LiOH:Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> » avec une rampe de 5°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 500°C. En témoin, les protocoles d'exploration de l'axe des températures appliqués à LiOH et à Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sont également tracés.

La courbe de dérivée du produit « 2LiOH:Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> var 500°C » présente également un large pic de dérivée vers 30 min, légèrement décalé vers les hautes températures par rapport au témoin « LiOH ». Elle présente un puits net vers 65 min (300°C), également décalé vers les hautes températures par rapport au témoin « Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ». Un plateau de dérivée est ensuite observé autour de 80 min, qui semble s'arrêter peu avant 90 min (430°C), indiquant l'activation d'une réaction à cette température. Contrairement à la préparation à base de MnO, aucun pic de dérivée n'est observé dans cette zone.

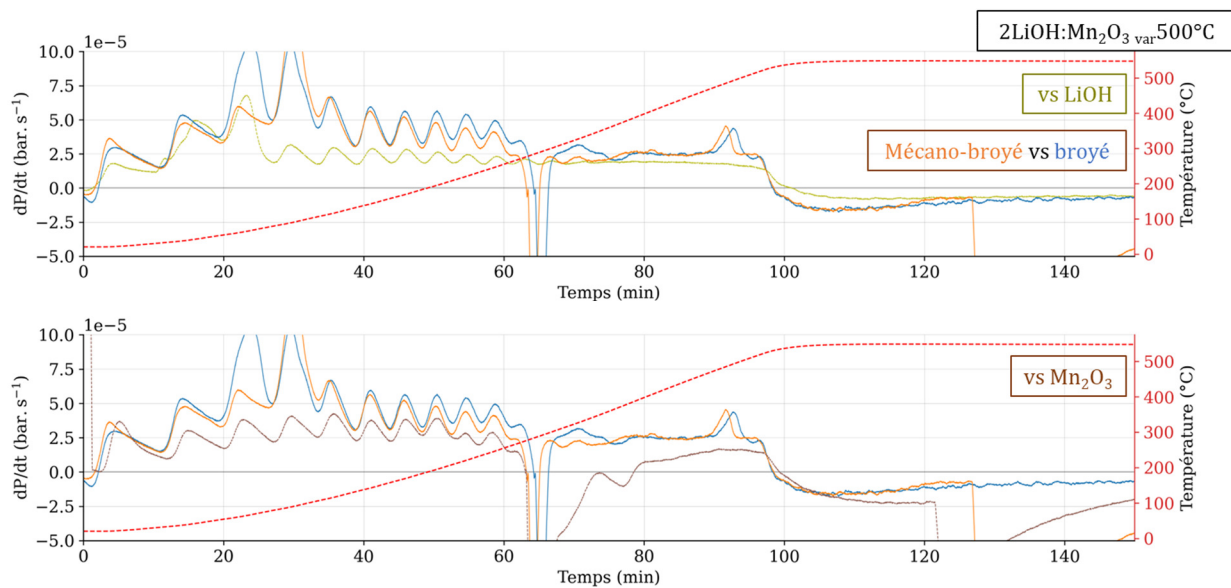


Figure 152. Protocole d'exploration de l'axe des températures appliqué aux mélanges LiOH:Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> broyé ou mécano-broyé, avec une rampe de 5°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 500°C. En référence, les protocoles d'exploration de l'axe des températures appliqués à LiOH et à Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont également tracés.

Dans le cas de «  $2\text{LiOH}:\text{Mn}_2\text{O}_3$  var  $500^\circ\text{C}$  », une partie du mélange de précurseur a été mécano-broyée à 100 rpm durant une heure et également analysée suivant le protocole d'exploration de l'axe des températures. Contrairement au cas «  $\text{LiBr}:\text{MnO}_2$  » discuté dans la partie précédente, où de légères différences étaient observées entre les courbes de dérivée de la préparation broyée et de celle mécano-broyée, aucune différence significative n'est observée entre les deux courbes des préparations «  $2\text{LiOH}:\text{Mn}_2\text{O}_3$  » broyée et mécano-broyée, à l'exception du pic de dérivée à 25 min. De manière similaire à la préparation à base de  $\text{MnO}$ , trois températures critiques sont identifiées correspondant respectivement aux pics de dérivée similaire à celui du témoin «  $\text{LiOH}$  », au puits similaire à celui du témoin «  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  » et au pic vers 90 min.

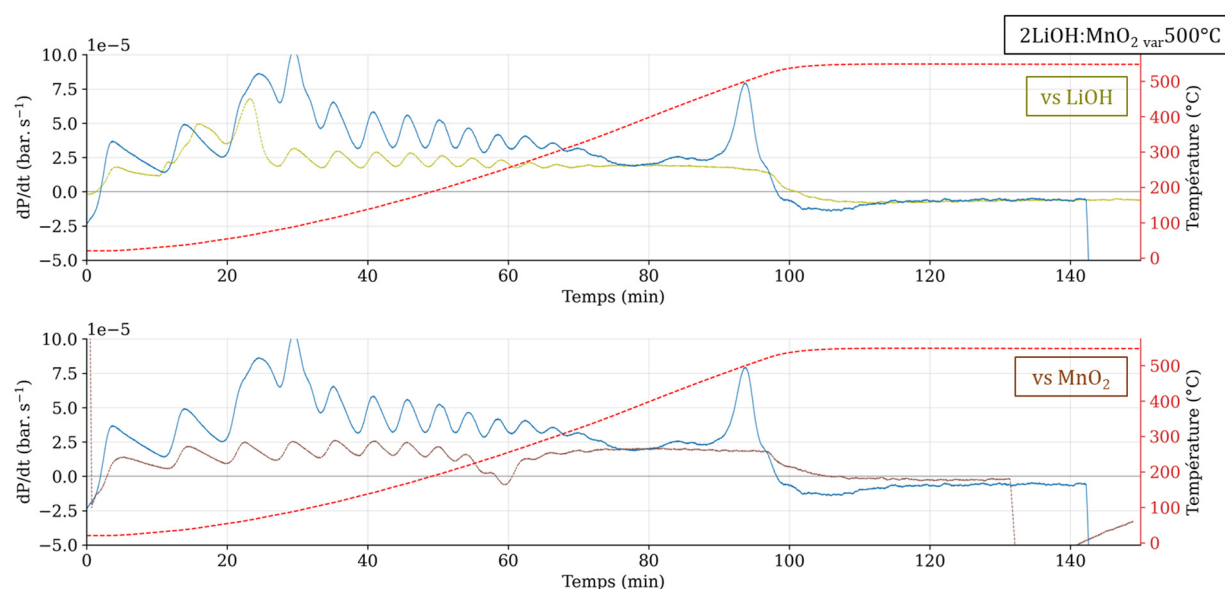


Figure 153. Protocole d'exploration de l'axe des températures appliqué à la préparation «  $2\text{LiOH}:\text{MnO}_2$  var  $500^\circ\text{C}$  » avec une rampe de  $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ . En référence, les protocoles d'exploration de l'axe des températures appliqués à  $\text{LiOH}$  et à  $\text{MnO}_2$  sont également tracés.

Enfin, la courbe de dérivée du produit «  $2\text{LiOH}:\text{MnO}_2$  var  $500^\circ\text{C}$  » présente le pic caractéristique vers 30 min, mais ne montre pas de puits significatif vers 60 min, à l'emplacement de l'activation de la fluoration du précurseur  $\text{MnO}_2$ . En revanche un large puits peu profond est visible autour de 75 min et un pic de dérivée vers 95 min, à l'image des préparations à base de  $\text{MnO}$  et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , bien que de plus grande intensité.

Les conditions de synthèse des quatre produits sont décrites dans la Table 29. Les valeurs de dosage des ions fluorures y sont également présentées, et indiquent des ratios globaux F:Mn respectivement de 5, 4.5, 4.9 et 4.7 pour les produits à base de  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et  $\text{MnO}_2$ .

Produit (LiOH:x)	Pré-traitement	Ratio molaire Li : Mn : F	Logique derrière la synthèse	Dosage (mmol)	Prise de masse (%)
MnO var 500°C	Broyé sous argon (Tupperware)	3.4 : 1.7 : 26	Protocole d'exploration pour MnO	8.5	> 500°C
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> var 500°C	Broyé sous argon (Tupperware)	8.4 : 4.2 : 45	Protocole d'exploration pour Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	18.8	> 500°C
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> var 500°C	Broyé sous argon (Tupperware)	4.4 : 2.2 : 33	Protocole d'exploration pour Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.8	> 500°C
MnO <sub>2</sub> var 500°C	Broyé sous argon (Tupperware)	4.1 : 2.1 : 32	Protocole d'exploration pour MnO <sub>2</sub>	9.9	> 500°C

Table 29. Résumé des conditions de synthèses, dosages et prises de masse pour les produits de la série des fluorations one-pot à base de LiOH

Les diffractogrammes des produits, présentés Figure 154, sont par ailleurs tous indexés à Li<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub> avec de possibles traces de LiF. Seul le produit « 2LiOH:Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> » présente une seconde contribution en MnF<sub>3</sub>, ce qui est cohérent avec sa valeur de dosage inférieure aux trois autres. Au regard des valeurs de dosage, on s'attendrait cependant à observer également une seconde phase moins fluorée pour le composé « 2LiOH:MnO<sub>2</sub> » et surtout à observer Li<sub>2</sub>MnF<sub>5</sub> et non Li<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub>.

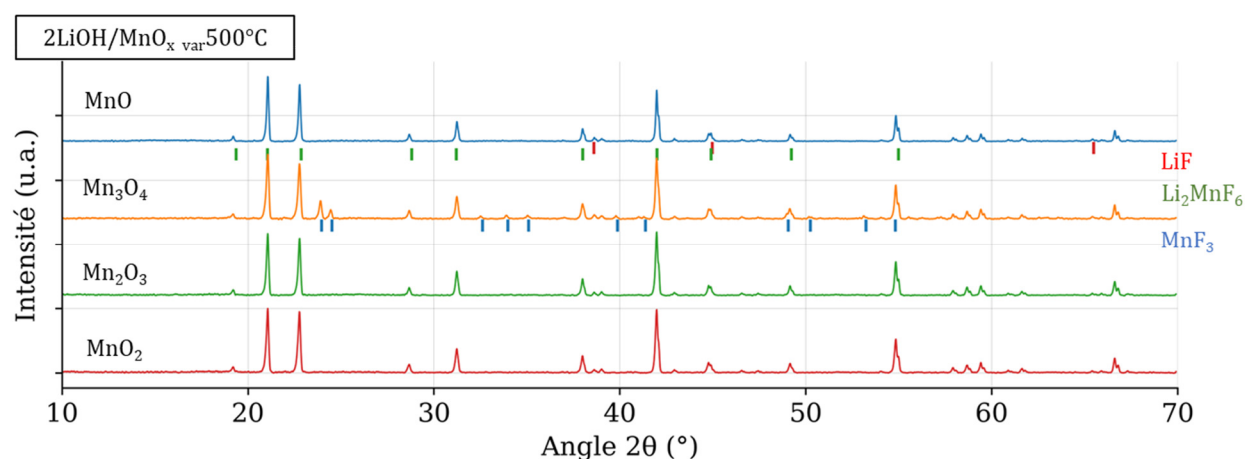


Figure 154. Diffractogrammes X sur poudre des produits de la série des fluorations one-pot à base de LiOH, acquis pendant 1h sous argon.

L'analyse des spectres RPE des produits est présentée Figure 155. Du point de vue quantitatif, l'intensité RPE du produit « Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> var 500°C » est inférieure à celles des trois autres produits, en accord avec la détection de MnF<sub>3</sub> en diffraction. Et du point de vue qualitatif, le

spectre de chacun des produits présente une unique contribution proche de notre référence de  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$ , en accord avec la diffraction.

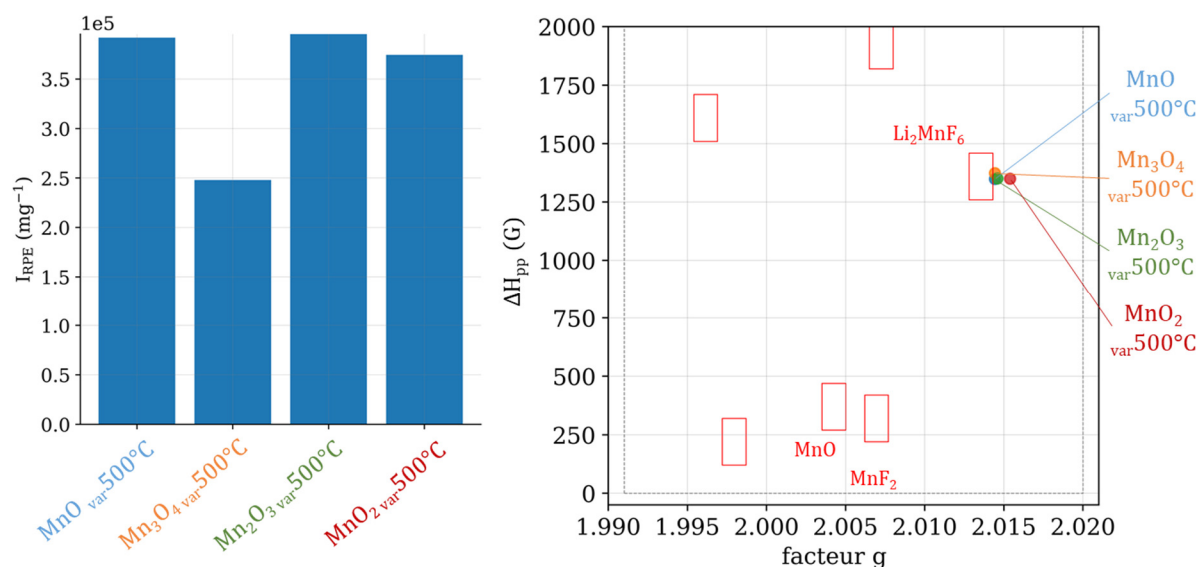


Figure 155. Analyse des intensités, largeurs pic-à-pic et facteurs g des spectres RPE des produits de la série des fluorations one-pot à base de LiOH, cavité double à température ambiante sous argon.

Deux des quatre produits ont également été analysés en RMN, et les spectres correspondant sont tracés Figure 156. Les deux spectres présentent une contribution diamagnétique en lithium et en fluor, qui indique la présence effective de LiF malgré une très faible intensité des pics de diffraction correspondant à cette phase. Ils présentent également une contribution paramagnétique en lithium de déplacement chimique 200 ppm, de même valeur que celui mesuré pour les composés de la série des fluorations one-pot à base de LiBr.

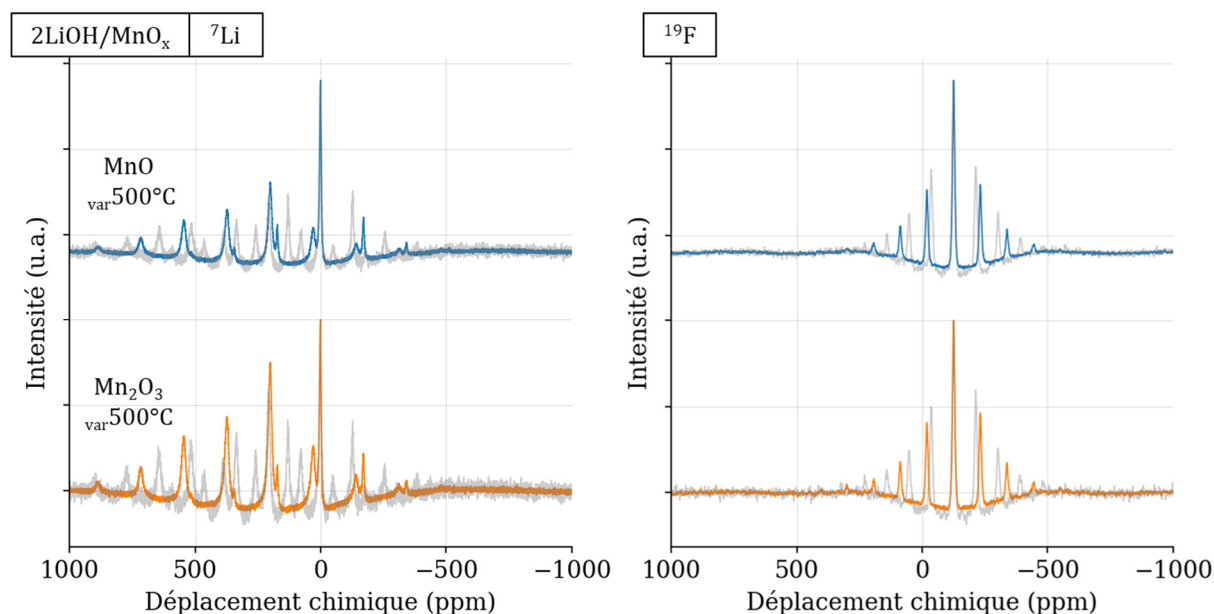


Figure 156. Spectre RMN des produits de la série des fluorations one-pot à base de LiOH. Les courbes en couleur sont acquises à une fréquence de 20 kHz pour  ${}^7\text{Li}$  et 30 kHz pour  ${}^{19}\text{F}$ , et les courbes en gris transparent sont acquises à une fréquence de 15 kHz pour  ${}^7\text{Li}$  et 25 kHz pour  ${}^{19}\text{F}$ , afin de pouvoir identifier les bandes de rotation isotropes. Acquisitions réalisées avec impulsion simple.

Enfin, des cartographies EDX en coupe du produit «  $2\text{LiOH}:\text{Mn}_2\text{O}_3$  » sont présentées Figure 157 et Figure 158. A l'image des cartographies présentées dans le cas des fluorations one-pot à base de LiBr, des inclusions de silicium sont observées, et considérées en tant que pollutions. Les particules imagées présentent des profils homogènes en manganèse, oxygène et fluor, à l'exception de rares inclusions riches en fluor, présentant de l'oxygène et démunies de manganèse. Cette observation pourrait montrer la nature oxyfluorure des produits, incluant quelques domaines de LiF, mais le manque de spectres EDX ponctuels ne permet pas d'affirmer cette assertion.

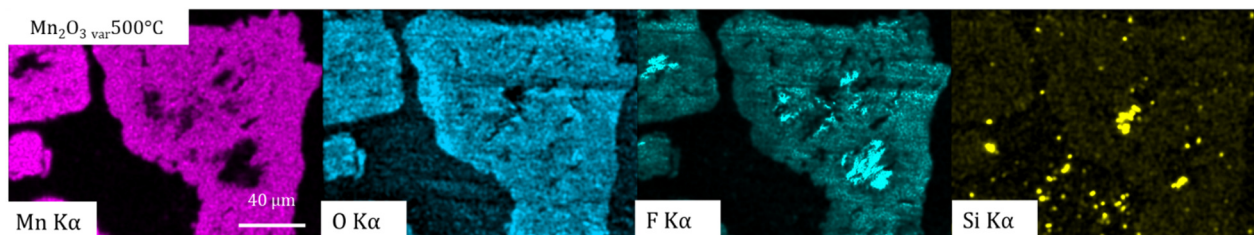


Figure 157. Cartographies EDX en coupe du produit «  $2\text{LiOH}:\text{Mn}_2\text{O}_3$  var  $500^\circ\text{C}$  ».



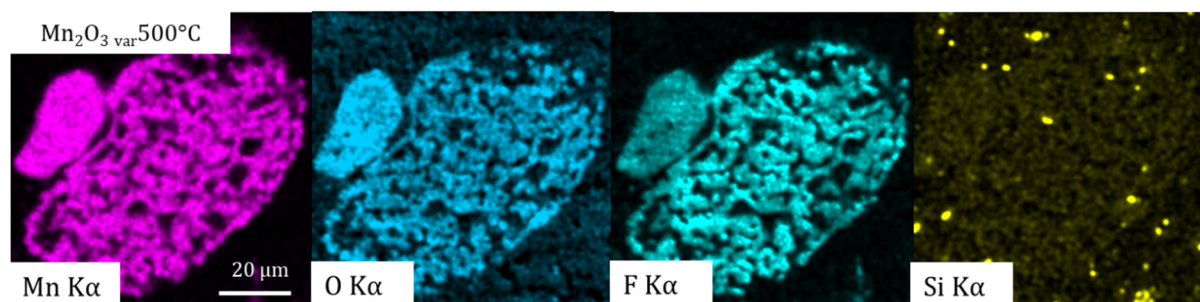


Figure 158. Seconde série de cartographies EDX en coupe du produit «  $2\text{LiOH}:\text{Mn}_2\text{O}_3$  var  $500^\circ\text{C}$  ».

En résumé, le précurseur LiOH réagit avec le fluor moléculaire dès la température ambiante, ce qui en fait un bon candidat pour les synthèses one-pot. Sa réactivité avec le fluor n'est cependant pas totalement comprise, puisque sa courbe de dérivée de pression présente un pic surprenant vers  $80^\circ\text{C}$ , à l'image de LiBr, mais en l'absence de fluorure de brome à même de se vaporiser. Par ailleurs, le protocole d'exploration de l'axe des températures a permis d'identifier au moins trois températures critiques pour chaque préparation «  $2\text{LiOH}:\text{MnO}_x$  », avec  $\text{MnO}_x$  le précurseur de manganèse. Enfin, pour chacune de ces préparations, le produit synthétisé à  $500^\circ\text{C}$  a été caractérisé comme  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$  par diffraction, RPE et RMN, mais avec des valeurs de dosage indiquant 5 équivalents fluor par manganèse et des cartographies EDX en coupe suggérant une nature oxyfluorure.

## Conclusion, résumés graphiques et perspectives

Le protocole de synthèse one-pot consiste à fluorer une préparation mélangeant précurseur lithié et précurseur manganèse. Au cours de ce chapitre, trois précurseurs lithiés ont été étudiés :  $\text{Li}_2\text{O}$ , LiBr et LiOH.

### A. $\text{Li}_2\text{O}$

Le précurseur  $\text{Li}_2\text{O}$  non broyé est particulièrement peu réactif vis-à-vis du fluor moléculaire, et les différentes fluorations one-pot ont mené à la synthèse de LiF,  $\text{MnF}_2$ , d'oxyfluorures de manganèse, potentiellement de  $\text{MnO}_2$ , et non à la synthèse de composés de type Li-Mn-O-F souhaité.

### B. LiBr



Au contraire, le précurseur LiBr s'avère très réactif avec le fluor, ce dès la température ambiante. Trois séries de synthèses one-pot à haute température, c'est-à-dire au moins à 400°C, ont été réalisées en préparation avec les précurseurs MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MnO<sub>2</sub>. Les caractérisations des produits obtenus sont cependant partiellement contradictoires. Li<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub> et LiF sont quasi-systématiquement identifiés en DRX, possiblement accompagné de MnF<sub>3</sub>, MnF<sub>2</sub>, LiMnF<sub>4</sub>. Deux pics non indexés à 15° et 25° sont aussi observés. Malgré cette détection systématique de Li<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub> par DRX, les signatures RPE sont proches de Li<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub> pour certains produits et sont similaires à MnF<sub>2</sub> pour d'autres, sans logique apparente gouvernant cette répartition. Enfin, les cartographies EDX en coupe du produit « 2LiBr:Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> var 500°C » mettent possiblement en avant des profils oxyfluorés, mais l'absence de spectres ponctuels ne permet pas d'affirmer que la détection de fluor dans ces zones est réelle et non artificielle.

Les tentatives de purification de la phase à l'origine des deux pics non indexés à 15° et 25° ont permis d'établir que cette phase se forme préférentiellement en conditions de forte exothermicité de la réaction de fluoration. Les produits présentant ces deux pics sont rouges, et non jaunes, et ils présentent pour la plupart une contribution secondaire en RPE située dans une zone ne correspondant à aucune de nos références, caractérisée par un faible facteur-g et une faible largeur pic-à-pic.

Une série de fluoration one-pot a été réalisée à température d'oxyfluoration du précurseur de manganèse pour trois préparations « 2LiBr:MnO », « 2LiBr:Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> » et « 2LiBr:Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ». Dans les trois cas, un ensemble de pics de diffraction inconnus de notre base de données est observé. Les cartographies EDX en coupe réalisées sur le produit « 2LiBr:MnO fix 150°C » suggèrent des profils oxyfluorures, bien que l'absence de spectres ponctuels limite la confiance accordée à cette information.

### C. LiOH

Le précurseur LiOH réagit également avec le fluor moléculaire dès la température ambiante, bien que sa réactivité avec le fluor ne soit pas totalement comprise, comme en témoigne le mécanisme s'activant à 80°C identifié sur les courbes de dérivée de pression. Les caractérisations des produits one-pot synthétisés à 500°C semblent contradictoires. Les produits ont tous été caractérisés comme Li<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub> et LiF par diffraction, RPE et RMN, mais avec des valeurs de dosage indiquant 5 équivalents fluor par manganèse au lieu de 6 et des cartographies EDX en coupe indiquant possiblement une nature oxyfluorure.

### D. Perspectives

Dans l'optique de poursuivre les fluorations one-pot sans élément autre que Li-Mn-O-F, il serait intéressant d'étudier le précurseur  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , possiblement plus réactif vis-à-vis du fluor que  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Il serait pertinent de réaliser des affinements Rietveld pour comparer les «  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$  » à signature RPE  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$  à ceux à signature  $\text{MnF}_2$ , dans l'optique de rechercher une corrélation expliquant cette dichotomie.

Des fluorations one-pot sans apport d'oxygène («  $2\text{LiF}:\text{MnF}_2$  » par exemple) seraient intéressantes afin d'obtenir des références de «  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$  » définitivement non oxyfluorées. Tester des conditions de synthèse exothermiques permettrait potentiellement d'en apprendre plus sur la phase décrite par les deux pics à  $15^\circ$  et  $25^\circ$ . Réaliser à nouveau des analyses EDX en coupe avec spectres ponctuels permettrait également d'avoir plus d'informations concernant la composition chimique des «  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$  ».

Il serait intéressant de poursuivre plus en profondeur l'étude par diffraction de la phase synthétisée à température d'oxyfluoration des précurseurs de manganèse.

Enfin, réaliser des synthèses aux températures critiques identifiées par le protocole d'exploration de l'axe des températures appliqué aux préparations à base de  $\text{LiOH}$  permettrait d'en apprendre plus sur les mécanismes s'activant à ces températures.

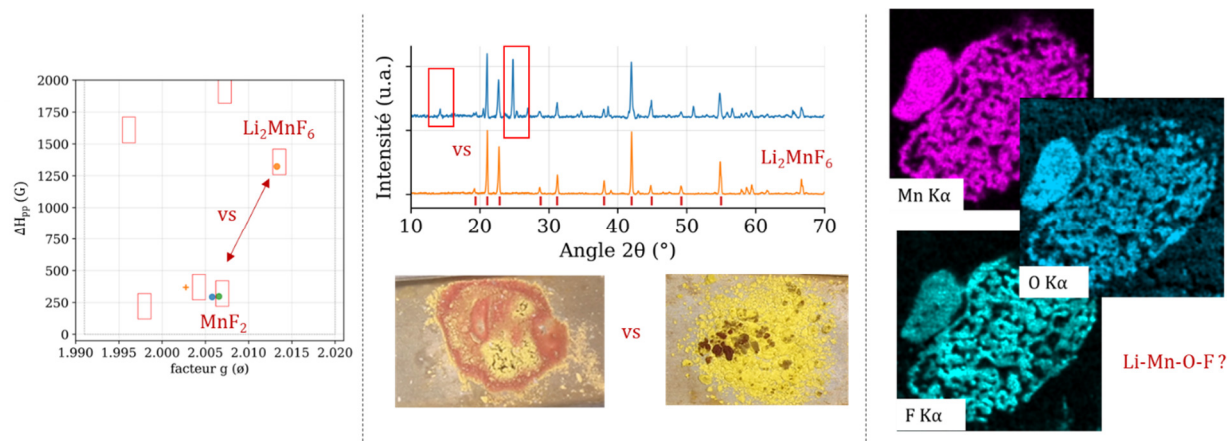


Figure 159. Résumé graphique des résultats et interrogations présentés dans ce chapitre consacré aux synthèses one-pot

# Conclusion générale

Les travaux de doctorat présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le contexte scientifique général du stockage électro-chimique de l'énergie et répondent à leur niveau à un défi actuel et majeur de l'industrie des batteries : remplacer les cathodes NMC des batteries Li-ion par des matériaux sans cobalt, et riches en manganèse.

Un examen de la littérature scientifique réalisé dans le chapitre bibliographique a permis de montrer l'intérêt des CDRS à redox manganèse comme matériaux actifs de cathodes. Cette classe de matériau présente en effet des performances électrochimiques initiales supérieures à celles des NMC, leader actuel du marché, tout en s'affranchissant de l'utilisation de nickel et de cobalt. Les CDRS montrent cependant de mauvaises cyclabilités et leur oxyfluoruration a été identifiée comme solution technique particulièrement efficace pour contrer cette faiblesse. Cependant, l'ensemble des CDRS oxyfluorés à redox manganèse sans métal d0 rapportés dans la littérature a été synthétisé par mécanochimie, méthode dont les mécanismes réactionnels sont mal compris et qui est peu adaptée à une montée en échelle vers une production industrielle.

En conséquence, il a été décidé de contribuer à l'effort de recherche sur les CDRS oxyfluorés en réalisant un travail exploratoire visant la synthèse d'un tel composé par voie gaz-solide avec le fluor moléculaire. La polyvalence de cette méthode de synthèse en termes de contrôle stœchiométrique, de force motrice et de suivi in-situ en fait une technique de choix pour développer des protocoles d'exploration et produire des composés spécifiques. La feuille de route qui a guidé l'ensemble de ces travaux de doctorat, présentée à nouveau Figure 160, illustre parfaitement cette flexibilité par l'ensemble des chemins réactionnels imaginés puis étudiés.

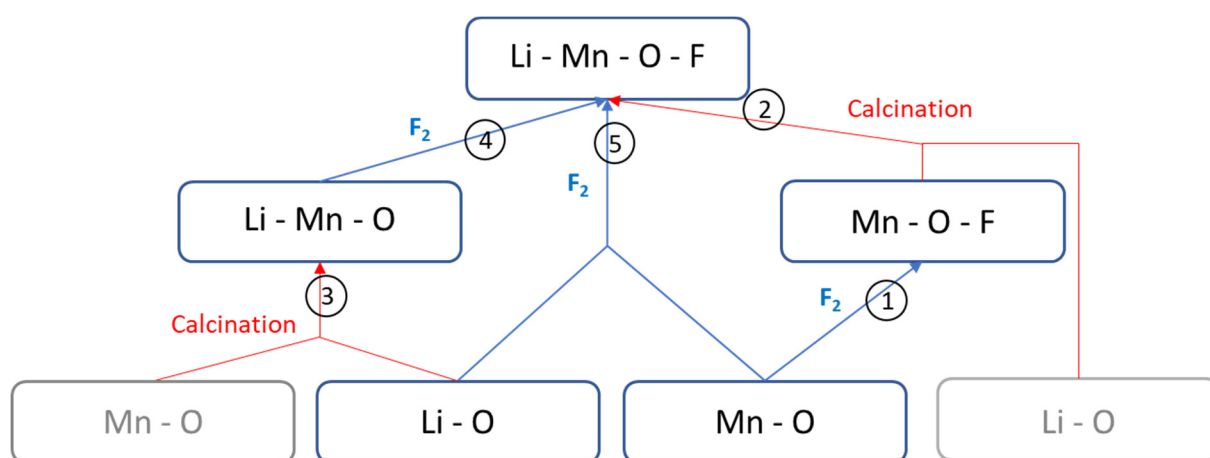


Figure 160. Feuille de route résumant les stratégies de synthèses mises en place.

Un effort permanent a été réalisé afin de fournir à chaque chemin réactionnel un guide théorique ou empirique permettant d'orienter avec précision les séries de synthèses réalisées. En complément, une attention particulière a été accordée aux méthodes de caractérisations de produits, avec la réalisation régulière de séries témoin, le croisement systématique des techniques et le développement de protocoles spécifiques quand nécessaire.

Ainsi, les calculs thermodynamiques appliqués à la fluoration sous-stœchiométrique de MnO ont permis d'identifier trois zones stœchiométriques d'intérêt, ce qui a permis d'orienter les séries de synthèse correspondantes afin de montrer comment dépasser le puit thermodynamique conduisant à MnF<sub>3</sub>, sur lequel toutes les précédentes études avaient buté. De même, le développement du protocole d'exploration de l'axe des température, construit sur l'analyse des courbes de pression et sur la spécificité des réactions gaz-solide, a permis de fournir un guide empirique des températures de réaction. Ce protocole a permis d'orienter la série de synthèses ayant conduit à la formation de l'oxyfluorure MnOF, premier oxyfluorure de manganèse de faible degré d'oxydation, et stable à température ambiante. La RPE et les cartographies EDX en coupe ont été déterminantes dans l'étude de ce composé amorphe et paramagnétique. Enfin, l'assemblage des deux approches a conduit à une série d'oxyfluorations partielles de MnO. L'analyse des courbes de pression de cette série a par ailleurs permis de montrer que le mécanisme d'oxyfluoruration procédait d'une pure insertion de fluor dans la phase solide, sans pertes d'oxygène.

Les prédictions thermodynamiques ne sont cependant pertinentes que dans la mesure où les bases de données utilisées sont bien fournies, ce qui n'est pas le cas dans le cadre d'une étude des oxyfluorures de manganèse où aucun produit stable n'est connu. Un protocole empirique a donc été développée afin d'effectuer un suivi thermodynamique en direct des équilibres gaz-solide. Ce protocole est également construit sur l'analyse des courbes de pression. Il a permis d'identifier une rupture comportementale au point de stœchiométrie  $x = 0.5$  de la fluoration de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ce qui a orienté une série de synthèse avec pour résultat la formation de nouveaux oxyfluorures de manganèse. Son application à Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a par ailleurs révélé un comportement exotique ne relevant pas d'une équation bilan de conversion, mais d'un équilibre gaz-solide à la manière d'une courbe de rosée. Un troisième protocole « pas-à-pas » a donc été développé afin d'étudier plus spécifiquement le mécanisme de fluoration, et en particulier d'en déconvoluer la cinétique et la thermodynamique. L'hypothèse mécanistique formulée pour Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a ainsi été validée.

La réalisation d'ATG-MS directement sur des mélanges réactionnels a été une tentative de développement d'un guide empirique de l'axe des températures appliqué aux synthèses tout solide. Ce protocole n'a cependant pas été suffisamment développé. Les séries de lithiation par calcination ont ainsi été réalisés sans guide, et n'ont conduit à aucun résultat pertinent dans l'optique de cette étude. En effet, des ségrégations de phase entre oxydes et fluorures ont été systématiquement observées. En revanche, le protocole d'exploration de l'axe des températures a permis d'orienter efficacement les séries de fluoration des oxydes de manganèse lithiés. Un oxyfluorure a ainsi probablement été synthétisé par fluoration de  $\text{LiMnO}_2$ , bien que des caractérisations complémentaires soient nécessaires pour pouvoir l'affirmer avec solidité.

Enfin, le protocole de fluoration en parallèle été une tentative de développement fournissant un guide de l'effet du pré-traitement et de la stœchiométrie Li:Mn, afin d'orienter les synthèses one-pot. Cette approche est intéressante, mais possède certaines limites et surtout se couple mal avec les différents guides empiriques construits sur l'analyse des courbes de pression. Les différentes séries de fluorations one-pot ont donc été orientées par le protocole d'exploration de l'axe des températures. Deux produits inconnus, possiblement oxyfluorés et reproductiblement synthétisables, ont été mis à jour dans le cadre de cette étude. Des caractérisations complémentaires sont cependant nécessaires pour affirmer avec solidité ce caractère oxyfluorure, et résoudre la structure de ces produits.

En perspectives, il serait intéressant de poursuivre l'étude one-pot à base de  $\text{LiOH}$ , qui n'a pu être terminée dans le temps imparti. Il serait également intéressant d'effectuer une étude DRX plus poussée des produits one-pot afin de creuser la dichotomie comportementale mesurée en RPE. Par ailleurs, l'ensemble des protocoles développées par analyse des courbes de pression n'est en aucun cas spécifique aux oxydes de manganèse ni au fluor moléculaire. En principe, ces méthodes sont valides pour n'importe quel procédé gaz-solide, et pourraient par exemple être implémentées pour étudier bien entendu la fluoration d'autres oxydes de métaux de transition, mais aussi la chloration de ceux-ci, ou de n'importe quel autre matériau.

# Bibliographie



- (1) Bonnet, C.; Copinschi, P.; Hafner, M.; Laboué, P. *L'alliance Européenne des Batteries : Enjeux et Perspectives Européennes*. <https://www.iris-france.org/wp-content/uploads/2021/02/OSFME-R6-Lalliance-europ%C3%A9enne-des-batteries.pdf> (accessed 2023-05-11).
- (2) *Cobalt Market report 2020*. <https://www.cobaltinstitute.org/resource/state-of-the-cobalt-market-report-2020/>.
- (3) Li, H.; Fong, R.; Woo, M.; Ahmed, H.; Seo, D.-H.; Malik, R.; Lee, J. Toward High-Energy Mn-Based Disordered-Rocksalt Li-Ion Cathodes. *Joule* **2022**, *6* (1), 53–91. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.11.005>.
- (4) Guan, P.; Hao, B.; Xia, Y.; Wang, H.; Xu, Z. Recent Progress of Cation-Disordered Rock-Salt Cathode Materials for Next-Generation Cobalt-Free Lithium-Ion Batteries. *Nanosci. Nanotechnol.*
- (5) Clément, R. J.; Lun, Z.; Ceder, G. Cation-Disordered Rocksalt Transition Metal Oxides and Oxyfluorides for High Energy Lithium-Ion Cathodes. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13* (2), 345–373. <https://doi.org/10.1039/C9EE02803J>.
- (6) Chen, D.; Ahn, J.; Chen, G. An Overview of Cation-Disordered Lithium-Excess Rocksalt Cathodes. *ACS Energy Lett.* **2021**, 1358–1376. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c00203>.
- (7) Lee, G.-H.; Lim, J.; Shin, J.; Hardwick, L. J.; Yang, W. Towards Commercialization of Fluorinated Cation-Disordered Rock-Salt Li-Ion Cathodes. *Front. Chem.* **2023**, *11*, 1098460. <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1098460>.
- (8) Zhang, H.; Gao, X.; Cai, Q.; Zhang, X.; Tian, Y.; Jia, M.; Xie, W.; Du, Y.; Yan, X. Recent Progress and Perspectives on Cation Disordered Rock-Salt Material for Advanced Li-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2023**, *11* (16), 8426–8452. <https://doi.org/10.1039/D3TA00852E>.
- (9) Wang, M.; Chen, X.; Yao, H.; Lin, G.; Lee, J.; Chen, Y.; Chen, Q. Research Progress in Lithium-Excess Disordered Rock-Salt Oxides Cathode. *ENERGY Environ. Mater.* **2022**, *5* (4), 1139–1154. <https://doi.org/10.1002/eem2.12413>.
- (10) Yabuuchi, N. Material Design Concept of Lithium-Excess Electrode Materials with Rocksalt-Related Structures for Rechargeable Non-Aqueous Batteries. *Chem. Rec.* **2019**, *19* (4), 690–707. <https://doi.org/10.1002/tcr.201800089>.
- (11) Fan, Y.; Zhang, W.; Zhao, Y.; Guo, Z.; Cai, Q. Fundamental Understanding and Practical Challenges of Lithium-Rich Oxide Cathode Materials: Layered and Disordered-Rocksalt Structure. *Energy Storage Mater.* **2021**, *40*, 51–71. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.05.005>.
- (12) Zuo, W.; Luo, M.; Liu, X.; Wu, J.; Liu, H.; Li, J.; Winter, M.; Fu, R.; Yang, W.; Yang, Y. Li-Rich Cathodes for Rechargeable Li-Based Batteries: Reaction Mechanisms and Advanced Characterization Techniques. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13* (12), 4450–4497. <https://doi.org/10.1039/D0EE01694B>.
- (13) Guegan, D. Stabilisation de Matériaux d'électrode Positive Pour Batteries Li-Ion de Structure Désordonnée Type NaCl : Synthèse et Caractérisation, LITEN - Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les nanomatériaux, 2021.
- (14) Chung, D.; Elgqvist, E.; Santhanagopalan, S. *Automotive Lithium-Ion Battery Supply Chain and U.S. Competitiveness Considerations*; NREL/PR--6A50--63354, 1334384; 2015; p NREL/PR--6A50--63354, 1334384. <https://doi.org/10.2172/1334384>.
- (15) Els, F. *China's Stranglehold on electric car battery supply chain*. <https://www.mining.com/chart-chinas-stranglehold-on-electric-car-battery-supply-chain/> (accessed 2023-05-16).

- (16) Urban, A.; Lee, J.; Ceder, G. The Configurational Space of Rocksalt-Type Oxides for High-Capacity Lithium Battery Electrodes. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4* (13), 1400478. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400478>.
- (17) Van Der Ven, A.; Bhattacharya, J.; Belak, A. A. Understanding Li Diffusion in Li-Intercalation Compounds. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46* (5), 1216–1225. <https://doi.org/10.1021/ar200329r>.
- (18) Lee, J.; Urban, A.; Li, X.; Su, D.; Hautier, G.; Ceder, G. Unlocking the Potential of Cation-Disordered Oxides for Rechargeable Lithium Batteries. *Science* **2014**, *343* (6170), 519–522. <https://doi.org/10.1126/science.1246432>.
- (19) Obrovac, M. Structure and Electrochemistry of LiMO<sub>2</sub> (M=Ti, Mn, Fe, Co, Ni) Prepared by Mechanochemical Synthesis. *Solid State Ion.* **1998**, *112* (1–2), 9–19. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00225-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00225-2).
- (20) Reed, J.; Ceder, G. Role of Electronic Structure in the Susceptibility of Metastable Transition-Metal Oxide Structures to Transformation. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (10), 4513–4534. <https://doi.org/10.1021/cr020733x>.
- (21) Lun, Z.; Ouyang, B.; Kwon, D.-H.; Ha, Y.; Foley, E. E.; Huang, T.-Y.; Cai, Z.; Kim, H.; Balasubramanian, M.; Sun, Y.; Huang, J.; Tian, Y.; Kim, H.; McCloskey, B. D.; Yang, W.; Clément, R. J.; Ji, H.; Ceder, G. Cation-Disordered Rocksalt-Type High-Entropy Cathodes for Li-Ion Batteries. *Nat. Mater.* **2021**, *20* (2), 214–221. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-00816-0>.
- (22) Urban, A.; Matts, I.; Abdellahi, A.; Ceder, G. Computational Design and Preparation of Cation-Disordered Oxides for High-Energy-Density Li-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6* (15), 1600488. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600488>.
- (23) Urban, A.; Abdellahi, A.; Dacek, S.; Artrith, N.; Ceder, G. Electronic-Structure Origin of Cation Disorder in Transition-Metal Oxides. *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *119* (17), 176402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.176402>.
- (24) Ji, H.; Urban, A.; Kitchaev, D. A.; Kwon, D.-H.; Artrith, N.; Ophus, C.; Huang, W.; Cai, Z.; Shi, T.; Kim, J. C.; Kim, H.; Ceder, G. Hidden Structural and Chemical Order Controls Lithium Transport in Cation-Disordered Oxides for Rechargeable Batteries. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 592. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08490-w>.
- (25) Breitung, B.; Wang, Q.; Schiele, A.; Tripković, Đ.; Sarkar, A.; Velasco, L.; Wang, D.; Bhattacharya, S. S.; Hahn, H.; Brezesinski, T. Gassing Behavior of High-Entropy Oxide Anode and Oxyfluoride Cathode Probed Using Differential Electrochemical Mass Spectrometry. *Batter. Supercaps* **2020**, *3* (4), 361–369. <https://doi.org/10.1002/batt.202000010>.
- (26) Seo, D.-H.; Lee, J.; Urban, A.; Malik, R.; Kang, S.; Ceder, G. The Structural and Chemical Origin of the Oxygen Redox Activity in Layered and Cation-Disordered Li-Excess Cathode Materials. *Nat. Chem.* **2016**, *8* (7), 692–697. <https://doi.org/10.1038/nchem.2524>.
- (27) Kang, S.; Mo, Y.; Ong, S. P.; Ceder, G. A Facile Mechanism for Recharging Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Li–O<sub>2</sub> Batteries. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (16), 3328–3336. <https://doi.org/10.1021/cm401720n>.
- (28) Yabuuchi, N.; Takeuchi, M.; Nakayama, M.; Shiiba, H.; Ogawa, M.; Nakayama, K.; Ohta, T.; Endo, D.; Ozaki, T.; Inamasu, T.; Sato, K.; Komaba, S. High-Capacity Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries: Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>-Based System with Cation-Disordered Rocksalt Structure. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2015**, *112* (25), 7650–7655. <https://doi.org/10.1073/pnas.1504901112>.
- (29) Khan, K. A.; Ullah, H.; Bonnet, P.; Nawaz, M.; Irfan, M. Fabrication and Characterization of Manganese-Based Self-Assembled Cubic Structures. *ChemistrySelect* **2018**, *3* (24), 6916–6923. <https://doi.org/10.1002/slct.201801106>.

- (30) Huang, T.; Cai, Z.; Crafton, M. J.; Kaufman, L. A.; Konz, Z. M.; Bergstrom, H. K.; Kedzie, E. A.; Hao, H.; Ceder, G.; McCloskey, B. D. Quantitative Decoupling of Oxygen-Redox and Manganese-Redox Voltage Hysteresis in a Cation-Disordered Rock Salt Cathode. *Adv. Energy Mater.* **2023**, 2300241. <https://doi.org/10.1002/aenm.202300241>.
- (31) Kan, W. H.; Chen, D.; Papp, J. K.; Shukla, A. K.; Huq, A.; Brown, C. M.; McCloskey, B. D.; Chen, G. Unravelling Solid-State Redox Chemistry in  $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  Single-Crystal Cathode Material. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (5), 1655–1666. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b05036>.
- (32) Yue, Y.; Li, N.; Li, L.; Foley, E. E.; Fu, Y.; Battaglia, V. S.; Clément, R. J.; Wang, C.; Tong, W. Redox Behaviors in a Li-Excess Cation-Disordered Mn–Nb–O–F Rocksalt Cathode. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (11), 4490–4498. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b05221>.
- (33) Sharpe, R.; House, R. A.; Clarke, M. J.; Förstermann, D.; Marie, J.-J.; Cibir, G.; Zhou, K.-J.; Playford, H. Y.; Bruce, P. G.; Islam, M. S. Redox Chemistry and the Role of Trapped Molecular  $\text{O}_2$  in Li-Rich Disordered Rocksalt Oxyfluoride Cathodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (52), 21799–21809. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c10270>.
- (34) Chen, R.; Ren, S.; Knapp, M.; Wang, D.; Witter, R.; Fichtner, M.; Hahn, H. Disordered Lithium-Rich Oxyfluoride as a Stable Host for Enhanced  $\text{Li}^+$  Intercalation Storage. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (9), 1401814. <https://doi.org/10.1002/aenm.201401814>.
- (35) Fan, X.; Qin, Q.; Liu, D.; Dou, A.; Su, M.; Liu, Y.; Pan, J. Synthesis and Electrochemical Performance of  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ -Based Cation-Disordered Rock-Salt Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *J. Alloys Compd.* **2019**, *797*, 961–969. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.163>.
- (36) Ahn, J.; Chen, D.; Chen, G. A Fluorination Method for Improving Cation-Disordered Rocksalt Cathode Performance. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10* (35), 2001671. <https://doi.org/10.1002/aenm.202001671>.
- (37) Dokko, K.; Mohamedi, M.; Fujita, Y.; Itoh, T.; Nishizawa, M.; Umeda, M.; Uchida, I. Kinetic Characterization of Single Particles of  $\text{LiCoO}_2$  by AC Impedance and Potential Step Methods. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148* (5), A422. <https://doi.org/10.1149/1.1359197>.
- (38) Marzec, J. Conduction Mechanism in Operating a  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Cathode. *Solid State Ion.* **2002**, *146* (3–4), 225–237. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)01022-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)01022-0).
- (39) Zhang, Y.; Hu, A.; Liu, J.; Xu, Z.; Mu, L.; Sainio, S.; Nordlund, D.; Li, L.; Sun, C.; Xiao, X.; Liu, Y.; Lin, F. Investigating Particle Size-Dependent Redox Kinetics and Charge Distribution in Disordered Rocksalt Cathodes. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32* (17), 2110502. <https://doi.org/10.1002/adfm.202110502>.
- (40) Shen, Y.; Yang, Y.; Li, J.; Yang, M.; Zhao, X.; Shen, X. Carbon Nanotube Supported Li-Excess Cation-Disordered  $\text{Li}_{1.24}\text{Fe}_{0.38}\text{Ti}_{0.38}\text{O}_2$  Cathode with Enhanced Lithium-Ion Storage Performance. *J. Electron. Mater.* **2021**, *50* (9), 5029–5036. <https://doi.org/10.1007/s11664-021-08975-9>.
- (41) Yu, Z.; Huang, H.; Liu, Y.; Qu, X.; Zhou, Y.; Dou, A.; Su, M.; Wu, H.-H.; Zhang, L.; Dai, K.; Guo, Z.; Wan, T.; Li, M.; Chu, D. Design and Tailoring of Carbon- $\text{Al}_2\text{O}_3$  Double Coated Nickel-Based Cation-Disordered Cathodes towards High-Performance Li-Ion Batteries. *Nano Energy* **2022**, *96*, 107071. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107071>.
- (42) Kim, G.-H.; Kim, M.-H.; Myung, S.-T.; Sun, Y. K. Effect of Fluorine on  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ -zFz as Lithium Intercalation Material. *J. Power Sources* **2005**, *146* (1–2), 602–605. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.045>.
- (43) Woo, S.-U.; Park, B.-C.; Yoon, C. S.; Myung, S.-T.; Prakash, J.; Sun, Y.-K. Improvement of Electrochemical Performances of  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]$

- 0.1]]O[Sub 2] Cathode Materials by Fluorine Substitution. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154* (7), A649. <https://doi.org/10.1149/1.2735916>.
- (44) Ménétrier, M.; Bains, J.; Croguennec, L.; Flambard, A.; Bekaert, E.; Jordy, C.; Biensan, Ph.; Delmas, C. NMR Evidence of LiF Coating Rather than Fluorine Substitution in Li(Ni<sub>0.425</sub>Mn<sub>0.425</sub>Co<sub>0.15</sub>)O<sub>2</sub>. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181* (12), 3303–3307. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.09.002>.
- (45) Li, D.; Sasaki, Y.; Kobayakawa, K.; Noguchi, H.; Sato, Y. Preparation, Morphology and Electrochemical Characteristics of LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> with LiF Addition. *Electrochimica Acta* **2006**, *52* (2), 643–648. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.05.044>.
- (46) Croguennec, L.; Bains, J.; Ménétrier, M.; Flambard, A.; Bekaert, E.; Jordy, C.; Biensan, P.; Delmas, C. Synthesis of “Li[Sub 1.1](Ni[Sub 0.425]Mn[Sub 0.425]Co[Sub 0.15])[Sub 0.9]O[Sub 1.8]F[Sub 0.2]” Materials by Different Routes: Is There Fluorine Substitution for Oxygen? *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156* (5), A349. <https://doi.org/10.1149/1.3080659>.
- (47) Lun, Z.; Ouyang, B.; Kitchaev, D. A.; Clément, R. J.; Papp, J. K.; Balasubramanian, M.; Tian, Y.; Lei, T.; Shi, T.; McCloskey, B. D.; Lee, J.; Ceder, G. Improved Cycling Performance of Li-Excess Cation-Disordered Cathode Materials upon Fluorine Substitution. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9* (2), 1802959. <https://doi.org/10.1002/aenm.201802959>.
- (48) Ouyang, B.; Artrith, N.; Lun, Z.; Jadidi, Z.; Kitchaev, D. A.; Ji, H.; Urban, A.; Ceder, G. Effect of Fluorination on Lithium Transport and Short-Range Order in Disordered-Rocksalt-Type Lithium-Ion Battery Cathodes. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10* (10), 1903240. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903240>.
- (49) Lee, J.; Papp, J. K.; Clément, R. J.; Sallis, S.; Kwon, D.-H.; Shi, T.; Yang, W.; McCloskey, B. D.; Ceder, G. Mitigating Oxygen Loss to Improve the Cycling Performance of High Capacity Cation-Disordered Cathode Materials. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 981. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01115-0>.
- (50) Zhou, K.; Zheng, S.; Ren, F.; Wu, J.; Liu, H.; Luo, M.; Liu, X.; Xiang, Y.; Zhang, C.; Yang, W.; He, L.; Yang, Y. Fluorination Effect for Stabilizing Cationic and Anionic Redox Activities in Cation-Disordered Cathode Materials. *Energy Storage Mater.* **2020**, *32*, 234–243. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.07.012>.
- (51) Zhong, P.; Cai, Z.; Zhang, Y.; Giovine, R.; Ouyang, B.; Zeng, G.; Chen, Y.; Clément, R.; Lun, Z.; Ceder, G. Increasing Capacity in Disordered Rocksalt Cathodes by Mg Doping. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (24), 10728–10736. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c04109>.
- (52) Crafton, M. J.; Yue, Y.; Huang, T.; Tong, W.; McCloskey, B. D. Anion Reactivity in Cation-Disordered Rocksalt Cathode Materials: The Influence of Fluorine Substitution. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10* (35), 2001500. <https://doi.org/10.1002/aenm.202001500>.
- (53) Patil, S.; Darbar, D.; Self, E. C.; Malkowski, T.; Wu, V. C.; Giovine, R.; Szymanski, N. J.; McAuliffe, R. D.; Jiang, B.; Keum, J. K.; Koirala, K. P.; Ouyang, B.; Page, K.; Wang, C.; Ceder, G.; Clément, R. J.; Nanda, J. Alternate Synthesis Method for High-Performance Manganese Rich Cation Disordered Rocksalt Cathodes. *Adv. Energy Mater.* **2023**, *13* (4), 2203207. <https://doi.org/10.1002/aenm.202203207>.
- (54) Cai, Z.; Zhang, Y.; Lun, Z.; Ouyang, B.; Gallington, L. C.; Sun, Y.; Hau, H.; Chen, Y.; Scott, M. C.; Ceder, G. Thermodynamically Driven Synthetic Optimization for Cation-Disordered Rock Salt Cathodes. *Adv. Energy Mater.* **2022**, *12* (21), 2103923. <https://doi.org/10.1002/aenm.202103923>.
- (55) Qian, J.; Ha, Y.; Koirala, K. P.; Huang, D.; Huang, Z.; Battaglia, V. S.; Wang, C.; Yang, W.; Tong, W. Toward Stable Cycling of a Cost-Effective Cation-Disordered Rocksalt

- Cathode via Fluorination. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, 2205972. <https://doi.org/10.1002/adfm.202205972>.
- (56) Lee, J.; Kitchaev, D. A.; Kwon, D.-H.; Lee, C.-W.; Papp, J. K.; Liu, Y.-S.; Lun, Z.; Clément, R. J.; Shi, T.; McCloskey, B. D.; Guo, J.; Balasubramanian, M.; Ceder, G. Reversible Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>4+</sup> Double Redox in Lithium-Excess Cathode Materials. *Nature* **2018**, 556 (7700), 185–190. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0015-4>.
- (57) Kitchaev, D. A.; Lun, Z.; Richards, W. D.; Ji, H.; Clément, R. J.; Balasubramanian, M.; Kwon, D.-H.; Dai, K.; Papp, J. K.; Lei, T.; McCloskey, B. D.; Yang, W.; Lee, J.; Ceder, G. Design Principles for High Transition Metal Capacity in Disordered Rocksalt Li-Ion Cathodes. *Energy Environ. Sci.* **2018**, 11 (8), 2159–2171. <https://doi.org/10.1039/C8EE00816G>.
- (58) House, R. A.; Jin, L.; Maitra, U.; Tsuruta, K.; Somerville, J. W.; Förstermann, D. P.; Massel, F.; Duda, L.; Roberts, M. R.; Bruce, P. G. Lithium Manganese Oxyfluoride as a New Cathode Material Exhibiting Oxygen Redox. *Energy Environ. Sci.* **2018**, 11 (4), 926–932. <https://doi.org/10.1039/C7EE03195E>.
- (59) Lun, Z.; Ouyang, B.; Cai, Z.; Clément, R. J.; Kwon, D.-H.; Huang, J.; Papp, J. K.; Balasubramanian, M.; Tian, Y.; McCloskey, B. D.; Ji, H.; Kim, H.; Kitchaev, D. A.; Ceder, G. Design Principles for High-Capacity Mn-Based Cation-Disordered Rocksalt Cathodes. *Chem* **2020**, 6 (1), 153–168. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.10.001>.
- (60) Ji, H.; Wu, J.; Cai, Z.; Liu, J.; Kwon, D.-H.; Kim, H.; Urban, A.; Papp, J. K.; Foley, E.; Tian, Y.; Balasubramanian, M.; Kim, H.; Clément, R. J.; McCloskey, B. D.; Yang, W.; Ceder, G. Ultrahigh Power and Energy Density in Partially Ordered Lithium-Ion Cathode Materials. *Nat. Energy* **2020**, 5 (3), 213–221. <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0573-1>.
- (61) Huang, L.; Zhong, P.; Ha, Y.; Cai, Z.; Byeon, Y.; Huang, T.; Sun, Y.; Xie, F.; Hau, H.; Kim, H.; Balasubramanian, M.; McCloskey, B. D.; Yang, W.; Ceder, G. Optimizing Li-Excess Cation-Disordered Rocksalt Cathode Design Through Partial Li Deficiency. *Adv. Energy Mater.* **2023**, 13 (4), 2202345. <https://doi.org/10.1002/aenm.202202345>.
- (62) Cai, Z.; Ji, H.; Ha, Y.; Liu, J.; Kwon, D.-H.; Zhang, Y.; Urban, A.; Foley, E. E.; Giovine, R.; Kim, H.; Lun, Z.; Huang, T.-Y.; Zeng, G.; Chen, Y.; Wang, J.; McCloskey, B. D.; Balasubramanian, M.; Clément, R. J.; Yang, W.; Ceder, G. Realizing Continuous Cation Order-to-Disorder Tuning in a Class of High-Energy Spinel-Type Li-Ion Cathodes. *Matter* **2021**, 4 (12), 3897–3916. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.10.013>.
- (63) Wu, V. C.; Evans, H. A.; Giovine, R.; Preefer, M. B.; Ong, J.; Yoshida, E.; Cabelguen, P.; Clément, R. J. Rapid and Energy-Efficient Synthesis of Disordered Rocksalt Cathodes. *Adv. Energy Mater.* **2023**, 13 (10), 2203860. <https://doi.org/10.1002/aenm.202203860>.
- (64) Yabuuchi, N.; Nakayama, M.; Takeuchi, M.; Komaba, S.; Hashimoto, Y.; Mukai, T.; Shiiba, H.; Sato, K.; Kobayashi, Y.; Nakao, A.; Yonemura, M.; Yamanaka, K.; Mitsuhashi, K.; Ohta, T. Origin of Stabilization and Destabilization in Solid-State Redox Reaction of Oxide Ions for Lithium-Ion Batteries. *Nat. Commun.* **2016**, 7 (1), 13814. <https://doi.org/10.1038/ncomms13814>.
- (65) Chen, D.; Wu, J.; Papp, J. K.; McCloskey, B. D.; Yang, W.; Chen, G. Role of Redox-Inactive Transition-Metals in the Behavior of Cation-Disordered Rocksalt Cathodes. *Small* **2020**, 16 (22), 2000656. <https://doi.org/10.1002/sml.202000656>.
- (66) Grenier, A.; Porras-Gutierrez, A.-G.; Desrues, A.; Leclerc, S.; Borkiewicz, O. J.; Groult, H.; Dambournet, D. Synthesis and Optimized Formulation for High-Capacity Manganese Fluoride (MnF<sub>2</sub>) Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Fluor. Chem.* **2019**, 224, 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.05.007>.
- (67) Li, X.; Lu, J.; Peng, G.; Jin, L.; Wei, S. Solvothermal Synthesis of MnF<sub>2</sub> Nanocrystals and the First-Principle Study of Its Electronic Structure. *J. Phys. Chem. Solids* **2009**, 70 (3–4), 609–615. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2009.01.004>.

- (68) Wei, Y.; Ma, X.; Yang, C.; Zhao, B.; Zhu, X.; Liang, C.; Zi, Z.; Dai, J. Facile Solvothermal Preparation of Nanostructured MnF<sub>2</sub> as Outstanding Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *840*, 237–241. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.03.069>.
- (69) Yahia, H. B.; Shikano, M.; Kobayashi, H.; Avdeev, M.; Liu, S.; Ling, C. D. Synthesis and Characterization of the Crystal Structure and Magnetic Properties of the Hydroxyfluoride MnF<sub>2</sub>-x(OH)<sub>x</sub> (x ~ 0.8). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (31), 13061. <https://doi.org/10.1039/c3cp50740h>.
- (70) Griffel, M.; Stout, J. W. Preparation of Single Crystals of Manganous Fluoride. The Crystal Structure from X-Ray Diffraction. The Melting Point and Density. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (10), 4351–4353. <https://doi.org/10.1021/ja01166a004>.
- (71) Pourroy, G.; Poix, P. New Synthesis Routes for Difluorides MF<sub>2</sub> (M = Fe, Mn, Zn and Ni). *J. Fluor. Chem.* **1989**, *42* (2), 257–263. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)82754-2](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)82754-2).
- (72) Rau, J. V.; Albertini, V. R.; Chilingarov, N. S.; Colonna, S.; Tamburini, U. A. In Situ Time-Resolved X-Ray Diffraction Study of Manganese Trifluoride Thermal Decomposition. *J. Fluor. Chem.* **2001**, *108* (2), 253–256. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(01\)00368-2](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(01)00368-2).
- (73) Aynsley, E. E.; Peacock, R. D.; Robinson, P. L. 335. The Reaction of Fluorine with the Oxides and Oxy-Compounds of Manganese and Rhenium. *J. Chem. Soc. Resumed* **1950**, 1622. <https://doi.org/10.1039/jr9500001622>.
- (74) Girichev, G. V.; Giricheva, N. I.; Petrova, V. N.; Shlykov, S. A.; Rakov, É. G. Simultaneous Electron Diffraction and Mass Spectrometric Studies of Molecular Structure of Manganese Trifluoride. *J. Struct. Chem.* **1994**, *35* (4), 478–484. <https://doi.org/10.1007/BF02578358>.
- (75) Roesky, H.; Glemser, O. Neue Darstellung von Mangantetrafluorid. *Angew. Chem.* **1963**, *75* (19), 920–921. <https://doi.org/10.1002/ange.19630751914>.
- (76) Hoppe, R.; Dähne, W.; Klemm, W. Mangantetrafluorid, MnF<sub>4</sub>. *Naturwissenschaften* **1961**, *48* (11), 429–429. <https://doi.org/10.1007/BF00621676>.
- (77) Müller, B. G.; Serafin, M. Die Kristallstruktur von Mangantetrafluorid The Crystal / Structure of Manganese Tetrafluoride. *Z. Für Naturforschung B* **1987**, *42* (9), 1102–1106. <https://doi.org/10.1515/znb-1987-0908>.
- (78) Mazej, Z. Room Temperature Syntheses of MnF<sub>3</sub>, MnF<sub>4</sub> and Hexafluoromanganate(IV) Salts of Alkali Cations. *J. Fluor. Chem.* **2002**, *114* (1), 75–80. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(01\)00566-8](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(01)00566-8).
- (79) Tressaud, Alain. Synthèse, Étude Cristalochimique et Mangétique d'un Nouveau Fluorure de Manganèse Mn<sub>2</sub>F<sub>5</sub>. *C.R. Acad. Sc. Paris*.
- (80) Bandemehr, J.; Zimmerhofer, F.; Ivlev, S. I.; Pietzonka, C.; Eklund, K.; Karttunen, A. J.; Huppertz, H.; Kraus, F. Syntheses and Characterization of the Mixed-Valent Manganese(II/III) Fluorides Mn<sub>2</sub>F<sub>5</sub> and Mn<sub>3</sub>F<sub>8</sub>. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (17), 12651–12663. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01833>.
- (81) Wandner, K.-H.; Hoppe, R. Der erste Di-Rutil-Vertreter: LiMnF<sub>4</sub>. (Mit einer Bemerkung über LiCoF<sub>4</sub>). *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *546* (3), 113–121. <https://doi.org/10.1002/zaac.19875460311>.
- (82) Twu, N.; Li, X.; Moore, C.; Ceder, G. Synthesis and Lithiation Mechanisms of Dirutile and Rutile LiMnF<sub>4</sub>: Two New Conversion Cathode Materials. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (11), A1944–A1951. <https://doi.org/10.1149/2.022311jes>.
- (83) Massa, W. Jahn-Teller-Ordnung in der Schichtstruktur von Li[MnF<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633* (5–6), 690–692. <https://doi.org/10.1002/zaac.200700014>.

- (84) Pebler, J.; Massa, W.; Lass, H.; Ziegler, B. Intrachain Exchange Energies in 1-Dimensional Magnetic Fluoromanganates(III) as a Function of Mn–F–Mn Bridge Angle and Crystal Structure of Li<sub>2</sub>MnF<sub>5</sub>. *J. Solid State Chem.* **1987**, *71* (1), 87–94. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90145-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90145-9).
- (85) Emori, S.; Inoue, M.; Kishita, M.; Kubo, M. Magnetic Properties of Ammonium, Sodium, and Lithium Pentafluoromanganates(III). *Inorg. Chem.* **1969**, *8* (7), 1385–1388. <https://doi.org/10.1021/ic50077a002>.
- (86) Hoppe, R.; Liebe, W.; Dähne, W. über Fluoromanganate der Alkalimetalle. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *307* (5–6), 276–289. <https://doi.org/10.1002/zaac.19613070507>.
- (87) Engelbrecht, A.; Grosse, A. V. The Fluorides of Permanganic<sup>1</sup> and Perrhenic Acids, MnO<sub>3</sub>F and ReO<sub>3</sub>F. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76* (8), 2042–2045. <https://doi.org/10.1021/ja01637a004>.
- (88) Brisdon, A. K.; Holloway, J. H.; Hope, E. G. Mild Fluorination of Oxo-Anions; a Clean Route to Group 6 and 7 Transition Metal Oxide Fluorides. *J. Fluor. Chem.* **1998**, *89* (1), 35–37. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(98\)00083-9](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(98)00083-9).
- (89) Amatucci, G. G.; Pereira, N.; Zheng, T.; Plitz, I.; Tarascon, J. M. Enhancement of the Electrochemical Properties of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> through Chemical Substitution. **1999**.
- (90) Amatucci, G.; Du Pasquier, A.; Blyr, A.; Zheng, T.; Tarascon, J.-M. The Elevated Temperature Performance of the LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C System: Failure and Solutions. *Electrochimica Acta* **1999**, *45* (1–2), 255–271. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00209-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00209-1).
- (91) Amatucci, G. G.; Pereira, N.; Zheng, T. Failure Mechanism and Improvement of the Elevated Temperature Cycling of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Compounds Through the Use of the LiAl<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>F<sub>z</sub> Solid Solution. *J. Electrochem. Soc.*
- (92) Long, B.; Chen, S.; Li, Z.; Ding, Y. Solubility of Ammonium Fluoride in Aqueous Sodium Fluoride Solutions of Various Concentrations from Dilute to Saturated at 298.15 K for Fluorine Recovery from Wet-Process Phosphoric Acid. *J. Mol. Liq.* **2020**, *299*, 112247. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112247>.
- (93) Lemoine, K.; Hémon-Ribaud, A.; Leblanc, M.; Lhoste, J.; Tarascon, J.-M.; Maisonneuve, V. Fluorinated Materials as Positive Electrodes for Li- and Na-Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2022**, *122* (18), 14405–14439. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00247>.
- (94) Bogdanov, B. I.; Chomakov, Iv.; Iliev, Y.; Tanev, P. Effect of Some Additives on the Specific Surface of Alumina Obtained from Aluminum-Ammonium Alum. *J. Am. Ceram. Soc.* **1986**, *69* (8), C-179–C-181. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb04831.x>.
- (95) Malm, J. G.; Selig, H.; Jortner, J.; Rice, S. A. The Chemistry of Xenon. *Chem. Rev.* **1965**, *65* (2), 199–236. <https://doi.org/10.1021/cr60234a003>.
- (96) 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>.
- (97) COD - Crystallography Open Database. <http://crystallography.net/cod/browse.html>.
- (98) ICSD - Inorganic Crystallographic Structures Database. <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>.
- (99) Fonction lorentzienne. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Fonction\\_lorentzienne](https://fr.wikipedia.org/wiki/Fonction_lorentzienne).
- (100) Xenon User's Guide.
- (101) Briois, V.; Fonda, E.; Belin, S.; Barthe, L.; La Fontaine, C.; Langlois, F.; Ribbens, M.; Villain, F. SAMBA: The 4–40 keV X-Ray Absorption Spectroscopy Beamline at SOLEIL. In *UVX 2010 - 10e Colloque sur les Sources Cohérentes et Incohérentes UV, VUV et X; Applications et Développements Récents*; EDP Sciences: Ile de Porquerolles, France, 2011; pp 41–47. <https://doi.org/10.1051/uvx/2011006>.



- (102) Evans, J. *X-Ray Absorption Spectroscopy for the Chemical and Materials Sciences*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2018. <https://doi.org/10.1002/9781118676165>.
- (103) Landrot, G. FASTOSH: A Software to Process XAFS Data for Geochemical & Environmental Applications. *Goldschmidt Abstr.* **2018**, No. 1402.
- (104) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32 (5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- (105) Frei, V. Substitution von Liganden in Makrokomplexen V. Hydratisiertes Eisen(III)-Oxyfluorid. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **1962**, 27 (4), 782–787. <https://doi.org/10.1135/cccc19620782>.
- (106) Li, P.-C.; Hu, C.-C.; Noda, H.; Habazaki, H. Synthesis and Characterization of Carbon Black/Manganese Oxide Air Cathodes for Zinc–Air Batteries: Effects of the Crystalline Structure of Manganese Oxides. *J. Power Sources* **2015**, 298, 102–113. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.051>.
- (107) Beyer, H.; Meini, S.; Tsiouvaras, N.; Piana, M.; Gasteiger, H. A. Thermal and Electrochemical Decomposition of Lithium Peroxide in Non-Catalyzed Carbon Cathodes for Li–Air Batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15 (26), 11025. <https://doi.org/10.1039/c3cp51056e>.
- (108) Biesinger, M.-C. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages - manganese*. <http://www.xpsfitting.com/search/label/Manganese> (accessed 2023-09-06).
- (109) Junta, J. L.; Hochella, M. F. Manganese (II) Oxidation at Mineral Surfaces: A Microscopic and Spectroscopic Study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, 58 (22), 4985–4999. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90226-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90226-7).
- (110) Nelson, A. J.; Reynolds, J. G.; Roos, J. W. Core-Level Satellites and Outer Core-Level Multiplet Splitting in Mn Model Compounds. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **2000**, 18 (4), 1072–1076. <https://doi.org/10.1116/1.582302>.
- (111) Powell, C. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database XPS, Version 4.1, NIST Standard Reference Database 20, 1989. <https://doi.org/10.18434/T4T88K>.
- (112) Ilton, E. S.; Post, J. E.; Heaney, P. J.; Ling, F. T.; Kerisit, S. N. XPS Determination of Mn Oxidation States in Mn (Hydr)Oxides. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, 366, 475–485. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.159>.
- (113) *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Update.; Moulder, J. F., Chastain, J., Eds.; Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, Minn, 1992.



# Annexes

Annexes.....	255
A. Effet du mécano-broyage sur la distribution de tailles de particules d'un composé de référence .....	257
B. Etude de stabilité à l'air des produits de fluoration par Kiliann Faucher (L3, stage de pré-professionnalisation).....	259
C. Etude XPS des composés par Julien Vinches (M2, stage de fin d'étude)....	264
D. Lignes de code python.....	269
1. Lignes de code python – correction de la ligne de base .....	269
2. Ajustements exponentiels des courbes de pression dans le cadre du protocole de fluoration « pas-à-pas ».....	269
3. Analyse des spectres RPE.....	270
4. Déconvolution des spectres EDX .....	273
E. Divers .....	275

## A. Effet du mécano-broyage sur la distribution de tailles de particules d'un composé de référence

Un granulomètre laser Mastersizer 3000 équipé d'un module liquide a été utilisé afin d'estimer l'effet du mécano-broyage sur la réduction de taille de particule. Durant la mesure, le produit est soumis à un bain d'ultrasons afin de limiter l'agrégation des particules. Afin d'estimer l'impact de ce traitement, un même échantillon a été caractérisé cinq fois, avec des puissances ultrasons respectivement de 10, 30, 50, 70 et 100%. Cet échantillon est un MnO mécano-broyé sous argon pendant 4h à 100 rpm dans un bol en inox de 50 mL, avec 5 billes de 10 mm de diamètres. Les distributions de densité volumique mesurées sont présentées Figure 161. Trois pics de population sont observés, respectivement à 0.2, 3 et 40  $\mu\text{m}$ . L'amplitude du pic à 0.2  $\mu\text{m}$  est proportionnelle à la puissance des ultrasons, et celle du pic à 3  $\mu\text{m}$  lui est inversement proportionnelle. Une puissance insuffisante conduirait donc à la surestimation de la densité des particules de l'ordre du micron et à la sous-estimation de celles submicroniques. En revanche, la puissance ne semble pas avoir d'impact sur les particules de diamètre supérieur à 10  $\mu\text{m}$ , et la constance de ce pic montre la bonne reproductibilité de la mesure.

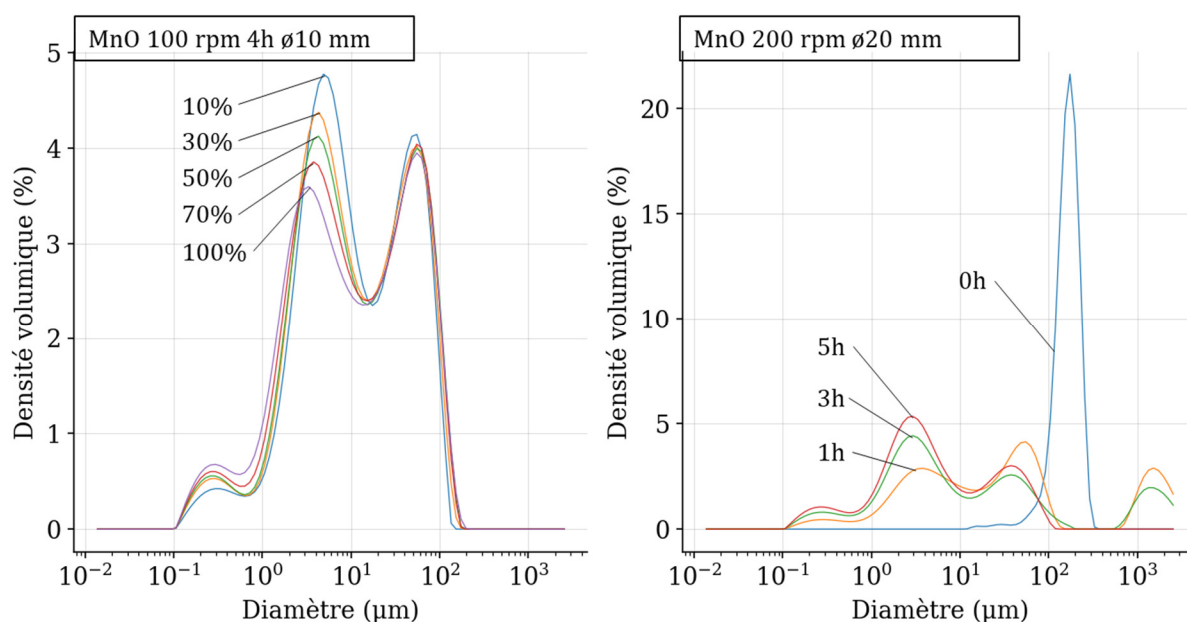


Figure 161. Mesure témoin de la densité volumique en fonction du diamètre par granulométrie laser en voie liquide, pour un échantillon de MnO et en faisant varier l'intensité de la puissance des ultrasons. Densité volumique fonction du diamètre pour trois produits de broyage de MnO différents uniquement par la durée de broyage.

Une seconde série de mécano-broyages de MnO a été effectuée sous argon à 200 rpm avec des billes de 20 mm de diamètre afin d'estimer l'effet de la durée du broyage sur la distribution des tailles de particules. Les durées ont été respectivement de 0h (témoin), 1h, 3h

et 5h et les distributions correspondantes sont tracées Figure 161. La mesure témoin est centrée autour de 160  $\mu\text{m}$ , quand les trois mêmes pics, globalement à 0.2, 3 et 40  $\mu\text{m}$  sont observés sur les distributions des produits broyés. Cela montre que cette méthode de pré-traitement permet efficacement de réduire la taille des particules par rapport au précurseur d'un facteur 3-4, mais difficilement plus. Des particules de diamètres de l'ordre de 1500  $\mu\text{m}$  (10 fois celui du précurseur) sont parfois observées. Cette taille semble aberrante et résulte probablement d'un artefact, bien que celui-ci ne soit pas compris. Il n'est pas à exclure qu'il impacte le reste des courbes, bien que cela n'ait pas été montré. Les intensités des pics de plus faible diamètre sont proportionnelles à la durée de broyage, indiquant tout de même l'effet de ce paramètre.

En complément, une collection de quatre mécano-broyages du même MnO a été réalisée avec 5 billes en acier de 10 mm de diamètre (au lieu de 20). Les durées de broyage et vitesses de rotation ont été largement variées au cours de la série, et les distributions correspondantes sont tracées Figure 162. Les valeurs de D10, D50 et D90 correspondantes sont également indiquées sur la figure. La position des pics submicroniques ne varie pas significativement en fonction des conditions de broyage. Celles des pics microniques diminue fonction de la vitesse de rotation et de la durée de broyage, d'environ un facteur deux. En revanche, l'aspect de la distribution dans la plage de diamètre supérieure à 10  $\mu\text{m}$  dépend largement des paramètres de broyage. En particulier, une vitesse de 100 rpm ne permet pas de réduire significativement la part de particules de diamètre compris entre 10 et 100 $\mu\text{m}$ , comme en témoigne son D90 de 63  $\mu\text{m}$ . De même, une durée insuffisante ne permet pas d'éliminer efficacement les particules de diamètre compris entre 10 et 100 $\mu\text{m}$ , même à 350 rpm comme en témoigne le D90 à 33  $\mu\text{m}$ . Seul le broyage à 200 rpm et de longue durée a montré des résultats satisfaisants au regard de ce seuil de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre.

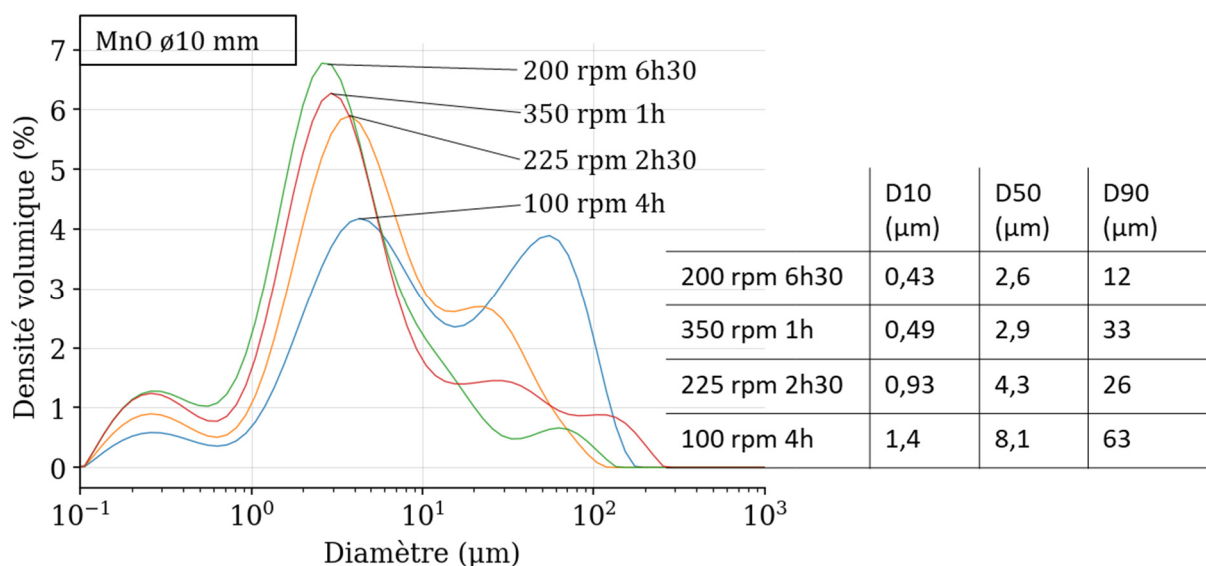


Figure 162. Densité volumique fonction du diamètre par granulométrie laser en voie liquide, pour quatre conditions de broyage différentes.

En conclusion, mécano-broyer le précurseur MnO permet d'en réduire facilement la taille de particule médiane. Cependant, une haute vitesse de rotation (> 200 rpm) doit être alliée à une longue durée de broyage (> 6h) afin de réduire significativement la part de particules de diamètre important afin de s'assurer que la quasi-totalité des particules de l'échantillon soit effectivement de petite taille ( $D_{90} < 10 \mu\text{m}$  par exemple).

## B. Etude de stabilité à l'air des produits de fluoration par Kiliann Faucher (L3, stage de pré-professionnalisation)

Dans le cadre d'un stage de pré-professionnalisation à effectuer durant sa 3<sup>e</sup> année de licence, Kiliann a entre autres étudié la stabilité à l'air de plusieurs composés représentatifs des différentes séries de produits présentés dans ce manuscrit.

Deux protocoles distincts ont été mis en place pour cela :

- 1<sup>er</sup> protocole : les produits ont été broyé sous air, puis conservés sous sorbonne pendant 3 à 7 jours et pesés à intervalles réguliers (en échelle logarithmique). Un composé dont la masse ne varie pas est considéré stable. Les prises de masses mesurées sont présentées Figure 163 et Figure 164.
- 2<sup>e</sup> protocole : après broyage et 3 ou sept jours de conservation sous sorbonne, certains produits ont été analysés par diffraction des rayons X. Cette analyse permet d'apporter une information partielle sur la nature de la réactivité.



Deux acquisitions indépendantes ont été réalisées pour le témoin MnO. Aucune prise de masse significative n'a été observée, ce qui permet d'estimer grossièrement l'incertitude de mesure de la technique à  $\pm 1$  mg ( $\pm 0.3$  % dans le cas de MnO). Une incertitude-type en % peut donc être estimée pour chacun des produits en fonction de sa masse de départ.

Deux acquisitions indépendantes ont également été réalisées pour le témoin Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Une légère prise de masse d'environ 1.5 % est observée de manière reproductible durant la première heure d'exposition à l'air. En revanche, les deux points mesurés trois jours plus tard ne suivent pas la tendance identifiée aux temps court et présentent de plus des valeurs distinctes. Selon ce protocole, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> broyé ne serait pas parfaitement stable sous air à température ambiante.

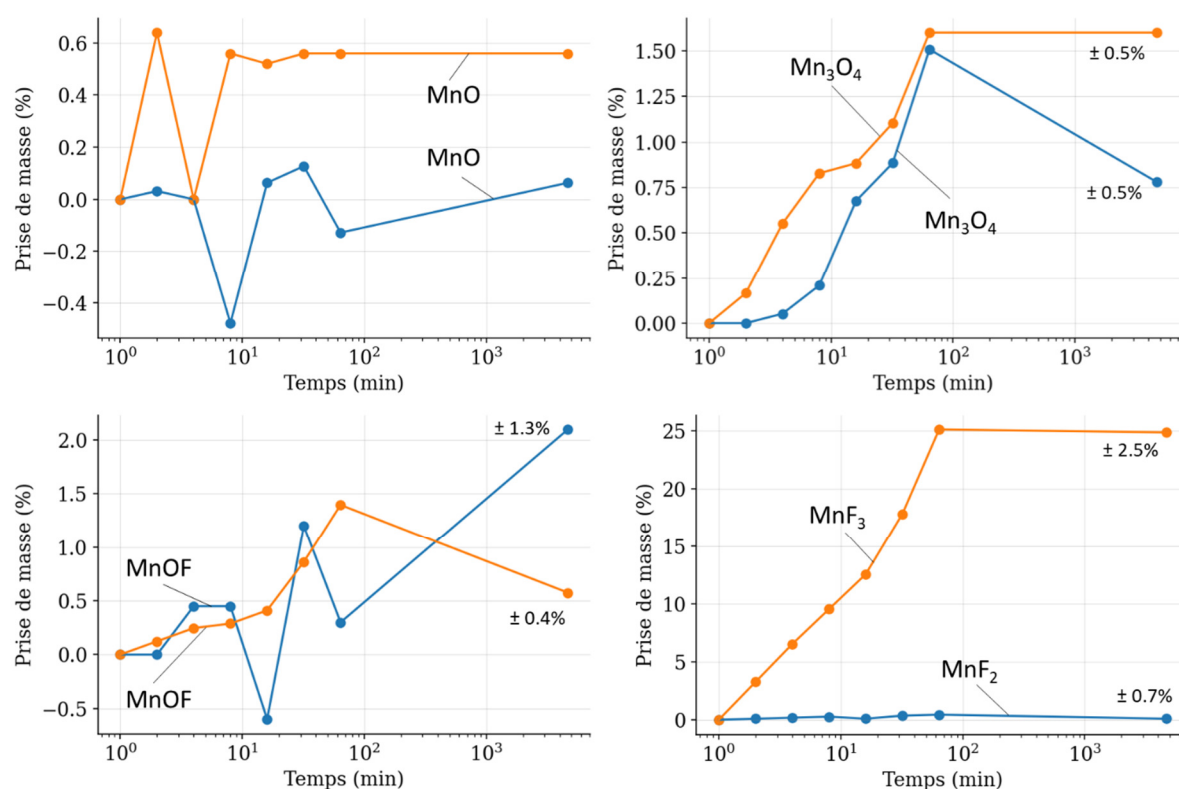


Figure 163. Prise de masse fonction du temps pour huit échantillons broyés sous air puis laissé au repos sous une sorbonne.

L'oxyfluorure stœchiométrique MnOF (MnO<sub>fix</sub>150°C) présente une légère prise de l'ordre de celle observée pour le témoin Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. De même, MnOF broyé ne serait pas parfaitement stable sous air à température ambiante. Au contraire, MnF<sub>2</sub> ne présente pas de prise de prise de masse significative, et est donc classifié stable selon ce protocole malgré sa tendance à s'hydrolyser sur le long terme. Enfin, d'importantes prises de masse sont mesurées pour MnF<sub>3</sub> dès la première heure d'exposition (+25%), et permettent de classifier ce produit comme instable sous air. A l'image du témoin Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, il est cependant surprenant d'observer

une prise de masse après 3 jours de l'ordre de celle mesurée après une heure, ne respectant ainsi pas la tendance identifiée aux temps courts.

Trois oxyfluorures produits à partir de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  à  $250^\circ\text{C}$  en conditions de sous-stœchiométrie en fluor ont également été analysés. Le produit «  $x = 0.5$  » présente des prises de masse de l'ordre de l'incertitude de mesure et est donc classifié stable. En revanche, le produit «  $x = 1$  » présentent des prises de masses significatives, de l'ordre de +17% après une heure si l'écart entre les points  $t = 0$  min et  $t = 2$  min est significatif, ou de l'ordre de +3% si cet écart initial résulte d'un artéfact. Pour cet échantillon, la tendance aux temps court est respectée aux temps longs. Enfin, le produit «  $x = 1.5$  » présente des prises de masse de l'ordre de +4% après une heure, avec une tendance également respectée aux temps longs. Ces deux produits sont donc classifiés non stables à l'air.

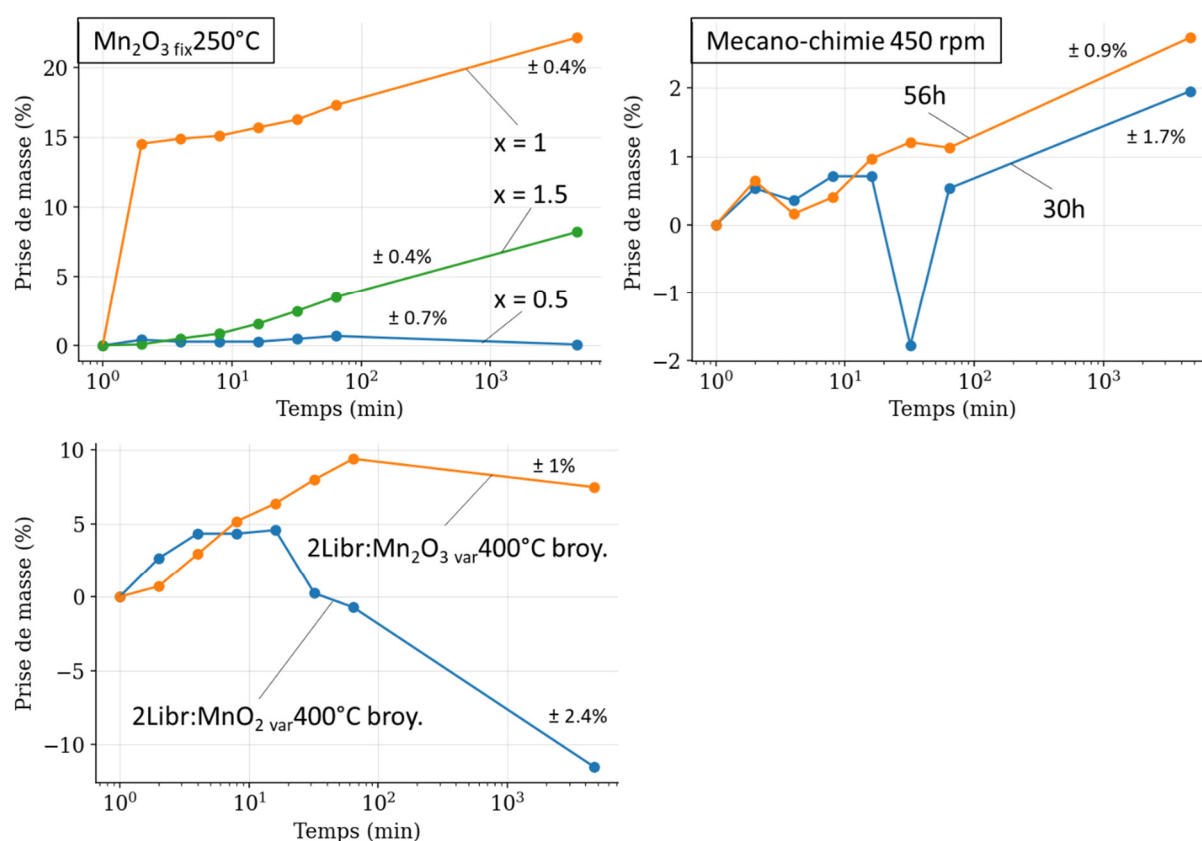


Figure 164. Prise de masse fonction du temps pour sept échantillons broyés sous air puis laissé au repos sous une sorbonne.

A l'image de MnOF et  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , les deux oxyfluorures obtenus par mécano-broyages présentent des prises de masse faibles, et de l'ordre de l'incertitude de mesure, mais avec une tendance apparente. Ces deux produits ne seraient donc pas parfaitement stables sous air. Enfin, les deux produits obtenus par fluoration one-pot présentent des prises de masses significatives, de l'ordre de 5 à 10% après une heure, les classant comme non-stable sous air. Les valeurs

négatives de «  $2\text{LiBr}:\text{MnO}_2$  var  $400^\circ\text{C}$  broy. » indiqueraient pour ce produit un relargage d'espèces gazeuses, potentiellement fluorées. D'un point de vue sécurité, ces résultats invitent donc à la prudence quant au stockage de ces composés. Dans le cadre de cette thèse, ceux-ci sont conservés en boîte à gants.

Les diffractogrammes après traitement acquis dans le cadre du second protocole sont présentés Figure 165 et Figure 166, aux côtés de ceux acquis avant traitement. Aucune différence significative n'est observée au niveau de la phase cristallisée pour  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , malgré la mesure d'une légère prise de masse. La même observation peut être réalisée pour un échantillon de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

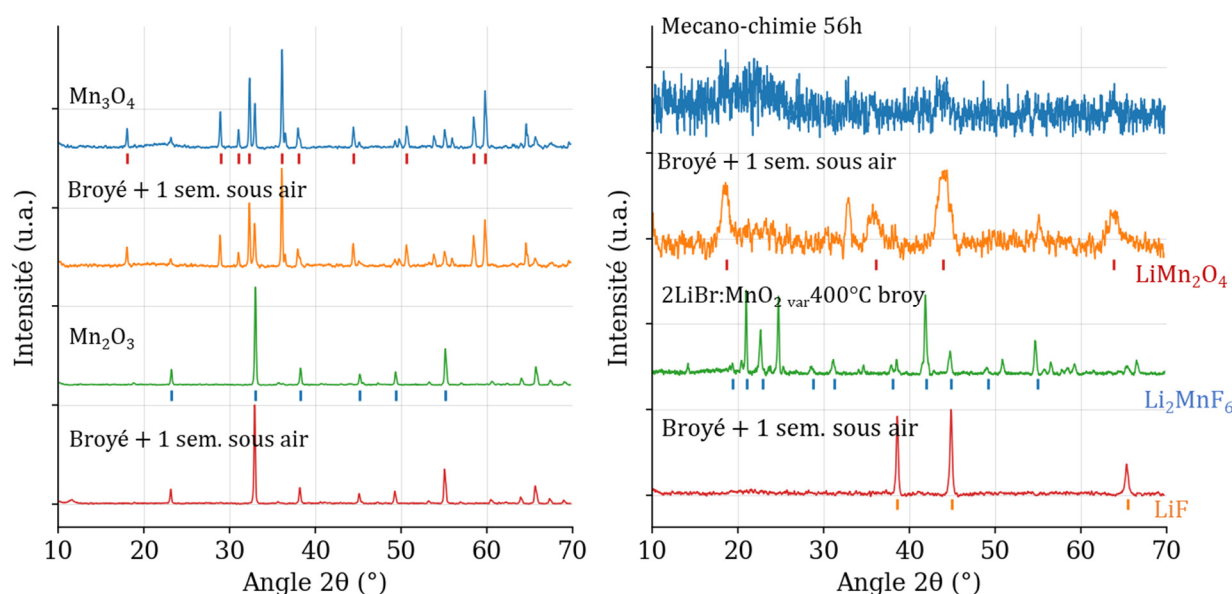


Figure 165. Diffractogrammes X de quatre produits avant et après traitement (consistant en un broyage sous air suivi d'une semaine d'exposition à l'air sous sorbonne).

En revanche, des massifs de faible intensité sont observés sur le celui de l'oxyfluorure obtenu par mécano-chimie, possiblement indexés à  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sans trace significative de  $\text{LiF}$  cristallin. La formule brute moyenne de l'oxyfluorure obtenu par mécano-broyage n'étant pas connue, il est cependant difficile d'établir un lien entre les faibles prises de masse mesurée et cette potentielle phase de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . On observe une différence significative entre les deux diffractogrammes du produit one-pot «  $2\text{LiBr}:\text{MnO}_2$  var  $400^\circ\text{C}$  broy. ». La phase majoritaire de  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$  (plus les pics à  $15^\circ$  et  $25^\circ$ ) n'est plus visible, et une intense phase de  $\text{LiF}$  est observée. Bien que l'amorphisation de  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$  ne puisse être exclue, la décomposition de ce fluorure en une phase amorphe et  $\text{LiF}$  peut être envisagée. Dans ce cas, et au vu des prises de masse négatives, il est en effet probable que des espèces fluorées gazeuses aient été relarguées puisque  $\text{MnF}_4$  n'est pas stable sous air et se décompose en  $\text{MnF}_3 + \text{F}_2$ .

Enfin, les deux diffractogrammes après traitement des oxyfluorures «  $\text{MnO}_{\text{fix}150^\circ\text{C}}$  » ( $\text{MnOF}$ ) et «  $\text{Mn}_3\text{O}_4 \times \text{F}_{\text{fix}260^\circ\text{C}}$  » sont tous deux indexés à  $\text{MnF}_2$ , et possiblement à  $\text{MnO}_2$  pour «  $\text{Mn}_3\text{O}_4 \times \text{F}_{\text{fix}260^\circ\text{C}}$  ». Ils possèdent tous deux une ligne de base particulièrement inclinée, et les diffractogrammes sans correction sont exceptionnellement présentés sur la Figure 166. L'origine de cette inclinaison n'est pas précisément identifiée. En revanche, l'observation conjointe de  $\text{MnF}_2$  et  $\text{MnO}_2$  évoque l'équilibre thermodynamique prédit par Factsage et observé à  $400^\circ\text{C}$  dans le cas des fluorations sous-stœchiométriques de  $\text{MnO}$ . Une fois broyé, l'oxyfluorure  $\text{MnOF}$  n'est donc pas tout à fait stable à l'air bien que ne présentant que de faibles prises de masse. Et si le produit massif avait été observé stable à l'air en volume, il est probable que sa surface ne le soit pas.

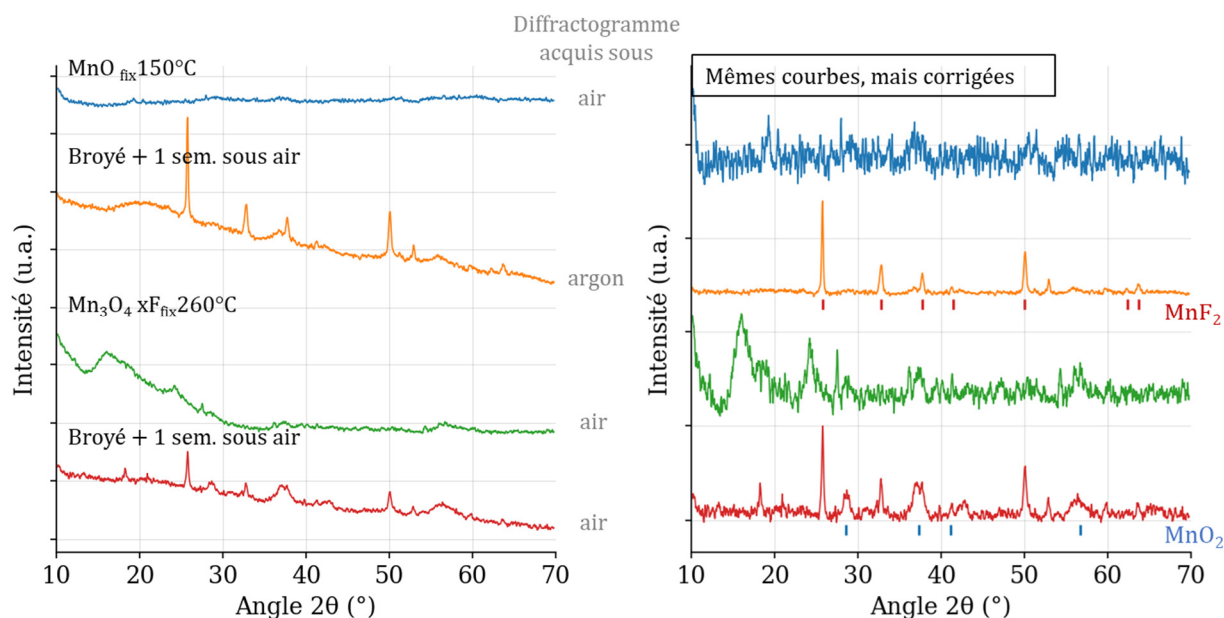


Figure 166. Diffractogrammes X de deux produits avant et après traitement (consistant en un broyage sous air suivi d'une semaine d'exposition à l'air sous sorbonne). Les courbes non corrigées sont montrées sur la gauche de la figure et celles corrigées sur sa droite.

En conclusion, le premier protocole permet effectivement d'estimer la stabilité à l'air des produits, bien qu'il soit insuffisant pour différencier hydrolyse de décomposition ou réaction avec l'oxygène. D'après ce protocole et sur une durée de trois jours, ( $\text{MnO}$ ,  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  «  $x = 0.5$  ») sont stables à l'air, ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnOF}$ , mécano-chimie 30h, 56h) sont légèrement instables et ( $\text{MnF}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  «  $x = 1$  », «  $x = 1.5$  »,  $2\text{LiBr}:\text{MnO}_2$  var $400^\circ\text{C}$  broy.,  $2\text{LiBr}:\text{Mn}_2\text{O}_3$  var $400^\circ\text{C}$  broy.) sont instables. Le second protocole permet de caractériser ces instabilités lorsque celles-ci influent sur la phase cristallisée. Les oxyfluorures de manganèse semblent ainsi se décomposer en  $\text{MnF}_2 + \text{MnO}_2$ , et les produits one-pot en une phase amorphe +  $\text{LiF}$ .

### C. Etude XPS des composés par Julien Vinches (M2, stage de fin d'étude)

Un ensemble de produits de fluoration et de références a été envoyé à l'université de Pau et des pays de l'Adour afin d'en réaliser une analyse par XPS. Cette analyse a été principalement conduite par Julien. Les références comprennent les oxydes MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'oxyde lithié Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> et les fluorures MnF<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, MnF<sub>3</sub> et MnF<sub>4</sub>. Les produits comprennent les oxyfluorures MnOF, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1F, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 0.5F et Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 1F. Les données de ces trois derniers oxyfluorures ont été reçues au format texte après la réception de l'ensemble des autres spectres en format image via le rapport de stage de Julien. Le tracé de ces spectres complémentaires a été réalisé de manière à être aussi proche que possible de l'esthétique des images reçues précédemment.

Les spectres O1s sont montrés Figure 167, et permettent qualitativement de classer les références en deux familles. La famille des oxydes, présentée sur la colonne de gauche, présente une importante contribution peu avant 530 eV et quelques contributions mineures à plus haute énergie. Au contraire, la famille des fluorures, présentée sur la colonne du milieu, ne présente pas de contribution avant 530 eV et en présente d'importantes à plus haute énergie. De ce point de vue, les trois oxyfluorures de ratio  $x = F/Mn = 1$  présentent des caractéristiques mixtes entre les deux familles de références avec à la fois un pic intense avant 530 eV et des contributions importantes à plus hautes énergies. En revanche, l'oxyfluorure Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 0.5F, de plus faible taux de fluoration, présente un profil similaire aux références oxydes.

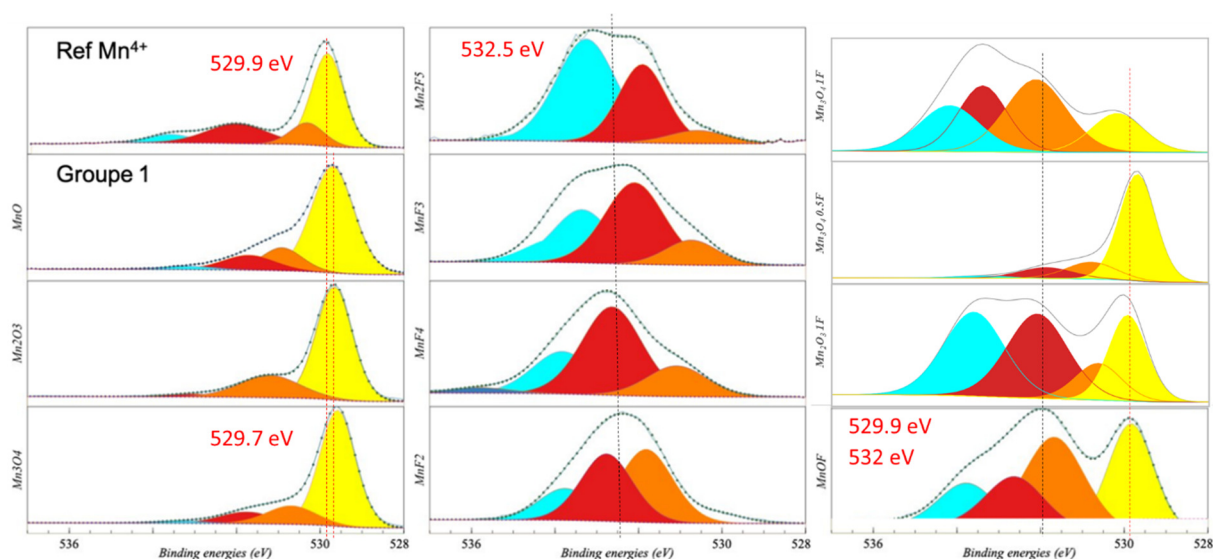


Figure 167. Spectre O1s.

De haut en bas, colonne de gauche (Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>, MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), colonne du milieu (Mn<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, MnF<sub>3</sub>, MnF<sub>4</sub> et MnF<sub>2</sub>) et colonne de droite (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 1F, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 0.5F, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1F et MnOF)

Les spectres F1s des références fluorées et des produits sont montrés Figure 168. A l'exception de l'oxyfluorure  $Mn_3O_4$  1F, tous les composés présentent une unique contribution à environ 685 eV. Cela prouve la fluoration effective de l'oxyfluorure  $Mn_3O_4$  0.5F qui présentait un profil O1s de type oxyde. La double contribution de l'exception  $Mn_3O_4$  1F pourrait indiquer un environnement fluoré singulier, mais nous manquons d'éléments pour interpréter cette observation.

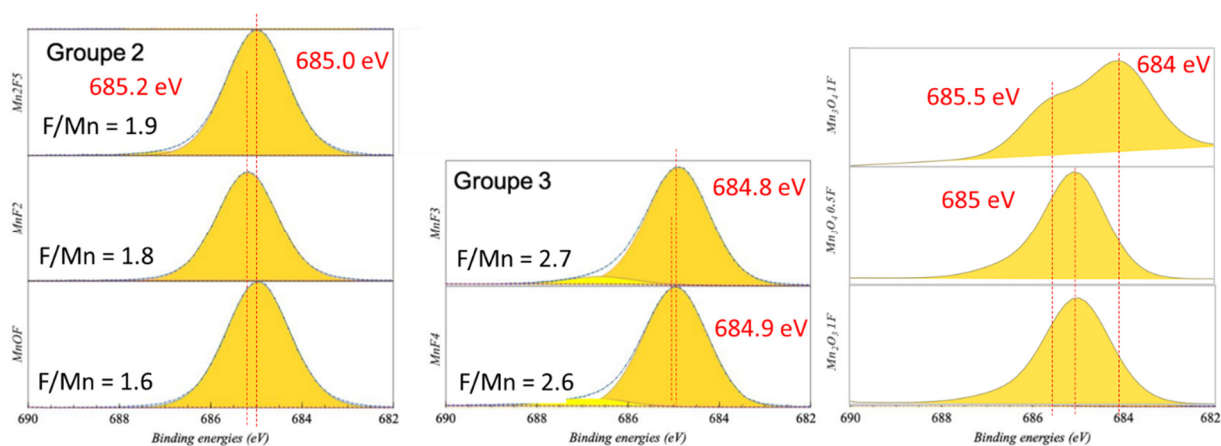


Figure 168. Spectres F1s.

De haut en bas, colonne de gauche ( $Mn_2F_5$ ,  $MnF_2$  et  $MnOF$ ), colonne du milieu ( $MnF_3$  et  $MnF_4$ ) et colonne de droite ( $Mn_2O_3$  1F,  $Mn_3O_4$  0.5F et  $Mn_3O_4$  1F)

Les spectres Mn3s sont montrés Figure 169, et permettent de classifier les échantillons en quatre groupes selon l'écart d'énergie entre les deux pics Mn3s :

- Groupe n°0 (nommé « Ref  $Mn^{4+}$  » par Julien) :  $Li_2MnO_3$
- Groupe n°1 :  $MnO$ ,  $Mn_3O_4$  et  $Mn_2O_3$
- Groupe n°2 :  $MnF_2$ ,  $Mn_2F_5$  et  $MnOF$
- Groupe n°3 :  $MnF_3$  et  $MnF_4$

Les écarts mesurés sont de 4.5 eV pour le groupe n°0, 5.5 eV pour le n°1, 6.5 eV pour le n°2 et un mixte 4.5-6.5 eV pour le n°3. Dans son rapport, Julien attribue un nombre d'oxydation unique à chaque groupe en fonction de l'écart mesuré, ce qui donne +4, +3, +2 et mixte +2/+4 dans l'ordre des groupes. Au regard de cette méthode, les oxyfluorures  $Mn_2O_3$  1F et  $Mn_3O_4$  0.5F seraient de nombre d'oxydation +3 et  $Mn_3O_4$  1F de nombre +2. Outre les écarts d'énergie, on observe cependant pour ces oxyfluorures des positions de pics différentes, avec pour un même écart 2 eV de plus pour les pics de  $Mn_2O_3$  1F que pour  $Mn_3O_4$  0.5F.



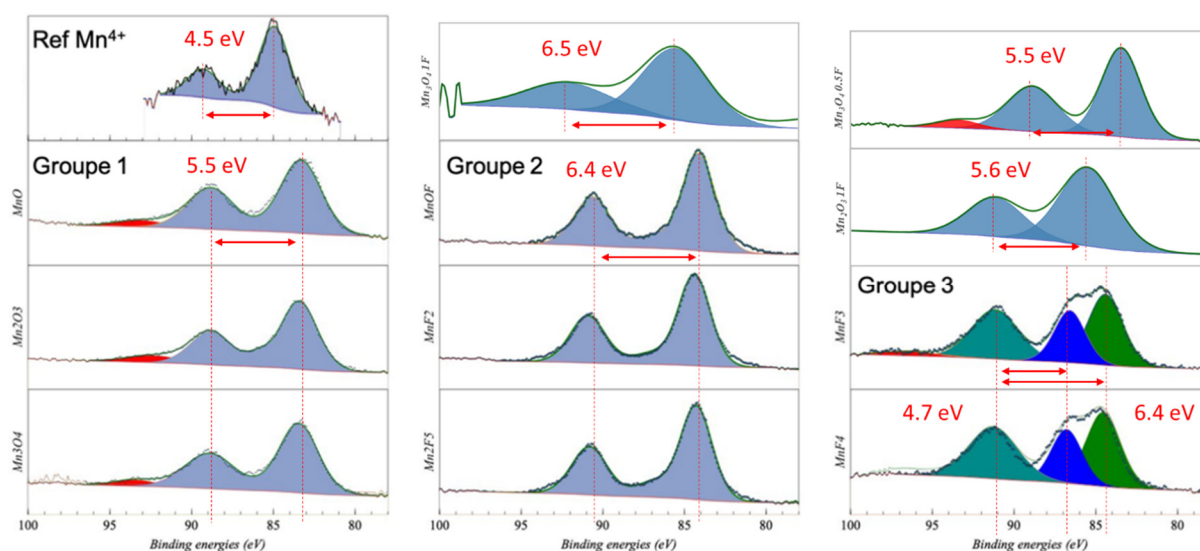


Figure 169. Spectres Mn3s.

De haut en bas, colonne de gauche ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), colonne du milieu ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$  1F,  $\text{MnOF}$ ,  $\text{MnF}_2$  et  $\text{Mn}_2\text{F}_5$ ) et colonne de droite ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$  0.5F,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  1F  $\text{MnF}_3$  et  $\text{MnF}_4$ )

Cette méthode d'attribution est discutée M.C. Biesinger<sup>108</sup>, qui rapporte de<sup>109</sup> des écarts typiques du nombre d'oxydation pour les oxydes de manganèse. Ces écarts sont présentés Table 30, et valent respectivement 4.5 – 4.7, 5.4 – 5.5 et 5.5 – 6.1 pour  $\text{MnO}_2$  (+4),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (+3) et  $\text{MnO}$  (+2). Dans la même discussion, M.C. Biesinger rapporte cependant de<sup>110,111</sup> que cette méthode d'attribution est moins convaincante pour d'autres ligands, et précise de que le degré de covalence du lien Mn-ligand affecte également l'écart d'énergie. Par exemple,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnF}_2$  et  $\text{MnBr}_2$  sont tous trois des  $\text{Mn}^{2+}$  mais possèdent respectivement des écarts de 5.5 – 6.1, 6.3 – 6.5 et 4.8 eV. De même,  $\text{MnOOH}$  (+3) présente un écart de 4.6 eV, de même ordre que  $\text{MnO}_2$  (+4) avec 4.5 – 4.7 eV. Enfin, il rapporte de<sup>112</sup> une remise en cause supplémentaire de la pertinence de cette méthode dans le cas des hydroxydes de manganèse.

Composé	Mn	MnO	MnF <sub>2</sub>	MnCl <sub>2</sub>	MnBr <sub>2</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Nombre d'oxydation	0	+2	+2	+2	+2	+2/+3
Ecart d'énergie (eV)	3.7 – 4.2	5.5 – 6.1	6.3 – 6.5	6.0	4.8	5.3 – 5.4
Composé	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnOOH	MnF <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	MnS <sub>2</sub>	
Nombre d'oxydation	+3	+3	+3	+4	+4	
Ecart d'énergie (eV)	5.4 – 5.5	4.6	5.6	4.5 – 4.7	5.5	

Table 30. Ecarts d'énergie entre les deux pics de la bande Mn3s pour différents composés à base de manganèse [ref]

Les spectres Mn3p sont montrés Figure 170. Concernant les références, on retrouve sur ces spectres les mêmes tendances que sur ceux Mn3s. Les formes des pics et les positions de leur maximum sont ainsi similaires au sein de chaque groupe et différentes entre. Le groupe



n°0 se caractérise ainsi par une valeur de 50.5 eV, le n°1 par 48.5, le n°2 par 49.5 et le n°3 par 50 eV. Si l'on classe ces valeurs par ordre croissant, on obtient cependant la suite 1-2-3-0 qui diffère de celle obtenue précédemment en classant les écarts Mn 3s, 0-1-3-2. L'oxyfluorure  $Mn_3O_4$  0.5F présente un spectre similaire à ceux des oxydes de référence, ce qui avait également été observé pour les O1s. En revanche, les oxyfluorures  $Mn_2O_3$  1F et  $Mn_3O_4$  1F ne correspondent à aucun groupe, et diffèrent ainsi de l'oxyfluorure MnOF (groupe n°2).

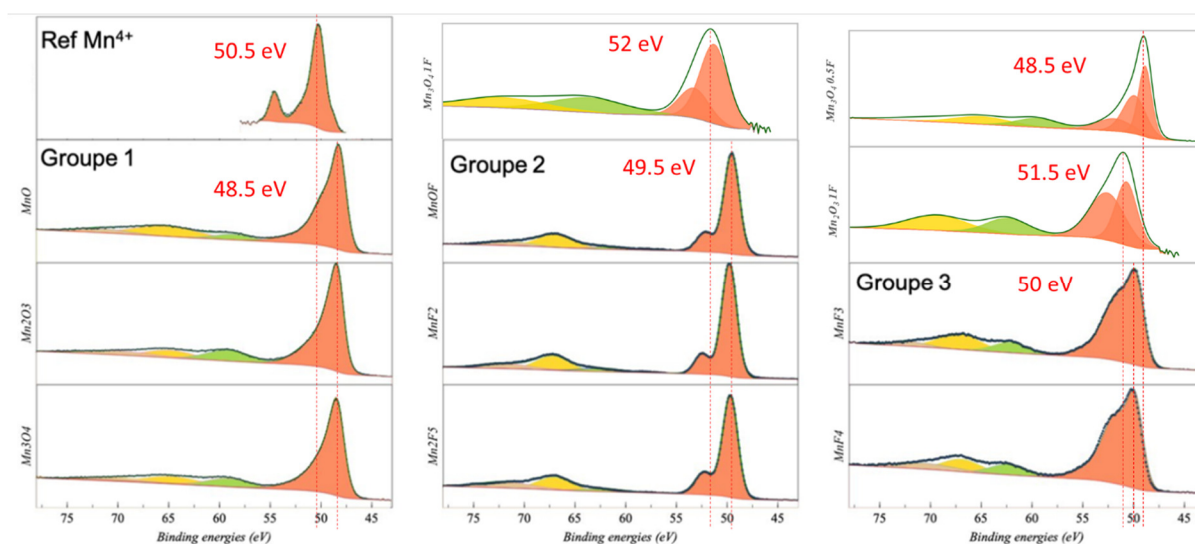


Figure 170. Spectres Mn3p (et son satellite).

De haut en bas, colonne de gauche ( $Li_2MnO_3$ , MnO,  $Mn_2O_3$  et  $Mn_3O_4$ ), colonne du milieu ( $Mn_3O_4$  1F, MnOF,  $MnF_2$  et  $Mn_2F_5$ ) et colonne de droite ( $Mn_3O_4$  0.5F,  $Mn_2O_3$  1F,  $MnF_3$  et  $MnF_4$ )

Enfin, les spectres Mn29 sont montrés Figure 171. Du point de la forme des spectres et de l'écart d'énergie Mn2p<sub>1/2</sub>-satellite, la classification en quatre groupes proposée par Julien est pertinente. Si l'on classe ceux-ci par ordre croissant d'écart Mn2p<sub>1/2</sub>-satellite, on obtient la suite 2-1-3-0 qui diffère des deux précédentes. L'enveloppe et la ligne de base du spectre  $Mn_3O_4$  0.5F se croisent, et il est possible que cette portion de spectre ne soit pas significative. La Figure 172 rapporte des valeurs de pics Mn2p<sub>3/2</sub> pour différents composés de la littérature<sup>113</sup>. Selon cette figure, le groupe des références oxydes devrait présenter des valeurs comprises entre 640.2 et 641.3 eV, ce qui est de même ordre que les valeurs mesurées entre 641.0 et 641.5 eV. Les références fluorures devraient de même présenter des valeurs comprises entre 641.8 et 642.4, ce qui est légèrement inférieur aux valeurs mesurées entre 643 et 644 eV. De ce point de vue, les trois oxyfluorures  $Mn_2O_3$  1F,  $Mn_3O_4$  0.5F et  $Mn_3O_4$  1F sont proche des références fluorures avec des valeurs mesurées de l'ordre de 644 eV.

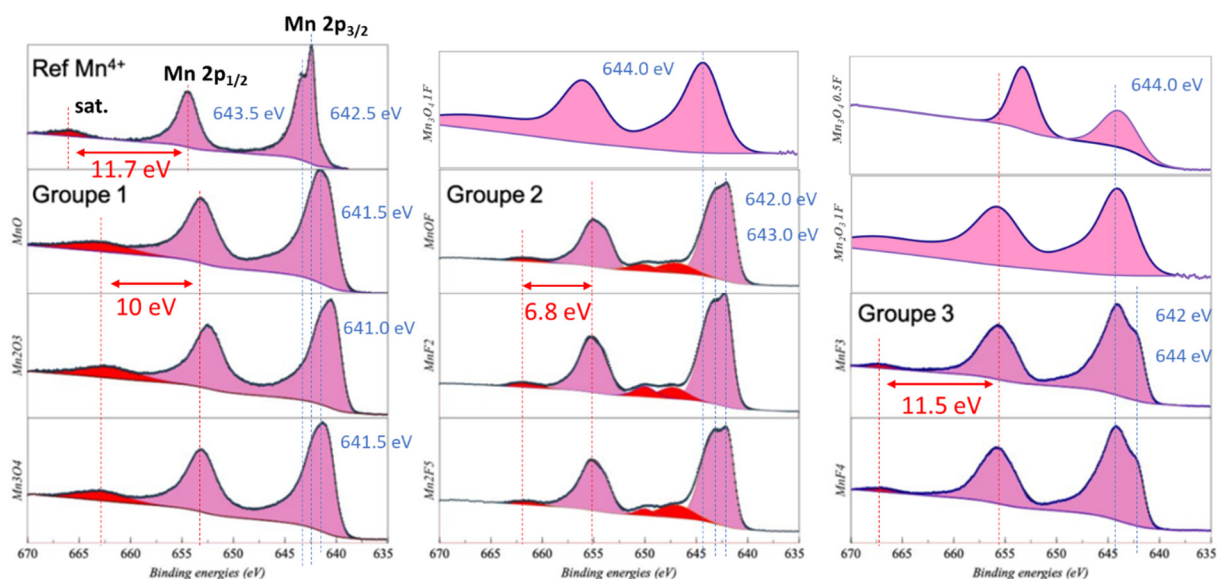
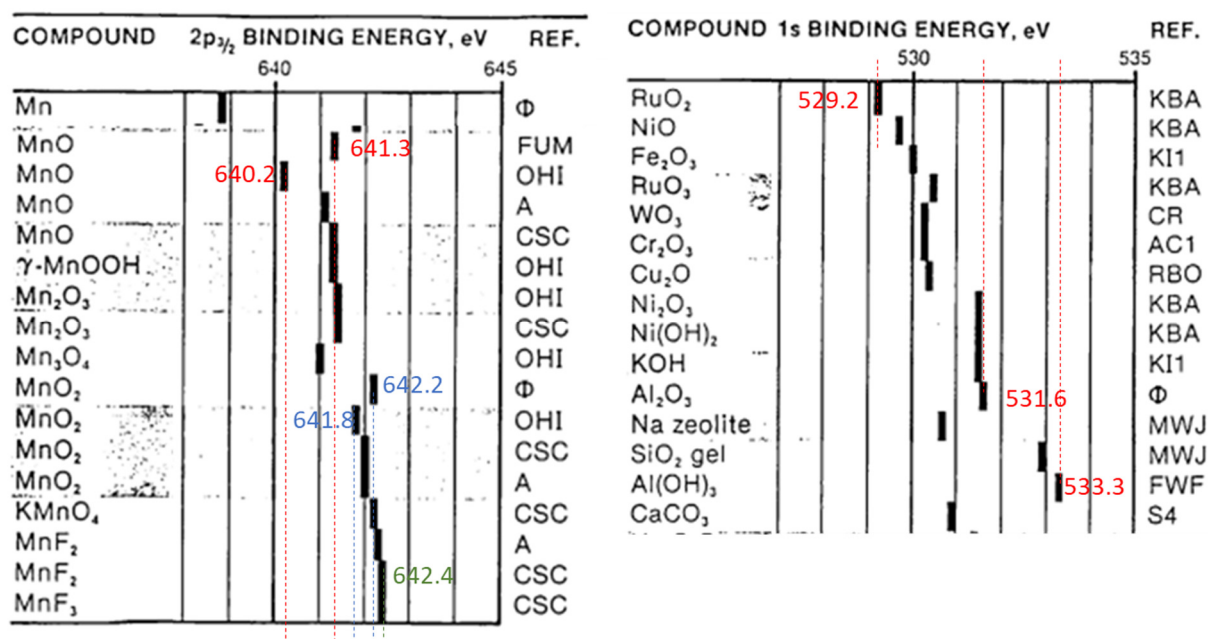


Figure 171. Spectres Mn2p.

De haut en bas, colonne de gauche ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), colonne du milieu ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$  1F,  $\text{MnOF}$ ,  $\text{MnF}_2$  et  $\text{Mn}_2\text{F}_5$ ) et colonne de droite ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$  0.5F,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  1F,  $\text{MnF}_3$  et  $\text{MnF}_4$ )

Figure 172. Energie des raies Mn  $2p_{3/2}$  et des raies O1s pour différentes composés, adapté de <sup>113</sup>

En résumé, les analyses XPS O1s et F1s apportent une preuve supplémentaire de la nature oxyfluorure des composés  $\text{MnOF}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  1F,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  1F et  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  0.5F, et montre que ce dernier est sensiblement plus proche des références oxyde que les trois autres. Les analyses Mn2p, Mn3s et Mn3p permettent de classer les références en quatre groupes : celui de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , celui des oxydes et de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  0.5F, celui  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{F}_5$  et  $\text{MnOF}$ , et celui des deux derniers fluorures  $\text{MnF}_3$  et  $\text{MnF}_4$ . Les trois oxyfluorures  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  1F et  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  1F ne s'apparentent à aucun groupe. Des qualités peuvent être attribuées à chacun de ces groupes en fonction des

attributs de leurs spectres, comme par exemple un nombre d'oxydation du manganèse. En revanche, si la littérature décrit une telle méthode dans le cas des oxydes, elle en montre également les limites quand il s'agit de comparer des composés de natures chimiques différentes.

## D. Lignes de code python

### 1. Lignes de code python – correction de la ligne de base

```
import numpy as np
from BaselineRemoval import BaselineRemoval
# Retrait de la ligne de base
baseObj = BaselineRemoval(y)
y = baseObj.ZhangFit()
# Lissage de la courbe
w=5
y = np.convolve(y, np.ones(w), 'valid') / w
```

### 2. Ajustements exponentiels des courbes de pression dans le cadre du protocole de fluoration « pas-à-pas »

```
import numpy as np
from scipy import signal
from scipy import optimize
from BaselineRemoval import BaselineRemoval

# Retourne la portion d'une courbe comprise entre les bornes xmin et
xmax
def cut(x,y,xmin, xmax):
    i0, j0 = 0, 0
    for i in range(len(x)):
        if(x[i]<xmin):
            i0 = i
        if (x[i]<xmax):
            j0 = i
    return x[i0:j0], y[i0:j0]

# La fonction exponentielle utilisée
def exp_fit(x,A,k,b):
    return(A*(1-np.exp(-k*(x-b))))

# Création d'un copie positive de y avec correction de ligne de base
pour égaliser les hauteurs de pic
y_p = aff_transform(y,1,0.96)
baseObj = BaselineRemoval(y_p)
y_p = baseObj.ZhangFit()
# Algorithme de recherche de pics pour obtenir automatiquement les
bornes inférieures t1[i] des fenêtres temporelles d'ajustement
peaks_index, properties = signal.find_peaks(y_p, 0.00085, 0)
# paramètres : hauteur de pic, largeur de pic
# Conversion des indices des pics en leur valeur de temps
t1 = peaks_index.copy()
for i in range(len(t1)):
    t1[i]=x[peaks_index[i]]
```

```

# Calcul des bornes supérieures des fenêtres d'ajustement t2[i] en
prenant 0.8 fois l'écart entre deux injections successives (entre deux
t1[i]successifs)
t2 = t1.copy()
for i in range(len(t2)-1):
    t2[i]=t1[i] + 0.8*(t1[i+1]-t1[i])
# Calcul du dernier terme à part pour ne pas générer d'erreur "out of
index"
t2[len(t2)-1] = x[len(x)-1]

# Initialisation des listes de résultats
p,cin,times=[],[],[]
# Réalisation des ajustements un à un
for j in range(len(t1)):
    try:
        # Isolement de la fenêtre d'ajustement
        x1,y1 = cut(x,y,t1[j],t2[j])
        # Ajustement de la courbe
        # "popt" signifie "paramètres optimaux"
        pop_t, pcov = optimize.curve_fit(exp_fit,x1,y1,[-0.9,0,t1[j]])
        # Tracé la courbe ajustée
        x2 = np.linspace(x1[0],x1[-1],50)
        y2 = x2.copy()
        for i in range(len(y2)):
            y2[i] = exp_fit(x2[i],pop_t[0],pop_t[1],pop_t[2])
        ax.plot(x2,y2,color='tab:orange',linewidth=0.6,label='')
        # Ajout des paramètres ajustés aux listes de résultats
        p.append(pop_t[0])
        cin.append(pop_t[1])
        times.append(pop_t[2])
    except:
        # Affichage la liste des ajustements qui ont échoué
        print("Fit failed for window n°: "+str(j))

```

### 3. Analyse des spectres RPE

```

# Prend une liste de noms de fichier en argument
# et retourne un bar chart avec les intensités RPE
# et une cartographie RPE où tous les spectres sont placés
# en fonction de leurs coordonnées {facteur g, deltaHpp}.
# La variable choice est une liste de même taille que names
# dont chaque valeur "1" ou "2" indique le nombre de contributions à
considérer
# pour l'ajustement du spectre correspondant.
def plot_EPR_fit(names, choice, xwin=[1.99,2.021],ywin=[-50,3000],
cav='double', labels='0'):
    # labels permet d'indiquer une liste d'étiquettes
    # différentes des noms de fichier
    if labels == '0':
        labels = names
    # a1 est la liste des intensités RPE, g1 et d1 celles
    # des facteurs g et deltaHpp
    a1,a2,g1,g2,d1,d2 = np.zeros(len(names)),np.zeros(len(names)),
np.zeros(len(names)),np.zeros(len(names)),np.zeros(len
(names))

    # Correction du facteur g par rapport à une référence de DppH
    # Si la cavité double est utilisée, une correction
    # de l'intensité RPE est également effectuée

```

```

if cav=='double':
    cor_g = [2.0036-2.0838]*len(names)
    cor_I = [2.9]*len(names)
elif cav=='simple':
    cor_g = [2.0036-2.0838+0.0083]*len(names)
    cor_I = [1]*len(names)
# Si la cavité utilisée varie d'un spectre à l'autre,
# une liste est utilisée pour corriger chaque spectre en
conséquence
else:
    cor_g = np.zeros(len(names))
    cor_I = np.zeros(len(names))
    for i in range(len(cav)):
        if cav[i]=='d':
            cor_g[i] = 2.0036-2.0838
            cor_I[i] = 2.9
        elif cav[i]=='s':
            cor_g[i] = 2.0036-2.0838+0.008
            cor_I[i] = 1
    for i in range(len(g1)):
        g1[i], g2[i] = 2.0,2.0
# Les spectres de names sont parcourus un à un
for i in range(len(names)):
    # les fichiers .seb sont des conversions en .csv des fichiers
    # fournis par les appareils de mesure, permettant de travailler
sur
    # des copies et non sur les originaux
    if '.seb' in names[i]:
        try:
            # Initialisation des paramètres d'ajustement
            if choice[i]==1:
                p0 = [1000000,3500,2000,0]
            elif choice[i]==2:
                p0 = [100000,3500,500,1000000,3500,2000,0]
            # 'cor' et 'f' indiquent que l'ajustement sera réalisé
            # avec une Lorentzienne dérivée corrigée d'un offset
            cor,f,x_label,y_label = 'offset','dlor','Champ
magnétique (G)', '$\mathregular{I_{RPE}} \ (mg^{-1})$'
            # Récupération automatique de la masse de l'échantillon
            # qui doit être indiquée dans le nom de fichier
            # sinon quoi une masse quasi infinie est choisie afin
            # de mettre en évidence ce manque sans générer d'erreur
            splitted = names[i].split(' ')
            weight = 1000000000
            for k in range(len(splitted)):
                if 'mg' in splitted[k]:
                    weight= float(splitted[k-1].replace(',','.'))
            x,y = data(names[i])
            # Le spectre RPE est normalisé
            y = aff_transform(y, 1/weight, 0)
            print(names[i].split('.')[0])
            x,y = cut(x,y,0,6000)
            # Instruction d'ajustement
            # Cette ligne trace automatiquement le spectre, son
            # ajustement et retourne les paramètres ajustés
# La ligne principale de cette fonction N_function_fit est la
suivante :
# popt, pcov = optimize.curve_fit(N_function,x,y,p0,bounds=limit)
Popt = N_function_fit(x,y,p0,cor,f,x_label,y_label,
names[i].split('.')[0],lim='EPR',file_label=labels[i])
# Récupération des paramètres ajustés

```

```

# dans les listes adéquates
if choice[i]==1:
    a1[i] = popt[0]*cor_I[i]
    g1[i] = 7.4484*980.5/popt[1]+cor_g[i]
    d1[i] = 0.577*popt[2]
elif choice[i]==2:
    if popt[0]>popt[3]:
        a1[i], a2[i] =
popt[0]*cor_I[i], popt[3]*cor_I[i]
        g1[i], g2[i] =
7.4484*980.5/popt[1]+cor_g[i], 7.4484*980.5/popt[4]+cor_g[i]
        d1[i], d2[i] =
0.577*popt[2], 0.577*popt[5]
    else:
        a1[i], a2[i] =
popt[3]*cor_I[i], popt[0]*cor_I[i]
        g1[i], g2[i] =
7.4484*980.5/popt[4]+cor_g[i], 7.4484*980.5/popt[1]+cor_g[i]
        d1[i], d2[i] =
0.577*popt[5], 0.577*popt[2]
except:
    print("Error occured for file : "+names[i])
# Une fois tous les spectres ajustés,
# affichage des listes de paramètres ajustés
print("a1 : "+str(a1))
print("g1 : "+str(g1))
print("d1 : "+str(d1))
print("a2 : "+str(a2))
print("g2 : "+str(g2))
print("d2 : "+str(d2))
plt.figure(figsize=(5,5))
# Placement des contributions n°1 sur la cartographie RPE
# La couleur de tracé est choisie automatiquement par pyplot
for i in range(len(names)):
    plt.scatter(g1[i],d1[i],alpha=0.8,label=labels[i])
# Reset de la variable de choix de couleur
plt.gca().set_prop_cycle(None)
# Placement des contributions n°1 sur la cartographie RPE
for i in range(len(names)):
    if choice[i]==2:
        plt.scatter(g2[i],d2[i],marker='+')
        # Un tracé vide est effectué pour conserver la correspondance
        # des couleurs, dans le cas où le nombre de contributions
        # utilisées varie d'un spectre à l'autre
    else:
        plt.scatter([],[])
plt.xlabel('facteur g (ø)')
plt.ylabel('$\mathregular{d_{pp}} \ (G)$')
plt.grid(color='grey', linestyle='-', linewidth=0.25, alpha=0.5)
plt.legend(loc='upper left', bbox_to_anchor=(1.1,1))
plt.xlim(xwin[0],xwin[1])
plt.ylim(ywin[0],ywin[1])
# Tracé des rectangles des références
plt.gca().add_patch(Rectangle((1.9954, 1510), 0.0015,
200,edgecolor = 'red',fill=False,lw=0.5))
plt.gca().add_patch(Rectangle((1.9972, 120), 0.0015, 200,edgecolor
= 'red',fill=False,lw=0.5))
plt.gca().add_patch(Rectangle((2.0035, 270), 0.0015, 200,edgecolor
= 'red',fill=False,lw=0.5))
plt.gca().add_patch(Rectangle((2.0062, 220), 0.0015, 200,edgecolor
= 'red',fill=False,lw=0.5))

```

```

plt.gca().add_patch(Rectangle((2.0065, 1820), 0.0015,
200,edgecolor = 'red',fill=False,lw=0.5))
plt.gca().add_patch(Rectangle((2.0128, 1260), 0.0015,
200,edgecolor = 'red',fill=False,lw=0.5))
plt.gca().add_patch(Rectangle((1.659, 2700), 0.02, 200,edgecolor =
'red',fill=False,lw=0.5))
plt.gca().add_patch(Rectangle((1.92, 3550), 0.02, 200,edgecolor =
'red',fill=False,lw=0.5))
plt.gca().add_patch(Rectangle((1.991, 0), 0.029, 2950,edgecolor =
'grey',linestyle='--',fill=False,lw=0.5))
plt.show()
# Tracé des intensités RPE dans une figure séparée
x = np.linspace(0, len(names)-1, len(names))
plt.figure(figsize=(5,5))
plt.bar(x,a1,label="a1")
plt.bar(x,a2,bottom=np.array(a1),label="a2")
plt.xticks(ticks=x,labels=labels,rotation=45, ha="right")
plt.ylabel('$\mathregular{I_{RPE}} \ (mg^{-1})$')
plt.grid(color='grey', linestyle='-', linewidth=0.25, alpha=0.5)
plt.legend(loc='upper left', bbox_to_anchor=(1.1,1))
plt.ticklabel_format(axis="y", style="sci", scilimits=(0,0))
ax = plt.gca()
ax.spines['top'].set_visible(False)
ax.spines['right'].set_visible(False)
plt.show()
return None

```

#### 4. Déconvolution des spectres EDX

```

def EDX_analysis(filename,element,label='0'):
    if label=='0':
        label = filename.split('.')[0]
    lw_exp, lw_fit = 5, 1.5
    global cor_type
    global f_type
    global means
    # Définition de la fonction d'ajustement à utiliser, en l'occurrence
    # une gaussienne contrainte (pas d'ajustement de son emplacement),
    # corrigée par un offset
    cor_type = 'offset_constraint'
    f_type = 'gauss_constraint'
    print('File: '+filename)
    fig = plt.figure()
    fig = plt.figure(figsize=[3,3])
    ax = fig.add_subplot()
    ax.set_xlabel('Energie (KeV)')
    ax.set_ylabel('Intensité (u.a.)')
    # Section consacrée à l'ajustement du pic O Ka, omis
    if element=='O':
        ...
    # Section consacrée à l'ajustement du pic O Ka, omis
    elif element=='Mn':
        ...
    # Section consacrée à l'ajustement du pic mixte F Ka / Mn La
    elif element=='F':
        # Définition des valeurs des raies
        MnLa, FKa = 0.64, 0.68
        means = [MnLa,FKa]
        # Récupération du spectre depuis le fichier

```



```

x,y = data(filename,0,1)
# Extraction de la fenêtre d'ajustement
x,y = cut(x,y,0.62,0.85)
# tracé du spectre
ax.scatter(x,y,color='black',marker='o',s=30,label=label)
# Augmentation artificielle du nombre de points par pas
# d'énergie afin de faciliter la convergence de l'ajustement
x=furnish(furnish(x))
y=furnish(furnish(y))
p0 = [1000,0.03,1000,0.03,0]
# Réalisation de l'ajustement
popt, pcov = optimize.curve_fit(N_function,x,y,p0)
print('Fit parameters Mn La and F Ka')
print(popt)
x2 = np.linspace(x[0], x[-1], 100)
y2 = np.ndarray(len(x2))
y3 = np.ndarray(len(x2))
y4 = np.ndarray(len(x2))
for i in range(len(y2)):
    # Récupération de l'ajustement Mn La
    y2[i] = N_function(x2[i], popt[0],popt[1],popt[4])
    # Récupération de l'ajustement total
    y4[i] = N_function(x2[i],
popt[0],popt[1],popt[2],popt[3],popt[4])
    means=[0.68]
    for i in range(len(y2)):
        # Récupération de l'ajustement F Ka
        y3[i] = N_function(x2[i], popt[2],popt[3],popt[4])
    ax.plot(x2,y2,'--',linewidth=lw_fit)
    ax.plot(x2,y3,'--',linewidth=lw_fit)
    ax.plot(x2,y4,'r',linewidth=lw_fit,label='Ajustement')
    ax.axvline(MnLa,linewidth=1,linestyle='--', color='tab:blue',
label='Raie Mn  $\text{L}\alpha$ ')
    ax.axvline(FKa,linewidth=1,linestyle='--', color='tab:orange',
label='Raie F  $\text{K}\alpha$ ')
    # Trace le spectre entier avec des lignes verticales indiquant
    # les positions théoriques des raies
    elif element=='global':
        x,y = data(filename,0,1)
        ax.plot(x,y,'k',linewidth=0.8,label=label)
        ax.axvline(5.89,linewidth=1,alpha=0.5,linestyle='--',
,color='tab:blue',label='Raie Mn  $\text{K}\alpha$ ')
        ax.axvline(0.68,linewidth=1,alpha=0.5,linestyle='--',
,color='tab:green',label='Raie F  $\text{K}\alpha$ ')
        ax.axvline(0.53,linewidth=1,alpha=0.5,linestyle='--',
,color='tab:red',label='Raie O  $\text{K}\alpha$ ')
        ax.axvline(11.9,linewidth=1,alpha=0.5,linestyle='--',
,color='tab:grey',label='Raie Br  $\text{K}\alpha$ ')
        # Permet un zoom sur les raies O ka, Mn La et F Ka, omis
    elif element=='O/F':
        ...
    ax.legend(bbox_to_anchor=(1,1), loc="upper left")
    ax.yaxis.set_ticklabels([])
    ax.spines['top'].set_visible(False)
    ax.spines['right'].set_visible(False)
    plt.show()
    return None

# Effectue la fonction précédente pour tous les fichiers d'un dossier
def mass_EDX_analysis(directory,element,labels):
    names = os.listdir(directory)

```

```

for i in range(len(names)):
    if '.seb' in names[i]:
        EDX_analysis(names[i],element,labels[i])
return None

```

### E. Divers

Il avait été évoqué dans le chapitre sur la fluoration des oxydes de manganèse que l'insertion d'un thermocouple dans le réacteur de fluoration n'était pas possible pour des raisons de sécurité, même dans le cas où celui-ci est recouvert d'une gaine en nickel passivée. En effet, si la majeure partie de la gaine résiste au fluor, sa pointe est sujette à corrosion, ce qui pourrait engendrer une fuite de fluor vers l'extérieur. Cette effet est illustré par un photographie Figure 173.



Figure 173. Photographie de la gaine du thermocouple après exposition à une fluoration à 400°C, et zoom sur la pointe de celle-ci.

Il a été montré dans le chapitre sur les fluorations one-pot que la fluoration du précurseur LiBr était totale dès 20°C. Il a également été mentionné dans le chapitre sur la fluoration des oxydes que la formation de produits gazeux à base de manganèse était suspectée lorsque la température dépasse strictement les 400°C. En effet, il a été rappelé dans le même chapitre que la littérature rapporte à ces températures la synthèse de  $MnF_4$  gazeux. Ces supposés produits gazeux n'avaient cependant pas pu être isolés, et n'ont donc pas été caractérisés.

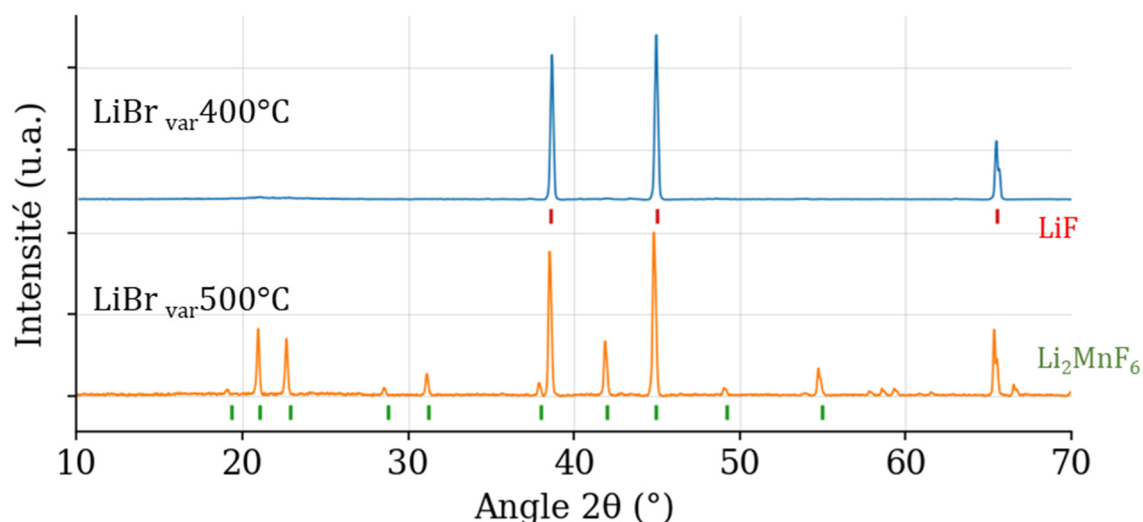


Figure 174. Diffractogramme X des produits de fluoration du précurseur LiBr, acquis sous argon pendant 1h.

La série témoin des fluorations du précurseur LiBr, présentée dans le chapitre sur les synthèses one-pot, apporte un nouvel élément. Deux fluorations ont été successivement réalisées en excès de fluor, l'une à 400°C et l'autre à 500°C, et les diffractogrammes des produits obtenus sont tracés Figure 174. Celui du produit « var400°C » est indexé à LiF, en accord avec la conversion de LiBr en LiF. En revanche, celui du produit « var500°C » est indexé à un mélange LiF + Li<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub>, possible uniquement en supposant un apport de manganèse par voie gaz. Etant donné le protocole appliqué pour « var400°C », ce manganèse proviendrait de pollution présentes dans le réacteur à la suite de précédentes synthèses, qui seraient stables sous vide à température ambiante, et stable sous fluor a minima jusqu'à 400°C, mais qui passeraient en voie gaz à partir d'une température comprise entre 400 et 500°C.

Ainsi, toutes les fluorations réalisées à 500°C ont potentiellement été sujettes à un apport de manganèse par voie gaz. Dans la mesure où tous les précurseurs étudiés dans le cadre de ce travail contiennent du manganèse stœchiométrique, l'effet de cette pollution est minime. Elle peut potentiellement fausser les valeurs de prise de masse, qui ne sont de toute manière pas considérées à 500°C, et potentiellement fausser les ratios stœchiométriques Li:Mn. Par ailleurs, le réacteur de fluoration a été exclusivement dédié à ce travail pour les chapitres 4 et 5, où la majorité des fluorations à température strictement supérieure à 400°C ont été réalisées, et ces pollutions n'ont donc pas impacté d'autres travaux. En revanche, cette détection de Li<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub> constitue un cas d'école pour les réacteurs utilisés en parallèle pour différentes chimies.



Le contexte de cette étude est celui du stockage électro-chimique de l'énergie et ces travaux répondent à leur niveau à un défi majeur de l'industrie des batteries Li-ion : remplacer les cathodes nickel-manganèse-cobalt (NMC) par des matériaux sans nickel ni cobalt. Les matériaux désordonnés (CDRS) sont une récente classe de matériaux actifs de cathode qui remplit ce cahier des charges. Ils suscitent un engouement certain tant auprès de la communauté scientifique que de l'entreprise Umicore, partenaire industriel de cette thèse. Ils sont cependant limités par de faibles cyclabilités, et leur oxyfluoruration a été identifiée comme un moyen efficace de répondre à cette limitation. Ce travail s'intéresse ainsi à l'oxyfluoruration gaz-solide par le fluor moléculaire, d'abord des précurseurs de manganèse, puis en vue de la synthèse d'un CDRS de type Li-Mn-O-F.

Cette étude a été structurée par le développement de protocoles d'exploration permettant d'orienter efficacement les séries de synthèses réalisées, et par une méthodologie de caractérisation robuste incluant séries témoin, croisement de techniques et développement de procédés d'analyse. Il est ainsi montré comment la fluoruration de MnO procède d'un mécanisme de pure insertion et conduit à la formation d'une collection d'oxyfluorures à stœchiométrie ajustable, dont le composé MnOF. Il est détaillé comment celle de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduit à la formation d'oxyfluorures différents, selon un mécanisme plus complexe. Il est présenté comment les tentatives de lithiation des oxyfluorures par voie tout-solide ont conduit à la ségrégation systématique des phases oxydes et fluorures, et comment la fluoruration gaz-solide d'oxydes lithiés permet au contraire leur oxyfluoruration. Enfin, il est décrit comment la fluoruration de mélanges de précurseurs, dite one-pot, conduit à la synthèse d'au moins deux composés inconnus des bases de données dont la structure reste à résoudre.

**Mots clés :** lithium, manganèse, fluor moléculaire, oxydes, oxyfluorures, matériaux désordonnés (CDRS), cathode, insertion, RPE, analyse de pression

This PhD work is part of the global research on electro-chemical energy storage, and tackle to its level a major challenge faced by the current Li-ion battery industry: transitioning from the nickel-manganese-cobalt (NMC) cathode technology to cobalt-free, nickel-free materials. Cation-disordered rocksalts (CDRS) are a recent family of cathode active material which meets these requirements. Both the scientific community and the sponsor of the present work, Umicore, show strong interest in these materials, which however suffer from critical capacity fade after a few cycles. Nonetheless, their oxyfluorination was identified as an effective way to address this weakness. Thus, this work is about gas-solid fluorination, first applied to the manganese oxides precursors, then aiming for the effective synthesis of a Li\_Mn\_O\_F-like CDRS.

Innovative protocols were developed to efficiently collect critical information like activation temperatures or reactivity shifts, in order to target only relevant conditions when performing a series of syntheses. In addition, special attention was given to the characterization methodology, including control series, systematic cross-check of multiple techniques and development of dedicated analysis procedures. This document thus reports how the fluorination of MnO proceeds via a mechanism of pure insertion and leads to the formation of a collection of stable and finely tunable manganese oxyfluorides, including stoichiometric MnOF. It details how the fluorination of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> leads to different oxyfluorides, according to a more complex mechanism. It discloses how the attempts to use all-solid-state reactions to insert lithium into manganese oxyfluorides lead to a systematic phase segregation between oxides and fluorides, and in opposition how the fluorination of lithium manganese oxides leads to oxyfluorides. Last, it reveals how one-pot fluorinations of mixed lithium and manganese precursors produced at least two compounds with no database records, the structure of which are yet to unveil.

**Keywords:** lithium, manganese, molecular fluorine, oxide, oxyfluoride, cation disordered rocksalts (CDRS), cathode, insertion, EPR, pressure analysis