



HAL
open science

Matériaux fluorés nanostructurés pour le stockage chimique du fluor moléculaire F₂

Valentine Genot

► **To cite this version:**

Valentine Genot. Matériaux fluorés nanostructurés pour le stockage chimique du fluor moléculaire F₂. Matériaux. Le Mans Université, 2023. Français. NNT : 2023LEMA1025 . tel-04533857

HAL Id: tel-04533857

<https://theses.hal.science/tel-04533857>

Submitted on 5 Apr 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.

THESE DE DOCTORAT

DE
LE MANS UNIVERSITE
SOUS LE SCEAU DE
LA COMUE ANGERS – LE MANS

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

Par

Valentine CAMUS-GENOT

**Matériaux fluorés nanostructurés pour le stockage chimique
du fluor moléculaire F₂**

Thèse présentée et soutenue à Le Mans Université, le 7 décembre 2023

Unité de recherche : Institut des Molécules et Matériaux du Mans – CNRS-UMR 6283
Thèse n°2023LEMA1025

Rapporteuses avant soutenance :

Sophie CASSAIGNON
Katia ARAUJO DA SILVA

Professeure, Sorbonne Université
Maître de conférences, Université Clermont Auvergne

Composition du Jury :

Sophie CASSAIGNON
Katia ARAUJO DA SILVA
Murielle RIVENET

Professeure, Sorbonne Université
Maître de conférences, Université Clermont Auvergne
Professeure, Centrale Lille

Directeur de thèse : Jérôme LHOSTE

Maître de conférences, Le Mans Université

Co-directeur de thèse : Vincent MAISONNEUVE

Professeur, Le Mans Université

Co-encadrante de thèse : Amandine GUIET

Maître de conférences, Le Mans Université

Sommaire

Remerciements

Notations

Glossaire

INTRODUCTION GENERALE – Le Fluor, un élément à maîtriser pour la transition énergétique..... 1

CHAPITRE 1 – Etat de l’art sur les agents fluorants et leur stockage 5

I. Les agents fluorants 6

- I.1. Caractéristiques physico-chimiques de l’élément fluor 6
- I.2. Définition d’un agent fluorant..... 6
- I.3. Agents fluorants gazeux..... 7
 - I.3.1. Acide fluorhydrique anhydre 7
 - I.3.2. Fluor moléculaire F₂..... 8
 - I.3.3. Perfluorocarbures gazeux 10
 - I.3.4. Fluorures inorganiques gazeux 10
- I.4. Agents fluorants liquides..... 12
 - I.4.1. Solutions aqueuses d’acide fluorhydrique 12
 - I.4.2. Fluorures inorganiques liquides 12
 - I.4.3. Liquides ioniques fluorés 13
 - I.4.4. Autres agents fluorants liquides 14
 - I.4.4.1 Acide hexafluorosilicique 14
 - I.4.4.2 Acide trifluoroacétique 14
- I.5. Agents fluorants solides 14
 - I.5.1. Fluoropolymères 14
 - I.5.2. Fluorures inorganiques d’alcalins ou d’ammonium 15
 - I.5.3. Autres fluorures inorganiques solides..... 16
- I.6. Autres agents fluorants particuliers 19
 - I.6.1. Interhalogènes à base de fluor..... 19
 - I.6.2. Agents fluorants organiques 21

II. Mode de stockage des agents fluorants gazeux 22

- II.1. Stockage conventionnel de gaz fluorés en bouteille 22
- II.2. Stockage à l’état solide de gaz fluorés par adsorption 23
 - II.2.1. Généralités sur le stockage de gaz par adsorption..... 24
 - II.2.2. Stockage de gaz fluorés par physisorption 25
 - II.2.2.1 Matériaux carbonés..... 25
 - II.2.2.2 Matériaux hybrides/organiques..... 26

II.2.2.3	Zéolites	27
II.2.3.	Stockage de gaz fluorés par chimisorption.....	27
III.	Contexte de l'étude	28
IV.	Références	32

CHAPITRE 2 – Elaboration de nanofluorures inorganiques à morphologie contrôlée.41

I.	Méthodes d'élaboration de nanofluorures métalliques	42
I.1.	Méthodes d'élaboration de nanofluorures en milieu liquide	42
I.1.1.	Précipitation/coprécipitation	42
I.1.2.	Voie hydro/solvothermale	43
I.1.3.	Voies sol-gel	43
I.1.3.1	Généralités sur la voie sol-gel.....	43
I.1.3.2	Voie sol-gel fluorolytique.....	44
I.1.3.3	Voie sol-gel TFA	44
I.2.	Méthode par voie solide : la thermolyse.....	44
II.	Synthèse de matériaux nanostructurés	45
II.1.	Synthèse de nanomatériaux MF ₂ par voie solvothermale.....	45
II.2.	Synthèse de nanomatériaux MF ₂ par thermolyse de précurseurs siliciés	46
II.2.1.	Synthèse d'hexafluorosilicates métalliques hexahydratés.....	46
II.2.2.	Décomposition d'hexafluorosilicates métalliques hexahydratés	47
II.3.	Synthèse de nanofluorures A _x MF _{2+x} par voie sol-gel TFA	47
II.3.1.	Présentation de la voie sol-gel TFA avec séchage par <i>spray-drying</i>	48
II.3.2.	Synthèse des matériaux K ₂ NiF ₄ , NaMnF ₃ et KMnF ₃	49
II.4.	Synthèse de nanomatériaux cériés	50
II.4.1.	Synthèse de nanoparticules de CeF ₃ par précipitation	50
II.4.2.	Synthèse de nanoparticules de CeO ₂ par précipitation	51
III.	Elaboration de matériaux inorganiques poreux	52
III.1.	Elaboration de matériaux inorganiques méso- et macroporeux.....	52
III.1.1.	Méthode Soft-templating	52
III.1.2.	Méthode Hard-templating	53
III.1.3.	Méthode Colloidal Crystal Templating	53
III.2.	Synthèse de matériaux poreux selon la méthodologie FIPO.....	54
III.2.1.	Description de la méthodologie FIPO.....	54
III.2.2.	Application de la méthodologie FIPO.....	55
III.2.3.	Synthèse de matériaux macroporeux cériés	55
III.2.3.1	Synthèse par polymérisation radicalaire de billes de PMMA comme <i>template</i>	55
III.2.3.1.1	Polymérisation radicalaire en émulsion	55

III.2.3.1.2	Synthèse par polymérisation radicalaire d'un latex de billes de PMMA.....	56
III.2.3.2	Synthèse de CeF ₃ macroporeux.....	57
III.2.3.3	Synthèse de CeO ₂ macroporeux.....	58
IV.	Fluoration sous F₂ des matériaux élaborés	59
IV.1.	Ligne automatisée de fluoration sous F ₂	59
IV.2.	Conditions de fluoration sous F ₂ des matériaux élaborés.....	60
V.	Références	61

CHAPITRE 3 – Fluoration sous F₂ moléculaire de fluorures de métaux de transition ... 67

I.	Fluoration de nanofluorures divalents à base de métaux 3d	68
I.1.	Synthèse de nanofluorures MF _{2-x} (OH) _x	68
I.1.1.	Décomposition thermique (TD) d'hexafluorosilicates métalliques hexahydratés.....	68
I.1.1.1	Analyses structurale et morphologique des phases MSiF ₆ (H ₂ O) ₆	68
I.1.1.2	Analyses thermiques des phases MSiF ₆ (H ₂ O) ₆	69
I.1.2.	Synthèse solvothermale assistée par chauffage micro-ondes (MW)	72
I.2.	Analyses structurale et morphologique des phases MF _{2-x} (OH) _x	72
I.3.	Analogie structurale de NiFOH avec les structures de Ni(OH) ₂ et NiF ₂	77
I.4.	Analyse morphologique des phases MF _{2-x} (OH) _x	78
I.5.	Fluoration sous F ₂ moléculaire des phases MF _{2-x} (OH) _x	79
I.5.1.	Conditions de fluoration et de caractérisation.....	79
I.5.2.	Analyse structurale des phases MF _{2-x} (OH) _x après fluoration.....	79
II.	Fluoration de fluorures d'alcalins à base de métaux 3d	82
II.1.	Synthèse et caractérisation de fluorures métalliques alcalins A _x MF _{2+x}	82
II.1.1.	Analyses morphologique et thermique des phases A _x M(CF ₃ CO ₂) _{2+x}	82
II.1.2.	Analyse structurale des phases A _x MF _{2+x}	84
II.1.3.	Analyses morphologique et chimique des phases A _x MF _{2+x}	86
II.2.	Fluoration des fluorures métalliques alcalins A _x MF _{2+x}	89
II.2.1.	Conditions de fluoration et de caractérisation.....	89
II.2.2.	Analyse structurale des phases A _x MF _{2+x} après fluoration	89
III.	Conclusion	91
IV.	Références	93

CHAPITRE 4 – Stockage chimique de F₂ par des nanofluorures de cérium..... 95

I.	Généralités	96
I.1.	Contexte et objectifs	96
I.2.	Structures cristallines de CeF ₃ et CeO ₂	96

II.	Synthèse et caractérisation de NP de CeF₃ et CeO₂	97
II.1.	Synthèse de nanoparticules de CeF ₃	97
II.2.	Synthèse de nanoparticules de CeO ₂	98
II.3.	Analyses structurale et morphologique de CeF ₃ -NP et CeO ₂ -NP	98
III.	Synthèse et caractérisation de CeF₃ et CeO₂ macroporeux	100
III.1.	Préparation de solutions colloïdales de CeF ₃ -NP et CeO ₂ -NP	100
III.2.	Stabilité thermique de CeF ₃ -NP et CeO ₂ -NP	101
III.3.	Spectroscopie infrarouge de CeF ₃ -NP et CeO ₂ -NP	101
III.4.	Analyses structurale et morphologique de CeF ₃ et CeO ₂ macroporeux	102
III.5.	Etude du comportement thermique	105
IV.	Evaluation des capacités de stockage de F₂ des matériaux par chimisorption	106
IV.1.	Optimisation de la température de fluoration	106
IV.2.	Analyses structurale et morphologique des matériaux CeF ₄ obtenus par fluoration sous F ₂	110
IV.3.	Optimisation de la température de défluoration	115
V.	Cyclage du stockage de F₂ par chimisorption	116
V.1.	Analyses structurale et morphologique des matériaux après un cycle (C1)	116
V.2.	Etude de CeO ₂ -FIPO sur plusieurs cycles	119
VI.	Conclusion	123
VII.	Références	124

CONCLUSION GENERALE – PERSPECTIVES..... 126

ANNEXES..... 130

ANNEXES 1 – Méthodes de synthèse et de caractérisation..... 131

I.	Méthodes de synthèse	132
I.1.	Synthèse solvothermale assistée par chauffage micro-ondes	132
I.1.1.	Principe de la synthèse solvothermale	132
I.1.2.	Chauffage micro-ondes	132
I.1.3.	Appareillage et mode opératoire	133
I.2.	Dispositif de séchage par spray-drying	133
I.2.1.	Principe	133
I.2.2.	Appareillage et mode opératoire	134
II.	Techniques de caractérisation	135
II.1.	Diffraction des rayons X sur poudre (PDRX)	135
II.1.1.	Principe	135
II.1.2.	Appareillage	136

II.1.2.1	Diffractomètre avec anti-cathode au cobalt	136
II.1.2.2	Diffractomètre avec anti-cathode au cuivre	137
II.1.3.	Mode opératoire.....	137
II.1.3.1	Mesure en géométrie de réflexion (faisceau convergent)	137
II.1.3.2	Mesure en géométrie de transmission (faisceau parallèle).....	138
II.1.4.	Analyse des diagrammes de rayons X.....	138
II.2.	Thermodiffraction des rayons X.....	140
II.2.1.	Principe.....	140
II.2.2.	Appareillage.....	140
II.2.3.	Mode opératoire.....	140
II.3.	Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG).....	141
II.3.1.	Principe.....	141
II.3.2.	Appareillage.....	141
II.3.2.1	Analyse classique.....	141
II.3.2.2	Analyse lors des processus de défluoration.....	141
II.3.3.	Mode opératoire.....	142
II.4.	Microscopies électroniques.....	142
II.4.1.	Interactions électrons-matière.....	142
II.4.2.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	143
II.4.2.1	Appareillage.....	143
II.4.2.2	Mode opératoire	144
II.4.3.	Microscopie électronique à transmission (MET)	144
II.4.3.1	Appareillage.....	144
II.4.3.2	Mode opératoire	145
II.5.	Sorption d'azote par la méthode BET.....	145
II.5.1.	Principe.....	145
II.5.2.	Appareillage.....	146
II.5.3.	Mode opératoire.....	146
II.5.4.	Analyse des résultats de sorption d'azote.....	146
II.5.4.1	Aire spécifique BET ou surface spécifique	146
II.5.4.2	Aire externe.....	148
II.5.4.3	S_{BET} théorique dans le cas de particules sphériques non poreuses.....	149
II.5.4.4	Exploitation d'isothermes d'adsorption physique de gaz	149
II.5.4.4.1	Phénomènes d'adsorption physique.....	149
II.5.4.4.2	Classification des isothermes d'adsorption physique.....	150
II.5.4.4.3	Classification des boucles d'hystérésis	151
II.6.	Résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide.....	152
II.6.1.	Principe.....	152
II.6.1.1	L'effet Zeeman.....	152
II.6.1.2	L'interaction de déplacement chimique	153

II.6.1.3	Acquisition des spectres RMN	154
II.6.1.4	La rotation à l'angle magique (MAS, <i>Magic Angle Spinning</i>)	154
II.6.2.	Appareillage et mode opératoire	155
II.7.	Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	156
II.7.1.	Principe	156
II.7.2.	Appareillage	157
II.7.3.	Mode opératoire	157
II.8.	Spectroscopie infrarouge	157
II.8.1.	Principe	157
II.8.2.	Appareillage et mode opératoire	157

ANNEXES 2 – Informations complémentaires..... 159

I.	Compléments à l'état de l'art	160
I.1.	Données bibliographiques additionnelles	160
I.2.	Exemple de calcul du rapport massique contenant/contenu	161
II.	Dosage du taux de fluor	162
III.	Distances réticulaires d_{hkl}	164
IV.	Références	167

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans, je tiens en premier lieu à remercier Laurent Fontaine, Marc Lamy De La Chapelle, puis Philippe Daniel pour m'avoir chaleureusement accueillie au sein du laboratoire pour mener à bien ce projet. J'adresse toute ma gratitude à Katia Araujo Da Silva de l'Université Clermont Auvergne, ainsi qu'à Sophie Cassaignon de Sorbonne Université pour avoir accepté de juger ce travail en qualité de rapporteuses. Merci également à Murielle Rivenet de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury, et de m'avoir offert une opportunité professionnelle dès l'obtention de ce doctorat.

Je tiens à remercier mes encadrants de thèse, Jérôme Lhoste, Vincent Maisonneuve et Amandine Guiet. Je suis honorée d'être la première doctorante officiellement dirigée par Jérôme suite à l'obtention de son HDR au début de cette thèse ; et reconnaissante pour sa bienveillance humaine et professionnelle, dont j'ai pu bénéficier du début de mes études de chimie, jusqu'à la fin de ces travaux. Je remercie Vincent, co-directeur de cette thèse, pour sa rigueur et pour la patience et la minutie accordées à la relecture de ce manuscrit. Enfin, je remercie Amandine pour sa présence au quotidien, autant au laboratoire qu'à l'extérieur, pour me faire progresser et prendre confiance en moi en tant que chercheuse. Nos conversations m'ont énormément apporté et ont été un support indispensable au succès de cette thèse. Enfin, j'aimerais remercier Sagra Pascual, de l'équipe Méthodologies et Synthèses de Polymères, pour tout l'apprentissage passionnant sur la chimie des polymères, mais également pour sa disponibilité et sa générosité lors de chacun de nos échanges.

Pour continuer dans l'équipe Oxydes et Fluorures, je tiens à remercier Annie Ribaud pour son aide précieuse à la rédaction de ce manuscrit, sa confiance pour le co-encadrement du stage d'Emilie et pour toutes ces conversations partagées autour de la science, mais pas que. J'associe Françoise Le Berre et Marie-Pierre Crosnier-Lopez pour remercier « les mamans du labo » pour leurs conseils et leur présence bienveillante. Je remercie Cyrille Galven pour sa disponibilité et sa réactivité à toute épreuve, indispensable pour mener à bien la moindre manip au laboratoire. J'adresse un merci tout particulier à Romain Moury, avec qui j'ai partagé avec plaisir mon bureau pendant la première moitié de cette thèse, et qui a lancé la grande majorité de mes manip de fluoration, quitte à revenir le soir ou les week-ends. De manière générale, je tiens à remercier tous les membres de l'équipe OF ; en particulier, Christophe Legein pour son humour et Monique Body pour sa sympathie, associés à leur aide précieuse en RMN du solide et Edouard Boivin pour ses conseils en diffraction RX et le temps passé sur mes affinements. Merci également à Brigitte Boulard pour toutes nos discussions de la pause déjeuner, et à Samuel Matiot, une belle rencontre des derniers mois de thèse, qui apporte beaucoup au laboratoire et à l'équipe. Enfin, j'adresse une mention spéciale à Marc Leblanc, avec qui j'ai eu l'honneur de partager un bureau en stage, et qui a toujours porté un intérêt certain à mes travaux. Je le remercie

sincèrement pour sa participation à la publication de mon chapitre bibliographique et plus généralement, pour sa générosité et sa rigueur scientifique.

Au cours de ces travaux de thèse, j'ai eu différentes opportunités de collaborations scientifiques pour lesquelles je suis particulièrement reconnaissante. Tout d'abord, j'adresse de chaleureux remerciements à Alain Demourgues et Etienne Durand de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, pour la caractérisation de mes matériaux fluorés par ATG et pour leur accueil au sein de leur laboratoire. Leur investissement dans ce projet, leur savoir-faire et leurs conseils avisés ont été d'une aide inestimable pour cette thèse. J'ai également pu collaborer avec Marc Dubois, Kévin Lemoine et Batiste Clavier de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand pour la défluoruration de mes matériaux en présence de cibles. Un immense merci pour leur aide et leur disponibilité qui a permis d'une part, de faire avancer significativement ces travaux, et d'autre part, de me faire progresser dans mes connaissances sur la chimie du fluor. Enfin, j'ai pu me rendre un mois au KIT de Karlsruhe en Allemagne, dans le laboratoire IAM-ESS dirigé par Joachim Binder que je remercie pour son accueil. Au cours de ce séjour, j'ai travaillé avec Johann Chable sur la synthèse de fluorures par voie *TFA-spray-drying*, que je remercie pour sa confiance, son naturel et les nombreuses discussions que l'on a pu partager ensemble. Ich hoffe, eines Tages wieder die Gelegenheit zu haben, mit Ihnen zusammenzuarbeiten!

Enfin, je souhaite adresser un grand merci à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail de thèse. Merci à Sandy Auguste, pour ses conseils en diffraction RX mais également pour son soutien, son oreille attentive et pour tous ces rires partagés les mardis avec Jacques. Merci à Anthony Rousseau pour la microscopie électronique, pour sa confiance et pour sa disponibilité et sa patience face aux péripéties rencontrées par le MET (et les 2-3 boulettes que j'ai pu faire). Merci à Christiane Berne et Elodie Renier pour leur réactivité lors de nos échanges, et pour leurs encouragements tout au long de ces 3 ans. Merci à Fabienne Maisonneuve pour sa confiance, son aide et ses précieux conseils pour ma mission complémentaire d'enseignement. Je remercie également les 3 stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer, Killian Mache, Quentin David et Emilie Martins, qui m'ont grandement aidée dans ce travail de thèse. Un merci spécial aux membres de l'équipe E3C, pour m'avoir changé les idées et fait rire plus d'une fois, en particulier pendant la période de rédaction de ce manuscrit. Et enfin, un grand merci aux membres de l'école doctorale 3MG et du collège doctoral avec qui j'ai pu travailler en cellule de site, à l'organisation du congrès des JED ou pour ma participation à MT180, entre autres. J'adresse une mention spéciale à Laurent Fontaine, pour son soutien et avec qui ce fut un véritable plaisir de travailler, à Nathalie Prince pour sa bienveillance et pour être un modèle de réussite dans son domaine et également à Geoffroy, Amélia et surtout Clémence pour leur disponibilité, leur bonne humeur et leur amitié (il faut venir boire un coup dans le Nord maintenant !).

Ces trois ans n'auraient pas été les mêmes sans la présence de mes camarades de thèse. D'abord du côté chimie, mon co-thésard Alexandre avec qui j'ai partagé une partie de cette aventure. Aucun doute que tu deviendras un grand chercheur, malgré ta poisse légendaire. J'ai également une pensée

amicale pour Meryem, Noémie, Pierre, Thomas, Juliette, Clément et Ouail. Un petit groupe inattendu mais qui me tient particulièrement à cœur s'est formé pendant le concours MT180 : Alicia, Tetiana et Elena, les boss de la vulgarisation, j'ai pour toutes les 3 une admiration sincère pour vos parcours et vos talents respectifs dans chacun de vos domaines.

Depuis le début de cette thèse, j'ai pu créer des liens d'amitié solides et précieux avec les copaines d'acoustique/informatique, Théo et Audrey avec qui nous avons ressuscité l'ADoUM (quelle aventure !) mais aussi Martin, Thibault, Albane et Valentin. J'ai tellement hâte maintenant de liker vos évolutions de carrière sur LinkedIn et de venir taper du pied là où vous serez dans le monde. J'ai également créé un lien particulier avec les géologues, Jimmy, Sofyane et Loïc. Merci les gars pour votre soutien absolument sans faille et le partage de toutes nos discussions, rires, larmes... Et je suis obligée de mentionner le staff du BSD, devenus des copains, pour avoir créé ce lieu, devenu un QG. Bisous le BSD !

Enfin, je voudrais remercier ceux qui sont là depuis le début et sans qui je ne serais pas celle que je suis aujourd'hui. Merci Jordan d'être mon meilleur ami depuis plus de 13 ans, et Guillemine, Quentin et Alexandra pour votre amour sans condition. Quelle chance de vous avoir dans ma vie. Et merci à Romain, pour ta présence discrète mais loyale, et de me faire rire en toute circonstance. Je remercie Harmonie, d'être ma grande sœur mais aussi mon amie, pour m'avoir offert une nièce merveilleuse et pour m'avoir choisie comme marraine d'un bébé bonheur. Les filles, si vous lisez ça un jour, sachez que vous répandez beaucoup de joie autour de vous, et que quoi qu'il arrive, vous pourrez compter sur moi comme j'ai pu compter sur vous. Merci à mon père Michel, d'une intelligence rare, de m'avoir appris la rigueur et la persévérance dans le travail. Malgré la distance, je sais que tu es là, merci pour ça. Papou, merci de m'avoir aimée dès le jour 1 et de ne jamais avoir cessé de croire en moi depuis. Tu m'as appris l'humilité et le sens des responsabilités, tout en m'accompagnant dans toutes les étapes importantes de ma vie, jusqu'à celle-ci. Et Maman, merci pour tout (tout, tout, tout), mais surtout de me rappeler chaque jour que les réussites pèsent plus lourds que les défaites, que je suis à la hauteur et que ma (notre) sensibilité n'est pas une faiblesse, bien au contraire. Je suis admirative de votre courage et votre générosité, je vous aime.

Pour terminer, à toi... Merci du fond du cœur pour ton soutien inébranlable tout au long de cette aventure. Tes encouragements, ta patience, ta compréhension et ton amour ont été mes plus grandes sources de force et de réconfort. Nos thèses ont commencé exactement le même jour, et 3 ans après, le voyage s'est avéré plus significatif que je n'aurais jamais pu l'imaginer. On l'a fait, bordel !

Notations

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

Alcalin	Métal <i>3d</i>	Cérium	Fluor	Oxygène	Hydrogène
Gris clair	Bleu	Jaune	Vert	Rouge	Noir

- Les polyèdres de coordination sont représentés avec les couleurs suivantes :

M^+ / M^{2+}	M^{3+} / M^{4+}
Bleu	Jaune

Glossaire

ATG	Analyse thermogravimétrique
AUC	<i>Area Under the Curve</i> (aire sous la courbe)
BET	Méthode Brunauer, Emmett et Teller (détermination de la surface spécifique)
BJH	Méthode Barrett, Joyner et Halenda (détermination du volume poreux)
Bmim	1-Butyl-3-méthylimidazolium
CNT	<i>Carbon Nanotubes</i> (nanotubes de carbone)
CTAB	<i>Cetyltrimethylammonium Bromide</i> (bromure de cetyltriméthylammonium)
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i> (diffusion dynamique de la lumière)
DRX	Diffraction des Rayons X
EDX	<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i> (spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie)
EtOH	Ethanol
FIPO / OPIF	Fluorure Inorganique Poreux Organisé / <i>Organized Porous Inorganic Material</i>
GES	Gaz à effet de serre
HFC	Hydrofluorocarbure
HR	Haute résolution
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i> (base de données des composés inorganiques)
ⁱPrOH	Isopropanol
IR	Spectroscopie Infrarouge
MEB / SEM	Microscope Electronique à Balayage / <i>Scanning Electron Microscopy</i>
MeOH	Méthanol
MET / TEM	Microscope Electronique à Transmission / <i>Transmission Electron Microscopy</i>
MMA	<i>Methyl methacrylate</i> (méthacrylate de méthyle)
NP	Nanoparticules
PC	Polycarbonate
PDA	Paramètres de déplacement atomique
PFC	Perfluorocarbure
PMMA	<i>Poly(methyl methacrylate)</i> (polyméthacrylate de méthyle)
PS	Polystyrène
PVDF	<i>Polyvinylidene Fluoride</i> (polyfluorure de vinylidène)
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SAED	<i>Selective Area Electron Diffraction</i> (diffraction des électrons en aire sélectionnée)
TFA	<i>Trifluoroacetic acid</i> (acide trifluoroacétique)
ZP	<i>Zeta potential</i> (potentiel zêta)

INTRODUCTION GENERALE

Le Fluor, un élément à maîtriser
pour la transition énergétique

Introduction générale

Le fluor, élément singulier du tableau périodique de par son positionnement qui lui confère des propriétés remarquables, telle la plus haute électronégativité, a joué, joue et jouera un rôle majeur dans le développement industriel. Il fera partie des éléments clefs pour atteindre la neutralité carbone impérative, aidera à développer une chimie durable tout en minimisant les impacts environnementaux et participera à l'émergence de technologies compétitives. Cet élément est indispensable à notre quotidien et ce, dans bien des domaines.

Dès la fin du XIX^{ème} siècle, le fluor révolutionne l'essor d'un nouveau métal, l'aluminium, grâce à la découverte simultanée par P.L. Héroult (France) et C.M. Hall (USA) d'un procédé de synthèse basé sur l'électrolyse d'alumine dissoute dans de la cryolite fondue (Na_3AlF_6) à environ 1000°C. L'ajout de ce matériau fluoré au bain électrolytique a considérablement réduit les coûts. Grâce à sa robustesse, sa légèreté et sa résistance à la corrosion, l'aluminium a ouvert la voie au développement d'une nouvelle industrie avec une croissance incroyable de la production mondiale de 8 000 tonnes en 1900 à plus de 65 Mt en 2020.

Dans le domaine de l'énergie nucléaire, le fluor est également incontournable puisque l'hexafluorure d'uranium UF_6 permet d'assurer l'enrichissement isotopique de l'uranium naturel pour fabriquer le combustible des centrales nucléaires, avec 80% du fluor moléculaire F_2 produit mondialement consacré à l'élaboration de ce composé fluoré. Il trouve aussi une place prépondérante pour le stockage électrochimique pour lequel la stabilité accrue des composés inorganiques ou organiques à base de fluor conduit à des sels électrolytiques de premier plan qui sont un des composants majeurs des batteries Li-ion commerciales largement distribuées (LiPF_6 , ...). De même, le fluorosel $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, qui offre une bonne capacité réversible (125 mAh.g^{-1}) à 4.2 V associée à une forte cyclabilité (> 5000), est considéré aujourd'hui comme l'un des matériaux références pour les futures batteries Na-ion sur le point d'être commercialisées et dans lesquelles l'électrolyte sera aussi basé sur un sel fluoré NaPF_6 .

En santé, le fluor n'est pas en reste avec des molécules organiques fluorées qui conduisent fréquemment à des bioactivités inégalées comparativement aux analogues non fluorés. Il en résulte des découvertes importantes de nouveaux médicaments pour traiter un large éventail de maladies (cancer, sclérose en plaques, maladies cardiovasculaires, ...). En progression constante, 20% des molécules commercialisées à ce jour contiennent au moins un atome de fluor. Par ailleurs, le marquage des molécules avec l'isotope ^{18}F a permis de développer un outil puissant, la Tomographie par Emission de Positons (TEP), pour diagnostiquer précocement des maladies telles que le cancer, Alzheimer ou Parkinson.

Pour clôturer ce riche panel d'applications du fluor, on ne peut oublier les fluoropolymères dont le plus connu, découvert par hasard, le polytétrafluoroéthylène (PTFE) appelé Téflon, est devenu un nom commun de la langue française avec d'innombrables applications tant ses propriétés sont remarquables.

Ces quelques exemples illustrent combien le fluor et ses dérivés irriguent toutes les chimies avec des applications de niche comme à large échelle. Irremplaçable dans certains processus, à l'image du chrome +VI pourtant interdit mais toujours utilisé grâce à des régimes dérogatoires, le fluor suscite de plus en plus de préoccupations. A la fin de l'année 1989, le protocole de Montréal puis celui de Kyoto en vigueur depuis 2005 ont fixé des objectifs de réduction des émissions de certains gaz à effet de serre fluorés tels que les hydrofluorocarbones (HFC), les composés perfluorés (PFC) ou encore l'hexafluorure de soufre (SF_6) pour lutter contre le réchauffement planétaire, incitant à adopter des alternatives respectueuses de l'environnement. Dans un contexte plus récent, les informations concernant le scandale de la pollution aux substances perfluoroalkylées (PFAS) impliquant Arkema ont été particulièrement alarmantes. Les autorités européennes envisagent donc d'inclure de nombreux composés fluorés dans la liste des substances interdites avec par exemple le PVDF (polyfluorure de vinylidène) en ligne de mire alors que celui-ci entre dans la fabrication des batteries Li-ion comme liant. De même, dans les laboratoires académiques, de nombreuses restrictions sont apparues quant à l'usage des composés fluorés, en particulier l'acide fluorhydrique (HF) que seuls les permanents peuvent aujourd'hui manipuler ; certains laboratoires ont même décidé d'une interdiction totale. Il est vrai que certains agents fluorants sont particulièrement dangereux et que des précautions importantes doivent être prises lors de leur manipulation.

Mais à l'image du nucléaire, le fluor est irremplaçable pour assurer notre futur et réussir la transition énergétique et écologique, rendant le débat sur l'utilisation du fluor extrêmement complexe. Ce débat est particulièrement controversé parmi les non-experts, tels que les décideurs politiques qui ne sont pas spécialistes du domaine. Les scientifiques, les experts de la santé publique et de l'environnement, ainsi que les politiques doivent donc s'efforcer de peser les avantages et les risques de l'usage du fluor pour mieux appréhender les implications du fluor dans le contexte du développement durable, tout en cherchant à minimiser les impacts négatifs potentiels.

Un des points noirs de l'usage du fluor est le stockage des agents fluorants gazeux, en particulier F_2 , lesquels sont incontournables dans de multiples procédés industriels. Commercialisés dans des bouteilles métalliques sous pression, outre les faibles quantités de gaz stockées par rapport au poids de la bouteille, leur forte réactivité en fait des gaz dangereux qui nécessitent des conditions de sécurité pour la gestion des bouteilles, du stockage à l'utilisation en passant par le transport, difficiles à mettre en œuvre. Il est donc nécessaire de développer de nouvelles solutions de stockage plus sécuritaires tout en permettant d'accroître les quantités stockées d'agents fluorants.

Cette thèse est donc une contribution aux alternatives du stockage en bouteille afin d'améliorer les conditions de sécurité, réduire les risques inhérents aux agents fluorants gazeux tout en ayant une capacité de stockage accrue. Elle propose en particulier d'explorer une méthode de stockage de F_2 à l'état solide. Ce manuscrit dédié à ce travail comporte quatre chapitres. Le premier propose un état de l'art des agents fluorants qu'ils soient à l'état solide, liquide ou gazeux. Une seconde partie décrit les méthodes de stockage conventionnel de F_2 en bouteille métallique, suivies d'une revue sur les

Introduction générale

générateurs de F_2 reportés à ce jour et des critères de sélection des matériaux candidats pour le stockage réversible de F_2 . Le second chapitre est consacré à la synthèse des composés nanofluorés sélectionnés sur la base des conclusions du Chapitre 1, et à la nanostructuration de certains d'entre eux en matériaux macroporeux. Le troisième chapitre présente la caractérisation des fluorures de métaux de transition préparés et leur comportement sous fluor moléculaire. Enfin, le quatrième chapitre expose les résultats d'une étude comparative des propriétés de sorption et désorption de F_2 de fluorures cériés sous forme de nanoparticules et de matériaux originaux poreux. Pour clore ce travail, un bilan des composés préparés et leurs propriétés de stockage de F_2 à l'état solide est résumé avec des perspectives émergent sur la suite des différentes études menées au cours de cette thèse et de la nécessité d'associer une structuration poreuse à une légère hydrolyse du matériau pour atteindre de bonnes performances de stockage de F_2 . Le lecteur pourra se référer aux Annexes pour avoir un aperçu de l'ensemble des techniques de synthèse et de caractérisation utilisées. Pour éviter d'alourdir inutilement la lecture de ce manuscrit, des tableaux et figures de l'état de l'art et de différents résultats y sont également reportés.

CHAPITRE 1

Etat de l'art sur les agents fluorants et leur stockage

L'utilisation d'agents fluorants et en particulier le fluor moléculaire F_2 est aujourd'hui incontournable dans de multiples procédés industriels. Ce premier chapitre dresse une liste exhaustive des agents fluorants classés selon les trois états : solide, liquide et gaz. Dans une seconde partie, l'accent sera mis sur le stockage des agents fluorants commerciaux existants sous forme gazeuse afin de contextualiser le travail de cette thèse.

I. Les agents fluorants

Ce chapitre sur les agents fluorants se veut le plus exhaustif possible mais, vu l'abondance de la littérature, il est possible qu'il y ait des oublis. A toutes fins utiles, le lecteur pourra se référer aux quelques articles de revues et chapitre(s) de livre(s) sur le sujet.¹⁻⁵

I.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'élément fluor

Les propriétés physico-chimiques singulières de l'élément fluor en font un élément à part quel que soit le type de chimie (organique, inorganique, polymère). Le fluor, premier élément de la colonne des halogènes, de numéro atomique 9 et de configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^5$ a une forte tendance à vouloir compléter son orbitale $2p$ en captant un électron pour devenir un ion fluorure F^- . Une caractéristique physique essentielle de l'élément fluor est de ne posséder qu'un seul isotope naturel stable, le fluor ^{19}F , et qu'un seul isotope artificiel radioactif, le fluor ^{18}F , de période de demi-vie $t_{1/2} = 109.5 \pm 0.5$ min servant de marqueur dans la technique d'analyse médicale de Tomographie par Emission de Positons (TEP). L'atome de fluor se démarque de ses voisins en raison de son électronégativité, qui caractérise la capacité d'un élément à attirer les électrons d'un autre élément, la plus élevée du tableau périodique. Il en découle une réactivité incomparable qui conduit à la formation de liaisons fortes (covalentes) avec les éléments d'électronégativités proches tels que le carbone. Peu polarisable, il possède un petit rayon atomique (Tableau 1).

Tableau 1. Caractéristiques physico-chimiques du fluor comparativement à l'oxygène et au chlore.⁶

	F	O	N	Cl
Electronégativité	3.98	3.44	3.04	3.16
Polarisabilité (Å^3)	0.557	0.802	1.100	2.180
Rayon atomique (Å)	0.48	0.42	0.56	0.79
Rayon ionique (CN = 6) (Å)	1.33	1.40	1.60	1.81
Potentiel rédox X_2/X^{n-} (V)	2.87	1.23	0.55	1.38
Energie de dissociation X_2 (X-X, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	158	495	945	240
Energie de liaison moyenne C-X ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	552	358	356	397

I.2. Définition d'un agent fluorant

Un agent fluorant est un composé chimique contenant des atomes de fluor et capable de les transférer à une molécule ou un matériau sous forme d'ions fluorure F^- , de radicaux F^\bullet voire de $F^{\delta+}$ parfois assimilé à une charge formelle écrite F^+ . Ce dernier, formé en milieu acide fort grâce à la polarisation du fluor moléculaire ($F^{\delta+}-F^{\delta-}$) est un pur électrophile qui est recherché en chimie organique (Figure 1, gauche).⁷ Néanmoins, des réactifs de fluoration électrophile alternatifs, certes plus coûteux mais plus faciles à mettre en œuvre, sont préférés dans l'industrie (Figure 1, droite).

Les méthodes de fluoration dépendent donc de la nature chimique de l'agent fluorant, de son état physique (solide, liquide, gaz), des conditions de synthèse (milieu réactionnel, température, pression)

et du matériau cible à fluorer. La suite de ce chapitre dresse une liste des agents fluorants, qui se veut exhaustive, des gaz aux solides en précisant (autant que possible) l'espèce réactive fluorée associée.

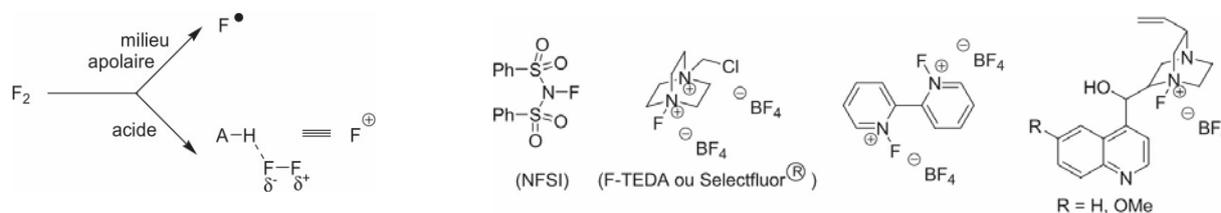


Figure 1. Mode de dissociation de F₂ en fonction de la nature du milieu liquide (gauche) et réactifs de fluoration électrophile (droite).⁷

I.3. Agents fluorants gazeux

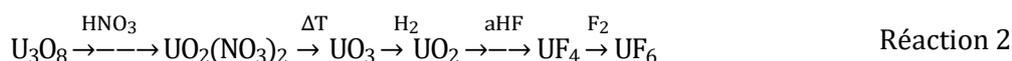
Acide fluorhydrique anhydre

Le fluorure d'hydrogène anhydre, appelé communément acide fluorhydrique anhydre et noté 1.3.1.aHF, est un liquide incolore dont la viscosité est relativement proche de celle de l'eau (0.475 contre 1.005 mPa.s pour l'eau à 20°C, [L'élémentarium](#)). Compte tenu de sa dangerosité potentielle, des conditions d'utilisation strictes doivent être appliquées ([fiche INRS](#)). Le point d'ébullition de aHF proche de l'ambiante (19.5°C) à pression atmosphérique et sa pression de vapeur saturante non négligeable (122 kPa à 25°C) font que aHF est souvent présenté comme un gaz. Il est produit à l'échelle industrielle par réaction d'un minéral appelé spath fluor, fluorure de calcium ou fluorine, avec de l'acide sulfurique concentré autour de 300°C selon la Réaction 1, puis purifié par distillation ([Eurofluor](#), consortium d'industriels européens).

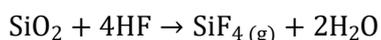


Sa réactivité élevée vis-à-vis des chlorures ou des oxydes métalliques, par exemple, font de aHF un agent fluorant de premier plan pour préparer des fluorures métalliques à température modérée (Tableau 2) et ainsi, accéder relativement facilement aux homologues fluorés de même degré d'oxydation du métal que le réactif. De par son pouvoir oxydant modéré lié à son caractère acide, il réagit également avec bon nombre de métaux. La réaction de aHF avec l'eau est très exothermique et conduit à des solutions aqueuses commerciales dont l'usage sera discuté au paragraphe I.4.1.

A l'échelle industrielle, aHF intervient dans le cycle du combustible nucléaire lors de l'étape de conversion de UO₂ en UF₄ (Réaction 2).⁸



aHF intervient aussi dans la production d'aluminium par électrolyse d'un bain cryolithique (Na₃AlF₆) pour préparer AlF₃ par attaque de l'alumine, dans l'industrie du verre pour graver et dépolir ainsi que dans les domaines des semi-conducteurs et de la métallurgie pour le traitement de surface. Il réagit rapidement avec la silice ou des silicates pour former une espèce gazeuse SiF₄ selon la réaction :



Réaction 3

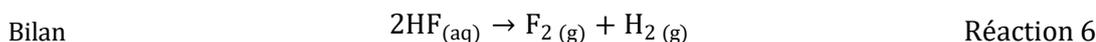
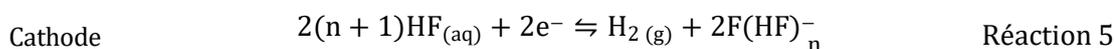
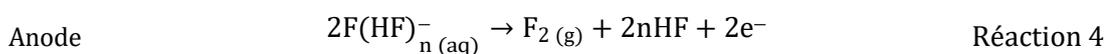
Les applications industrielles ne se limitent pas à celles présentées précédemment. Le lecteur pourra consulter au besoin le site d'[Eurofluor](#).

Tableau 2. Températures de fluoration sous aHF gaz.²

Matériau initial	T _{fluoration} (°C)	Matériau final	Réf.
Mn ou Co	180	MnF ₂ ou CoF ₂	9
Sb	300	SbF ₃	9
U	500	UF ₄	10
TiCl ₃	700	TiF ₃	11
TiCl ₄	275	TiF ₄	12
VCl ₃	300-500	VF ₃	13,14
VCl ₄	20-30	VF ₄	15,16
CrCl ₃	550	CrF ₃	14,17
FeCl ₂	500	FeF ₂	18
FeCl ₃	200-400	FeF ₃	19
CoCl ₂ ·6H ₂ O	550	CoF ₂	20
CoCl ₂	600	CoF ₂	21
UO ₂	570	UF ₄	22
ThO ₂	600	ThF ₄	21

I.3.2. Fluor moléculaire F₂

Le fluor moléculaire F₂, également appelé fluor élémentaire, est un gaz jaunâtre à pression et température ambiante (T_{ébullition} = -188°C, [L'élémentarium](#)). A concentration élevée et à l'état liquide, il prend une couleur verdâtre. Le fluor moléculaire F₂ a été isolé pour la première fois par Moissan en 1886 par électrolyse du sel fondu KF-2HF, ce qui lui a valu le premier prix Nobel de Chimie attribué à un français en 1906. Dans ce procédé électrolytique, encore utilisé aujourd'hui, F₂ est produit à l'anode tandis que H₂ est formé à la cathode selon les réactions suivantes :⁸



La très faible énergie de dissociation de la liaison F–F comparativement à O₂ ou Cl₂ (Tableau 1) fait de F₂ l'un des agents fluorants les plus réactifs en réagissant avec quasiment toutes les espèces chimiques à l'exception de quelques rares alliages, tels que le monel, un alliage Cu-Ni, et de quelques gaz rares ou inertes (Ne, Ar, He, N₂) lui permettant ainsi d'être dilué. En petite quantité, F₂ réagit lentement avec l'eau pour former de l'oxygène et de l'acide fluorhydrique (Réaction 7), tandis qu'en excès, la formation d'ozone est observée (Réaction 8). Son utilisation nécessite donc un environnement parfaitement anhydre et un équipement spécifique.



F_2 , espèce chimique la plus oxydante ($E^\circ_{F_2/F} = 2.87 \text{ V vs. ENH}$), permet d'accéder aux hauts degrés d'oxydation des cations métalliques et ce, de façon accélérée sous l'effet de la température. Selon le milieu réactionnel et la nature des espèces réactives, la réaction de dissociation de F_2 est de nature homolytique avec la formation de radicaux F^\bullet (Réaction 9) ou de nature hétérolytique avec la formation de charges partielles $F^{\delta+}-F^{\delta-}$ (Figure 1, gauche). Ce second type de réaction s'observe en milieu liquide acide en présence d'espèces organiques et conduit à la formation de liaisons fortes de type covalent avec des éléments tels que B, C, N, O, Si, P et S (Tableau 3). La dissociation homolytique peut s'opérer en milieux liquide et gazeux, ce dernier étant appliqué à la préparation de fluorures inorganiques en formant des liaisons de nature ionique.

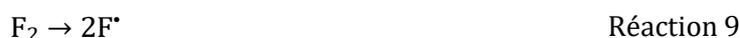


Tableau 3. Energies de liaison moyennes A-F ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

	B	C	N	O	Si	P	S
A-F	644	552	272	222	553	490	343

Environ 60 % de la production mondiale de F_2 sont consacrés à la fabrication du combustible nucléaire UO_2 . Il est indispensable à l'oxydation de UF_4 en UF_6 (Réaction 2) dont le bas point d'ébullition permet l'enrichissement en isotope radioactif ^{235}U par diffusion gazeuse ou centrifugation. F_2 est également prisé dans l'industrie électronique en particulier comme agent de traitement de surface. Il est aussi adapté à la préparation de fluorures de métaux de hauts degrés d'oxydation.²³ A titre d'exemple, il sert à préparer ReF_6 qui rentre dans le processus de production d'anodes pour tubes à Rayons X ([Acerde](#)). Si les avancées prometteuses en recherche fondamentale dans la fluoration électrophile par F_2 en milieu acide permettront peut-être un développement industriel dans les domaines pharmaceutique et agrochimique, il n'en demeure pas moins que cette technique reste coûteuse et exige des normes de sécurité élevées pour une mise en œuvre à grande échelle. En effet, F_2 requière des conditions d'usage strictes du fait de sa grande réactivité et de sa haute toxicité, pour garantir la sécurité des personnels et la préservation de l'environnement ([fiche INRS](#)).²⁴

De petits générateurs de F_2 , fonctionnant par électrolyse selon le principe développé par Moissan, ont fait l'objet d'études à partir des années 2000, et d'une commercialisation par l'entreprise Toyo Tanso. Deux mélanges de sels fondus de type $KF\text{-}2HF$ et $NH_4F\text{-}2HF$ sont étudiés à environ 70°C et 50°C respectivement. Pour maintenir la proportion du mélange et éviter, soit la solidification de l'électrolyte (si $HF/KF < 1.9$), soit la corrosion du générateur (si $HF/KF > 2.3$), un approvisionnement en aHF ($35^\circ\text{C} < T < 40^\circ\text{C}$) vers l'électrolyte doit être effectué en continu.^{25,26} Plus récemment, l'entreprise Linde Gas a mis sur le marché un générateur de F_2 au fonctionnement similaire, à partir d'un bain électrolytique $KF\text{-}2HF$ chauffé à 90°C ($T_{\text{fusion}} = 72^\circ\text{C}$). Le gaz produit est comprimé à une

pression de service de 1 à 1.5 bars avec une mise en tampon dans un réservoir permettant une alimentation à pression constante sans stock excédentaire de F₂.²⁷ Cette technologie évite l'utilisation de bouteilles de F₂ avec tous les inconvénients associés mais nécessite une alimentation en aHF. Elle se révèle adaptée aux industries des semi-conducteurs et autres, en remplacement des gaz de nettoyage fluorés NF₃ et SF₆ réduisant ainsi l'impact environnemental lié aux GES (gaz à effet de serre, paragraphe I.3.4). Reste toutefois une maintenance relativement lourde avec les risques associés. A ce jour, trente générateurs sont installés dans le monde.

Perfluorocarbures gazeux

L'appellation PFC pour perfluorocarbure (ou hydrocarbure perfluoré) renvoie à des gaz comportant seulement du fluor et du carbone tels que CF₄, C₂F₆, C₃F₈, c-C₄F₈ ou C₅F₈ (Figure 2). Ces PFC I.3.3 sont élaborés par fluoration gazeuse sous aHF ou F₂ de réactifs de types hydrocarbures (HC), hydrofluocarbures (HFC), chlorofluorocarbures (CFC), hydrochlorofluorocarbures (HCFC) ou carbonés. Les PFC sont utilisés comme agents fluorants dans l'industrie de la microélectronique, notamment pour la gravure (*etching*) du silicium mais aussi du Si₃N₄, du SiO₂ et des métaux. La libération des atomes de fluor sous forme de radicaux F* s'opère grâce à des plasmas de PFC qui permettent de rompre la liaison C-F. Après *etching*, il n'y a généralement plus d'atomes de fluor en surface, du fait de la formation de SiF₄.

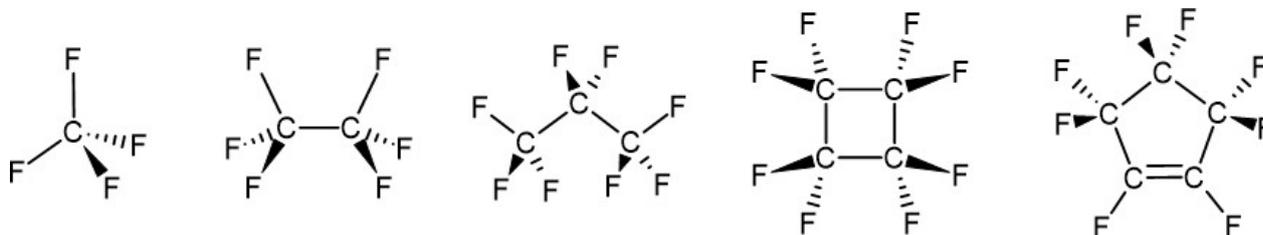


Figure 2. De gauche à droite, molécules de perfluorocarbures CF₄, C₂F₆, C₃F₈, c-C₄F₈ et C₅F₈.

Il est à noter qu'à l'image des CFC et autres HCFC progressivement bannis par les instances internationales dans le cadre du protocole de Montréal établi en 1989, les PFC sont également I.3.4 considérés comme des gaz à effet de serre (GES). Ainsi, le protocole de Kyoto, en vigueur depuis 2005, vise une réduction de leur utilisation et une probable interdiction qui sera mise en place dès 2030.

Fluorures inorganiques gazeux

Les fluorures inorganiques gazeux les plus répandus sont répertoriés au Tableau 4. Ils sont la plupart du temps obtenus industriellement en présence de HF ou F₂ selon les réactions qui suivent :

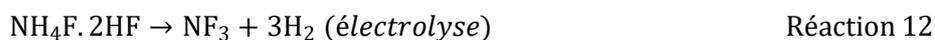


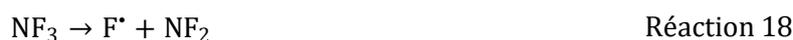


Tableau 4. Propriétés physico-chimiques des agents fluorants inorganiques gazeux.

Formule	T _{fusion} (°C)	T _{ébullition / sublimation} (°C)	T _{décomposition} (°C)	Densité*	Réf.
AsF ₅	-79.8	-52.8 / -	105	6.945	28
BF ₃	-128	-99.9 / -	350	2.772	23
NF ₃	-206.8	-129.1 / -	550	2.902	29
PF ₅	-93.8	-84.6 / -	400	5.149	30
SF ₄	-121	-40.4 / -	n/a	4.417	30
SF ₆	-51	- / 63.8°C	1700-2700	5.970	30
SiF ₄	-90	-86°C / -95.7°C	n/a	4.254	30
WF ₆	2.5	17.3	n/a	3.44	30

*La densité des gaz est donnée à pression atmosphérique et 25°C.

NF₃ fait partie des agents fluorants gazeux les plus utilisés, en particulier dans la fabrication de microcircuits intégrés, d'écrans plats à cristaux liquides et de cellules photovoltaïques.⁴ Contrairement à F₂, NF₃ a l'avantage d'être stable à température ambiante et de ne pas réagir avec l'eau, les acides ou les bases. En revanche, il devient un réactif oxydant au-dessus de 200°C avec production de radicaux F* selon la Réaction 18. A partir de 400°C, sa réactivité se rapproche de celle du fluor moléculaire.²⁹ Au même titre que les PFC, NF₃ est également considéré comme un GES. Il a été ajouté récemment à la liste des GES fluorés dont l'utilisation doit être réduite d'ici 2030.



SF₆ est quasiment inerte chimiquement et biologiquement.⁴ A l'image de NF₃, il ne réagit pas avec l'eau, les bases ou les acides. SF₆ occupe une place importante dans le marché du fluor estimé à plusieurs milliers de tonnes par an, en raison principalement de ses propriétés diélectriques remarquables qui en font un isolant de premier plan avec plus de 80% de la production dédiés aux équipements haute tension (coupe-circuits). Il est également un bon agent isolant acoustique et thermique et trouve aussi, dans une moindre mesure, des applications dans le domaine médical. Cependant, la molécule SF₆ absorbe fortement le rayonnement infrarouge et contribue donc à l'effet de serre. Ce gaz est considéré comme le plus puissant GES avec une activité 23900 fois supérieure à celle du CO₂. Si des alternatives en termes d'applications électriques commencent à voir le jour, il convient de nuancer son impact sur le réchauffement climatique compte tenu de sa faible concentration ; il est estimé à 0.1-0.3% contre plus de 50% pour le CO₂.³¹ Au-delà des applications industrielles majeures de NF₃ et SF₆, les agents fluorants gazeux cités dans le Tableau 4 ont fait l'objet de multiples recherches

fondamentales que le lecteur n'aura aucune difficulté à trouver dans la littérature. Elles s'adressent aussi bien à la préparation de fluorures inorganiques, que de polymères et de molécules fluorées.

I.4. Agents fluorants liquides

Solutions aqueuses d'acide fluorhydrique

Les solutions aqueuses d'acide fluorhydrique HF_{aq} commerciales, de fraction massique comprises généralement entre 20 et 70%, sont issues de la dissolution du HF gazeux dans l'eau ([L'élémentarium](#), [Eurofluor](#)). En milieu aqueux, HF est un acide faible de pK_A = 3.20 qui se dissocie

I.4.1 selon l'équilibre suivant :



Bien qu'il soit considéré comme un acide faible, les solutions de HF_{aq} demeurent dangereuses et ce, d'autant plus que les concentrations sont élevées. Elles nécessitent l'utilisation d'une verrerie en téflon car HF réagit avec le verre (Réaction 2). HF_{aq} requiert des précautions de manipulation spécifiques, certes moins contraignantes que celles des agents fluorants gazeux, mais importantes étant donné les blessures graves que ce liquide peut occasionner ([fiche INRS](#)).

La réactivité de HF_{aq} en fait un agent fluorant de premier choix en milieu liquide en tant que source d'ions fluorure, particulièrement pour des synthèses de laboratoire. Elle permet d'accéder aux fluorures inorganiques par réaction entre un précurseur métallique et HF_{aq} à pression atmosphérique ou en autoclave, par chauffage conventionnel ou micro-ondes. Selon les conditions, des poudres microcristallines ou nanostructurées sont obtenues (voir Chapitre 2). Elles sont également appliquées en chimie organique et des polymères.

I.4.2 Les applications industrielles décrites concernant aHF au paragraphe I.3.1 sont aussi valables pour les milieux aqueux.

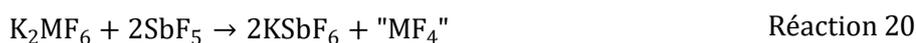
Fluorures inorganiques liquides

Certains agents fluorants inorganiques se présentent à l'état liquide dans des conditions normales de pression et de température. Trois présentent plus particulièrement un intérêt au laboratoire : le tétrafluorure de sélénium SeF₄ et les pentafluorures de vanadium et d'antimoine, VF₅ et SbF₅. En solution, ils ont un comportement analogue à HF_{aq} en libérant des ions fluorure.

SeF₄ est particulièrement adapté, en chimie organique, à la substitution de groupements hydroxyle ou carbonyle par un atome de fluor.³² Souvent comparé au gaz SF₄ en termes de réactivité, il a l'avantage d'être stable sous forme liquide sur une large plage de température (T_{fusion} = -13.2°C, T_{ébullition} = 101°C). Les deux agents fluorants ont par exemple été étudiés pour la fluoration de surface de charbon actif. Si SF₄ apporte des groupements soufrés en surface du matériau annihilant le caractère hydrophobe du fluor, la moindre réactivité de SeF₄ conduit à une meilleure hydrophobicité des matériaux.³³

Le pentafluorure de vanadium VF_5 s'est révélé être un agent puissant de fluoration des arènes, alcènes et cycloalcènes. Il existe sous les trois états sur un domaine de température restreint ($T_{\text{fusion}} = 19.5^\circ\text{C}$, $T_{\text{ébullition}} = 48^\circ\text{C}$).³⁴ Cette propriété est notamment utilisée pour la fluoration d'oléfines poly-chlorées et -bromées avec la formation de VF_4 . Dans certains cas, il est toutefois nécessaire de refroidir jusqu'à -25°C pour éviter l'emballement de la réaction.³⁵ Du côté des composés inorganiques, les propriétés oxydantes de VF_5 se révèlent peu adaptées et conduisent le plus souvent à des mélanges.³⁶

Enfin, le pentafluorure d'antimoine SbF_5 , liquide visqueux à température ambiante ($T_{\text{fusion}} = 8.3^\circ\text{C}$, $T_{\text{ébullition}} = 142.7^\circ\text{C}$), est un agent fluorant hygroscopique et à haut pouvoir oxydant. Associé à aHF , il conduit à la formation du superacide HSbF_6 souvent dénommé HF-SbF_5 dans la littérature ($-25 < \text{pK}_A < -30$ selon les auteurs).³⁷ SbF_5 réagit avec K_2MF_6 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$) et stabilise des phases à hauts degrés d'oxydation de type MF_4 (Réaction 20). Toutefois, l'instabilité thermodynamique de ces tétrafluorures métalliques aboutit à une réduction du métal et à la libération d'une demi-mole de F_2 (Réaction 21). Cette succession de réactions a permis la première synthèse chimique de fluor élémentaire (1986).³⁸



I.4.3. Liquides ioniques fluorés

Les liquides ioniques (LI), composés d'un cation organique et d'un anion inorganique ou organique, présentent des propriétés remarquables telles qu'un bas point de fusion, une faible viscosité, une capacité élevée à solubiliser les espèces organiques et inorganiques, et d'être peu ou pas toxiques. Ils sont ainsi d'excellents solvants et, dans le cas des liquides ioniques fluorés (LIF), cet avantage peut être couplé avec la libération d'ions fluorure en présence d'anions inorganiques fluorés tels que le tétrafluoroborate BF_4^- et l'hexafluorophosphate PF_6^- (Figure 3).

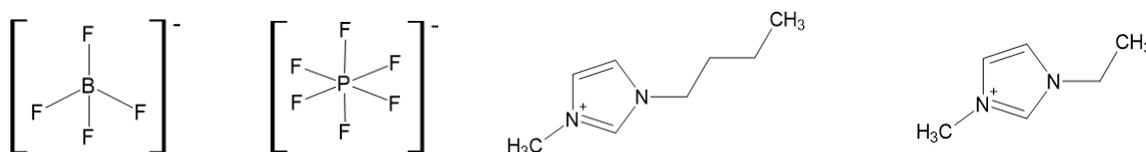


Figure 3. Anions fluorés BF_4^- (gauche), PF_6^- (milieu gauche) et cations imidazolium Bmim^+ (milieu droite) et Emim^+ (droite).

Cependant, ce double rôle nécessite la présence d'eau, laquelle est indispensable pour assurer l'hydrolyse de l'anion inorganique fluoré. L'anion BF_4^- , particulièrement sensible à celle-ci, est probablement l'agent fluorant idéal (Réaction 22) par comparaison avec l'anion PF_6^- , plus stable, et qui requiert un milieu acide et une température supérieure à 343 K .^{39,40}



Par ailleurs, le caractère polaire des LIF lié à la présence d'un large cation organique, fréquemment des sels d'imidazolium comme [Bmim][BF₄] et [Emim][PF₆] (Figure 3), leur confère une aptitude au chauffage micro-ondes. Outre qu'ils sont souvent considérés comme solvants verts, ils aident au contrôle de la morphologie des nanoobjets en raison de leur capacité à agir comme agent chélatant.⁴¹ Une mise à l'échelle des synthèses est possible mais le cout des LIF limite leur développement industriel.⁴²

Autres agents fluorants liquides

Les deux agents fluorants en solution, H₂SiF₆ et CF₃COOH, ont été utilisés dans la préparation de nanofluorures inorganiques (voir Chapitre 2).

I.4.4.1.4.4.1 Acide hexafluorosilicique

L'acide hexafluorosilicique H₂SiF₆ est un diacide modéré (pK_{A1} = 0.65 et pK_{A2} = 1.83), principalement produit par réaction du gaz SiF₄ dans une solution de HF ou par attaque de la silice par HF. Cet acide est un des sous-produits, non valorisé à ce jour, obtenu lors de la fabrication des engrais à base de phosphates.⁴³ Dans certains pays, H₂SiF₆ est utilisé pour maintenir la concentration en ions fluorure (0.5-1.5 ppm) dans les eaux potables afin de réduire les problèmes de carie dentaire. Il est également appliqué comme agent fluorant pour synthétiser des sels d'hexafluorosilicate tels que A₂SiF₆ (A = K, Na, Li), (NH₄)₂SiF₆ (désinfectant), BaSiF₆ (matériau phosphorescent) et MgSiF₆, utilisé comme additif pour le durcissement et l'imperméabilisation de béton et ciment.^{44,45} Cet agent fluorant est aussi impliqué dans la synthèse de précurseurs de sels d'hexafluorosilicates hydratés d'alcalins ou d'alcalino-terreux (A₂SiF₆(H₂O)_n et ASiF₆(H₂O)_n) afin de préparer les fluorures correspondants par décomposition thermique selon la réaction :⁴⁶



I.4.4.2 Acide trifluoroacétique

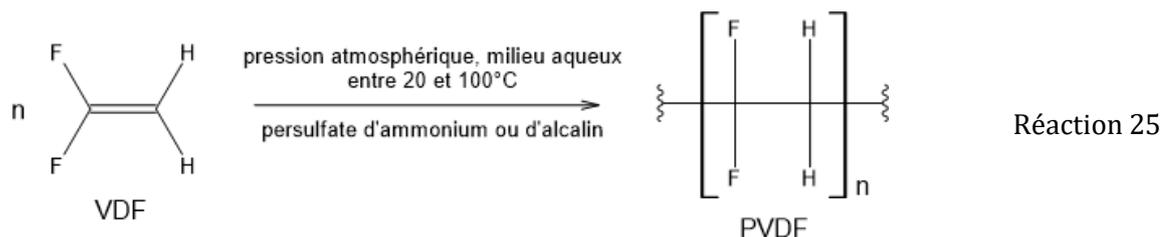
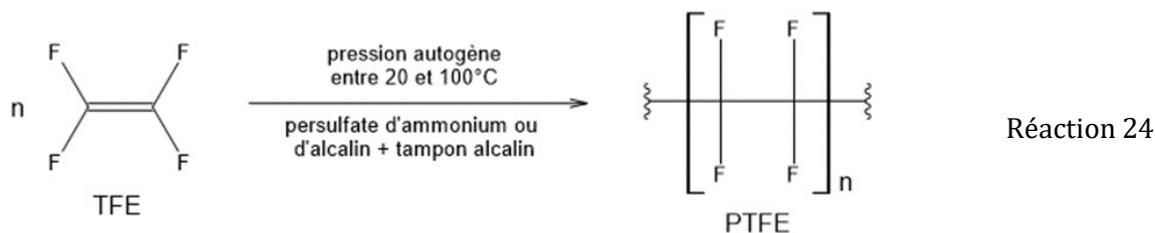
L'acide trifluoroacétique (TFA, CF₃COOH) est un monoacide quasi fort (pK_A = 0.23). Sa dissociation en solution en ions trifluoroacétate CF₃COO⁻ permet de préparer des précipités de type M(CF₃COO)_x·nH₂O en présence de sels métalliques. La thermolyse de ces précurseurs conduit à des fluorures inorganiques nanostructurés MF_x,⁴⁷ voire des oxyfluorures équivalents à des températures plus élevées.⁴⁸ L'acide TFA est très utilisé en chimie organique pour sa solubilité dans la plupart des solvants organiques et sa volatilité. Il intervient dans de nombreux procédés de synthèse comme les réactions de déprotection de groupes fonctionnels, d'hydroarylation et de trifluorométhylation.⁴⁹

I.5. Agents fluorants solides

Fluoropolymères

Les fluoropolymères solides, principalement le polytétrafluoroéthylène (PTFE appelé couramment Téflon) et le polyfluorure de vinylidène (PVDF), sont utilisés comme agents de fluoration en laboratoire. Préparés industriellement selon la Réaction 24 pour le PTFE⁵⁰ et la Réaction 25 pour le

PVDF⁵¹, leur décomposition thermique conduit à la formation de gaz fluorés, notamment HF et des perfluorures tels que C_2F_2 , C_2F_4 , C_3F_6 , ...^{52,53}



La réaction entre ces différents gaz fluorés et un oxyde métallique permet un échange partiel O/F avec une réduction du cation métallique et une émission de CO_2 . Ainsi, un oxyfluorure formulé $Sr_3Fe_2O_{5.44}F_{1.66}$ est obtenu en présence de PTFE par fluoration topotactique de $Sr_3Fe_2O_{7-8}$ de structure type Ruddlesden-Popper contenant du fer +III et +IV.⁵⁴ En présence de PVDF, cette même phase aboutit selon le rapport molaire croissant des réactifs (PVDF/ $Sr_3Fe_2O_{7-8}$) aux phases successives $Sr_3Fe_2O_{5.28}F_{1.72}$ (1/1), $Sr_3Fe_2O_4F_4$ (2/1) et $Sr_3Fe_2O_3F_6$ (3/1), les deux dernières n'étant composées que de fer +III.⁵⁵ La fluoration topotactique de couches minces de $SrCoO_{2.5}$ avec du PVDF à $150^\circ C$, sa température de décomposition, mène à $SrCoO_{1.9}F_{0.5}$.⁵⁶ Enfin récemment, le PTFE a permis de réduire WO_3 en $WO_{3-x}F_x$.⁵⁷

1.5.2.

Fluorures inorganiques d'alcalins ou d'ammonium

Les sels inorganiques fluorés d'alcalins ou d'ammonium constituent des agents fluorants privilégiés grâce à leur manipulation relativement aisée et leur coût limité. En solution, leur pouvoir fluorant est d'autant plus élevé que leur solubilité est grande, traduisant leur capacité à fournir des ions fluorure (Tableau 5). Ces agents sont aussi bien utilisés en chimie organique^{58,59} qu'inorganique avec pour cette dernière, des réactions à l'état solide, en solution aqueuse ou alcoolique voire en sels fondus.⁶⁰ A noter que la solubilité des sels bifluorés est plus faible que celle des fluorures alcalins équivalents et que l'anion HF_2^- , relativement instable, se décompose en HF et F^- .⁶¹

NH_4F et, dans une moindre mesure, NH_4HF_2 constituent probablement les deux sels les plus utilisés, en particulier pour la synthèse de nanofluorures inorganiques MF_x par coprécipitation ou par voie solvothermale.^{62,63} Une étude de 2006 révèle que des nanocristaux de EuF_3 peuvent être préparés en milieu hydrothermal en présence de KF, NH_4F , NaF, RbF ou encore CsF.⁶⁴ Les deux sels d'ammonium NH_4F et NH_4HF_2 sont également appropriés aux réactions solide-solide par mécanosynthèse en présence d'un précurseur métallique ML_x (L = nitrate, alcoxyde, carbonate, hydroxyde, ...).⁶⁵⁻⁶⁸ Les

molécules volatiles de HF libérées avec celles d'ammoniac lors de l'échauffement local créé par les chocs des billes (Réaction 26 et Réaction 27), réagissent avec le précurseur pour former des fluorures inorganiques binaires (Réaction 28) voire ternaires. Outre la mise en œuvre relativement rapide, cette décomposition de l'agent fluorant en espèces volatiles offre l'avantage de ne pas laisser d'impuretés.

Tableau 5. Solubilité dans l'eau et solvants des sels inorganiques fluorés d'alcalins ou d'ammonium.⁶

Monofluorures d'alcalins				Bifluorures d'alcalins et d'ammonium			
Formule	T _{fusion} / T _{ébullition} (°C)	S ^T (°C) (g.L ⁻¹)	Solubilité qualitative	Formule	T _{fusion} / T _{ébullition} (°C)	S ^T (°C) (g.L ⁻¹)	Solubilité qualitative
LiF	848 / 1673	1.34 ²⁵	Acide : soluble	LiHF ₂		-	-
NaF	996 / 1704	41.3 ²⁵	Éthanol : insoluble	NaHF ₂	160*	32.5 ²⁰	-
KF	858 / 1502	1020 ²⁵	HF : oui ^{***}	KHF ₂	239 / -	392 ²⁰	Éthanol : insoluble
NH ₄ F	238 / -	835 ²⁵	Éthanol : peu soluble	NH ₄ HF ₂	125 / 240*	602 ²⁰	HF : oui ^{***} alcool : peu soluble ^{**}
RbF	795 / 1410	3000 ²⁰	HF : soluble ^{***} Éthanol : insoluble	RbHF ₂	188 / -	-	-
CsF	703 / -	5730 ²⁵	Méthanol : soluble	CsHF ₂	170 / -	eau froide : soluble ^{**}	Acide : soluble ^{**} Alcool : insoluble ^{**}

*température de décomposition

**Handbook of Chemistry and Physics. 48th Edition. (CRC Press)

***⁶⁹



Une dernière famille de sels inorganiques fluorés solides à considérer est celle des tétrafluoroborates alcalins ABF₄ (A = Na, K, NH₄). Relativement instable thermiquement en présence d'eau, l'anion BF₄⁻ se décompose selon les Réaction 29 et Réaction 30.⁷⁰⁻⁷² Les ions fluorure libérés réagissent avec un cation métallique pour former des composés inorganiques fluorés LnF₃. LiBF₄ est quant à lui utilisé en synthèse organique en milieu non aqueux.⁷³



I.5.3.



Autres fluorures inorganiques solides

Dans cette catégorie, des agents fluorants ont été appliqués à l'élaboration de fluorures par échange à l'état solide X/F (X = O, Cl, ...) (Tableau 1 en Annexe 2). Les études montrent que l'échange total est possible mais malheureusement, des mélanges multianioniques (d'oxyfluorures par exemple) sont systématiquement obtenus.⁷⁴ Une seconde étape est ainsi nécessaire pour obtenir le fluorure pur, par exemple par des lavages sélectifs. Cette méthodologie reste donc peu intéressante à l'échelle du laboratoire et qui plus est, industrielle. Toutefois, cette deuxième étape n'est pas nécessaire dans certains cas comme celui de la fluoration de PCl₅ par CaF₂ sous N₂ à 350°C pour obtenir PF₅, intermédiaire dans la production industrielle de l'électrolyte LiPF₆ des batteries (Réaction 31). La

température de décomposition de PCl_5 (167°C) conduit à une réaction de type solide-gaz et la nature gazeuse de PF_5 (paragraphe I.3.4) permet une séparation aisée du solide CaCl_2 (Réaction 32).⁷⁵



Pour les autres agents fluorants solides, la fluoration s'appuie sur une réaction d'oxydo-réduction. Il en résulte selon l'agent fluorant et les conditions de réaction (T, P) la libération de fluor radicalaire F^\bullet ou de fluor moléculaire F_2 selon les réactions suivantes :



Les agents fluorants redox sont principalement à base de métaux de transition mais on trouve également des gaz rares et un actinide, avec pour certains les plus hautes valences possibles. L'association avec des alcalins permet d'accéder aux plus hauts degrés d'oxydations des fluorures à cations 3d. Le Tableau 6 dresse les propriétés physico-chimiques des agents binaires avec des exemples de fluoration.

Concernant les agents binaires, il est intéressant de constater que la capacité du couple redox $\text{TbF}_4/\text{TbF}_3$ à fournir du fluor radicalaire par simple chauffage a été largement appliquée à la synthèse de carbones fluorés, notamment par l'équipe des fluorures de l'ICCF (Clermont-Ferrand).⁷⁶ Les auteurs ont par exemple comparé l'influence des agents fluorants TbF_4 et F_2 sur la nature chimique du carbone fluoré obtenu. Avec TbF_4 l'obtention progressive et contrôlée de $(\text{CF})_n$ conduit à un matériau sans défaut alors que sous F_2 , il y a formation d'un intermédiaire $(\text{C}_2\text{F})_n$ puis de $(\text{CF})_n$, lequel présente de nombreux défauts (CF_2 , CF_3). Les mécanismes de diffusion du fluor sont donc différents avec pour F^\bullet (cas de TbF_4) une diffusion au sein du matériau contre une interaction de surface principalement pour F_2 . Il faut souligner qu'une telle étude reste isolée car d'une façon générale, les mécanismes de décomposition des agents fluorants solides ne sont quasiment jamais abordés, à l'image du recyclage des agents fluorants. Ce manque d'études est probablement lié à leur utilisation à l'échelle du laboratoire essentiellement.

Du côté des ternaires, les fluoronickelates à base de potassium sont quasiment les seuls à être utilisés en tant qu'agents fluorants, sachant que le nickel peut atteindre la valence +IV avec les couples redox $\text{K}_3\text{NiF}_7/\text{K}_3\text{NiF}_6$ et $\text{K}_2\text{NiF}_6/\text{K}_2\text{NiF}_4$ libérant ainsi $\frac{1}{2}$ mole et 1 mole de F_2 respectivement.⁷⁷⁻⁷⁹ K_3NiF_7 est préparé à partir d'un mélange stœchiométrique de NiF_2 et KF fluoré sous pression de F_2 (10 atm) mais sa structure cristalline reste inconnue. L'utilisation de K_2PtF_6 pour la fluoration de fullerènes (465°C , 0.1 bar) est également rapportée, mais aucune forme réduite n'est proposée.⁸⁰ Bien qu'il existe des ternaires de cobalt et manganèse fluorés, aucune étude en tant qu'agent fluorant n'est reportée. Le Tableau 7 répertorie les couples susceptibles de présenter un intérêt pour ce travail de thèse.

Tableau 6. Propriétés physico-chimiques d'agents fluorants binaires solides redox illustrés d'exemples d'applications.

Agent fluorant AF	T _{fusion} / T _{ébullition} de AF (°C)	Potentiel standard E° du couple (V)	Exemple(s) de fluoration			
			Matériau initial	T _{fluoration} (°C)	Matériau final	Réf.
AgF Ag ⁰	435 / 1159	0.7996 (Ag ⁺ /Ag ⁰)	C ₆₀ (fullerène)	420-480	C ₆₀ F ₁₈	81
AgF ₂ AgF	690 / -	1.98 (Ag ²⁺ /Ag ⁰)	Sr _{2-x} Ca _x CuO ₃	240-250	Sr _{2-x} Ca _x CuO ₂ F ₂	82
CeF ₄ CeF ₃	≈ 600*	1.72 (Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺)	FeF ₃ (s)	650-775	FeF ₄ (g)	83
CoF ₃ CoF ₂	927 / -	1.92 (Co ³⁺ /Co ²⁺)	C ₇ H ₁₆ (<i>n</i> -heptane)	200-300	C ₇ F ₁₆ (perfluoro- <i>n</i> -heptane)	84
CrF ₅ CrF ₄	34 / 117	0.88 (Cr ⁵⁺ /Cr ⁴⁺)	PF ₃	-196 → T _{amb}	PF ₅	85
CuF ₂ Cu ⁰	836 / 1676	0.3402 (Cu ²⁺ /Cu ⁰)	C ₆ H ₆ (benzène)	450-550	C ₆ H ₅ F (fluorobenzène)	86
IrF ₆ IrF ₄	44 / 53.6	-	ONF	25	ONF ₃	87
KrF ₂ Kr ⁰	≈ 25*	3.27 (Kr ²⁺ /Kr ⁰) ⁸⁸	PuF ₄ Xe / I ₂	T _{amb}	PuF ₆ XeF ₆ / IF ₇	89 90
MnF ₃ MnF ₂	T > 600*	1.51 (Mn ³⁺ /Mn ²⁺)	C ₆₀ (fullerène)	350	C ₆₀ F ₃₆	91
MoF ₆ MoF ₅	17.5 / 34	-	WF ₄	-196 → T _{amb}	WF ₆	85
NiF ₃ NiF ₂	39-138*, ⁹²	-	Xe XeF ₂	20 (aHF)	XeF ₂ XeF ₄	92
OsF ₆ OsF ₅	33.4 / 47.5	3.04 (OsF ₆ /OsF ₅) ⁸⁸	PF ₃ AsF ₃	-78 → T _{amb}	PF ₅ AsF ₅	93
PtF ₆ PtF ₄	61.3 / 69.1	0.4 (Pt ⁶⁺ /Pt ⁴⁺)	ClF ₃	T _{amb}	ClF ₅ + PtF ₅ ·ClF ₃	94
ReF ₇ ReF ₆	48.3 / 73.7	-	CH ₂ Cl ₂	T _{amb}	CHCl ₂ F + HF + CHClF ₂	95
RuF ₆ RuF ₅	54 / 200*	-	SbF ₃ BiF ₃	T _{amb}	SbF ₅ BiF ₅	96
TbF ₄ TbF ₃	300*	3.1 (Tb ⁴⁺ /Tb ³⁺)	CoF ₃ (s)	375-430	CoF ₄ (g)	97
UF ₆ UF ₅	56.6**	0.088 (U ⁶⁺ /U ⁵⁺) ⁹⁸	CH ₂ Cl ₂	T _{amb}	CHCl ₂ F + HF	95
VF ₅ VF ₃	19.5 / 48.3	-	CH ₂ Cl ₂	T _{amb}	CHCl ₂ F + HF + CH ₂ ClF ₂ + CHClF	95
WF ₆ WF ₄	1.9 / 17.1	-	PF ₃	-196 → T _{amb}	PF ₅	85
XeF ₂ Xe ⁰	129 / 1000	2.32 (Xe ²⁺ /Xe ⁰) ⁸⁸	YBa ₂ Cu ₃ O _{6.11}	150-300	YBa ₂ Cu ₃ O _{6.11} F _x	99
XeF ₄ XeF ₂	117**	-	Xe(OTeF ₅) ₄	T _{amb}	XeF _x (OTeF ₅) _{4-x}	100

*température de décomposition

**température de sublimation

Tableau 7. Conditions de synthèse de fluorures ternaires solides.

Forme oxydée	Précurseur alcalin	Précurseur métallique	Voie de synthèse	Conditions de synthèse	Réf.
Forme réduite					
NaCoF ₄	NaCl	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	Fluoruration solide-gaz (50%F ₂ /50%N ₂)	400-430°C 8h	101
NaCoF ₃	Na ₃ Cit·2H ₂ O NaOAc	CoCl ₂ ·6H ₂ O	Voie solvothermale (éthylène glycol + NH ₄ F)	200°C – 12h	102
KCoF ₄	K ₂ CO ₃	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	Fluoruration solide-gaz (50%F ₂ /50%N ₂)	400-430°C 8h	101
KCoF ₃	KF	CoF ₂	Voie solvothermale (EtOH)	180°C – 7 jours	103
K ₂ NiF ₆	KCl	NiCl ₂	Mécánobroyage + Fluorations solide-gaz (2 traitements, 100%F ₂)	1) 300°C – 3h – 0.4 bars 2) 300°C – 6-8h – 1.3 bars	104
K ₂ NiF ₄	KHF ₂	NiF ₂	Méthode des flux (KCl)	960°C (100 K.h ⁻¹) Refroidissement (2 K.h ⁻¹)	105
NaMnF ₄	NaF	MnF ₃	Voie solide	800°C – 45h	106
NaMnF ₃	NaF	MnF ₂	Voie solide	960°C – 40h	107
Na ₂ MnF ₆	NaF	MnF ₂	Fluoruration solide-gaz (2%F ₂ /98%N ₂)	350°C	108
Na ₂ MnF ₅	NaF	MnF ₃	Précipitation (HF _{40%} , eau)	Evaporation lente à T _{amb}	109
KMnF ₄	KF	Mn(CH ₃ CO ₂) ₃	Précipitation (HF _{40%} , EtOH)	5°C – 5 mois	110
KMnF ₃	KHF ₂	MnF ₂	Procédé de Bridgman (sous argon)	1080°C – 30 min puis refroidissement (2-3 jours)	111
K ₂ MnF ₆	KF	KMnO ₄	Précipitation (HF _{40%} , H ₂ O _{2,35%})	T _{amb}	112
K ₂ MnF ₄	KHF ₂	MnF ₂	Voie solide	850°C – Refroidissement (120h) à 750°C	113

I.6.1.

I.6. Autres agents fluorants particuliers

Interhalogènes à base de fluor

Les composés interhalogénés fluorés (XF_n avec X = Cl, Br, I et n = 1, 3, 5, 7), existant sous forme liquide ou gazeuse à température ambiante, sont formés par des liaisons covalentes entre le fluor et l'halogène X, où X peut prendre des degrés d'oxydation impairs allant de +I à +VII (Tableau 8).¹¹⁴ Bien qu'ils soient référencés, les composés IF et IF₃ ne sont pas introduits dans ce tableau compte tenu de leur instabilité aboutissant à une dismutation irréversible en I₂-IF₃ et IF-IF₅. La plupart des composés XF_n sont élaborés par réaction solide-gaz ou en phase gazeuse entre X₂ (Cl₂ (g), Br₂ (l), I₂ (s)) et F₂. Les composés XF_n de faibles degrés de fluoration (n = 1 ou 3) sont obtenus en premier puis par réaction à nouveau avec F₂, les formes à degrés de fluoration plus élevés (n = 5, 7) sont atteintes. En milieu anhydre, la décomposition thermique des XF_n mène à la libération de F₂. Le pouvoir fluorant de ces interhalogènes fluorés, qui traduit leur capacité à fournir l'espèce réactive F₂, est donné par ordre

croissant à la Figure 4. Il décroît avec le pouvoir oxydant et l'électronégativité de l'halogène considéré. A noter que la littérature reste ambiguë sur le pouvoir fluorant de ClF₅ qui, *a priori*, déroge à cette règle avec une réactivité inférieure à celle de ClF₃. Ces agents fluorants réagissent avec les métaux et les non-métaux excepté l'azote, les gaz rares et l'oxygène.¹¹⁵



Figure 4. Classement des fluorures interhalogénés selon leur pouvoir fluorant.

Tableau 8. Propriétés physico-chimiques d'agents fluorants halogénés.⁶

Agent fluorant AF	T _{fusion} / T _{ébullition} de AF (°C)	Etat physique à 25°C	Equation de décomposition	Exemples d'utilisation			
				Matériau initial	T _{fluoration} (°C)	Matériau final	Réf.
ClF	-155.6 / -101.1	Gaz	2ClF _(g) → Cl _{2(g)} + F _{2(g)}	SOF ₂ HSO ₃ Cl	-78 → T _{amb} T _{amb}	SOF ₄ HSO ₃ F	116
ClF ₃	-76.34 / 11.75	Gaz	ClF _{3(g)} → ClF _(g) + F _{2(g)}	U(SO ₄) ₂	300	UF ₆	117
ClF ₅	-103 / -13.1	Gaz	ClF _{5(g)} → ClF _{3(g)} + F _{2(g)}	C ₆ H ₆ (benzène)	0 (Sol. CCl ₄)	C ₆ H ₅ F (majoritaire)	118
BrF	-33 / 20*	Gaz	2BrF _(g) → Br _{2(l)} + F _{2(g)}	-	-	-	-
BrF ₃	8.77 / 125.8	Liquide	BrF _{3(l)} → BrF _(g) + F _{2(g)}	K ₂ Cr ₂ O ₇ Ag ₂ Cr ₂ O ₇ KMnO ₄	T _{amb} (sous vide)	KCrOF ₄ AgCrOF ₄ KMnF ₅	119
BrF ₅	-60.5 / 41.3	Liquide	BrF _{5(l)} → BrF _{3(l)} + F _{2(g)}	U(s)	50-75	UF _{6(l)}	120
IF ₅	9.43 / 100.5	Liquide	IF _{5(l)} → IF _{3(g)} + F _{2(g)}	5-NO ₂ - pyridyl-o- SF ₄ Cl	40-65	5-NO ₂ - pyridyl-o-SF ₅	121
IF ₇	4.8**	Gaz	IF _{7(g)} → IF _{5(l)} + F _{2(g)}	LiNO ₃ NaNO ₃	T _{amb} 60	LiF NaF	122

*température de décomposition

**température de sublimation

L'état liquide, voire gazeux, de ces agents fluorants dans les conditions normales de pression et de température, mais avec un point d'ébullition proche de l'ambiante, facilite leur stockage comparativement à celui de F₂. Ainsi, leur usage a été mis en œuvre dès les années 50 avec BrF₃ pour élaborer des fluorures ou oxyfluorures (KCrOF₄, AgCrOF₄, KMnF₅) par réaction solide-gaz à partir des homologues oxydes.^{119,123} Un autre exemple concerne la famille d'agents fluorants ClF_x, et en particulier ClF₃ dont la réactivité est proche de celle de F₂. ClF₃ est utilisé pour la fluoration de molécules chlorées avec l'obtention des CFC de type CCl_{4-x}F_x ou d'autres composés organofluorés simples tels que CHClF₂ et CClF₂CCl₂F. Ces fluorures peuvent ensuite être eux-mêmes utilisés comme agents de fluoration.^{124,125} Par ailleurs, ClF₃ et BrF₅ peuvent se substituer à F₂ pour la synthèse de UF₆, utilisé pour l'enrichissement isotopique. Enfin, au même titre que bon nombre d'agents fluorants gazeux, ils sont également employés dans l'industrie des semi-conducteurs.

Agents fluorants organiques

Depuis la synthèse de la première molécule organique fluorée en 1835, le fluorure de méthyle,¹²⁶ l'intérêt des chimistes organiciens pour la chimie du fluor n'a cessé de croître, étant donné la valeur élevée de l'énergie de liaison C-F comparativement à celle d'autres liaisons C-X (Tableau 9). Outre l'obtention de composés thermodynamiquement plus stables, l'introduction d'atomes de fluor dans une molécule organique influence sa réactivité par modification de l'équilibre conformationnel, avec une augmentation de son caractère polaire et acide (*i.e.* $pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4.76$ vs. $pK_A(\text{CF}_3\text{COOH}) = 0.23$).¹²⁷

Tableau 9. Energies de dissociation X-CH₃ (kJ.mol⁻¹).⁶

C-F	C-H	C-O	C-C	C-Cl	C-N	C-Br	C-I
460	439	384	377	350	356	294	232

Tableau 10. Agents fluorants organiques associés à leur réactivité et illustrés d'un exemple en référence.

Agent fluorant	Nom usuel	Type(s) de fluoration	Réf.
Trifluorure de tertbutyl-diméthylphénylsoufre	Fluolead	Nucléophile	128
N-fluoropyridinium	NFPy	Electrophile	129
N-fluorosultame	Selectfluor ou F-TEDA	Electrophile Radicalaire	130 131
Triflate de N-Fluoro-triméthylpyridinium	Accufluor ou NFTh	Electrophile	132
N-Fluorobis(trifluorométhyl)- phényltrifluorométhane-sulfonimide	NFTPT	Electrophile	133
N-fluorobenzènesulfonimide	NFSi	Electrophile Radicalaire	134 135
N-fluoro-N-arylsulfonamides	NFAS	Radicalaire	136
Tétrafluoroborates d'aminodifluorosulfonium	XtalFluor-M et XtalFluor-E	Nucléophile	137
Tétra-n-butylammonium	TBAF	Nucléophile	138
Tétraméthylammonium	TMAF	Nucléophile	139
Difluorure de 4-iodotoluène	Tol-IF ₂	Radicalaire	140
Trifluorure de (méthoxyéthyl)aminosoufre	Deoxofluor	Nucléophile	141
Trifluorure de diéthylaminosoufre	DAST	Electrophile	142

Pour la synthèse de molécules fluorées, les agents fluorants organiques se partagent en trois catégories selon la nature du fluor libéré (Tableau 10). Lors d'une fluoration nucléophile, l'agent fluorant libère un ion F⁻ pour attaquer un site électrophile de la molécule cible. Dans une fluoration électrophile, le réactif fluoré agit en tant que donneur d'atomes de fluor sous forme d'ion formel F⁺. Enfin, la fluoration radicalaire avec F[•] se révèle moins répandue en raison d'une faible sélectivité, contrairement aux fluorations nucléophile et électrophile.^{143,144}

II. Mode de stockage des agents fluorants gazeux

L'agressivité très prononcée des agents fluorants gazeux, en particulier F_2 , augmente considérablement les dangers potentiels lors des manipulations intervenant aux différents stades de la production, du stockage, de la commercialisation et de la restitution lors de son utilisation en laboratoires académique ou industriel. Dans ce paragraphe, une attention particulière est portée à la problématique du stockage et de la restitution des agents fluorants gazeux. En effet, ces deux processus sont régis par des normes strictes et prégnantes de sécurité, de contrôle et de gestion pour assurer une exploitation fiable et sécurisée de ces ressources indispensables dans de nombreux domaines. Actuellement, la plupart des agents fluorants gazeux sont commercialisés avec un conditionnement en bouteille de gaz comprimé ou liquéfié. Afin d'améliorer leur sécurité d'usage, quelques études sur leur stockage à l'état solide, chimique ou physique, sont décrites dans la littérature avec pour la chimisorption, un projet de valorisation en cours de développement par l'entreprise Sudfluor (Montpellier).

II.1. Stockage conventionnel de gaz fluorés en bouteille

Le stockage d'agent fluorant gazeux se fait principalement sous forme de gaz comprimé ou liquéfié dans des conteneurs transportables appelés cylindres ou bouteilles. La forme, la taille, la composition et la fabrication de ces réservoirs varient en fonction de l'usage auquel le gaz est destiné et surtout, de sa nature chimique. Le stockage de tout type de gaz comprimé est soumis à des règles et restrictions qui suivent les directives de l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO). Ces normes ISO concernent la conception, la fabrication, les tests de mise en service et l'utilisation des réservoirs de gaz comprimé. Dans le cas des agents fluorants gazeux, des exigences supplémentaires sont requises pour les connexions sur la bouteille, les soupapes de sécurité, les dispositifs de décharge de pression, les dispositifs de contrôle de pression et les systèmes de ventilation.

La liste exhaustive des agents fluorants purs (> 99.5%), gazeux à température ambiante, montre qu'une majorité sont commercialisés dans des cylindres de 50 L environ sous forme de gaz liquéfié ou comprimé (Tableau 11). Les cylindres sont généralement en acier avec une limitation en pression de stockage à 28 bars pour F_2 compte tenu de son pouvoir de corrosion. Cette exigence fait suite à un accord européen relatif au transport international des marchandises et doit être appliquée dès lors que les mélanges contiennent plus de 35% en volume de fluor moléculaire avec le gaz inerte N_2 . Lorsque F_2 est dilué avec N_2 , typiquement 1 à 20%, le cylindre est parfois en inox (acier à teneur en chrome > 10%) et les pressions de stockage peuvent atteindre 150 bars. Il faut noter que des mélanges avec des gaz rares (He, Ar, Ne) où F_2 est dilué à hauteur de 10% existent également ; les informations sur les caractéristiques des cylindres sont toutefois difficiles à obtenir. Pour conclure, si la quantité de fluor disponible dans une bouteille d'agent fluorant est considérée, on constate clairement que F_2 est en position défavorable avec la plus faible quantité de fluor moléculaire pur disponible par rapport au poids total de la bouteille (2.2 kg F_2 / 54 kg bouteille). Depuis peu, les usagers font face à des

problèmes d'approvisionnement en F_2 pur au niveau européen puisque les fournisseurs ne le commercialisent plus, ou à des prix exorbitants, compte tenu des dangers potentiels associés au transport et à leur utilisation. En conséquence, les laboratoires académiques français sont actuellement obligés de s'approvisionner auprès de la société Pelchem localisée en Afrique de Sud. A noter qu'il est toutefois possible de se procurer du F_2 dilué (< 30%) auprès des distributeurs européens.

Tableau 11. Liste des agents fluorants gazeux et leurs conditions de stockage en bouteille.

Agent fluorant (AF)	M (g.mol ⁻¹)	T _{éb.} (°C)	Conditions de stockage en cylindre (cyl.)					
			V cyl. (L)	Poids cyl. (kg)	Poids AF (kg)	Pression (bar)	Etat AF	n _F (mol.kg ⁻¹)
HF (US) ¹	20.0	19	44	59.0	34.0	< 1 (0.06)	Liquide	28.8
F₂ et F₂/N₂								
100% F ₂ ²	38.0	-188	50	54.0	2.2	28	Gaz	2.0
20% F ₂ /80% N ₂ ²	38.0		50	54.0	2.2	140	Gaz	2.0
10% F ₂ /80% N ₂ ²	38.0		50	54.0	1.2	150	Gaz	1.1
Inorganiques								
BF ₃ ¹	67.8	-100	2	4.6	0.4	45	Gaz	3.8
NF ₃ ¹	71.0	-129	50	63.0	22.7	103	Gaz	15.2
PF ₅ ³	126.0	-84	2	3.0	0.5	28	Liquide	6.6
SF ₄ ⁴	108.1	-40	47	50.0	20.0	150	Liquide	14.8
SF ₆ ¹	146.0	-64	50	63.0	52.0	21	Gaz	33.9
SiF ₄ ¹	104.1	-86	50	60.3	22.7	61	Gaz	14.5
WF ₆ (US) ¹	297.8	17	44	59.0	56.7	< 1 (0.2)	Gaz	19.4
PFC								
CF ₄ ¹	88.0	-128	50	67	36	110	Liquide	24.4
C ₂ F ₆ ¹	138.0	-78	50	63.0	50.0	31	Liquide	34.5
C ₃ F ₈ ¹	188.0	-37	50	63.0	50.0	7	Liquide	33.8
C ₄ F ₈ ¹	200.0	-6	50	63.0	50.0	3	Liquide	31.7
C ₅ F ₈ ¹	212.0	-6	16	28.6	8.2	< 1 (0.8)	Liquide	10.8
Fournisseurs : ¹ Linde, ² Solvay, ³ Arkonic, ⁴ Chengdu Taiyu Industrial Gases Co, Pelchem, GHC. US : produit disponible depuis les USA								

II.2. Stockage à l'état solide de gaz fluorés par adsorption

L'adsorption de gaz sur un solide, alternative au stockage en bouteille, est une propriété particulièrement intéressante, en particulier sur le plan de la sécurité tant au niveau du stockage que de la libération qui peut se faire à la demande. Selon les interactions solide-gaz, deux catégories d'adsorption se distinguent : la physisorption et la chimisorption. Cette propriété a été particulièrement étudiée pour l'hydrogène avec une physisorption sur des matériaux de types carbone, MOF (*Metal Organic Framework*) voire zéolites¹⁴⁵ et une chimisorption sur des hydrures métalliques, en particulier de magnésium.¹⁴⁶ Bien que le mode de stockage à l'état solide offre des avantages évidents, de nombreux verrous technologiques restent à lever avant d'envisager tout développement industriel. Concernant les agents fluorants, les études restent rares. Cette partie propose un état des lieux sur les matériaux étudiés, avec une attention particulière pour le gaz F_2 .

Généralités sur le stockage de gaz par adsorption

Le phénomène d'adsorption fait intervenir des interactions intermoléculaires et électrostatiques entre un matériau solide (adsorbant) et un gaz (adsorbable). Il se distingue généralement en deux catégories selon la nature et la force des liaisons solide-gaz mises en jeu : la physisorption et la chimisorption. Quel que soit le type d'adsorption, on appellera désorption le départ d'une molécule de gaz de la surface du matériau.¹⁴⁷ Si le gaz interagit avec la surface du solide par le biais de liaisons intermoléculaires de type Van der Waals ($E < 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$), on parle de physisorption. A la suite de ce processus, si certaines conditions de pression et de température sont respectées, le solide et le gaz peuvent interagir chimiquement par échanges électroniques et créer des liaisons d'énergies plus élevées de type covalent et/ou ionique ($E > 150 \text{ kJ.mol}^{-1}$) : on parle alors de chimisorption. Dans le cas d'une molécule diatomique, telle que F_2 , la chimisorption est précédée d'une réaction de dissociation homo- ou hétérolytique (paragraphe I.3.2) car la structure électronique de ce type de gaz ne permet pas de créer une liaison chimique avec un autre atome. Les deux modes d'adsorption peuvent être illustrés à l'aide de l'évolution de l'énergie potentielle en fonction de la distance solide-gaz selon l'équation de Lennard-Jones (Figure 5) :

$$E_0(d) = 4\Delta H_0 \left[\left(\frac{\sigma}{d}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{d}\right)^6 \right]$$

$E_0(d)$ (kJ.mol^{-1}) représente l'énergie potentielle entre le gaz et la surface du substrat en fonction de la distance d (nm) qui les sépare. ΔH_0 (kJ.mol^{-1}) est l'enthalpie de Lennard-Jones associée à la profondeur du puits d'énergie (énergie fournie par la molécule de gaz au milieu extérieur et égale à l'énergie de liaison avec le substrat). Elle est constante et dépend de la nature du gaz et du solide. Enfin, la constante σ (nm) exprime la distance solide-gaz à laquelle les forces attractives et répulsives s'annulent ($E = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

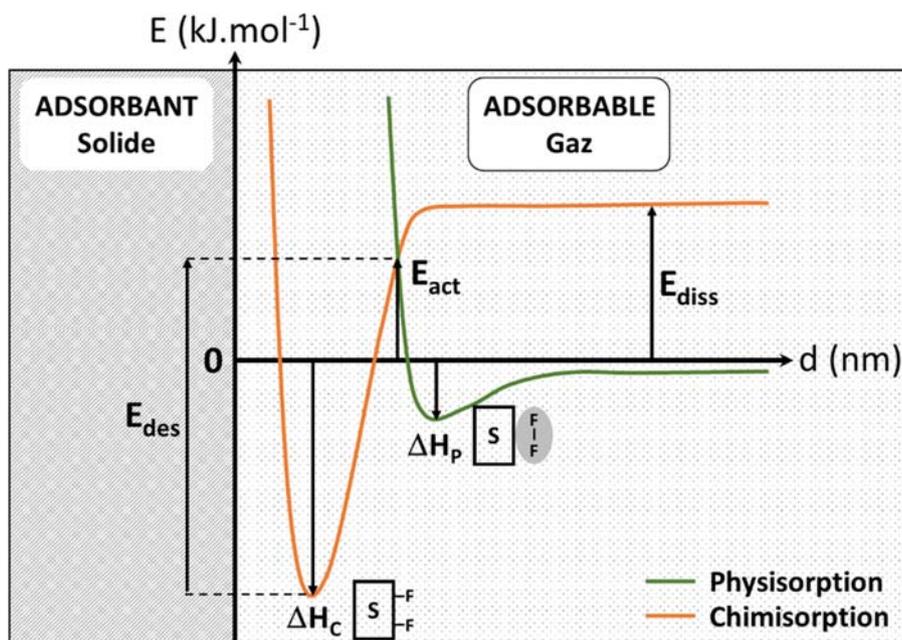


Figure 5. Evolution de l'énergie potentielle d'adsorption en fonction de la distance solide-gaz.

Le diagramme se lit de droite (longue distance) à gauche (courte distance). Quel que soit le type d'adsorption considéré, lorsqu'une molécule de gaz s'approche de la surface d'un solide, l'interaction de type Van der Waals entraîne une diminution graduelle de l'énergie potentielle jusqu'à atteindre un minimum (puits d'énergie). La position de chaque puits correspond à la distance d'équilibre à laquelle les forces attractives de Van der Waals et la répulsion électronique s'équilibrent (liaison solide-gaz la plus stable) ; sa profondeur est liée à l'intensité de la liaison. A noter que dans le modèle de physisorption, ne sont pas pris en compte les paramètres concernant la position et l'orientation de la molécule de gaz adsorbée à la surface de l'adsorbant.

La physisorption (en vert sur la Figure 5) est un processus spontané avec une courbe de variation d'énergie montrant un puits d'énergie peu profond, reflet de la faible intensité des interactions électrostatiques intermoléculaires mises en jeu. Etant donné l'absence de barrière énergétique, la cinétique de physisorption est un processus rapide et l'énergie de désorption est également faible ($E_{des} = -\Delta H_p$). De ce fait, la diminution de l'agitation thermique vers les basses températures favorise la sorption des molécules de gaz.

La chimisorption (en orange sur la Figure 5) d'un gaz diatomique, dite dissociative, est un processus en deux étapes : apport d'une quantité d'énergie E_{diss} au système pour dissocier la molécule de gaz puis physisorption de l'espèce dissociée sur les sites d'adsorption du solide. Ensuite, une barrière doit être franchie à l'approche du substrat grâce à un apport d'énergie dite d'activation (E_{act}) afin de passer de l'état physisorbé à l'état chimisorbé. La courbe de variation d'énergie montre un puits énergétique plus profond que pour la physisorption, faisant état de forces de liaison solide-gaz plus fortes. En corollaire, la désorption nécessite d'apporter une énergie plus élevée pour rompre les liaisons ioniques et/ou covalentes formées ($E_{des} = -\Delta H_C + E_{act}$).

Stockage de gaz fluorés par physisorption

La physisorption s'avère une méthode de choix pour séparer et capturer les GES fluorés visés par les protocoles internationaux (paragraphes 1.3.3 et 1.3.4). Concernant la physisorption de aHF et F_2 , de rares études sont disponibles dans la littérature. Une liste non-exhaustive de matériaux des trois catégories, décrites ci-après, appliqués à la physisorption est proposée au Tableau 12.

II.2.2.1 Matériaux carbonés

Le carbone existe sous différentes formes allotropiques dont les plus connues sont le graphite (hybridation sp^2) et le diamant (sp^3). D'autres variétés dérivent du graphite, composé d'empilements de feuillets hexagonaux d'atomes de carbone, telles que le graphène, les nanotubes et les fullerènes. Etant donné leurs propriétés de physisorption de gaz, les différentes formes du carbone ont fait l'objet de multiples études, notamment d'adsorption d'hydrogène.¹⁴⁸

La physisorption d'agents fluorants gazeux sur des matériaux carbonés a fait l'objet de quelques travaux, principalement théoriques.^{149,150} Ainsi, les calculs de capacités théoriques de mélanges CF_4/N_2 , C_2F_6/N_2 et SF_6/N_2 sur des charbons actifs microporeux par la méthode de Monte Carlo montrent que

les interactions agent fluorant-charbon actif sont les plus élevées avec SF₆. Il en résulte une capacité de 6 mol.kg⁻¹ pour le charbon nommé CS100a (2410 m².g⁻¹) contre 4 mol.kg⁻¹ pour le charbon actif commercial AC-1 (1101 m².g⁻¹).¹⁵¹ Une des rares études de physisorption de F₂ dans des nanotubes de carbone (CNT) présentant les interactions calculées de Van der Waals, montre que la stabilisation des molécules de F₂ augmente avec la longueur des CNT et dépend de leur chiralité (axe selon lequel le graphène est enroulé pour former un CNT) ; l'orientation de la molécule F₂ n'a pas d'influence sur les capacités de stockage, le diamètre des CNT (5-10 Å) étant supérieur au rayon moléculaire de F₂ (< 4 Å).¹⁵²

Tableau 12. Liste non-exhaustive de matériaux utilisés en physisorption de gaz fluorés.

	Matériaux	S _{BET} (m ² .g ⁻¹) / Taille des pores (Å)	Gaz fluoré adsorbé	T/P adsorption (°C / bar)	Capacité d'adsorption du gaz (mol.kg ⁻¹)	Réf.
Carbones	Charbon actif	633 / 4.8	CF ₄ C ₂ F ₆	30 / 2.08 30 / 2.06	1.07 1.59	149
	CS1000a	2409 / 8-10	CF ₄ C ₂ F ₆ SF ₆	26.85 / 2 26.85 / 2 26.85 / 10	1.6 2.8 6	151
Matériaux hybrides/organiques	Ni-MOF	434 60	CF ₄ NF ₃	-0.15 / 1	71.1 67.7	153
	NH ₂ -Ni-MOF	872 50	CF ₄ NF ₃	-0.15 / 1	64.5 67.9	153
	Ni ₃ (HCOO) ₆	264 / 5.2	CF ₄ SF ₆ NF ₃	24.85 / 1	2.14 2.05 1.64	154
	Mn ₃ (HCOO) ₆	324 / 7.8	CF ₄ SF ₆ NF ₃	24.85 / 1	1.76 2.49 2.58	154
	MIL-53(Al)	1185 / 8.5	aHF	14.85 / 20	14.9	155
	MIL-101(Cr)	2199 / 29 et 34	aHF	14.85 / 20	11.4	155
	CC3-R	- / 3-4.5	F ₂	0 / 1 25 / 1	3.3 2.3	156
Zéolites	5A Commercial	552 / 5.1	CF ₄	30 / 2.08	0.81	149
	13X Commercial	670 / 5.1	CF ₄ aHF	30 / 2.1 14.85 / 20	1.26 7.7	149 155
	13X	- / 10	SF ₆ SF ₄ SOF ₂	T _{amb} / 1 T _{amb} / 0.001 T _{amb} / 0.001	1.5 1 1.3	157

II.2.2.2 Matériaux hybrides/organiques

Les MOF (*Metal Organic Framework*) sont des matériaux hybrides ayant une structure 3D cristalline poreuse composée d'une charpente inorganique ouverte et rigide, et de ligands organiques liés par des liaisons fortes, covalentes ou iono-covalentes. Les MOF sont reconnus pour leur surface spécifique exceptionnelle allant jusqu'à 10000 m².g⁻¹, avec des pores de distribution régulière et de tailles modulables, ce qui permet d'envisager le stockage et/ou la séparation d'une large gamme de molécules gazeuses, de tailles variées et avec une excellente sélectivité.¹⁵⁸ La capture et la séparation de gaz fluorés en milieu industriel, CFC et PFC tels que CF₄, C₂F₆, C₃F₈, SF₆, NF₃, par des MOF ont fait

l'objet de plusieurs études regroupées dans quelques revues.^{159,160} La première publication portant sur la physisorption de aHF par différents MOF bien connus montre des résultats de premier plan avec presque 15 mol.kg⁻¹ physisorbé pour le MIL-53 au premier cycle et 10 mol.kg⁻¹ pour le MIL-101 après régénération dans des conditions normales de température et à pression modérée (15°C, 20 bars).¹⁵⁵ Bien que jamais étudiée sur des MOF, les POC (*Porous Organic Cage*) ont suscité l'intérêt d'une équipe iranienne pour l'adsorption théorique de F₂.¹⁵⁶ Cette classe de matériaux regroupe des molécules organiques polycycliques ayant une structure de cages avec des caractéristiques similaires à celles des MOF. Dans cette étude, la capacité d'adsorption de F₂ de 2.3 mol.kg⁻¹ est mesurée dans des conditions normales P et T (25°C, 1 bar) et atteint 3.3 mol.kg⁻¹ à 0°C.

II.2.2.3 Zéolites

Une zéolite est un aluminosilicate de formule générale M_x·[(SiO₂)_x·(AlO₂)_y]·zH₂O (M = H⁺, K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, ...) résultant de l'assemblage tridimensionnel de tétraèdres TO₄ (T = Al, Si) reliés par les sommets. Cette famille de matériaux a peu à peu été étendue à de nouvelles charpentes, si bien qu'aujourd'hui pas moins de 200 types structuraux sont répertoriés et classés par l'Association Internationale des Zéolithes (IZA). Leur structure a la particularité de laisser apparaître des tunnels ou des cages de quelques angströms, pouvant accueillir des petites molécules gazeuses.¹⁶¹ Une étude de physisorption de SF₆ et ses produits de décomposition a été réalisée sur une zéolite 13X qualifiée de tamis moléculaire avec une capacité d'adsorption mesurée à 1.5 mol.kg⁻¹ à P et T ambiantes.¹⁵⁷ Cette zéolite a également été testée pour la physisorption de aHF avec une capacité atteignant 7.7 mol.kg⁻¹ à l'ambiante et à pression modérée (20 bars).¹⁵⁵

II.2.3.

Stockage de gaz fluorés par chimisorption

A ce jour, seules de rares études de chimisorption de F₂ ont été publiées. Il est à noter que les quelques phases comportant des molécules de HF structurales telles que les bifluorures d'alcalins ou d'ammonium AHF₂ (paragraphe I.5.2) pourraient être des candidats potentiels à la chimisorption de HF. En effet, ces composés, pouvant s'écrire AF·HF, libèrent des molécules de HF lors de mécanosynthèses selon la Réaction 27. De même, le fluorure amorphe FeF₃·xHF (0.4 ≤ x ≤ 1), mériterait aussi une attention particulière sachant qu'il libère ses molécules de HF dès 100°C.¹⁶² Côté chimisorption de F₂, la nature redox des fluorures inorganiques solides binaires et ternaires présentés au paragraphe I.5.3 en font des alternatives possibles. Cependant, ces agents fluorants n'ont été utilisés que dans le cadre de synthèse directe et rarement comme générateurs de F₂, avec tout ce que cela implique en termes de conditions d'adsorption-désorption (température, pression, atmosphère), de quantités de F₂ échangées et de cyclabilité. Le peu d'études reportées repose essentiellement sur des brevets.

Le tout premier générateur de F₂ moléculaire pur (> 99%), présenté dans une courte communication et un brevet de L. Asprey en 1976,^{78,79} est basé sur un mélange initial de NiF₂-KF (1:3 mol) fluoré à 500°C sous F₂ (≈ 10 atm) pour donner un fluoronickelate de potassium identifié

comme $[K_2NiF_6 \cdot KF]$. Ce dernier se décompose en K_3NiF_6 à $400^\circ C$ et libère une $\frac{1}{2}$ mole de F_2 . L'auteur prétend que l'efficacité n'est pas altérée après 20 cycles. Cet agent fluorant, que l'on pourrait formuler K_3NiF_7 , est cité dans d'autres travaux,¹⁶³ mais aucune donnée cristallographique n'est disponible. Ultérieurement, deux britanniques reprendront le concept avec d'autres combinaisons chimiques : $[K_2NiF_6 \cdot BiF_5]$, $[Cs_2CuF_6 \cdot BiF_5]$, $[Cs_2MnF_6 \cdot BiF_5]$, $[K_2NiF_6 \cdot TiF_4]$ et $[K_2NiF_6 \cdot TiF_4 \cdot BiF_5]$.¹⁶⁴ Enfin, deux nouveaux brevets publiés plus récemment (2002 et 2005) décrivent deux générateurs plus performants, le premier sur la base du même couple (K_3NiF_7/K_3NiF_6) et un second sur la base du couple (MnF_4/MnF_3).^{165,166} Ces inventions n'ont pour le moment pas abouti à un développement industriel. En 2006, l'équipe des Fluorures de l'ICMCB (Bordeaux) propose l'utilisation du couple redox CeF_4/CeF_3 .¹⁶⁷ Ils démontrent que CeF_4 peut être préparé par fluoration de matériaux nanométriques sous F_2 pur ou aHF, à savoir CeO_2 commercial ou CeF_3 . Le cérium présente l'avantage d'être relativement abondant et non toxique et, la dimension nanométrique des matériaux est probablement un facteur favorable pour abaisser la température de fluoration. Le fluor moléculaire est libéré par décomposition thermique à une température inférieure à $400^\circ C$ puis la fluoration de CeF_3 sous F_2 ($100^\circ C < T < 500^\circ C$) régénère CeF_4 . Cependant, cette réversibilité est affectée par une croissance cristalline des grains au cours des cycles redox qui diminue rapidement la capacité de production de F_2 et ce, malgré l'utilisation d'une matrice poreuse de nickel comme support.¹⁶⁸ A la suite de ces travaux, l'entreprise SudFluor en 2015 propose d'améliorer la cyclabilité en immobilisant des NP de CeO_2 sur de l'alumine poreuse.¹⁶⁹ Même si ce matériau monolithique présente de bonnes performances, il reste difficile de dépasser trois cycles avec une production de F_2 suffisante. Toutefois, SudFluor a engagé l'industrialisation de ce générateur appelé *Fluorosafe*^{®i} avec une bouteille amovible contenant l'agent fluorant solide et régénérable en CeF_4 . Sa commercialisation bute actuellement sur un coût élevé lié au dispositif et à la bouteille de CeF_4 à renouveler, laquelle a une durée de vie faible de par la cyclabilité limitée du processus de régénération de CeF_4 .

III. Contexte de l'étude

Cet état de l'art sur les agents fluorants montre qu'ils sont la pierre angulaire de nombreux procédés industriels et ce, quel que soit le type de chimie (organique, inorganique, polymère). Ces composés ou molécules sont capables lors de réactions de transférer à une autre molécule ou un autre matériau des atomes de fluor sous différentes formes : ions fluorure F^- , radicaux F^\cdot voire $F^{\delta+}$. De nombreuses méthodes de fluoration existent et dépendent de la nature chimique de l'agent fluorant, de son état (solide, liquide, gaz), des conditions de synthèse (milieu réactionnel, température, pression) et du matériau cible à fluorer. Les composés fluorés sous forme gazeuse représentent sans conteste la plus grande famille d'agents fluorants appliquée dans l'industrie. Les gaz PFC tels que CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , $c-C_4F_8$ ou C_5F_8 et NF_3 , jusqu'alors très utilisés par les industriels, devront à court-moyen

ⁱ www.sudfluor.eu

terme être remplacés pour respecter la réglementation internationale en raison de leur nature de GES. Le fluor moléculaire F_2 pourrait s'avérer le candidat de substitution idéal compte tenu d'un impact environnemental limité. Déjà appliqué à l'échelle industrielle (paragraphe I.3.2), son utilisation mériterait d'être élargie à d'autres processus. Cependant, son faible point d'ébullition à -188°C et sa forte réactivité en font un gaz dangereux qui nécessite des conditions de sécurité pour la gestion des bouteilles, du stockage à l'utilisation en passant par le transport, difficiles à mettre en œuvre. Il en résulte une pression de stockage de F_2 en bouteille limitée à 28 bars et en conséquence, une quantité relativement modeste de 2.2 kg de F_2 pur pour une bouteille de 50 L (54 kg), soit un rapport massique d'environ 25. De plus, les usagers font actuellement face à des difficultés croissantes d'approvisionnement en Europe, puisque bon nombre de fournisseurs ne souhaitent plus commercialiser de bouteilles de F_2 pur, ou à tarifs exorbitants, compte tenu des risques importants associés à ce gaz. La chimisorption de F_2 sur un solide, en alternative au stockage en bouteille, pourrait être une des solutions pour réduire significativement les problèmes de sécurité et augmenter les capacités de stockage. Différents générateurs de F_2 à base de fluorures inorganiques binaires de type MF_x ou associés à des alcalins ont vu le jour dès la fin des années 70 avec un stockage et une libération de F_2 s'appuyant sur des réactions d'oxydo-réduction. Si des progrès ont été faits grâce au couple redox CeF_4/CeF_3 , les problèmes de cyclabilité principalement liés à la croissance cristalline des grains au cours des différents traitements thermiques entravent la commercialisation de tels générateurs.

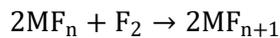
Dans ce contexte, mes travaux de thèse visent l'identification de nouveaux matériaux à la fois en composition et en structuration afin de développer des générateurs de fluor moléculaire F_2 performants capables de 20 cycles au moins, valeur équivalente à celle du premier brevet,⁷⁸ d'un stockage avec un rapport massique raisonnable sachant que le couple CeF_4/CeF_3 permettrait d'atteindre un rapport d'environ 8 (paragraphe I.2 des Annexes 2) et avec un coût d'exploitation acceptable. Pour y parvenir, différents critères ont été fixés afin d'orienter le choix des matériaux :

- 1) Abondance relative des métaux de l'agent fluorant,
- 2) Température de décomposition de l'agent fluorant inférieure à 600°C afin d'utiliser des métaux constituant les enceintes de fluoration au coût acceptable (nickel, Monel) et limiter la quantité d'énergie nécessaire à la libération de F_2 (Tableau 2 en Annexes 2),
- 3) Stabilité chimique et morphologique en cyclage d'adsorption et de désorption de F_2 .

En termes de sélection des métaux, les études antérieures orientent vers les métaux Mn, Co, Ni et Ce ; le cérium étant le plus abondant des métaux de terres rares et le cobalt, certes moins présent dans la croûte terrestre, mais très appliqué dans le domaine des batteries.

Afin d'avoir une idée sur la stabilité en température des agents fluorants et en conséquence, le positionnement relatif des températures de décomposition, le comportement thermodynamique de plusieurs fluorures binaires ($T_{\text{fusion}} > 100^\circ\text{C}$) est proposé au diagramme d'Ellingham ($\Delta G^\circ = f(T)$) avec

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$) présenté à la Figure 6.¹⁷⁰ Il est réalisé pour des réactions impliquant une mole de F_2 (Réaction 35). A noter qu'aucune donnée thermodynamique n'est disponible pour le couple NiF_3/NiF_2 .



Réaction 35

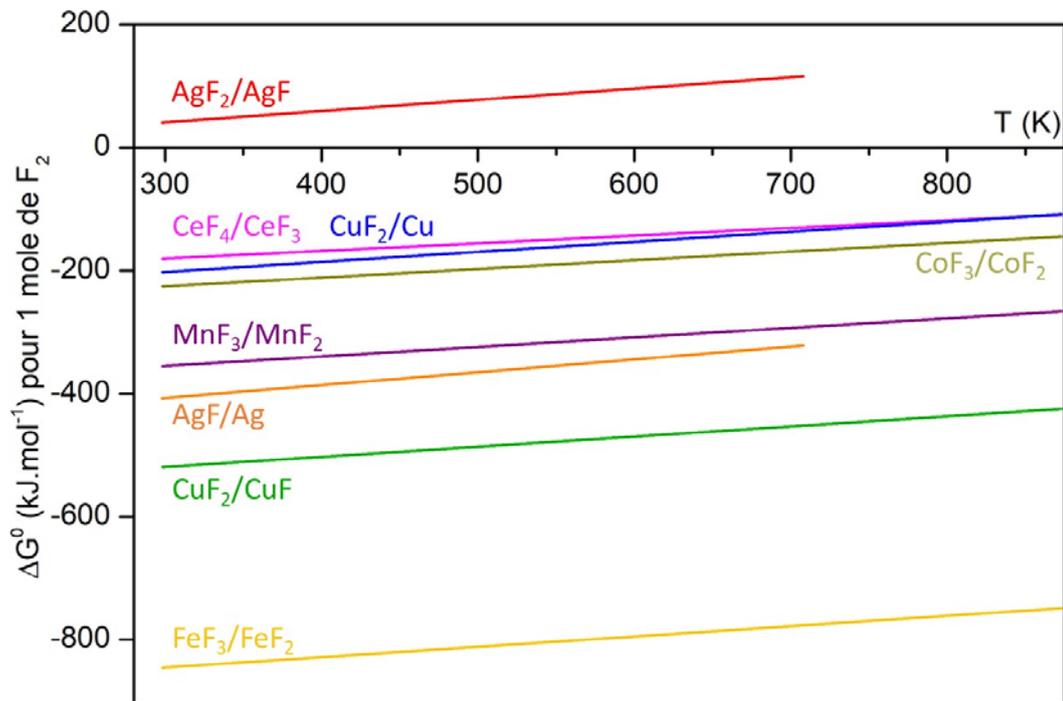


Figure 6. Diagramme d'Ellingham de fluorures binaires.

Si le diagramme renseigne sur la stabilité des fluorures considérés, il ne prend pas en compte la cinétique des réactions. Pour un couple donné, plus la variation d'enthalpie libre ΔG° est négative (bas du diagramme), plus la forme oxydée du fluorure est favorisée d'un point de vue thermodynamique ($\Delta G^\circ < 0$). Cette grande stabilité est donc défavorable à la libération de F_2 . Par conséquent, les couples les plus favorables se situent dans la partie haute du diagramme, sans que ΔG° soit positif sinon la forme oxydée se décompose spontanément (*e.g.* AgF_2). De ce fait, trois couples sont à considérer : dans l'ordre CeF_4/CeF_3 , CoF_3/CoF_2 et MnF_3/MnF_2 . AgF/Ag a été exclu pour des considérations économiques alors que CuF_2/Cu l'a été pour des raisons de variation volumique (Tableau 13). En effet, elle est de $\approx 33\%$, valeur supérieure à celle du couple CeF_4/CeF_3 ($\approx 27\%$), qui est probablement à l'origine de la problématique de la croissance granulaire et de la faible cyclabilité. S'ajoute à cette liste de fluorures binaires le couple NiF_3/NiF_2 qui, malgré des conditions de synthèse difficiles pour NiF_3 et une stabilité limitée du nickel(III), pourrait s'avérer intéressant en raison de la faible température de décomposition ($39^\circ C$) pour la variété allotropique rhomboédrique $R-NiF_3$ et d'une variation volumique plus modérée ($< 24\%$).⁹² Compte tenu de la capacité à stabiliser les hauts degrés d'oxydation, en particulier du nickel (+IV), et de variations volumiques plus faibles que celles des binaires équivalents, les fluorures ternaires d'alcalins A_xMF_y ($A = Na, K$) suivants seront aussi considérés : $NaMnF_4/NaMnF_3$, $KMnF_4/KMnF_3$ et K_2NiF_6/K_2NiF_4 . L'ensemble des fluorures sélectionnés sera préparé sous forme de nanoparticules. Pour le couple CeF_4/CeF_3 , une étude de la nanostructuration sous forme de matériaux

poreux (FIPO, Fluorure Inorganique Poreux Organisé) sera engagée afin d'évaluer son impact sur la croissance cristalline du matériau que l'on sait néfaste au processus de cyclage. Il est espéré que la porosité favorise la libération de F_2 .

Tableau 13. Caractéristiques des couples de matériaux étudiés lors de ce travail de thèse.

Agent fluorant AF	Equation d'oxydo- réduction avec F_2/F^-	Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	V (\AA^3) pour un motif	ΔV (%) / F	n_F ($mol \cdot kg^{-1}$)	m_F ($g \cdot kg^{-1}$)
Forme réduite						
CeF ₄	$CeF_4 \rightleftharpoons CeF_3 + \frac{1}{2}F_2$	216.11	73.94	27.3	4.6	87.9
CeF ₃		197.11	53.73			
CoF ₃	$CoF_3 \rightleftharpoons CoF_2 + \frac{1}{2}F_2$	115.93	48.38	27.5	8.6	163.9
CoF ₂		96.93	35.05			
MnF ₃	$MnF_3 \rightleftharpoons MnF_2 + \frac{1}{2}F_2$	111.93	50.50	22.2	8.9	169.7
MnF ₂		92.93	39.31			
R-NiF ₃	$NiF_3 \rightleftharpoons NiF_2 + \frac{1}{2}F_2$	115.69	43.65	23.6	8.6	164.2
NiF ₂		96.69	33.35			
NaMnF ₄	$NaMnF_4 \rightleftharpoons NaMnF_3 + \frac{1}{2}F_2$	153.9	76.65	16.6	6.5	123.5
NaMnF ₃		134.9	63.88			
KMnF ₄	$KMnF_4 \rightleftharpoons KMnF_3 + \frac{1}{2}F_2$	170.0	84.88	15.4	5.9	111.8
KMnF ₃		151.0	73.50			
K ₂ NiF ₆	$K_2NiF_6 \rightleftharpoons K_2NiF_4 + F_2$	250.9	133.3	10.5	8.0	151.5
K ₂ NiF ₄		212.9	105.4			

IV. Références

- (1) M. Hudlický, Fluorinating Agents, in: *Org. Fluor. Chem.*, Plenum Pre, New York, 1971: pp. 9–17. doi:10.1007/978-1-4615-8642-5_2.
- (2) J. Grannec, L. Lozano, 2 - Preparative Methods, in: P. Hagenmuller (Ed.), *Inorg. Solid Fluorides Chem. Phys.*, Academic Press, 1985: pp. 17–76. doi:10.1016/B978-0-12-313370-0.50007-4.
- (3) D.T. Meshri, "The Modern Inorganic Fluorochemical Industry", *J. Fluor. Chem.* **33** (1986) 195–226.
- (4) D. Devilliers, H. Groult, M. Vogler, "Le fluor élémentaire en synthèse inorganique", *Actual. Chim.* **157** (1990) 81–87.
- (5) D.A. Atwood, "Fluorine: Inorganic Chemistry", *Encycl. Inorg. Chem.* (2006) 1–25. doi:10.1002/0470862106.ia076.
- (6) W.M. Haynes, *Handbook of Chemistry and Physics*, 95th Editi, CRC Press/Taylor & Francis, 2015.
- (7) B. Langlois, S. Ratton, J. Paris, "Tendances et défis en chimie organique du fluor", (2006) 56–66.
- (8) H. Groult, F. Lantelme, M. Salanne, C. Simon, C. Belhomme, B. Morel, F. Nicolas, "Role of elemental fluorine in nuclear field", *J. Fluor. Chem.* **128** (2007) 285–295. doi:10.1016/j.jfluchem.2006.11.012.
- (9) E.L. Muetterties, J.E. Castle, "Reactors of hydrogen fluoride with metals and metalloids", *J. Inorg. Nucl. Chem.* **18** (1961) 148–153. doi:10.1016/0022-1902(61)80382-5.
- (10) C.A. Hampel, *Rare metals handbook*, Reinhold Pub. Corp., New-York, 1954.
- (11) S. Siegel, "The structure of TiF_3 ", *Acta Crystallogr.* **9** (1956) 684–684. doi:10.1107/s0365110x56001868.
- (12) H.M. Haendler, S.F. Bartram, R.S. Becker, W.J. Bernard, S.W. Bukata, "The Reaction of Fluorine with Titanium, Zirconium and the Oxides of Titanium(IV), Zirconium(IV) and Vanadium (V)", *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 2177–2178.
- (13) K.H. Jack, V. Gutmann, "The crystal structure of vanadium trifluoride VF_3 ", *Acta Crystallogr.* **4** (1951) 246–249. doi:10.1107/s0365110x51000829.
- (14) R. Nyholm, A. Sharpe, "Studies in co-ordination chemistry. Part XIV. The magneto-chemistry of simple and complex fluorides of transition metals", *J. Chem. Soc.* (1952) 3579–3587.
- (15) O. Ruff, H. Lickfett, "Vanadinfluoride", *Berichte Der Dtsch. Chem. Gesellschaft.* **44** (1911) 2539–2549.
- (16) R. Cavell, H. Clark, "The preparation and properties of vanadium tetrafluoride", *J. Chem. Soc.* **517** (1962) 2692–2698.
- (17) M.A. Hepworth, K.H. Jack, R.D. Peacock, G.J. Westland, "The crystal structures of the trifluorides of iron, cobalt, ruthenium, rhodium, palladium and iridium", *Acta Crystallogr.* **10** (1957) 63–69. doi:10.1107/s0365110x57000158.
- (18) P. Henkel, W. Klemm, "Magnetochemische Untersuchungen. XIII. Die Fluoride von Kupfer, Nickel und Kobalt", *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie.* **222** (1935) 73–77.
- (19) A. Tressaud, *Sur quelques nouveaux composés fluorés du fer*, Thèse Université de Bordeaux 1, 1969.
- (20) W.H. Baur, "Über die Verfeinerung der Kristallstrukturbestimmung einiger Vertreter des Rutiltyps. II. Die Difluoride von Mn, Fe, Co, Ni und Zn", *Acta Crystallogr.* **11** (1958) 488–490. doi:10.1107/s0365110x58001353.
- (21) L. Lozano, J. Grannec, Private Communication, 1969.
- (22) S. Smiley, D. Brater, "Conversion of uranium trioxide to uranium tetrafluoride", *Prog. Nucler Energy Ser. 3.* **2** (1958) 107.
- (23) S. Riedel, *High-Valent Fluorides and Fluoro-Oxidizers*, in: J. Reedijk, K. Poeppelmeier (Eds.), *Compr. Inorg. Chem. II. From Elem. to Appl.*, Second Edi, Elsevier Ltd., 2013: pp. 187–221. doi:10.1016/B978-0-08-097774-4.00208-4.
- (24) D. Znidar, D. Dallinger, C.O. Kappe, "Practical Guidelines for the Safe Use of Fluorine Gas

- Employing Continuous Flow Technology", *ACS Chem. Heal. Saf.* **29** (2022) 165–174. doi:10.1021/acs.chas.1c00097.
- (25) N. Tanaka, O. Yoshimoto, J. Hiraiwa, H. Hayakawa, T. Tojo, Fluorogas generator, US 2009/0260981 A1, 2009.
- (26) T. Tojo, J. Hiraiwa, H. Takebayashu, O. Yoshimoto, Y. Tada, U. Tanaka, Fluorine gas generator, EP 1 367 149 B1, 2011.
- (27) Linde-Gas, "Generation-F On-Site Fluorine Generators", (2017). <https://www.linde-gas.fr/shop/fr/fr-ig/generation-f-on-site-fluorine-generation>.
- (28) A.A.A. Emara, J.F. Lehmann, G.J. Schrobilgen, "A laboratory-scale synthesis of high-purity AsF₅ by direct fluorination of AsF₃", *J. Fluor. Chem.* **126** (2005) 1373–1376. doi:10.1016/j.jfluchem.2005.07.009.
- (29) A. Tasaka, "Electrochemical synthesis and application of NF₃", *J. Fluor. Chem.* **128** (2007) 296–310. doi:10.1016/j.jfluchem.2006.11.007.
- (30) W. Kwasnik, Phosphorus(V) fluoride, in: G. Brauer (Ed.), *Handb. Prep. Inorg. Chem.*, New York, 1963: p. 190.
- (31) N. Louis, "Une nouvelle méthode pour valoriser le plus puissant gaz à effet de serre", *Les Tech. l'ingénieur, Chim. Biotech.* (2022) 10 juin.
- (32) G.A. Olah, M. Nojima, I. Kerekes, "Synthetic methods and reactions. I. Selenium tetrafluoride and its pyridine complex. Convenient fluorinating agents for fluorination of ketones, aldehydes, amides, alcohols, carboxylic acids, and anhydrides", *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 925–927.
- (33) D.T. Cronce, A.N. Mansour, R.P. Brown, B.C. Beard, "SeF₄ and SF₄ fluorination of BPL activated carbon surfaces", *Carbon N. Y.* **35** (1997) 483–495.
- (34) H.C. Clark, H.J. Emeléus, "Some Physical and Chemical Properties of Vanadium Pentafluoride", *J. Chem. Soc.* **406** (1957) 2119–2122.
- (35) V. V Bardin, S.G. Bardina, "Fluorine addition to polychlorinated and polybrominated ethenes and arenes using vanadium pentafluoride", *J. Fluor. Chem.* **125** (2004) 1411–1414. doi:10.1016/j.jfluchem.2004.01.013.
- (36) J.H. Canterford, T.A. O'Donnell, "Reactivity of Transition Metal Fluorides . IV . Oxidation-Reduction Reactions of Vanadium Pentafluoride", *Inorg. Chem.* **6** (1967) 541–544.
- (37) B. Michelet, H. Carreyre, F. Lecornué, A. Mingot, S. Thibaudeau, "Superelectrophilic activation in superacid HF / SbF₅: Expanding molecular diversity in nitrogen-containing compounds series by fluorination", *J. Fluor. Chem.* **214** (2018) 68–79. doi:10.1016/j.jfluchem.2018.04.017.
- (38) K.O. Christe, "Chemical synthesis of Elemental Fluorine", *Inorg. Chem.* **25** (1986) 3721–3722.
- (39) N.O. Nñez, M. Ocãa, "An ionic liquid based synthesis method for uniform luminescent lanthanide fluoride nanoparticles", *Nanotechnology.* **18** (2007). doi:10.1088/0957-4484/18/45/455606.
- (40) Ł. Justyna, M. Paszkiewicz, A. Krukowska, A. Malankowska, A. Zaleska-medynska, "Ionic liquids for nano- and microstructures preparation . Part 1 : Properties and multifunctional role", *Adv. Colloid Interface Sci.* **230** (2016) 13–28. doi:10.1016/j.cis.2015.08.006.
- (41) D.S. Jacob, L. Bitton, J. Grinblat, I. Felner, Y. Koltypin, A. Gedanken, R. V April, V. Re, M. Recci, V. April, "Are ionic liquids really a boon for the synthesis of inorganic materials? A general method for the fabrication of nanosized metal fluorides", *Chem. Mater.* **18** (2006) 3162–3168. doi:10.1021/cm060782g.
- (42) M. Guricová, J. Pinc, J. Malinčik, J. Rak, M. Kuchař, V. Bartuněk, "Rare earth nanofluorides: Synthesis using ionic liquids", *Rev. Inorg. Chem.* **39** (2019) 77–90. doi:10.1515/revic-2018-0016.
- (43) A. Abburi, M. Ali, P.V. Moriya, "Synthesis of mesoporous silica nanoparticles from waste hexafluorosilicic acid of fertilizer industry", *J. Mater. Res. Technol.* **9** (2020) 8074–8080. doi:10.1016/j.jmrt.2020.05.055.
- (44) O.E. Khotyanovich, M.I. Kuz'menkov, "Technology of magnesium hexafluorosilicate production", *Russ. J. Appl. Chem.* **80** (2007) 1977–1983. doi:10.1134/S1070427207110444.

- (45) R. Sang, H. Wei, Y. Zhang, Size, shape-controlled Synthesis of BaSiF₆ nanostructures in a hydrothermal process, in: G. Zhang, M. Lee (Eds.), Proc. 2015 Int. Conf. Mater. Environ. Biol. Eng., Guilin, China, 2015: pp. 1094–1098. doi:10.2991/mebe-15.2015.245.
- (46) J. Zachara, W. Wiśniewski, "Electronegativity force of cations and thermal decomposition of complex fluorides - II. Thermal decomposition of fluoroborates", *J. Therm. Anal.* **44** (1995) 929–935. doi:10.1007/BF02547276.
- (47) J.E. Roberts, "Lanthanum and Neodymium Salts of Trifluoroacetic Acid", *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 1087–1088. doi:10.1021/ja01466a020.
- (48) M. Mosiadz, K.L. Juda, S.C. Hopkins, J. Soloduchko, B.A. Glowacki, "An in-depth in situ IR study of the thermal decomposition of yttrium trifluoroacetate hydrate", *J. Therm. Anal. Calorim.* **107** (2012) 681–691. doi:10.1007/s10973-011-1772-6.
- (49) S.E. López, J. Salazar, "Trifluoroacetic acid: Uses and recent applications in organic synthesis", *J. Fluor. Chem.* **156** (2013) 73–100. doi:10.1016/j.jfluchem.2013.09.004.
- (50) G.J. Puts, P. Crouse, B.M. Ameduri, "Polytetrafluoroethylene: Synthesis and Characterization of the Original Extreme Polymer", *Chem. Rev.* (2019). doi:10.1021/acs.chemrev.8b00458.
- (51) B. Ameduri, "From vinylidene fluoride (VDF) to the applications of VDF-Containing polymers and copolymers: Recent developments and future trends", *Chem. Rev.* **109** (2009) 6632–6686. doi:10.1021/cr800187m.
- (52) J.A. Conesa, R. Font, "Polytetrafluoroethylene Decomposition in Air and Nitrogen", *Polym. Engineering Sci.* **41** (2001) 2137–2147.
- (53) C. Huang, H. Yang, Y. Li, Y. Cheng, "Characterization of Aluminum/Poly(Vinylidene Fluoride) by Thermogravimetric Analysis, Differential Scanning Calorimetry, and Mass Spectrometry", *Anal. Lett.* **48** (2015) 2011–2021. doi:10.1080/00032719.2015.1012675.
- (54) Y. Tsujimoto, K. Yamaura, N. Hayashi, K. Kodama, N. Igawa, Y. Matsushita, Y. Katsuya, Y. Shirako, O.M. Akaogi, "Topotactic Synthesis and Crystal Structure of a Highly Fluorinated Ruddlesden-Popper-Type Iron Oxide, Sr₃Fe₂O_{5+x}F_{2-x} (x ≈ 0.44)", *Chem. Mater.* **23** (2011) 3652–3658.
- (55) C.A. Hancock, T. Herranz, J.F. Marco, F.J. Berry, P.R. Slater, "Low temperature fluorination of Sr₃Fe₂O_{7-x} with polyvinylidene fluoride: An X-ray powder diffraction and Mössbauer spectroscopy study", *J. Solid State Chem.* **186** (2012) 195–203. doi:10.1016/j.jssc.2011.12.016.
- (56) T. Katayama, A. Chikamatsu, Y. Hirose, T. Fukumura, T. Hasegawa, "Topotactic reductive fluorination of strontium cobalt oxide epitaxial thin films", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **73** (2015) 527–530. doi:10.1007/s10971-014-3499-x.
- (57) H. Yamamoto, K. Tada, J. Hwang, D. Hirai, Z. Hiroi, K. Matsumoto, R. Hagiwara, "Mechanism of Reductive Fluorination by PTFE-Decomposition Fluorocarbon Gases for WO₃", *Inorg. Chem.* **62** (2023) 2116–2127. doi:10.1021/acs.inorgchem.2c03761.
- (58) K.D. Dykstra, N. Ichiishi, S.W. Krska, P.F. Richardson, Emerging fluorination methods in organic chemistry relevant for life science application, in: G. Haufe, F.R. Leroux (Eds.), Fluor. Life Sci. Pharm. Med. Diagnostics, Agrochem., Elsevier Inc., 2019: pp. 1–90. doi:10.1016/B978-0-12-812733-9.00001-5.
- (59) G.G. Yakobson, N.E. Akhmetova, "Alkali Metal Fluorides in Organic Synthesis", *Synthesis (Stuttg.)* **3** (1983) 169–184.
- (60) P.P. Fedorov, A.A. Alexandrov, "Synthesis of inorganic fluorides in molten salt fluxes and ionic liquid mediums", *J. Fluor. Chem.* **227** (2019) 1–21. doi:10.1016/j.jfluchem.2019.109374.
- (61) R. Haque, L.W. Reeves, "A study of the HF₂⁻ ion by fluorine magnetic resonance", *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 250–252. doi:10.1021/ja00978a013.
- (62) C. Pandurangappa, B.N. Lakshminarasappa, B.M. Nagabhushana, "Synthesis and characterization of CaF₂ nanocrystals", *J. Alloys Compd.* **489** (2010) 592–595. doi:10.1016/j.jallcom.2009.09.118.
- (63) A. Mukherjee, A. Awasthi, S. Mishra, N. Krishnamurthy, "Studies on fluorination of Y₂O₃ by NH₄HF₂", *Thermochim. Acta.* **520** (2011) 145–152. doi:10.1016/j.tca.2011.03.032.
- (64) M. Wang, Q.-L. Huang, J.-M. Hong, X.-T. Chen, Z.-L. Xue, "Controlled Synthesis and Characterization of Nanostructured EuF₃ with Different Crystalline Phases and Morphologies",

- Cryst. Growth Des.* **6** (2006) 2169–2173.
- (65) G. Scholz, "Mechanochemistry of fluoride solids: from mechanical activation to mechanically stimulated synthesis", *ChemTexts*. **7** (2021) 1–16. doi:10.1007/s40828-021-00133-2.
- (66) G. Scholz, E. Kemnitz, "Mechanochemical synthesis of AlF_3 with NH_4F as fluorinating agent – Does it work?", *Solid State Sci.* **11** (2009) 676–682. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2008.10.011.
- (67) M. Dreger, G. Scholz, E. Kemnitz, "An easy access to nanocrystalline alkaline earth metal fluorides - Just by shaking", *Solid State Sci.* **14** (2012) 528–534. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2012.01.009.
- (68) M. Heise, G. Scholz, T. Krahl, E. Kemnitz, "Luminescent properties of Eu^{3+} doped CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 and PbF_2 powders prepared by high-energy ball milling", *Solid State Sci.* **91** (2019) 113–118. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2019.03.014.
- (69) A.W. Jache, G.H. Cady, "Solubility of Fluorides of Metals in Liquid Hydrogen Fluoride", *J. Phys. Chem.* **56** (1952) 1106–1109.
- (70) M. Wang, Q.-L. Huang, J.-M. Hong, X.-T. Chen, Z.-L. Xue, "Selective Synthesis and Characterization of Nanocrystalline EuF_3 with Orthorhombic and Hexagonal Structures", *Cryst. Growth Des.* **6** (2006) 1972–1974.
- (71) L. Zhu, Q. Li, X. Liu, J. Li, Y. Zhang, J. Meng, "Morphological Control and Luminescent Properties of CeF_3 Nanocrystals", *J. Phys. Chem. C.* **111** (2007) 5898–5903.
- (72) M. Wang, Q.L. Huang, H.X. Zhong, X.T. Chen, Z.L. Xue, X.Z. You, "Formation of YF_3 nanocrystals and their self-assembly into hollow peanut-like structures", *Cryst. Growth Des.* **7** (2007) 2106–2111. doi:10.1021/cg070397j.
- (73) H. Zhang, J. Wu, X. Zhang, M. Fan, "LiBF₄-Promoted Aromatic Fluorodetriaization under Mild Conditions", *J. Org. Chem.* **88** (2023) 12826–12834. doi:10.1021/acs.joc.3c01239.
- (74) N.C. Cabeldu, B. Leng, J.H. Moss, "Some reactions of iron (III) and chromium (III) fluorides with oxides", *J. Fluor. Chem.* **6** (1975) 357–366. doi:10.1016/S0022-1139(00)85312-9.
- (75) J. Liu, Y. Cai, C. Xiao, H. Zhang, F. Lv, C. Luo, Z. Hu, Y. Cao, B. Cao, L. Yu, "Synthesis of LiPF_6 Using CaF_2 as the Fluorinating Agent Directly: An Advanced Industrial Production Process Fully Harmonious to the Environments", *Ind. Eng. Chem. Res.* **58** (2019) 20491–20494. doi:10.1021/acs.iecr.9b04958.
- (76) Y. Ahmad, E. Disa, M. Dubois, K. Guérin, V. Dubois, W. Zhang, P. Bonnet, F. Masin, L. Vidal, D.A. Ivanov, A. Hamwi, "The synthesis of multilayer graphene materials by the fluorination of carbon nanodiscs/nanocones", *Carbon N. Y.* **50** (2012) 3897–3908. doi:10.1016/J.CARBON.2012.04.034.
- (77) R.G. Plevey, R.W. Rendell, M.P. Steward, "Fluorination with Complex Metal Fluorides. Part III. The Fluorination of Benzene over Potassium Hexafluoronickelate(IV)", *J. Fluor. Chem.* **3** (1973) 267–273. doi:10.1016/S0022-1139(00)82626-3.
- (78) L.B. Asprey, Method of preparing pure fluorine gas, 3989808, 1976.
- (79) L.B. Asprey, "The preparation of very pure fluorine gas", *J. Fluor. Chem.* **7** (1976) 359–361. doi:10.1016/S0022-1139(00)84009-9.
- (80) A.G. Avent, O. V Boltalina, Y. Lukonin, M. Street, R. Taylor, "Isolation and spectroscopic characterisation of $\text{C}_{60}\text{F}_{18}\text{CF}_2$, the first difluoromethano[60]fullerene", *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **7** (2000) 1–3. doi:10.1039/A909157B.
- (81) A.A. Goryunkova, V.Y. Markova, O. V. Boltalina, B. Žiľemva, A.K. Abdul-Sada, R. Taylor, "Reaction of silver (I) and (II) fluorides with C_{60} : thermodynamic control over fluorination level", *J. Fluor. Chem.* **112** (2001) 191–196.
- (82) P.R. Slater, J.P. Hodges, M.G. Francesconi, P.P. Edwards, C. Greaves, I. Gameson, M. Slaski, "An improved route to the synthesis of superconducting copper oxyfluorides $\text{Sr}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ (A = Ca, Ba) using transition metal difluorides as fluorinating reagents", *Phys. C.* **253** (1995) 16–22.
- (83) J. V. Rau, S.N. Cesaro, N.S. Chilingarov, M.S. Leskiv, G. Balducci, L.N. Sidorov, "Mass spectrometric and FTIR spectroscopic identification of FeF_4 molecules in gaseous phase", *Inorg. Chem. Commun.* **6** (2003) 643–645. doi:10.1016/S1387-7003(03)00070-4.

- (84) R.D. Fowler, W.B. Buford III, J.M. Hamilton Jr., R.G. Sweet, C.E. Weber, J.S. Kasper, I. Litant, "Synthesis of Fluorocarbons", *Ind. Eng. Chem.* **39** (1947) 292–298.
- (85) T.A. O'Donnell, D.F. Stewart, "Reactivity of Transition Metal Fluorides. I. Higher Fluorides of Chromium, Molybdenum and Tungsten", *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1434–1437. doi:10.1021/ic50042a036.
- (86) M.A. Subramanian, L.E. Manzer, "A "Greener" Synthetic Route for Fluoroaromatics via Copper (II) Fluoride", *Science (80-.)*. **297** (2002) 1665. doi:10.1126/science.1076397.
- (87) N. Bartlett, "The Oxidizing Properties of the Third Transition Series Hexafluorides and Related Compounds", *Angew. Chemie Int. Ed. English.* **7** (1968) 433–439. doi:10.1002/anie.196804331.
- (88) P.J. Leszczyński, W. Grochala, "Strong cationic oxidizers: Thermal decomposition, electronic structure and magnetism of their compounds", *Acta Chim. Slov.* **60** (2013) 455–470.
- (89) L.B. Asprey, P.G. Eller, S.A. Kinkead, "Formation of Actinide Hexafluorides at Ambient Temperatures with Krypton Difluoride", *Inorg. Chem.* **25** (1986) 670–672. doi:10.1021/ic00225a016.
- (90) J.F. Lehmann, H.P.A. Mercier, G.J. Schrobilgen, "The chemistry of krypton", *Coord. Chem. Rev.* **233–234** (2002) 1–39. doi:10.1016/S0010-8545(02)00202-3.
- (91) O. V. Boltalina, J.M. Street, R. Taylor, "C₆₀F₃₆ Consists of two isomers having T and C₃ symmetry", *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* **2** (1998) 649–653. doi:10.1039/a707286d.
- (92) B. Zemva, K. Lutar, L. Chach, M. Fele-Beuermann, J. Allman, C. Shen, N. Bartlett, L. Chacón, J. Allman, C. Shen, N. Bartlett, "Thermodynamically Unstable Fluorides of Nickel : NiF₄ and NiF₃ Syntheses and Some Properties", *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 10025–10034. doi:10.1021/ja00145a013.
- (93) R.C. Burns, T.A. O'Donnell, "Reactivity of transition metal fluorides-X. Oxidation-reduction reactions of rhenium, osmium and iridium hexafluorides", *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42** (1980) 1285–1291. doi:10.1016/0022-1902(80)80325-3.
- (94) R.H. Toeniskoetter, F.P. Gortsema, Union Carbide Research, Fluorine Oxidizers, Tarrytown, New-York, 1964.
- (95) W.W. Dukat, J.H. Holloway, E.G. Hope, M.R. Rieland, P.J. Townson, R.L. Powell, "High Oxidation State Binary Transition Metal Fluorides as Selective Fluorinating Agents", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 1429–1430.
- (96) R.C. Burns, T.A. O'Donnell, "Reactivity of transition metal fluorides—XI: Oxidation-reduction reactions of ruthenium hexafluoride", *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42** (1980) 1613–1619.
- (97) N.S. Chilingarov, J. V Rau, L.N. Sidorov, L. Bencze, A. Popovic, V.F. Sukhoverkhov, "Atomic fluorine in thermal reactions involving solid TbF₄", *J. Fluor. Chem.* **104** (2000) 291–295.
- (98) P. Vitorge, Chimie des actinides, Techniques, 1999.
- (99) A.M. Abakumov, M.G. Rozova, E.I. Ardashnikova, E. V. Antipov, "High-temperature Superconductors Based on Complex Layered Copper Oxyfluorides", *Russ. Chem. Rev.* **71** (2002) 383–399. doi:10.1070/rc2002v071n05abeh000718.
- (100) G.A. Schumacher, G.J. Schrobilgen, "Preparation of O₂XeF_{2-x}(OTeF₅)_x, OXeF_{4-y}(OTeF₅)_y and XeF_{4-y}(OTeF₅)_y (x= 0-2, y= 0-4) and study by ¹²⁹Xe and ¹⁹F NMR and Ram", *Inorg. Chem.* **23** (1984) 2923–2929.
- (101) T. Fleischer, R. Hoppe, "Neues über Fluoride A[CoF₄] mit A = Li-Cs sowie über CsFeF₄", *Zeitschrift Für Naturforsch. B.* **37** (1982) 1132–1136. doi:10.1515/znb-1982-0908.
- (102) J. Chun, C. Jo, E. Lim, K.C. Roh, J. Lee, "Solvothermal synthesis of sodium cobalt fluoride (NaCoF₃) nanoparticle clusters", *Mater. Lett.* **207** (2017) 89–92. doi:10.1016/j.matlet.2017.07.059.
- (103) R. Hua, Z. Jia, D. Xie, C. Shi, "Solvothermal synthesis of complex fluorides KCoF₃ and KNiF₃", *Chem. Lett.* (2002) 538–539. doi:10.1246/cl.2002.538.
- (104) L. Stein, J.M. Neil, G.R. Alms, "Some properties of potassium hexafluoronickelates(III) and -(IV). Absorption spectra of nickel(III) and -(IV) in hydrogen fluoride solutions", *Inorg. Chem.* **8** (1969) 2472–2476. doi:10.1021/ic50081a045.
- (105) B.M. Wanklyn, "Flux growth of crystals of some transition metal fluorides", *J. Mater. Sci.* **10**

- (1975) 1487–1493. doi:10.1007/BF01031848.
- (106) M. Molinier, W. Massa, S. Khairoun, A. Tressaud, J.L. Soubeyroux, "Crystal and Magnetic Structures of NaMnF_4 ", *Zeitschrift Fur Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* **46** (1991) 1669–1673. doi:10.1515/znb-1991-1214.
- (107) A. Ratuszna, K. Majewska, T. Lis, "Structure of NaMnF_3 at room temperature", *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **45** (1989) 548–551. doi:10.1107/s0108270188012892.
- (108) K.-H. Wandner, R. Hoppe, "Gehört $\text{Na}_5\text{Mn}_3\text{F}_{14}$ zum Chiolith-Typ?", *ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem.* **551** (1987) 123–135. doi:10.1002/zaac.19875510814.
- (109) V.W. Massa, "Struktur von Natrium-pentafluoromanganat(III)", *Acta Cryst.* **42** (1986) 644–647. doi:10.1107/S0108270186095069.
- (110) M. Molinier, W. Massa, "The Crystal Structures of the Tetrafluoromanganates(III) AMnF_4 (A = K, Rb, Cs)", *Zeitschrift Für Naturforsch. B.* **47** (1992) 783–788. doi:10.1515/znb-1992-0605.
- (111) D. Skrzypek, P. Jakubowski, A. Ratuszna, A. Chełkowski, "The melt growth of mixed crystals of fluorides $\text{KMn}_{1-x}\text{Me}_x\text{F}_3$ (Me = Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+})", *J. Cryst. Growth.* **48** (1980) 475–478. doi:10.1016/0022-0248(80)90046-9.
- (112) R. Verstraete, H.F. Sijbom, K. Korthout, D. Poelman, C. Detavernier, P.F. Smet, " K_2MnF_6 as a precursor for saturated red fluoride phosphors: the struggle for structural stability", *J. Mater. Chem. C.* **5** (2017) 10761–10769. doi:10.1039/c7tc02992f.
- (113) B.O. Loopstra, B. Van Laar, D.J. Breed, "Zero-point spin reduction in K_2MnF_4 ", *Phys. Lett.* **26** (1968) 526–527. doi:10.1016/0375-9601(68)90526-4.
- (114) A.J. Downs, C.J. Adams, Chlorine, Bromine, Iodine and Astatine, in: *Compr. Inorg. Chem.*, Pergamon Press, 1973: pp. 1107–1594. doi:10.1016/b978-0-08-018788-4.50005-8.
- (115) P. B. Saxena, *Chemistry of Interhalogen Compounds*, Discovery Publishing House, New Delhi, 2007.
- (116) C.J. Schack, R.D. Wilson, "Chlorine Monofluoride. Reactions with Sulfur Oxides", *Inorg. Chem.* **9** (1970) 311–314. doi:10.1021/ic50084a027.
- (117) N.S. Nikolaev, Y.D. Shishkov, "The fluorination of uranium sulfate by chlorine trifluoride", *Sov. At. Energy.* **15** (1964) 753.
- (118) M.M. Boudakian, G.A. Hyde, "Substitutive aromatic fluorination with chlorine pentafluoride", *J. Fluor. Chem.* **25** (1984) 435–446. doi:https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)81475-X.
- (119) A.G. Sharpe, A.A. Woolf, "The Fluorination of Compounds of Vanadium, Chromium, and Manganese by Bromine Trifluoride", *J. Chem. Soc.* (1951) 798–801. doi:10.1039/JR9510000798.
- (120) L. Stein, R.C. Vogel, "Behavior of Uranium and Other Selected Materials in Fluorinating Reagents", *Ind. Eng. Chem.* **48** (1956) 418–421. doi:10.1021/ie51398a023.
- (121) B. Cui, M. Kosobokov, K. Matsuzaki, E. Tokunaga, N. Shibata, " IF_5 affects the final stage of the Cl-F exchange fluorination in the synthesis of pentafluoro- λ^6 -sulfanyl-pyridines, pyrimidines and benzenes with electron-withdrawing substituents", *Chem. Commun.* **53** (2017) 5997–6000. doi:10.1039/c7cc02802d.
- (122) K.O. Christe, W.W. Wilson, R.D. Wilson, "Fluorine-Oxygen Exchange Reactions in IF_5 , IF_7 , and IF_5O ", *Inorg. Chem.* **28** (1989) 904–908. doi:10.1021/ic00304a021.
- (123) H.C. Clark, Y.N. Sadana, "The Fluorination of Chromium(VI) Oxide and Potassium Dichromate", *Can. J. Chem.* **42** (1964) 702–704.
- (124) E. Kemnitz, D.-H. Menz, "Fluorinated metal oxides and metal fluorides as heterogeneous catalysts", *Prog. Solid State Chem.* **26** (1998) 97–153. doi:10.1016/S0079-6786(98)00003-X.
- (125) E. Kemnitz, U. Groß, S. Rüdiger, C.S. Shekar, "Amorphous Metal Fluorides with Extraordinary High Surface Areas", *Angew. Chemie.* **42** (2003) 4251–4254. doi:10.1002/anie.200351278.
- (126) R.E. Banks, J.C. Taltow, "Synthesis of C-F bonds : the pioneering years 1835-1940", *J. Fluor. Chem.* **33** (1986) 71–108. doi:10.1016/S0022-1139(00)85272-0.
- (127) D. O'Hagan, "Understanding organofluorine chemistry. An introduction to the C–F bond", *Chem. Soc. Rev.* **37** (2008) 308–319. doi:10.1039/b711844a.
- (128) T. Umemoto, R.P. Singh, Y. Xu, N. Saito, "Discovery of 4-tert-Butyl-2, 6-dimethylphenylsulfur

- Trifluoride as a Deoxofluorinating Agent with High Thermal Stability as Well as Unusual Resistance to Aqueous Hydrolysis, and Its Diverse Fluorination Capabilities Including Deoxofluoro-Arylsulfinylation", *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 18199–18205. doi:10.1021/ja106343h.
- (129) N. Rozatian, A. Harsanyi, B.J. Murray, A.S. Hampton, E.J. Chin, A.S. Cook, D.R.W. Hodgson, G. Sandford, "Kinetics of Electrophilic Fluorination of Steroids and Epimerisation of Fluorosteroids", *Chem. Eur. J.* **26** (2020) 12027–12035. doi:10.1002/chem.202001120.
- (130) F. Wu, T. Liu, W. Liao, Z. Zhou, H. Dai, "Electrophilic Fluorination of Imidazoheterocycles by Selectfluor", *Russ. J. Gen. Chem.* **92** (2022) 1333–1339. doi:10.1134/S1070363222070234.
- (131) Y. Kim, D.Y. Kim, "Synthesis of Fluoromethyl-Substituted Cyclopentanones via Radical Fluorination and 1,2-Alkyl Migration Cascade of Alkenyl Cyclobutanols", *Asian J Org Chem.* **8** (2019) 679–682. doi:10.1002/ajoc.201900029.
- (132) S. Stavber, T.S. Pecan, M. Zupan, "Effect of Reaction Conditions on the Kinetic and Activation Parameters for the Mild Introduction of Fluorine into Phenyl-Substituted Alkenes with Accufluor NFTh", *Tetrahedron.* **56** (2000) 1929–1936. doi:10.1016/S0040-4020(00)00109-5.
- (133) Y. Ye, M.S. Sanford, "Mild Copper-Mediated Fluorination of Aryl Stannanes and Aryl Trifluoroborates", *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 4648–4651. doi:10.1021/ja400300g.
- (134) S. Banik, T. Sahoo, B. Sridhar, B. V Subba Reddy, "Enantioselective fluorination of 3-indolinone-2-carboxylates with NFSI catalyzed by chiral bisoxazolines", *Org. Biomol. Chem.* **19** (2021) 6085–6091. doi:10.1039/d1ob00144b.
- (135) H. Zhang, Y. Song, J. Zhao, J. Zhang, Q. Zhang, "Regioselective Radical Aminofluorination of Styrenes", *Angew. Chemie - Int. Ed.* **53** (2014) 11079–11083. doi:10.1002/anie.201406797.
- (136) D. Meyer, H. Jangra, F. Walther, H. Zipse, P. Renaud, "A third generation of radical fluorinating agents based on N-fluoro-N-arylsulfonamides", *Nat. Commun.* **9** (2018) 1–10. doi:10.1038/s41467-018-07196-9.
- (137) A.L. Heures, F. Beaulieu, C. Bennett, D.R. Bill, S. Clayton, F. LaFlamme, M. Mirmehrabi, S. Tadayon, D. Tovell, M. Couturier, "Aminodifluorosulfonium Salts : Selective Fluorination Reagents with Enhanced Thermal Stability and Ease of Handling", *J. Org. Chem.* **75** (2010) 3401–3411. doi:10.1021/jo100504x.
- (138) J.Y. Chai, H. Cha, S. Lee, Y. Oh, S. Lee, D.Y. Chi, "Mechanistic study of nucleophilic fluorination for the synthesis of fluorine-18 labeled fluorofom with high molar activity from N-difluoromethyltriazolium triflate", *RSC Adv.* **11** (2021) 6099–6106. doi:10.1039/d0ra09827b.
- (139) M.K. Hawk, S.J. Ryan, X. Zhang, P. Huang, J. Chen, C. Liu, J. Chen, P.J. Lindsay-scott, J. Burnett, C. White, Y. Lu, J.R. Rizzo, "Tetramethylammonium Fluoride Tetrahydrate for S_NAr Fluorination of 4-Chlorothiazoles at a Production Scale", *Org. Process Res. Dev.* **25** (2021) 1167–1175. doi:10.1021/acs.oprd.1c00042.
- (140) M. Yoshida, K. Fujikawa, S. Sato, S. Hara, "α-Fluorination of β-dicarbonyl compounds using p-iodotoluene difluoride under neutral conditions", *Arch. Org. Chem.* (2003) 36–42. doi:10.3998/ark.5550190.0004.605.
- (141) R.P. Singh, J.M. Shreeve, "Nucleophilic fluorination of amino alcohols and diols using Deoxofluor", *J. Fluor. Chem.* **116** (2002) 23–26. doi:10.1016/S0022-1139(02)00065-9.
- (142) C. Kaduk, H. Wenschuh, M. Beyermann, K. Forner, L.A. Carpino, M. Bienert, "Synthesis of Fmoc-amino acid fluorides via DAST, an alternative fluorinating agent", *Lett. Pept. Sci.* **2** (1996) 285–288. doi:10.1007/BF00142240.
- (143) T. Furuya, C.A. Kuttruff, T. Ritter, "Carbon–Fluorine Bond Formation", *Curr. Opin. Drug Discov. Dev.* **11** (2008) 803–819. <http://nrs.harvard.edu/urn-3:HUL.InstRepos:8301597>.
- (144) S. Caron, "Where Does the Fluorine Come From? A Review on the Challenges Associated with the Synthesis of Organofluorine Compounds", *Org. Process Res. Dev.* **24** (2020) 470–480. doi:10.1021/acs.oprd.0c00030.
- (145) Z. Chen, K.O. Kirlikovali, K.B. Idrees, M.C. Wasson, O.K. Farha, "Porous materials for hydrogen storage", *Chem.* **8** (2022) 693–716. doi:10.1016/j.chempr.2022.01.012.
- (146) X. Yang, W. Li, J. Zhang, Q. Hou, "Improvement Measures : Research Progress and Trends",

- (2023).
- (147) J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces: Third Edition*, Academic P, Elsevier Inc., Santa Barbara, California, 2011. doi:10.1016/C2011-0-05119-0.
- (148) M. Mohan, V.K. Sharma, E.A. Kumar, V. Gayathri, "Hydrogen storage in carbon materials-A review", *Energy Storage*. **1** (2019) 1–26. doi:10.1002/est2.35.
- (149) N.G. Ahn, S.W. Kang, B.H. Min, S.S. Suh, "Adsorption isotherms of tetrafluoromethane and hexafluoroethane on various adsorbents", *J. Chem. Eng. Data*. **51** (2006) 451–456. doi:10.1021/je0503756.
- (150) J.E. Sosa, C. Malheiro, R.P.P.L. Ribeiro, P.J. Castro, M.M. Piñeiro, J.M.M. Araújo, F. Plantier, J.P.B. Mota, A.B. Pereiro, "Adsorption of fluorinated greenhouse gases on activated carbons: evaluation of their potential for gas separation", *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **95** (2020) 1892–1905. doi:10.1002/jctb.6371.
- (151) X. Peng, J.M. Vicent-Luna, Q. Jin, "Separation of CF₄/N₂, C₂F₆/N₂, and SF₆/N₂ Mixtures in Amorphous Activated Carbons Using Molecular Simulations", *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **12** (2020) 20044–20055. doi:10.1021/acsami.0c01043.
- (152) W. Felah Gtari, B. Tangour, "F₂ storage by confinement inside carbon nanotubes", *Can. J. Chem.* **94** (2015) 15–19. doi:10.1139/cjc-2015-0235.
- (153) S.M. Wang, H.L. Lan, G.W. Guan, Q.Y. Yang, "Amino-Functionalized Microporous MOFs for Capturing Greenhouse Gases CF₄ and NF₃ with Record Selectivity", *ACS Appl. Mater. Interfaces*. (2022). doi:10.1021/acsami.2c12164.
- (154) H. Ma, Y. Wu, T. Yan, W. Zhang, S. Chen, Y. Fu, Z. Zhang, "Adsorption Interface-Induced H...F Charge Transfer in Ultramicroporous Metal-Organic Frameworks for Perfluorinated Gas Separation", *Ind. Eng. Chem. Res.* **61** (2022) 13603–13611. doi:10.1021/acs.iecr.2c01604.
- (155) C. Wang, B. Liu, F. Sun, J. Xie, Q. Pan, "New challenge of microporous metal-organic frameworks for adsorption of hydrogen fluoride gas", *Mater. Lett.* **197** (2017) 175–179. doi:10.1016/j.matlet.2017.03.111.
- (156) Z. Ghalami, V. Ghoulipour, A.R. Khanchi, "Adsorption and sequential thermal release of F₂, Cl₂, and Br₂ molecules by a porous organic cage material (CC3-R): Molecular dynamics and grand-canonical Monte Carlo simulations", *J. Comput. Chem.* **41** (2020) 949–957. doi:10.1002/jcc.26142.
- (157) M. Piemontesi, L. Niemeyer, "Sorption of SF₆ and SF₆ decomposition products by activated alumina and molecular sieve 13X", *Conf. Rec. IEEE Int. Symp. Electr. Insul.* **2** (1996) 828–838. doi:10.1109/elinsl.1996.549472.
- (158) H. Li, K. Wang, Y. Sun, C.T. Lollar, J. Li, H.C. Zhou, "Recent advances in gas storage and separation using metal-organic frameworks", *Mater. Today*. **21** (2018) 108–121. doi:10.1016/j.mattod.2017.07.006.
- (159) A.D. Yancey, S.J. Terian, B.J. Shaw, T.M. Bish, D.R. Corbin, M.B. Shiflett, "A review of fluorocarbon sorption on porous materials", *Microporous Mesoporous Mater.* **331** (2022) 111654. doi:10.1016/j.micromeso.2021.111654.
- (160) D.K.J.A. Wanigarathna, J. Gao, B. Liu, "Metal organic frameworks for adsorption-based separation of fluorocompounds: A review", *Mater. Adv.* **1** (2020) 310–320. doi:10.1039/d0ma00083c.
- (161) Y. Li, L. Li, J. Yu, "Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry", *Chem.* **3** (2017) 928–949. doi:10.1016/j.chempr.2017.10.009.
- (162) M. Leblanc, G. Ferey, J.M. Greneche, A. Le Bail, F. Varret, R. de Pape, J. Pannetier, "Synthesis, characterization and crystallization of the amorphous iron(III) fluoride: FeF₃·xHF (0.4 < x < 1)", *J. Phys.* **46** (1985) 175–179. doi:10.1051/jphyscol:1985824.
- (163) A.K. Baughan, A.H. Ferguson, A.J. Kearsley, G.S. McGrady, Improvements in excimer laser performance and safety, in: *Optica Publishing Group (Ed.), Eur. Conf. Lasers Electro-Optics*, Amsterdam, 1994: pp. 150–151.
- (164) C.E. Webb, G.S. McGrady, Halogen generator, WO1991018433A1, 1991.
- (165) J. Torisu, H. Atobe, Y. Hoshino, High-purity fluorine gas, production and use thereof, and method

- for analyzing trace impurities in high-purity fluorine gas, WO2003002454A3, 2002.
- (166) M. Oka, T. Fukuyo, J. Torisu, Procédé de production de gaz fluoré, WO2006033474A1 WIPO/PCT, 2005.
- (167) A. Tressaud, A. Demourgues, E. Durand, C. Belhomme, A. Jourdan, B. Morel, Tétrafluorure de cérium, ses procédés de synthèse et ses utilisations, FR2898886A1, 2006.
- (168) A. Demourgues, Communication privée, n.d.
- (169) G. Calleja, A.J. Ayrál, Matériaux monolithiques poreux pour la production et le piégeage de fluor, FR3043672 B1, 2015.
- (170) A. Glassner, The thermochemical properties of the oxides, fluorides, and chlorides to 2500°K, Atomic Energy Commission (USA), 1957.

CHAPITRE 2

Elaboration de nanofluorures inorganiques à morphologie contrôlée

La première partie de ce chapitre présente les différentes méthodes d'élaboration de nanofluorures métalliques utilisées pour ce travail de thèse, puis la seconde décrit les conditions de synthèse des composés étudiés : MF_2 , $\text{A}_x\text{MF}_{2+x}$ (avec $A = \text{K, Na}$ et $M = \text{Ni, Mn, Co}$), CeF_3 et CeO_2 . Après une présentation des méthodes dites de *templating*, la troisième partie est consacrée à la préparation des homologues poreux des phases cériées. Ce chapitre se termine par les conditions de fluoration sous fluor moléculaire F_2 des matériaux préparés. La caractérisation des phases solides, avant et après fluoration, est proposée au *Chapitre 3* pour les fluorures à cations métalliques *3d* et au *Chapitre 4* pour les matériaux à base de cérium.

I. Méthodes d'élaboration de nanofluorures métalliques

Afin d'améliorer la réactivité entre un solide et l'agent fluorant gazeux F_2 , il est impératif d'accéder à des matériaux divisés afin de maximiser la surface d'interaction. Pour préparer des nanoparticules (NP), deux approches sont possibles. La première intitulée *bottom-up*, de type ascendante, consiste en la formation de NP à partir d'unités de base telles que des atomes, des molécules ou des ions. La seconde, inverse nommée *top-down*, vise à réduire mécaniquement la taille des particules d'un solide. Cette approche descendante est liée à une voie solide-solide avec notamment la mécanosynthèse. Dans cette étude, l'approche *bottom-up* a été considérée pour des raisons de facilité de mise en œuvre, en privilégiant des synthèses en milieu liquide. Toutefois, une voie solide-solide faisant intervenir un traitement thermique, appelée thermolyse, a également été utilisée.

I.1. Méthodes d'élaboration de nanofluorures en milieu liquide

Un descriptif des différentes méthodes d'élaboration de nanofluorures accompagné éventuellement des avantages et inconvénients ainsi que de quelques exemples est proposé. Au besoin, le lecteur pourra se référer au Chapitre 1 de la thèse de Y. Wang pour avoir une liste exhaustive, établie en 2020, des nanofluorures préparés par ces différentes méthodes.¹ La synthèse en milieu liquide repose sur la solubilisation de précurseur(s) solide(s) dans un solvant en milieu fluoré soumis éventuellement aux effets de la température, voire de la pression (milieu hydro/solvothermal), suivie d'une précipitation du composé souhaité. Il faut noter que la voie liquide conduit fréquemment à des substitutions F^-/OH^- .

I.1.1. Précipitation/coprécipitation

La précipitation ou coprécipitation en milieu liquide est la voie la plus simple à mettre en œuvre. Elle est peu coûteuse en termes d'instrumentation et facilement industrialisable. Elle est basée sur la préparation d'un solide peu ou non soluble à partir d'un mélange d'espèces solubles. Cette méthode est réalisée à température ambiante la plupart du temps, mais un faible chauffage ($T < 100^\circ C$) peut être également appliqué afin d'accélérer la cinétique de dissolution des précurseurs. Lorsque le solvant choisi est l'eau, la précipitation peut être qualifiée de synthèse verte. Si cette méthode est adaptée à la préparation de bon nombre de fluorures peu solubles tels que MgF_2 (0.12 g.L^{-1} à $18^\circ C$),^{1,2} le faible contrôle de la distribution en taille des NP et la formation d'agglomérats peuvent être limitants.³ Les précurseurs métalliques les plus communément usités sont généralement des sels d'acétate, carbonate, chlorure, nitrate,... et les agents fluorants HF, NaF, KF, NH_4F ,... voire des liquides ioniques fluorés dont les anions les plus fréquemment utilisés sont les ions tétrafluoroborate $[BF_4^-]$, hexafluoroborate $[BF_6^-]$ et hexafluorophosphate $[PF_6^-]$.⁴ Les liquides ioniques peuvent également jouer un double rôle d'agent fluorant et de solvant compte tenu d'un bas point de fusion, d'une faible viscosité et d'une capacité non négligeable à solubiliser des précurseurs métalliques.^{5,6} L'ajout d'agents

complexants tels que l'acide citrique ou un milieu non aqueux à base d'un solvant à haut point d'ébullition (*i.e.* acide oléique) permettent de contrôler la morphologie et la taille des nanocristaux.^{7,8}

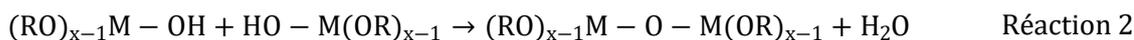
1.1.2. Voie hydro/solvothermale

La voie hydro/solvothermale est largement appliquée à la préparation de nanofluorures. Le mélange réactionnel est placé dans une enceinte fermée à une température supérieure à la température d'ébullition du solvant, en général de 70 à 200°C. Il en résulte des conditions sub-critiques avec une pression autogène de quelques bars à quelques dizaines de bars. Ce milieu favorise la solubilisation des réactifs grâce à une diminution de la viscosité du solvant. Le chauffage peut être assuré soit par un four conventionnel, le réacteur Téflon est alors placé dans un autoclave de type Parr, soit par un four micro-ondes, dans un réacteur spécifique adapté à ce type de radiation. Le principal avantage de cette voie est d'améliorer l'homogénéité du milieu et en conséquence, la formation de phases pures aux morphologies contrôlées. La synthèse hydro/solvothermale assistée par chauffage micro-ondes, appelée communément synthèse micro-ondes, est privilégiée dans ces travaux de thèse en raison de temps de synthèse courts comparativement au chauffage conventionnel (24-72 h contre 30 min à 1 h). En effet, grâce à une montée en température du milieu réactionnel en moins de 15 min, une nucléation rapide voire explosive permet d'accéder à des particules nanométriques et monodisperses tout en ayant de bons rendements. Outre ce gain de temps, la stabilisation de phases métastables est fréquemment rencontrée. Enfin, l'ajout d'une agitation magnétique conduit à un chauffage uniforme et une meilleure homogénéité du milieu. L'ajustement des paramètres de synthèse tels que la concentration des précurseurs, le rapport molaire M/F, le pH, le temps et la température de synthèse, l'ajout de surfactants,... permet de contrôler la taille et la morphologie des nanocristaux de fluorures métalliques.⁹⁻¹¹ Si plusieurs études illustrent la préparation de nanofluorures par chauffage conventionnel,¹²⁻¹⁴ le chauffage micro-ondes reste la méthode de choix pour accéder rapidement à des nanofluorures. Elle a notamment été appliquée à la synthèse de fluorures inorganiques binaires¹⁵⁻¹⁹ et ternaires^{15,16,20} et de fluorures de terres rares, dopés ou non.²¹⁻²³

1.1.3. Voies sol-gel

1.1.3.1 Généralités sur la voie sol-gel

Une autre technique de synthèse en milieu liquide et à température relativement basse est la voie sol-gel. Elle permet de préparer des particules nanométriques dispersées dans un solvant, on parle alors de solution colloïdale ou *sol*. Le vieillissement du *sol* conduit au piégeage du solvant au sein du réseau solide qui devient élastique, il est nommé *gel*. La calcination de celui-ci, appelée thermolyse, permet d'accéder au matériau final. La synthèse sol-gel la plus explorée est la polycondensation minérale hydrolytique. Elle se déroule en trois étapes : l'hydroxylation d'un alcoxyde métallique (Réaction 1), la condensation avec élimination d'eau (ou d'alcool) (Réaction 2) et une thermolyse pour éliminer le solvant résiduel et accéder au solide divisé.



Si cette méthode est connue pour la préparation de nanomatériaux de type oxyde, la voie sol-gel a également été adaptée à la préparation de nanofluorures métalliques par ajout d'un agent fluorant. On distingue principalement deux méthodes : la voie sol-gel fluorolytique *via* l'ajout de HF et celle dite TFA *via* l'ajout d'acide trifluoroacétique.

I.1.3.2 Voie sol-gel fluorolytique

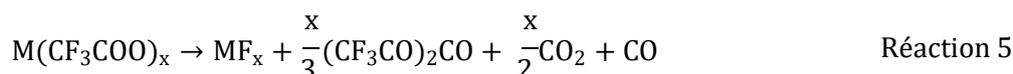
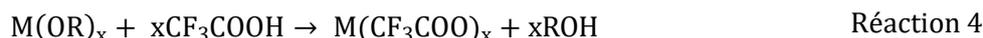
La voie sol-gel fluorolytique, proche de la voie sol-gel classique, consiste à remplacer la première réaction d'hydrolyse (Réaction 1) par une réaction de fluorolyse en présence d'acide fluorhydrique en solution alcoolique (Réaction 3). L'élimination du solvant par calcination du gel conduit à un xérogel. Elle est complétée par une éventuelle post-fluoruration thermique sous agent fluorant.



Cette voie sol-gel modifiée a été intensément explorée par le groupe de Kemnitz pour la synthèse de nanofluorures.^{24,25} Cette méthode conduit à des nanofluorures, parfois amorphes, ayant des surfaces spécifiques pouvant atteindre plusieurs centaines de m².g⁻¹. Applicable à l'échelle industrielle, elle n'est pas universelle car de fréquentes pollutions carbonées sont observées à l'issue de la dégradation des solvants organiques, mais surtout celle des précurseurs de type alcoxyde. Ces pollutions peuvent être réduites significativement en substituant ces derniers par des sels métalliques inorganiques.

I.1.3.3 Voie sol-gel TFA

Cette autre voie sol-gel, appelée TFA pour trifluoroacétate, est qualifiée de voie indirecte comparativement à la voie fluorolytique. Elle consiste à préparer dans un premier temps un gel de trifluoroacétate métallique dans un solvant organique (Réaction 4) puis à le traiter thermiquement pour obtenir le nanofluorure MF_x (Réaction 5). Cette voie permet d'accéder à une large variété de fluorures binaires avec des températures de décomposition comprises entre 250 et 350°C.²⁶⁻²⁸ Rapide à mettre en œuvre, elle présente l'avantage de ne pas utiliser d'acide fluorhydrique. Cependant, des quantités non négligeables de carbone issues de la décomposition des trifluoroacétates sont fréquemment observées. Si une thermolyse sous O₂ réduit ce carbone résiduel, il reste difficile à éliminer totalement.



I.2. Méthode par voie solide : la thermolyse

La thermolyse consiste à décomposer thermiquement des matériaux fluorés (hydrates, sels, ...). Elle intervient en particulier dans la dernière étape de la voie sol-gel TFA. A ce titre, des études spectroscopiques par IR et MS ont permis de démontrer que la décomposition du ligand TFA mène à la

libération d'espèces gazeuses fluorées telles que HF, agissant comme agents fluorants.²⁹ Cette méthode est applicable à la décomposition de précurseurs siliciés $\text{MSiF}_6(\text{H}_2\text{O})_6$ avec l'obtention par exemple de nanofluorures de type rutile MF_2 .³⁰⁻³³ Cette méthode, appliquée durant cette thèse, fera l'objet d'une étude présentée au Chapitre 3.

II. Synthèse de matériaux nanostructurés

II.1. Synthèse de nanomatériaux MF_2 par voie solvothermale

Les nanofluorures de type MF_2 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) sont obtenus par voie solvothermale assistée par chauffage micro-ondes. Les conditions de synthèse ont été établies sur la base des travaux du groupe d'A. Demourgues.¹⁶ 8 mmol d'acétate métallique di- ou tétrahydraté ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) sont dissoutes dans 19.2 mL de méthanol dans un réacteur en Téflon de 100 mL. Après agitation, 18.4 mmol de HF aqueux (0.8 mL, $\text{HF}_{40\%}$, 23 mol.L⁻¹), correspondant à un ratio $\text{F}/\text{M} = 2.3$, sont ajoutées. Le réacteur fermé est ensuite introduit dans un étrier puis placé sur le carrousel du four micro-ondes CEM Mars 6 (Annexes 1). Après chauffage à 130°C selon le profil de température présenté en *inset* à la Figure 1, un produit sous forme de gel est récupéré. Une étape de centrifugation (10000 tr.min⁻¹, 5 min), un lavage à l'éthanol absolu pour éliminer d'éventuelles traces de réactifs ou de méthanol puis un séchage d'une nuit dans une étuve à 100°C conduisent à l'obtention de poudres nanocristallines.

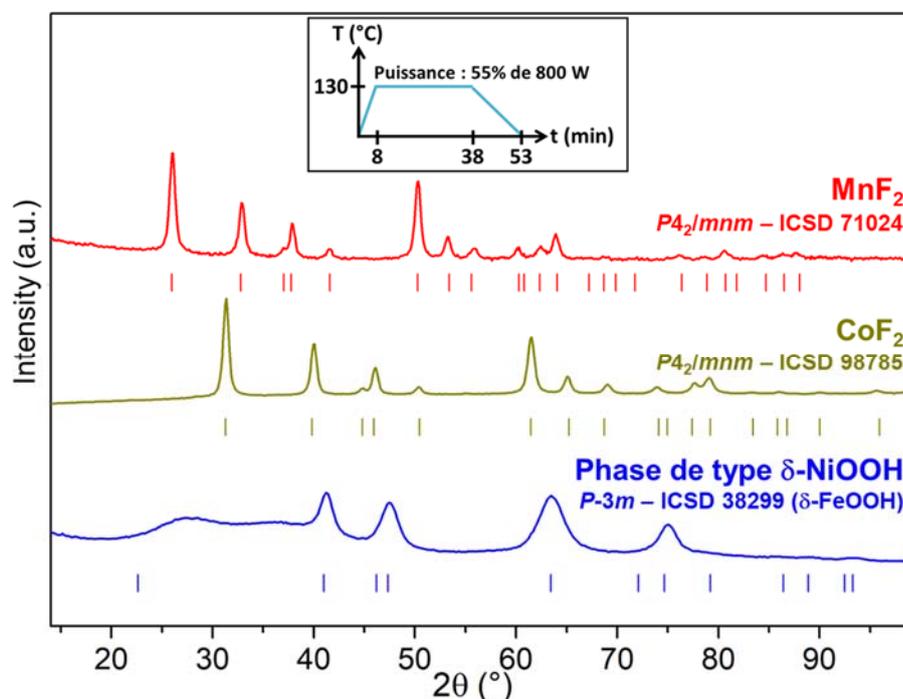


Figure 1. Diagrammes de diffraction des rayons X de MnF_2 , CoF_2 et δ -NiOOH isotype de δ -FeOOH. Les barres verticales correspondent aux plans (hkl) des fiches ICSD. En inset, le profil de chauffage appliqué lors de la synthèse est présenté.

Les composés MF₂ sont ainsi préparés selon la réaction suivante :

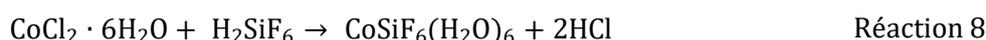
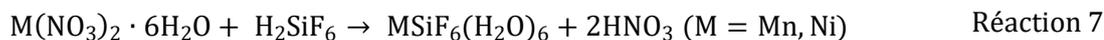


Les analyses qualitatives par diffraction des rayons X (DRX) confirment que les fluorures MnF₂ (ICSD 71024) et CoF₂ (ICSD 98785) sont obtenus avec une structure de type rutile (Figure 1). Pour la phase au nickel, un composé de formulation δ-NiOOH, isotype de δ-FeOOH (ICSD 38299), est identifié. Compte tenu de cette nouvelle composition, des caractérisations structurale et chimique ont été engagées et sont présentées au *Chapitre 3*.

II.2. Synthèse de nanomatériaux MF₂ par thermolyse de précurseurs siliciés

II.2.1. Synthèse d'hexafluorosilicates métalliques hexahydratés

Les hexafluorosilicates métalliques hexahydratés MSiF₆(H₂O)₆ (M = Mn, Co, Ni) sont préparés par coprécipitation en solution à température ambiante. Dans un premier temps, 0.015 mol de cation métallique (nitrate ou chlorure) sont dissous dans 60 mL d'isopropanol. 5 mL d'acide hexafluorosilicique H₂SiF₆ (3.2 mol.L⁻¹) sont ensuite ajoutés goutte-à-goutte dans la solution. On note que la formation d'un gel s'opère dès les premières gouttes d'acide ajoutées. A la fin de l'addition, le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 15 min à température ambiante. Les précipités sont ensuite lavés par centrifugation (4200 tr.min⁻¹, 15 min) avec de l'éthanol absolu pour éliminer les résidus des précurseurs nitrates ou chlorés. Le précipité gélifié est séché pendant 3 h dans une étuve à 65°C pour obtenir une poudre microcristalline. Le mécanisme de formation de ces fluorures peut être décrit selon les réactions suivantes :



La pureté phasique des trois composés MSiF₆(H₂O)₆ est confirmée par DRX (Figure 2).

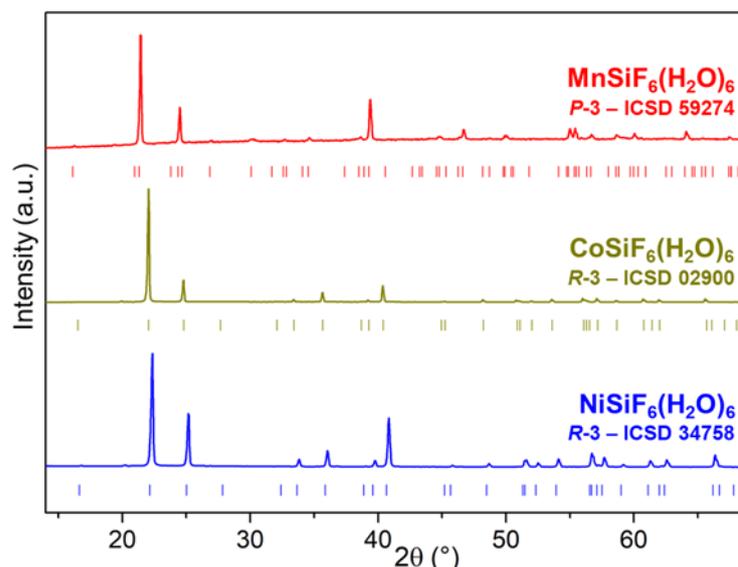
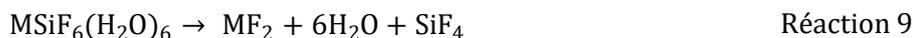


Figure 2. Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux MSiF₆(H₂O)₆ (M = Mn, Co, Ni). Les barres verticales correspondent aux plans (hkl) des fiches ICSD.

II.2.2. Décomposition d'hexafluorosilicates métalliques hexahydratés

Les nanofluorures métalliques MF_2 ont été préparés par thermolyse sous flux d'azote des précurseurs siliciés $\text{MSiF}_6(\text{H}_2\text{O})_6$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) selon la réaction suivante :



Différents paramètres de traitements thermiques, tels que le temps et la température, ont été balayés afin de trouver les conditions optimales d'obtention des phases MF_2 . Cette étude montre que 250°C apparaît comme une température de traitement thermique idéale avec des temps de calcination de 3 h pour les phases au Mn et Co, et de 6 h pour la phase au Ni. Il est à noter qu'un balayage sous flux d'azote à température ambiante pendant 30 min a été opéré avant le traitement thermique pour assurer une atmosphère parfaitement inerte lors du chauffage. L'analyse DRX des solides montre des résultats analogues en termes de pureté à ceux obtenus en synthèse solvothermale (Figure 3).

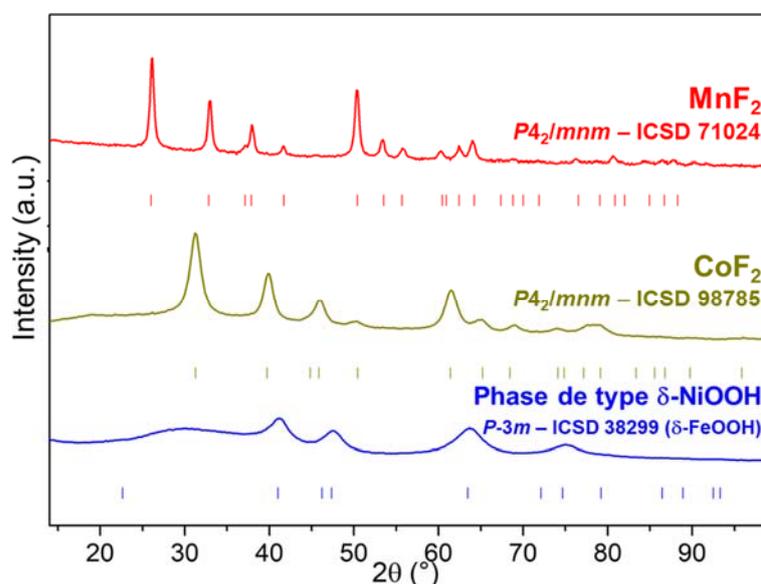


Figure 3. Diagrammes de diffraction des rayons X de MnF_2 , CoF_2 et $\delta\text{-NiOOH}$ isotype de $\delta\text{-FeOOH}$ préparés par décomposition thermique des phases $\text{MSiF}_6(\text{H}_2\text{O})_6$ correspondantes. Les barres verticales correspondent aux plans (hkl) des fiches ICSD.

II.3. Synthèse de nanofluorures $\text{A}_x\text{MF}_{2+x}$ par voie sol-gel TFA

Bien que plusieurs essais pour élaborer les phases $\text{A}_x\text{MF}_{2+x}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ et $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}$) aient été entrepris par synthèse directe (voies micro-ondes et coprécipitation) en s'inspirant de la littérature, tous se sont malheureusement révélés infructueux.^{20,34,35} Seule la voie sol-gel TFA avec un séchage par pulvérisation dit *spray-drying* a conduit aux phases espérées. Cette voie de synthèse de fluorures développée par le KIT (*Karlsruhe Institut für Technologie, Allemagne*) a fait l'objet d'une collaboration scientifique avec le groupe de J. Binder lors d'un séjour de 1 mois et a conduit aux phases K_2NiF_4 , NaMnF_3 et KMnF_3 .

II.3.1. Présentation de la voie sol-gel TFA avec séchage par *spray-drying*

Bien que le mécanisme réactionnel de formation des NP fluorées soit analogue à celui de la méthode sol-gel TFA (paragraphe I.1.3.3.), le protocole de cette synthèse TFA assistée par *spray-drying* diffère. Il comprend trois étapes :

- (1) Préparation d'un trifluoroacétate métallique en milieu aqueux,
- (2) Séchage instantané à température modérée (210°C) de la solution par pulvérisation pour obtenir le complexe TFA métallique sous forme solide,
- (3) Thermolyse du complexe fluoré menant à la formation de NP.

Contrairement à un séchage conventionnel, le séchage par *spray-drying* permet un contrôle de la taille des particules et de leur morphologie grâce au paramétrage complet du dispositif (température d'entrée, de sortie, viscosité, nature du solvant, etc.). Il est possible d'obtenir des objets réguliers et homogènes en taille, sous forme de nanoparticules, de microparticules, ou encore de microcapsules avec différentes morphologies. De plus, cette technique de séchage permet de travailler avec de grandes quantités de produits, jusqu'à plusieurs kilogrammes, ce qui en fait une technique de choix pour une mise à l'échelle industrielle.³⁶ Ce dispositif de séchage a été proposé pour la première fois aux Etats-Unis au 19^{ème} siècle et breveté par S. Percy en 1872.³⁷ A ses débuts, la méthode a surtout été développée pour le domaine pharmaceutique,^{38,39} puis étendue à l'industrie agro-alimentaire (lait en poudre),⁴⁰ à la médecine dentaire (nanocomposites à base de fluorure de calcium),^{41,42} et à l'électrochimie (matériaux d'anodes pour des batteries à ion lithium).^{43,44}

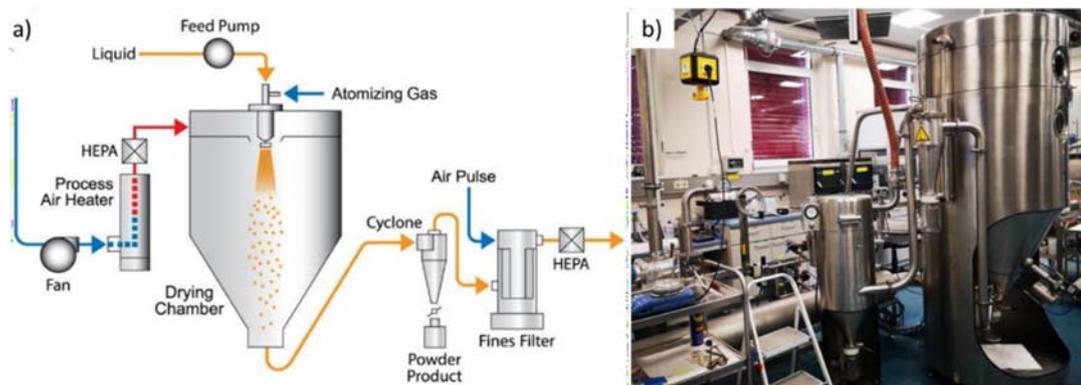


Figure 4. a) Schéma du dispositif de *spray-drying*ⁱ et b) Dispositif de *spray-drying* (KIT, Allemagne).

Le séchage par *spray-drying* nécessite un dispositif particulier et imposant. Il comprend une chambre maintenue sous atmosphère inerte (azote dans notre cas) à l'entrée de laquelle est montée une buse rotative. La solution de trifluoroacétate métallique est acheminée grâce à une pompe jusqu'à cette buse qui, à très haute vitesse de rotation (environ 30000 tr.min⁻¹), permet la dispersion de la solution en très fines gouttelettes. Celles-ci rentrent en contact avec un flux de gaz chaud permettant un séchage instantané à plus de 95%. Les particules obtenues terminent ensuite leur séchage en

ⁱ www.freund-vector.com/technology/spray-drying

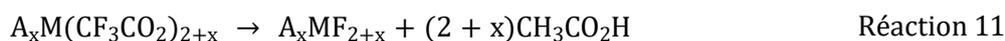
descendant par gravité en bas de la chambre, avant d'être acheminées dans un cyclone et récoltées dans un flacon en verre (Figure 4). Le montage est entièrement automatisé et piloté à distance.

II.3.2. Synthèse des matériaux K_2NiF_4 , $NaMnF_3$ et $KMnF_3$

Lors de la première étape de synthèse, les précurseurs métalliques et alcalins sous forme d'acétate sont dissous dans un large excès d'eau (400 mL). L'acide trifluoroacétique (13.1 mol.L^{-1}) est ensuite ajouté goutte-à-goutte à l'aide d'une seringue pour former le précurseur trifluoroacétate selon la réaction suivante :



Compte tenu de la solubilité des trifluoroacétates métalliques et l'excès d'eau dans lequel est réalisée la synthèse, le complexe est maintenu en solution à température ambiante. Après un séchage par *spray-drying* de cette solution, le précurseur solide $\text{A}_x\text{M}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_{2+x}$ obtenu est décomposé thermiquement dans un four tubulaire sous flux d'air synthétique pour former le nanofluorure inorganique correspondant selon la réaction suivante :



Les conditions de synthèse des fluorures ternaires K_2NiF_4 , $NaMnF_3$ et $KMnF_3$ sont répertoriées dans le Tableau 1. A noter que la température d'entrée de la chambre de *spray-drying* est fixée à 210°C , celle de sortie à 112°C et le débit de la pompe est réglé à 1 L.h^{-1} . Les diagrammes DRX montrent la pureté phasique pour K_2NiF_4 et $KMnF_3$ tandis qu'une impureté, identifiée comme étant MnF_2 , est détectée pour $NaMnF_3$ (Figure 5).

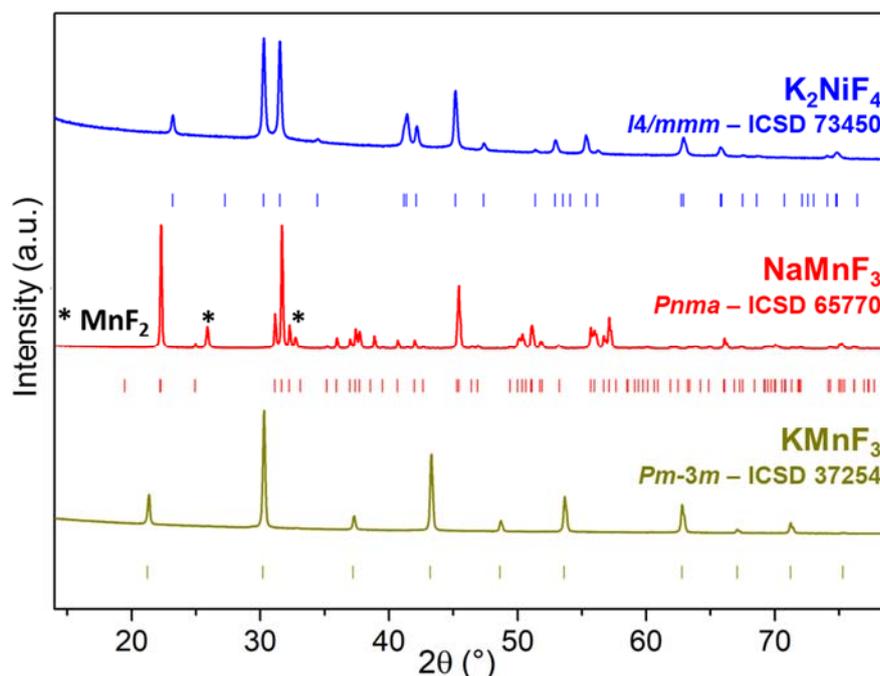


Figure 5. Diagrammes de diffraction des rayons X de K_2NiF_4 , $NaMnF_3$ et $KMnF_3$, préparés par voie sol-gel TFA avec séchage par *spray-drying*. Les barres verticales correspondent aux plans (hkl) des fiches ICSD.

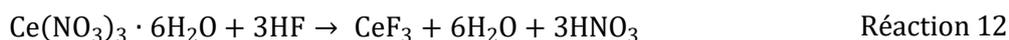
Tableau 1. Paramètres de synthèse pour la voie sol-gel TFA avec séchage par spray-drying.

Composé	Réactifs	Précurseur A-M-TFA en solution				Thermolyse		
		n(A) (mol)	n(M) (mol)	n(TFA) (mol)	t _{agitation} (h)	Rampe (°C/min)	T _{plateau} (°C)	t _{plateau} (min)
K ₂ NiF ₄	K(CH ₃ CO ₂) Ni(CH ₃ CO ₂) ₂	0,1	0,2	0,4	18	2	400	120
NaMnF ₃	Na(CH ₃ CO ₂) Mn(CH ₃ CO ₂) ₂ ·4H ₂ O	0,2	0,2	0,6	2	5	300	120
KMnF ₃	K(CH ₃ CO ₂) Mn(CH ₃ CO ₂) ₂ ·4H ₂ O	0,2	0,2	0,6	2	2	300	120

II.4. Synthèse de nanomatériaux cériés

II.4.1. Synthèse de nanoparticules de CeF₃ par précipitation

Des NP de CeF₃ sont préparées par précipitation à température ambiante à partir de nitrate de cérium hexahydraté (Ce(NO₃)₃·6H₂O) et d'acide fluorhydrique (HF_{40%}) dans l'éthanol selon la réaction chimique suivante :



1 mmol de précurseur de cérium est d'abord dissous dans 20 mL d'éthanol dans un bécher en Téflon sous agitation à température ambiante. Ensuite, 3 mmol de HF_{40%} sont ajoutées goutte-à-goutte à la burette. A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à l'air pendant 30 min. Le précipité obtenu est ensuite centrifugé (10000 tr.min⁻¹, 5 min), lavé à l'éthanol absolu puis séché dans une étuve à 65°C. Une poudre nanocristalline blanche de CeF₃ de structure tysonite (ICSD 56773) est obtenue comme l'atteste l'analyse par DRX (Figure 6). CeF₄ est préparé par la suite par traitement sous F₂ moléculaire des NP de CeF₃.

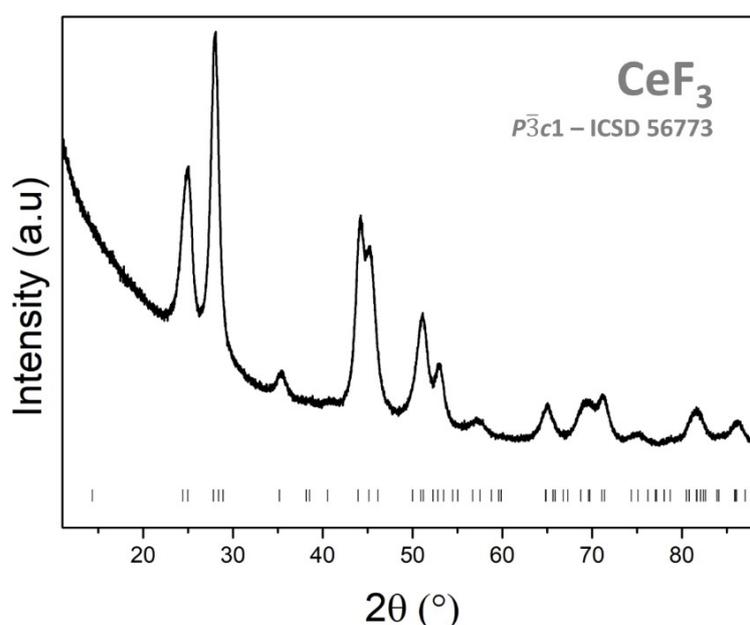
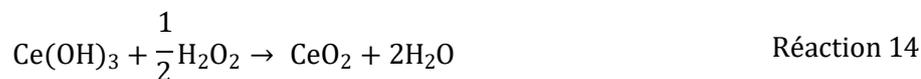
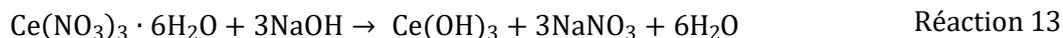


Figure 6. Diagramme de diffraction des rayons X des NP de CeF₃ préparées par précipitation.

II.4.2. Synthèse de nanoparticules de CeO₂ par précipitation

Une alternative pour obtenir CeF₄ est d'effectuer la fluoration sous F₂ de NP de CeO₂. Leur synthèse, rapportée par Sronek,⁴⁵ a été optimisée. Elle comprend deux étapes décrites par les réactions suivantes :



A la première étape, 6 mL d'une solution de soude à 5 mol.L⁻¹ (30 mmol) sont ajoutés goutte-à-goutte à l'aide d'une burette dans 10 mL d'une solution aqueuse sous agitation comprenant 10 mmol de nitrate de cérium (III). Lorsqu'un pH de 12 est atteint, un précipité violet apparaît correspondant à l'hydroxyde de cérium (III). Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 10 min. Il s'ensuit une addition lente de 2.4 mL de peroxyde d'hydrogène (9.8 mol.L⁻¹, 23 mmol) introduit en excès afin d'oxyder totalement le cérium (III) en cérium (IV). Après 30 min d'agitation supplémentaire, un précipité jaune clair est obtenu puis centrifugé (10000 tr.min⁻¹, 5 min). Il est ensuite redispersé sous vive agitation dans un large excès d'eau à 70°C pendant 30 min pour éliminer les résidus de sodium. Le produit est de nouveau centrifugé puis lavé deux fois à l'eau froide. Une dernière centrifugation suivie d'un séchage de 3 h dans une étuve à 65°C permet d'obtenir les NP de CeO₂ (ICSD 72155, Figure 7).

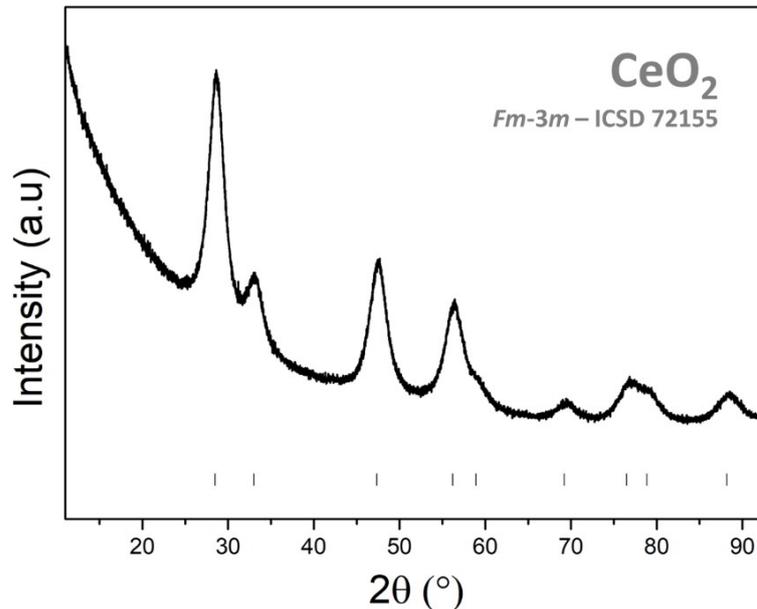


Figure 7. Diagramme de diffraction des rayons X des NP de CeO₂ préparées par précipitation.

III. Elaboration de matériaux inorganiques poreux

III.1. Elaboration de matériaux inorganiques méso- et macroporeux

La méthode du *templating* demeure la plus répandue pour préparer des matériaux méso- ($2 < D_{\text{pore}} < 50 \text{ nm}$) ou macroporeux ($D_{\text{pore}} > 50 \text{ nm}$). Elle nécessite l'utilisation d'un agent structurant, dit *template*, qui sera sacrifié afin de libérer la porosité au sein du matériau. Cette méthode polyvalente permet de produire des matériaux poreux avec une grande variété de compositions et des tailles de pores allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines grâce à une large gamme de *templates* disponibles.^{46,47} Pour le succès de cette méthode, le *template* choisi doit respecter quelques critères tels que des propriétés de surfaces cohérentes avec le matériau cible, une morphologie ajustable ou adaptée à la morphologie des pores visés et être facile à retirer. La méthode du *templating* peut se décliner en trois sous-catégories : *Soft-templating*, *Hard-templating* et *Colloidal Crystal Templating* (Figure 8).

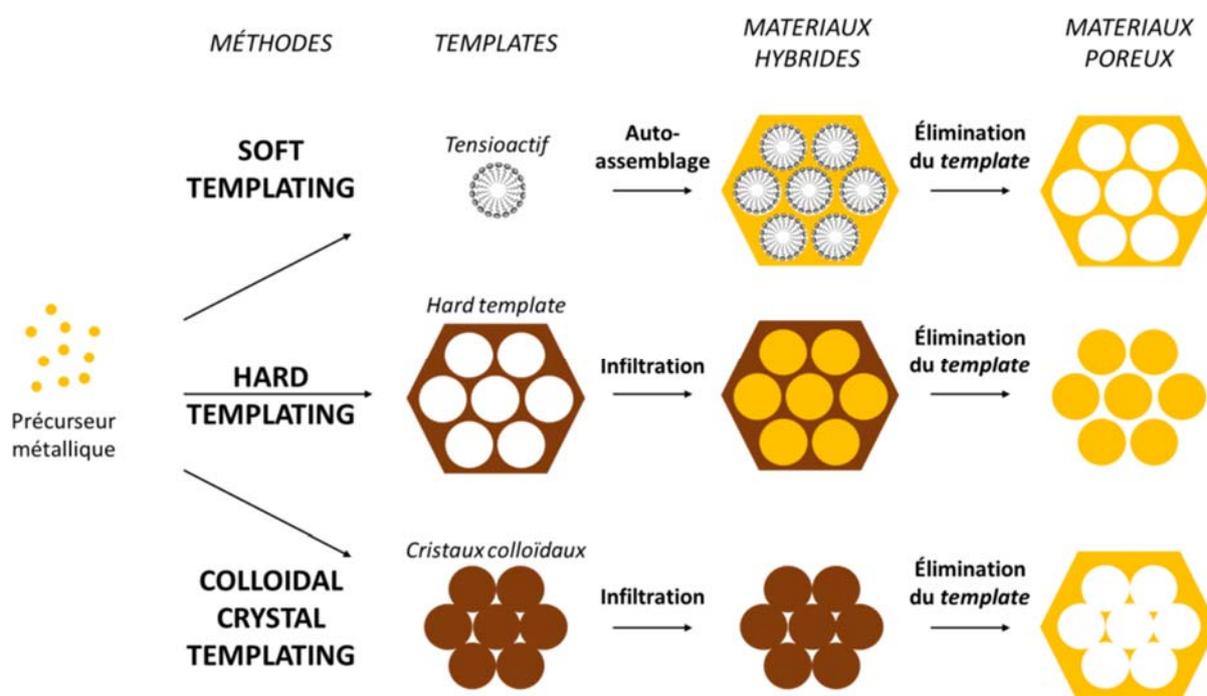


Figure 8. Représentation schématique des différentes méthodes de templating.⁴⁸

III.1.1. Méthode Soft-templating

La méthode *Soft-templating* utilise des molécules organiques comme *template* telles que des tensioactifs ou des copolymères à blocs. Ce type de *template*, également appelé "molécules-directrices", est capable de s'organiser en micelles (Figure 8). Il est également possible d'utiliser des assemblages biomoléculaires,^{49,50} des bulles de gaz,^{51,52} ou encore des hydrogels.⁵³ La méthode *Soft-templating* est basée sur l'auto-assemblage du système précurseur inorganique-*template* en un matériau composite avec des interactions faibles (hydrogène, Van der Waals). Le *template* est ensuite éliminé par calcination ou extraction pour libérer la porosité au sein du matériau final. Il est à noter que ce processus d'élimination peut s'avérer complexe : le *template* organique peut former des agrégats ou

des structures irrégulières conduisant à une distribution de pores inhomogène. Dans certains cas, son élimination peut donc conduire à l'effondrement de la structure poreuse. Cette méthode a été développée au début des années 90 pour la préparation d'oxydes métalliques mésoporeux en impliquant différents copolymères à blocs amphiphiles pour former des micelles directes. Elle a été une méthode de choix pour préparer en particulier des silices mésoporeuses ordonnées, les plus connues étant les MCM-41 et SBA-15, utilisées comme catalyseurs ou supports de catalyseur.^{54,55} Peu rapportée pour les fluorures, elle a été appliquée avec succès à la synthèse de films minces de MgF_2 mésoporeux en présence d'acétate de polyvinyle ou de copolymères à blocs comme *template*.^{56,57}

III.1.2. Méthode Hard-templating

La méthode *Hard-templating*, appelée également *nanocasting*, implique un *template* poreux tel que des silices mésoporeuses dont les cavités cylindriques servent d'empreintes à la préparation de nanoobjets ordonnés de forme filaire le plus souvent (Figure 8). Lors de cette synthèse, le *template* poreux est infiltré par une solution de précurseur(s) métallique(s) ou de NP inorganiques, puis son retrait est généralement assuré par une dissolution chimique. Ensuite, au besoin, un traitement thermique finalise la réaction chimique entre précurseurs. Cette méthode a été décrite pour la première fois en 1988 pour la nanostructuration de carbone graphite 2D en utilisant comme *template* une argile (montmorillonite), un silicate bidimensionnel.⁵⁸ Plus récemment, elle s'est révélée adaptée à la préparation d'oxydes métalliques poreux^{59,60} mais aussi de nanofluorures tels que des nanofils de $(Ca,Sr,Ba)F_2$,⁶¹ $NaYF_4:(Eu,Tb)$ ⁶² et LaF_3 .⁶³

III.1.3. Méthode Colloïdal Crystal Templating

La méthode CCT, pour *Colloïdal Crystal Templating*, parfois confondue dans la littérature avec la voie *Hard-templating*, est basée sur un assemblage compact de sphères de taille uniforme, appelées opales, à l'image d'un arrangement atomique dans un cristal, d'où l'appellation *colloïdal crystal*. L'espace interstitiel entre les sphères est rempli par le matériau ciblé sous forme de solution colloïdale de NP. Puis, celles-ci sont éliminées par traitement chimique ou thermique pour révéler le matériau poreux, réplique inverse de l'opale. Les billes de silice restent les plus utilisées comme *template* mais des billes de polymères tels que le polystyrène (PS) ou le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) sont des alternatives, éliminables qui plus est à relativement basse température.⁶⁴ Tous ces *templates* sont disponibles commercialement sous forme de solutions colloïdales stables avec des tailles de sphères variées (Tableau 2).

Tableau 2. Gammes commerciales de solutions colloïdales (Merck, MagSphère Inc.).

Template	Taille template (nm)	% en poids dans l'eau
SiO ₂ *	5-40	15-40
PMMA	100-40000	10
PS	60-10000	10

*LUDOX/LUDOC

La méthode CCT apparait dès 1997 avec la préparation d'une silice macroporeuse à partir d'un mélange de latex polymériques comme *template*.⁶⁵ Très étudiée depuis le début des années 2000, les matériaux de type opale inverse (oxydes, phosphates) trouvent de multiples applications dans les dispositifs photoniques,⁶⁶ les capteurs,⁶⁷ les batteries,⁶⁸ les supercondensateurs⁶⁹ ou encore la catalyse.⁷⁰ La méthode CCT a été étendue plus récemment aux fluorures en impliquant des billes de PMMA ou PS pour préparer des matériaux fluorés macroporeux : NaYF₄,⁷¹ MgF₂,⁷² CaF₂, AlF₃ et LnOF.⁷³

III.2. Synthèse de matériaux poreux selon la méthodologie FIPO

Malgré une littérature abondante sur la synthèse de matériaux poreux selon les trois méthodes de *templating*, en particulier pour les oxydes, son application aux fluorures reste marginale avec en tout et pour tout une dizaine de références. Une littérature aussi rare sur les fluorures inorganiques poreux démontre sans équivoque qu'ils représentent probablement une nouvelle classe de matériaux à découvrir. Ce manque d'études pourrait s'expliquer par la stabilité limitée des fluorures à hautes températures, souvent nécessaire pour l'élimination du *template*, et aussi peut-être par la difficulté à préparer des NP fluorées de dimensions inférieures à 10 nm permettant leur assemblage autour du *template*.

III.2.1. Description de la méthodologie FIPO

Dans ce contexte, le groupe Fluorures de l'IMMM a mis au point en 2020 et breveté une méthode de préparation de Fluorures Inorganiques Poreux Organisés (FIPO) qui s'inspire de la méthode CCT.⁷⁴ Elle comporte quatre étapes (Figure 9) :

(1) Synthèse des NP et dispersion – Le fluorure inorganique est préparé sous forme de NP de taille inférieure à 10 nm, que l'on disperse dans un solvant polaire (aqueux si possible) pour obtenir une solution colloïdale stable. Elle est ensuite mélangée au *template* polymérique sous forme de latex pour former une seule solution colloïdale homogène et stable.

(2) Assemblage – La solution colloïdale est ensuite séchée lentement par évaporation pour obtenir un matériau solide composite.

(3) Elimination du *template* – Le composite subit un traitement thermique sous atmosphère contrôlée afin d'éliminer le *template* par décomposition mais aussi pour densifier la matrice inorganique. Le *template* peut également être éliminé chimiquement.

(4) Décarbonation – Cette étape optionnelle permet l'élimination des éventuels résidus carbonés formés lors de la décomposition du *template* polymérique par calcination. Ils peuvent être éliminés sous forme de CF_x (0 < x < 4) par traitement thermique sous fluor moléculaire F₂. Dans le cadre de ces travaux de thèse, cette étape ne sera pas mise en œuvre.

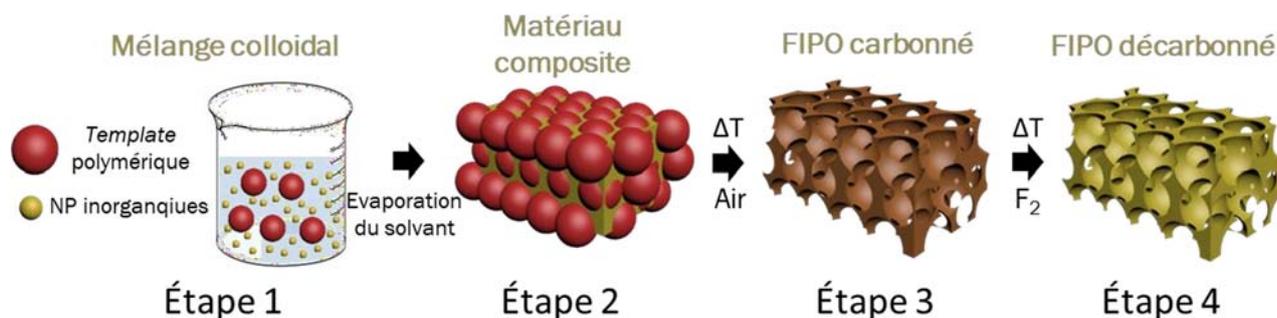


Figure 9. Schéma illustrant les 4 étapes de la méthodologie FIPO.

III.2.2. Application de la méthodologie FIPO

Lors de ces travaux de thèse, la méthodologie FIPO a été appliquée aux matériaux à base de cérium précédemment synthétisés sous forme de NP : CeF₃ et CeO₂ (paragraphe II.4). Afin de valider la faisabilité des composés poreux par cette méthode, des pores de diamètre voisin de 200 nm ont été visés afin d'être observables au microscope électronique à balayage de l'IMMM (JEOL, JSM 6510 LV). En effet, sa technologie d'émission d'électrons par un filament de tungstène ne permet pas d'observer des tailles de pores inférieures à 80 nm. La méthodologie FIPO implique l'usage d'une dispersion colloïdale stable, appelée latex, comme *template*. Pour éviter la formation d'agrégats ou agglomérats, la plupart des latex polymériques commercialisés sont obtenus par polymérisation en émulsion en présence d'un tensioactif. Ce dernier est indispensable lorsque ces latex comportent des particules de petites tailles (< 50 nm) et sont de concentrations élevées (taux de solide proche de 20% en masse). Les tensioactifs les plus utilisés, comme par exemple le dodécylsulfate de sodium (SDS, C₁₂H₂₅SO₄Na), conduisent fréquemment à des résidus alcalins au sein du matériau final lors de la décomposition, tels que Na₂S₂O₇ ou Na₂SO₄, qui peuvent nuire à l'application visée.⁴⁸ Ainsi, pour s'affranchir de ces résidus, la synthèse de polymères a été entreprise sans tensioactif avec l'équipe Méthodologie de Synthèse de Polymères de l'IMMM. Le PS ne pouvant pas être stabilisé sous forme de latex sans tensioactif du fait de son hydrophobicité, le choix de *template* s'est porté vers le PMMA.

III.2.3. Synthèse de matériaux macroporeux cériés

III.2.3.1 Synthèse par polymérisation radicalaire de billes de PMMA comme *template*

III.2.3.1.1 Polymérisation radicalaire en émulsion

La préparation classique du PMMA se fait par polymérisation radicalaire en émulsion en présence d'un tensioactif. Une émulsion est une dispersion de gouttes d'un liquide dans un autre, entre deux phases non miscibles (une aqueuse et une huileuse). Le processus de polymérisation en émulsion est initié par l'ajout d'un amorceur radicalaire. Sous l'action de la température, l'amorceur se décompose pour former des radicaux qui s'additionnent au monomère pour former les particules de polymères. Les particules colloïdales formées sont dispersées dans l'eau et sont le plus souvent stabilisées par du tensioactif, limitant la coalescence des gouttes et le mûrissement d'Ostwald. Il est cependant possible de préparer un latex de polymère en utilisant le procédé d'émulsion sans tensioactif pour des particules de PMMA autour de 200 nm lorsque le taux de solide reste faible. On

note que l'amorceur radicalaire doit être facilement éliminé lors du traitement thermique pour ne pas laisser de résidu lors de la préparation de FIPO. Le protocole utilisé pour élaborer ces billes de PMMA est inspiré des travaux de Camli *et al.* et a été optimisé lors de cette thèse.⁷⁵ Il se déroule en 3 étapes :

(1) Nucléation de particules – Cette première étape est marquée par la décomposition thermique de l'amorceur radicalaire qui permet la formation de radicaux en phase aqueuse. Dans le cas présent, la nucléation est homogène : les radicaux réagissent avec le monomère libre présent dans la phase aqueuse pour former des oligoradicaux. Ces derniers croient par propagation, ce qui augmente leur caractère hydrophobe, jusqu'à ce que leur degré de polymérisation atteigne un point critique où ils s'auto-assemblent pour former des particules primaires ou *nucléi*. Ces particules sont stables dans l'eau grâce au caractère polaire de l'unité amorceur.

(2) Croissance des particules – Au cours de cette étape, le nombre de particules et la vitesse de polymérisation restent constants. La croissance des particules est assurée grâce à un approvisionnement constant en monomère par diffusion de gouttelettes de monomère dites « réservoirs » dans la phase aqueuse. Les particules sont alors saturées en monomère et en radicaux.

(3) Terminaison – Cette étape intervient lorsque les gouttelettes « réservoirs » du monomère ont disparu par épuisement. Les particules ne sont plus approvisionnées et la concentration du monomère diminue en même temps que la vitesse de polymérisation au sein des particules. La réaction s'arrête à épuisement total du monomère.

III.2.3.1.2 Synthèse par polymérisation radicalaire d'un latex de billes de PMMA

La préparation de billes de PMMA est réalisée à partir de méthacrylate de méthyle (MMA, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$) préalablement purifié à travers une colonne d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3 , activé, neutre, Brockmann I) afin d'éliminer l'inhibiteur de polymérisation classiquement ajouté aux monomères commerciaux. Le persulfate d'ammonium (APS, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) est choisi comme amorceur radicalaire et, l'eau ultrapure (PureLab ELGA, $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ à 25°C) et l'acétone respectivement comme solvant et co-solvant.

0.2 g d'APS, 20 mL d'acétone et 60 mL d'eau ultrapure sont successivement ajoutés dans un ballon bicol muni d'un réfrigérant, d'une entrée d'argon et d'un barreau aimanté. L'oxygène étant un inhibiteur de polymérisation radicalaire, la solution placée dans un bain de glace est donc purgée grâce à un flux d'argon, sous agitation magnétique pendant 30 min. Ensuite, 1 mL de MMA, préalablement dégazé de la même façon, est ajouté au mélange réactionnel qui est alors porté à 70°C . La polymérisation en émulsion dure 4 h sous agitation magnétique à $650 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ et sous atmosphère d'argon (Figure 10). Enfin, la solution est refroidie à température ambiante. Ainsi, environ 70 mL de latex prêts à l'emploi sont obtenus sans purification.

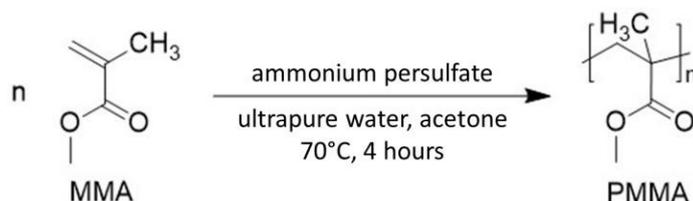


Figure 10. Synthèse de PMMA par polymérisation radicalaire en émulsion.

La taille, la polydispersité, la morphologie et le comportement thermique des billes de PMMA ont été évalués par DLS pour le latex et par MEB et ATG après séchage du latex dans une étuve à 100°C pendant une nuit. Le diamètre des billes ($D_{\text{MEB}} = 200 \pm 20$ nm) déterminé par microscopie électronique à balayage (Figure 11a) est confirmé par DLS ($D_h = 218$ nm, PDI = 0.02) (Figure 11b). La décomposition thermique sous air sec jusqu'à 600°C (Figure 11c) se fait en une étape de décomposition principale entre 200 et 370°C avec une perte de masse de 96%. Elle est suivie d'une légère perte de masse de l'ordre de 3% entre 370 et 450°C. En conséquence, la température d'élimination du *template* a été fixée à 375°C lors de la synthèse des matériaux macroporeux CeF_3 et CeO_2 .

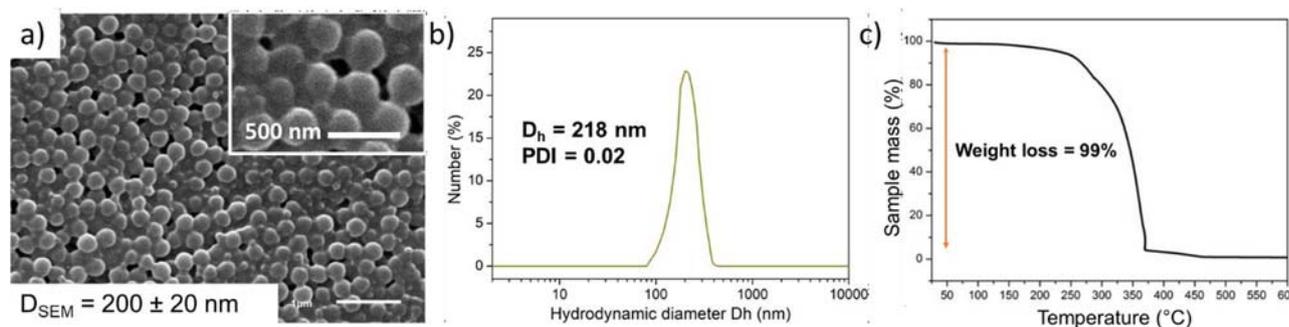


Figure 11. a) Image MEB des billes de PMMA. b) Analyse DLS du latex de PMMA. c) ATG sous air sec des billes de PMMA.

III.2.3.2 Synthèse de CeF_3 macroporeux

Pour préparer CeF_3 macroporeux, 1 g de NP de CeF_3 contenu dans 1.33 g du précipité obtenu après synthèse et avant séchage (paragraphe II.4.1) a été dispersé dans 100 mL d'eau déionisée à l'aide d'une sonde à ultrasons (puissance de 2 W, alternant 2 s d'ultrasons et 2 s de repos) pendant 2 h afin d'obtenir une solution aqueuse colloïdale homogène. L'utilisation de cette sonde permet de générer des ultrasons plus puissants que ceux générés avec un bain à ultrasons classique, facilitant ainsi la dispersion des NP tout en assurant l'agitation de la solution. L'ajout d'acide chlorhydrique est nécessaire à l'obtention d'une solution colloïdale stable grâce à l'augmentation des interactions répulsives entre NP. En effet, ces répulsions causées par une charge de surface accrue freinent l'agglomération des NP en solution. Après ajout de 750 μL de HCl (37%), le potentiel zêta (ZP) augmente de 12 à 31 mV, ce qui indique une évolution d'une stabilité colloïdale faible ($10 < \text{ZP} < 20$ mV) de la solution vers une stabilité élevée ($\text{ZP} > 30$ mV).⁷⁶ La stabilité de cette suspension dans le temps est confirmée par analyse DLS ($D_h = 23$ nm, PDI = 0.185) (Figure 12a).

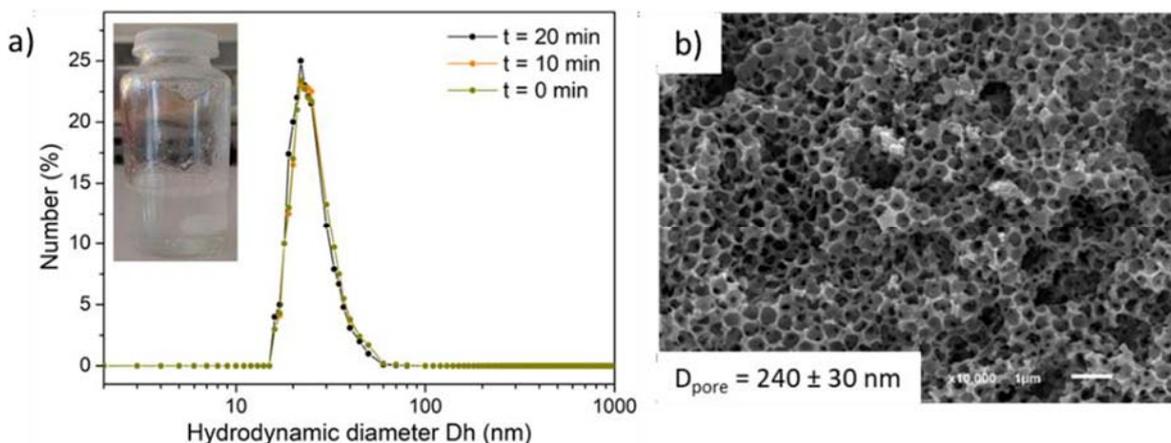


Figure 12. a) Analyse DLS de la solution colloïdale de NP de CeF_3 . b) Image MEB de CeF_3 macroporeux préparé par la méthodologie FIPO avec un rapport massique $m_{polymère}/m_{NP} = 1$.

Sous agitation magnétique, le latex de PMMA est ensuite ajouté goutte-à-goutte à la dispersion aqueuse de NP de CeF_3 pour atteindre un rapport massique $m_{polymère}/m_{NP}$ égal à 1. La solution est ensuite homogénéisée alternativement par sonication dans un bain à ultrasons et par agitation magnétique pendant 30 min avant d'être séchée à $65^\circ C$ dans une étuve pendant une nuit. Le composite ainsi obtenu est finalement calciné dans un four tubulaire sous flux d'azote à $375^\circ C$ pendant 2 h (vitesse de chauffe de $2^\circ C \cdot min^{-1}$) afin d'obtenir un matériau CeF_3 macroporeux à porosité homogène et dont les dimensions des pores correspondent peu ou prou à la taille des billes de PMMA (Figure 12b).

III.2.3.3 Synthèse de CeO_2 macroporeux

Bien que la littérature reporte la synthèse de CeO_2 macroporeux par les trois méthodes de *templating*,^{77,78} la méthodologie FIPO a été préférée pour sa préparation afin de le comparer plus aisément avec CeF_3 lors des études de fluoration. Dans un premier temps, 1.8 g de précipité obtenu directement après synthèse et avant séchage (correspondant à 500 mg de NP de CeO_2) (paragraphe II.4.2) est dispersé dans 100 mL d'eau déionisée en alternant agitation magnétique et bain à ultrasons toutes les 15 min pendant 2 h. 2.37 mL de HCl à 37% sont ensuite ajoutés à la solution. Puis, après alternance agitation/bain à ultrasons pendant 2 à 3 h, une solution colloïdale est obtenue, dont la stabilité est confirmée par analyse DLS ($D_h = 46$ nm, PDI = 0.207, Figure 13a).

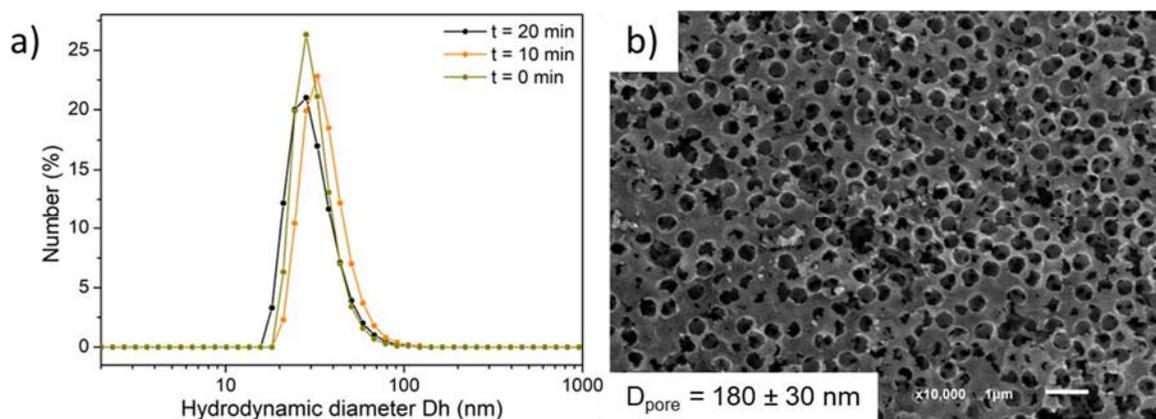


Figure 13. a) Analyse DLS de la solution colloïdale de NP de CeO_2 . b) Image MEB de CeO_2 macroporeux préparé par la méthodologie FIPO avec un rapport massique $m_{polymère}/m_{NP} = 1$.

À la solution de NP de CeO_2 est ajoutée au goutte-à-goutte une quantité de latex de PMMA jusqu'à un rapport massique $m_{\text{polymère}}/m_{\text{NP}}$ égal à 1. Après agitation magnétique pendant 2 h, le solvant est évaporé à 100°C dans une étuve sur une nuit puis le composite obtenu est calciné dans un four tubulaire sous flux d'azote à 375°C pendant 2 h (vitesse de chauffe de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Un matériau CeO_2 macroporeux avec une distribution de taille de pores homogène, dont les dimensions des pores correspondent à la taille des billes de PMMA, est ainsi obtenu (Figure 13b).

IV. Fluoration sous F_2 des matériaux élaborés

IV.1. Ligne automatisée de fluoration sous F_2

L'IMMM dispose depuis 2018 de deux lignes de fluoration entièrement automatisées sous fluor moléculaire F_2 et sous HF anhydre (Figure 14a).

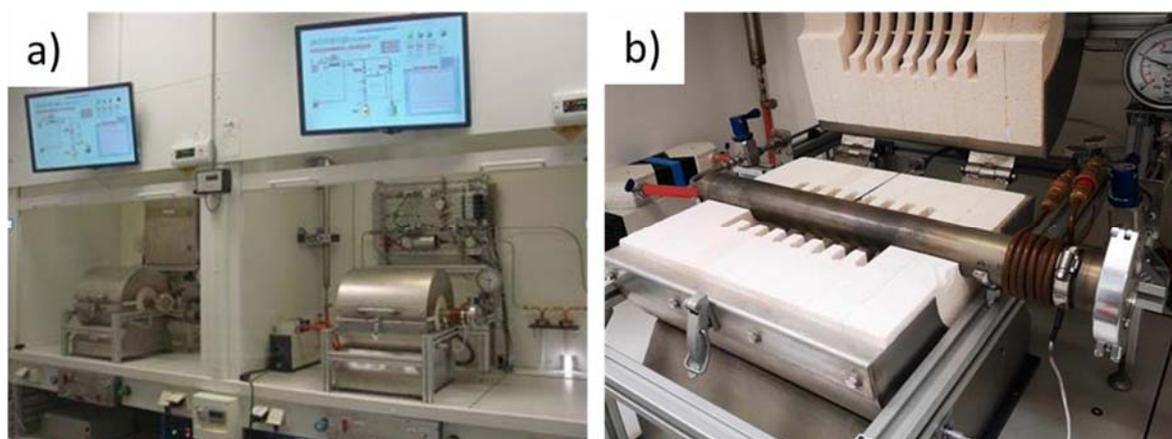


Figure 14. a) Lignes de fluoration de l'IMMM pour traitement sous HF anhydre (gauche) ou sous F_2 (droite). b) Four demi-coque ouvert avec enceinte réactionnelle.

Les propriétés et les usages de ces deux agents fluorants gazeux ont été développés dans le *Chapitre 1* de ce manuscrit. Les deux lignes permettent des fluorations en mode dynamique, tandis que la ligne sous F_2 offre la possibilité supplémentaire d'une fluoration en mode statique avec un suivi de la pression. Chaque ligne possède une tuyauterie et une chambre réactionnelle en nickel passivé et un module de neutralisation pour éviter tout rejet toxique dans l'atmosphère : une solution aqueuse saturée de KOH pour HF anhydre et une colonne de granules de chaux sodée pour F_2 . Enfin, chaque four dispose d'une configuration à demi-coque afin de pouvoir transférer les matériaux préparés en boîte à gants sans aucun contact avec l'air ambiant (Figure 14b). Chaque enceinte a un volume de 500 mL et peut être chauffée sur une plage de température de l'ambiante à 600°C .

Les deux lignes de fluoration sont implantées dans une salle fermée avec un pilotage des fours *via* un ordinateur, situé à l'extérieur de celle-ci et relié à un automate pour chaque ligne. Chacun gère de façon totalement indépendante la partie expérimentale et la sécurité de l'installation *via* des capteurs. La ligne de fluoration sous F_2 utilisée pendant cette thèse, schématisée à la Figure 15, permet

de diluer l'agent fluorant avec de l'azote de 0 à 100% à l'aide de débitmètres massiques. Chaque essai de fluoration peut traiter jusqu'à quatre échantillons placés dans une seule nacelle en nickel.

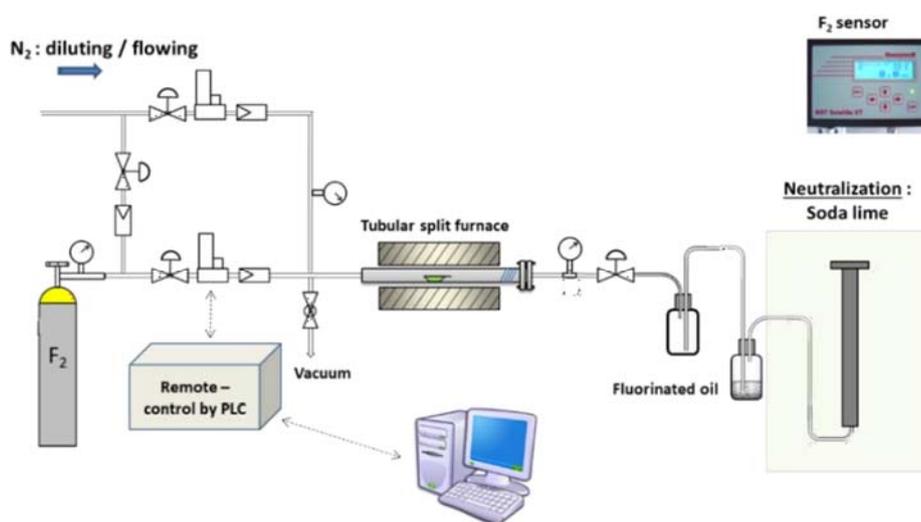


Figure 15. Représentation schématique de la ligne de fluoration sous F_2 de l'IMMM.

IV.2. Conditions de fluoration sous F_2 des matériaux élaborés

La capacité de stockage-déstockage de F_2 des matériaux préparés a été évaluée selon l'expérience classique suivante. Le système est d'abord mis sous vide primaire en parallèle d'une double étape de préchauffage à 120°C puis à 140°C pendant 15 min chacune. Ces étapes permettent un dégazage des matériaux et une purge de l'atmosphère de l'enceinte de toute trace éventuelle d'eau, afin d'éviter la formation de HF à l'introduction de F_2 (Chapitre 1, Réactions 7 et 8).

L'enceinte est ensuite remise à pression atmosphérique avant le début du chauffage jusqu'à la température souhaitée et l'introduction de F_2 . Les fluorations sont réalisées en mode dynamique, c'est-à-dire sous un flux de gaz (F_2 pur ou dilué dans N_2), avec un débit de gaz fixé à $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. En fin d'expérience, deux cycles de remplissage d'azote et mise sous vide de l'enceinte sont mis en œuvre pour éliminer tout résidu de F_2 , puis le système est refroidi à température ambiante. Les températures, durées et atmosphères de fluoration ont fait l'objet d'une optimisation (Tableau 3).

Tableau 3. Conditions de fluoration sous F_2 des matériaux traités.

Matériaux	Atmosphère	T ($^\circ\text{C}$)	t (min)	Précautions de manipulation
MF_2 (M = Mn, Co, Ni)	10 % F_2 / 90 % N_2	400	120	Entrée/sortie de l'échantillon en boîte à gants (N_2)
$A_x\text{MF}_{2+x}$ (A = K, Na et M = Mn, Ni)	100 % F_2	400	120	Entrée/sortie de l'échantillon en boîte à gants (Ar)
CeF_3 (NP et FIPO)	100 % F_2	350	180	-
CeO_2 (NP et FIPO)	100 % F_2	350	180	-

V. Références

- (1) Y. Wang, Impact des différents paramètres de synthèse de fluorures métalliques sur la transformation de la 2-chloropyridine, Thèse Université de Poitiers, 2020.
- (2) J. Grannec, L. Lozano, 2 - Preparative Methods, in: P. Hagemuller (Ed.), *Inorg. Solid Fluorides Chem. Phys.*, Academic Press, 1985: pp. 17–76. doi:10.1016/B978-0-12-313370-0.50007-4.
- (3) M. Lin, Y. Zhao, S.Q. Wang, M. Liu, Z.F. Duan, Y.M. Chen, F. Li, F. Xu, T.J. Lu, "Recent advances in synthesis and surface modification of lanthanide-doped upconversion nanoparticles for biomedical applications", *Biotechnol. Adv.* **30** (2012) 1551–1561. doi:10.1016/j.biotechadv.2012.04.009.
- (4) N.O. Nunez, M. Ocãa, "An ionic liquid based synthesis method for uniform luminescent lanthanide fluoride nanoparticles", *Nanotechnology*. **18** (2007). doi:10.1088/0957-4484/18/45/455606.
- (5) R. Ma, Y. Zhou, L. Yao, G. Liu, Z. Zhou, J.M. Lee, J. Wang, Q. Liu, "Capacitive behaviour of MnF₂ and CoF₂ submicro/nanoparticles synthesized via a mild ionic liquid-assisted route", *J. Power Sources*. **303** (2016) 49–56. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.10.102.
- (6) D.S. Jacob, L. Bitton, J. Grinblat, I. Felner, Y. Koltypin, A. Gedanken, R. V April, V. Re, M. Recci, V. April, "Are Ionic Liquids Really a Boon for the Synthesis of Inorganic Materials ? A General Method for the Fabrication of Nanosized Metal Fluorides", *Chem. Mater.* **299** (2006) 3162–3168. doi:10.1021/cm060782g.
- (7) S.K. Peng, X.Z. Xiao, R.J. Xu, L. Li, F. Wu, S.Q. Li, Q.D. Wang, L.X. Chen, "Hydrogen storage behaviors and microstructure of MF₃ (M=Ti, Fe)-doped magnesium hydride", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* **20** (2010) 1879–1884. doi:10.1016/S1003-6326(09)60389-7.
- (8) Y.T. Teng, S.S. Pramana, J. Ding, T. Wu, R. Yazami, "Investigation of the conversion mechanism of nanosized CoF₂", *Electrochim. Acta.* **107** (2013) 301–312. doi:10.1016/j.electacta.2013.05.107.
- (9) D. Dambournet, Sur de nouveaux composés hydroxyfluores nanostructurés à base d'aluminium: synthèses, structures et propriétés acides (Lewis/Bronsted), Thèse Université de Bordeaux 1, 2008.
- (10) F. He, P. Yang, D. Wang, N. Niu, S. Gai, X. Li, "Self-Assembled β-NaGdF₄ Microcrystals : Hydrothermal Synthesis, Morphology Evolution, and Luminescence Properties", *Inorg. Chem.* **50** (2011) 4116–4124. doi:10.1021/ic200155q.
- (11) B. Huang, Z. Liu, J.M. Hong, X.T. Chen, Z.L. Xue, X.Z. You, "Solvothermal growth and characterization of one-dimensional-nanostructured materials NH₄LnF₄ and LnF₃ (Ln=Nd, Sm, Eu, Gd and Tb)", *J. Cryst. Growth.* **276** (2005) 613–620. doi:10.1016/j.jcrysgro.2004.11.395.
- (12) X. Li, J. Lu, G. Peng, L. Jin, S. Wei, "Solvothermal synthesis of MnF₂ nanocrystals and the first-principle study of its electronic structure", *J. Phys. Chem. Solids.* **70** (2009) 609–615. doi:10.1016/j.jpcs.2009.01.004.
- (13) A. Grenier, A.G. Porras-Gutierrez, A. Desrues, S. Leclerc, O.J. Borkiewicz, H. Groult, D. Dambournet, "Synthesis and optimized formulation for high-capacity manganese fluoride (MnF₂) electrodes for lithium-ion batteries", *J. Fluor. Chem.* **224** (2019) 45–51. doi:10.1016/j.jfluchem.2019.05.007.
- (14) N.M. Shinde, P. V. Shinde, J.M. Yun, K.C. Gunturu, R.S. Mane, C. O'dwyer, K.H. Kim, "NiF₂ Nanorod Arrays for Supercapattery Applications", *ACS Omega.* **5** (2020) 9768–9774. doi:10.1021/acsomega.9b04219.
- (15) R. Clarenc, Synthèse et caractérisation de composés fluorés pour le piégeage de fluorures gazeux, Thèse Université de Bordeaux 1, 2010.
- (16) C. Pepin, Nanofluorures pour la réduction des impuretés dans le cycle du combustible nucléaire, Thèse Université de Bordeaux 1, 2013.
- (17) J.H. Lee, J. Im, J.R. Lee, H. Jang, J.C. Park, J. Lim, B.K. Cho, T.W. Kim, "Hierarchical nanostructured MnF₂ fabricated using rapid microwave synthesis as abnormal high-capacity of anode materials for Li-ion batteries", *J. Phys. Chem. Solids.* **161** (2022) 110477. doi:10.1016/j.jpcs.2021.110477.
- (18) Y. Wang, Z. Gohari Bajestani, J. Lhoste, S. Auguste, A. Hémon-Ribaud, M. Body, C. Legein, V.

- Maisonneuve, A. Guiet, S. Brunet, Z. Gohari Bajestani, J. Lhoste, S. Auguste, A. Hemon-Ribaud, M. Body, C. Legein, V. Maisonneuve, A. Guiet, S. Brunet, "The Effects of Various Parameters of the Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis on the Specific Surface Area and Catalytic Performance of MgF_2 Nanoparticles", *Materials (Basel)*. **13** (2020) 1–17. doi:10.3390/ma13163566.
- (19) D. Dambournet, A. Demourgues, C. Martineau, S. Pechev, J. Lhoste, J. Majimel, A. Vimont, J.C. Lavalley, C. Legein, J.Y. Buzaré, F. Fayon, A. Tressaud, "Nanostructured aluminium hydroxyfluorides derived from $\beta\text{-AlF}_3$ ", *Chem. Mater.* **20** (2008) 1459–1469. doi:10.1021/cm702603b.
- (20) P. Parhi, J. Kramer, V. Manivannan, "Microwave initiated hydrothermal synthesis of nano-sized complex fluorides, KMF_3 (K = Zn, Mn, Co, and Fe)", *J. Mater. Sci.* **43** (2008) 5540–5545. doi:10.1007/s10853-008-2833-5.
- (21) L. Ma, W.X. Chen, X.Y. Xu, L.M. Xu, X.M. Ning, "Synthesis and characterization of novel flower-like CeF_3 nanostructures via a rapid microwave method", *Mater. Lett.* **64** (2010) 1559–1561. doi:10.1016/j.matlet.2010.04.041.
- (22) F. Li, C. Li, X. Liu, T. Bai, W. Dong, X. Zhang, Z. Shi, S. Feng, "Microwave-assisted synthesis and up-down conversion luminescent properties of multicolor hydrophilic $\text{LaF}_3:\text{Ln}^{3+}$ nanocrystals", *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **42** (2013) 2015–2022. doi:10.1039/c2dt32295a.
- (23) C.C. Mi, Z.H. Tian, B.F. Han, C. Bin Mao, S.K. Xu, "Microwave-assisted one-pot synthesis of water-soluble rare-earth doped fluoride luminescent nanoparticles with tunable colors", *J. Alloys Compd.* **525** (2012) 154–158. doi:10.1016/j.jallcom.2012.02.095.
- (24) K. Scheurell, E. Kemnitz, "Fluorolytic Sol-Gel Synthesis of Nanometal Fluorides: Accessing New Materials for Optical Applications", *Inorganics*. **6** (2018) 128. doi:10.3390/inorganics6040128.
- (25) E. Kemnitz, S. Mahn, T. Krahl, "Nano metal fluorides: small particles with great properties", *ChemTexts*. **6** (2020) 1–27. doi:10.1007/s40828-020-00115-w.
- (26) C.P. Guntlin, T. Zund, K. V. Kravchyk, M. Worle, M.I. Bodnarchukab, M. V. Kovalenko, "Nanocrystalline FeF_3 and MF_2 (M = Fe, Co, and Mn) from metal trifluoroacetates and their Li(Na)-ion storage properties", *J. Mater. Chem. A*. **5** (2017) 7383–7393. doi:10.1039/C7TA00862G.
- (27) T.Y. Glazunova, A.I. Boltalin, P.P. Fedorov, "Synthesis of calcium, strontium, and barium fluorides by thermal decomposition of trifluoroacetates", *Russ. J. Inorg. Chem.* **51** (2006) 983–987. doi:10.1134/S0036023606070011.
- (28) A. Astruc, C. Cochon, S. Dessources, S. Célérier, S. Brunet, "High specific surface area metal fluorides as catalysts for the fluorination of 2-chloropyridine by HF", *Appl. Catal. A Gen.* **453** (2013) 20–27. doi:10.1016/j.apcata.2012.11.043.
- (29) M. Mosiadz, K.L. Juda, S.C. Hopkins, J. Soloduchko, B.A. Glowacki, "An in-depth in situ IR study of the thermal decomposition of yttrium trifluoroacetate hydrate", *J. Therm. Anal. Calorim.* **107** (2012) 681–691. doi:10.1007/s10973-011-1772-6.
- (30) N. Bensalah, D. Turki, K. Saoud, "Surfactant-aided impregnation of MnF_2 into CNT fabrics as cathode material with high electrochemical performance for lithium ion batteries", *Mater. Des.* **147** (2018) 167–174. doi:10.1016/j.matdes.2018.03.045.
- (31) Q. Huang, K. Turcheniuk, X. Ren, A. Magasinski, D. Gordon, N. Bensalah, G. Yushin, "Insights into the Effects of Electrolyte Composition on the Performance and Stability of FeF_2 Conversion-Type Cathodes", *Adv. Energy Mater.* **9** (2019) 1–11. doi:10.1002/aenm.201803323.
- (32) X. Wang, W. Gu, J.T. Lee, N. Nitta, J. Benson, A. Magasinski, M.W. Schauer, G. Yushin, "Carbon Nanotube- CoF_2 Multifunctional Cathode for Lithium Ion Batteries: Effect of Electrolyte on Cycle Stability", *Small*. **11** (2015) 5164–5173. doi:10.1002/smll.201501139.
- (33) N. Bensalah, D. Turki, F.Z. Kamand, K. Saoud, "Hierarchical Nanostructured MWCNT- MnF_2 Composites With Stable Electrochemical Properties as Cathode Material for Lithium Ion Batteries", *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **215** (2018) 1–11. doi:10.1002/pssa.201800151.
- (34) N. Dimov, A. Nishimura, K. Chihara, A. Kitajou, I.D. Gocheva, S. Okada, "Transition metal NaMF_3 compounds as model systems for studying the feasibility of ternary Li-M-F and Na-M-F single

- phases as cathodes for lithium-ion and sodium-ion batteries", *Electrochim. Acta.* **110** (2013) 214–220. doi:10.1016/j.electacta.2013.05.103.
- (35) I.D. Gocheva, M. Nishijima, T. Doi, S. Okada, J. ichi Yamaki, T. Nishida, "Mechanochemical synthesis of NaMF_3 (M = Fe, Mn, Ni) and their electrochemical properties as positive electrode materials for sodium batteries", *J. Power Sources.* **187** (2009) 247–252. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.10.110.
- (36) R.P. Patel, M.P. Patel, A.M. Suthar, "Spray-drying technology : an overview", *Indian J. Sci. Technol.* **2** (2009) 44–47. doi:10.17485/ijst/2009/v2i10.3.
- (37) D. Santos, A.C. Maurício, V. Sencadas, J.D. Santos, M.H. Fernandes, P.S. Gomes, Spray Drying: An Overview, in: *Biomater. - Phys. Chem. - New Ed.*, 2018: pp. 9–35. doi:10.5772/intechopen.72247.
- (38) R. Vehring, "Pharmaceutical particle engineering via spray drying", *Pharm. Res.* **25** (2008) 999–1022. doi:10.1007/s11095-007-9475-1.
- (39) R. Vehring, W.R. Foss, D. Lechuga-Ballesteros, "Particle formation in spray drying", *J. Aerosol Sci.* **38** (2007) 728–746. doi:10.1016/j.jaerosci.2007.04.005.
- (40) N. Belletti, M. Gatti, B. Bottari, E. Neviani, G. Tabanelli, F. Gardini, "The size of native milk fat globules affects physico-chemical and sensory properties", *J. Food Prot.* **72** (2009) 2162–2169. doi:10.1051/lait.
- (41) L. Sun, L.C. Chow, "Preparation and properties of nano-sized calcium fluoride for dental applications", *Dent. Mater.* **24** (2007) 111–116. doi:10.1016/j.dental.2007.03.003.
- (42) H.H.K. Xu, J.L. Moreau, L. Sun, L.C. Chow, "Biomaterials Strength and fluoride release characteristics of a calcium fluoride based dental nanocomposite", *Biomaterials.* **29** (2008) 4261–4267. doi:10.1016/j.biomaterials.2008.07.037.
- (43) G. Liang, X. Sun, J. Lai, C. Wei, Y. Huang, H. Hu, "Adding lithium fluoride to improve the electrochemical properties $\text{SnO}_2@\text{C}$ / MWCNTs composite anode for lithium-ion batteries", *J. Electroanal. Chem.* **853** (2019) 113401. doi:10.1016/j.jelechem.2019.113401.
- (44) M. Brisbois, N. Krins, R.P. Hermann, A. Schrijnemakers, R. Cloots, B. Vertruyen, F. Boschini, "Spray-drying synthesis of $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ / carbon powders for lithium-ion batteries", *Mater. Lett.* **130** (2014) 263–266. doi:10.1016/j.matlet.2014.05.121.
- (45) L. Sronek, Nouveaux oxydes et oxyfluorures divisés à base de cérium à propriétés anti-UV, Thèse Université de Bordeaux 1, 2007.
- (46) V. Malgras, Q. Ji, Y. Kamachi, T. Mori, F.K. Shieh, K.C.W. Wu, K. Ariga, Y. Yamauchi, "Templated synthesis for nanoarchitected porous materials", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **88** (2015) 1171–1200. doi:10.1246/bcsj.20150143.
- (47) B. Sakintuna, Y. Yurum, "Templated Porous Carbons : A Review Article", *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** (2005) 2893–2902. doi:10.1021/ie049080w.
- (48) Z. Goharibajestani, Y. Wang, V. Camus-Génot, S. Arrii, J.D. Comparot, B. Polteau, J. Lhoste, C. Galven, V. Gunes, A. Hémon-Ribaud, S. Pascual, M. Body, C. Legein, V. Maisonneuve, S. Brunet, A. Guiet, "MgF₂-Based Organized Porous Inorganic Nanofluorides as Heterogeneous Catalysts for Fluorination of 2-Chloropyridine", *ACS Appl. Nano Mater.* **4** (2021) 10601–10612. doi:10.1021/acsnm.1c01768.
- (49) Y. Wang, X. Yang, X. Jing, J. Dai, M. Dong, Y. Yan, "Adsorption of phosphorus on lanthanum doped carbon films guided by self-assembly of cellulose nanocrystalline", *J. Mol. Liq.* **319** (2020) 114148. doi:10.1016/j.molliq.2020.114148.
- (50) J. Zhao, S. Ge, L. Liu, Q. Shao, X. Mai, C.X. Zhao, L. Hao, T. Wu, Z. Yu, Z. Guo, "Microwave Solvothermal Fabrication of Zirconia Hollow Microspheres with Different Morphologies Using Pollen Templates and Their Dye Adsorption Removal", *Ind. Eng. Chem. Res.* **57** (2018) 231–241. doi:10.1021/acs.iecr.7b04000.
- (51) X. Fan, Z. Zhang, G. Li, N.A. Rowson, "Attachment of solid particles to air bubbles in surfactant-free aqueous solutions", *Chem. Eng. Sci.* **59** (2004) 2639–2645. doi:10.1016/j.ces.2004.04.001.
- (52) C. Yan, D. Xue, "Polyhedral construction of hollow ZnO microspheres by CO₂ bubble templates", *J. Alloys Compd.* **431** (2007) 241–245. doi:10.1016/j.jallcom.2006.05.064.

- (53) K. Li, J. Yang, J. Gu, "Hierarchically Porous MOFs Synthesized by Soft-Template Strategies", *Accounts Chem. Res.* **55** (2022) 2235–2247. doi:10.1021/acs.accounts.2c00262.
- (54) C. Wu Chunfei, L. Wang Leizhi, P.T. Williams, J. Shi Jeffrey, J. Huang, "Hydrogen production from biomass gasification with Ni/MCM-41 catalysts: Influence of Ni content", *Appl. Catal. B Environ.* **108–109** (2011) 6–13. doi:10.1016/j.apcatb.2011.07.023.
- (55) P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori, R. Raja, H. Yamashita, "Functionalized mesoporous SBA-15 silica: Recent trends and catalytic applications", *Nanoscale.* **12** (2020) 11333–11363. doi:10.1039/d0nr00732c.
- (56) D. Bernsmeier, J. Polte, E. Ortel, T. Krahl, E. Kemnitz, R. Kraehnert, "Antireflective Coatings with Adjustable Refractive Index and Porosity Synthesized by Micelle-Templated Deposition of MgF_2 Sol Particles", *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **6** (2014) 19559–19565. doi:10.1021/am5052685.
- (57) H.K. Raut, S.S. Dinachali, K.K. Ansah-Antwi, V. Anand Ganesh, S. Ramakrishna, "Fabrication of highly uniform and porous MgF_2 anti-reflective coatings by polymer-based sol-gel processing on large-area glass substrates", *Nanotechnology.* **24** (2013) 505201–505209. doi:10.1088/0957-4484/24/50/505201.
- (58) T. Kyotani, N. Sonobe, A. Tomita, "Formation of highly orientated graphite from polyacrylonitrile by using a two-dimensional space between montmorillonite lamellae", *Nature.* **331** (1988) 331–333. doi:10.1038/331331a0.
- (59) X. Deng, K. Chen, H. Tü Ysü, "Protocol for the Nanocasting Method: Preparation of Ordered Mesoporous Metal Oxides", *Chem. Mater.* **29** (2017) 40–52. doi:10.1021/acs.chemmater.6b02645.
- (60) W. Yue, W. Zhou, "Crystalline mesoporous metal oxide", *Prog. Nat. Sci.* **18** (2008) 1329–1338. doi:10.1016/j.pnsc.2008.05.010.
- (61) Y. Mao, F. Zhang, S.S. Wong, "Ambient template-directed synthesis of single-crystalline alkaline-earth metal fluoride nanowires", *Adv. Mater.* **18** (2006) 1895–1899. doi:10.1002/adma.200600358.
- (62) F. Zhang, D. Zhao, "Fabrication of ordered magnetite-doped rare earth fluoride nanotube arrays by nanocrystal self-assembly", *Nano Res.* **2** (2009) 292–305. doi:10.1007/s12274-009-9027-6.
- (63) F. Zhang, Y. Wan, Y. Shi, B. Tu, D. Zhao, "Ordered mesostructured rare-earth fluoride nanowire arrays with upconversion fluorescence", *Chem. Mater.* **20** (2008) 3778–3784. doi:10.1021/cm800489e.
- (64) A. Stein, B.E. Wilson, S.G. Rudisill, "Design and functionality of colloidal-crystal-templated materials—chemical applications of inverse opals", *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 2763–2803. doi:10.1039/c2cs35317b.
- (65) O.D. Velev, T.A. Jede, R.F. Lobo, A.M. Lenhoff, "Porous silica via colloidal crystallization", *Nature.* **389** (1997) 447–448. doi:10.1038/38918.
- (66) A. Stein, R.C. Schroden, "Colloidal crystal templating of three-dimensionally ordered macroporous solids: Materials for photonics and beyond", *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **5** (2001) 553–564. doi:10.1016/S1359-0286(01)00022-5.
- (67) Y.J. Lee, P. V. Braun, "Tunable inverse opal hydrogel pH sensors", *Adv. Mater.* **15** (2003) 563–566. doi:10.1002/adma.200304588.
- (68) C.M. Doherty, R.A. Caruso, B.M. Smarsly, C.J. Drummond, "Colloidal crystal templating to produce hierarchically porous $LiFePO_4$ electrode materials for high power lithium ion batteries", *Chem. Mater.* **21** (2009) 2895–2903. doi:10.1021/cm900698p.
- (69) B.R. Duan, Q. Cao, "Hierarchically porous Co_3O_4 film prepared by hydrothermal synthesis method based on colloidal crystal template for supercapacitor application", *Electrochim. Acta.* **64** (2012) 154–161. doi:10.1016/j.electacta.2012.01.004.
- (70) Y. Chen, C. Du, Y. Lang, L. Jia, R. Chen, B. Shan, "Carboxyl-modified colloidal crystal templates for the synthesis of three-dimensionally ordered macroporous $SrMn_2O_5$ mullite and its application in NO_x -assisted soot combustion", *Catal. Sci. Technol.* **8** (2018) 5955–5962. doi:10.1039/c8cy01663a.
- (71) Z.X. Li, L. Le Li, H.P. Zhou, Q. Yuan, C. Chen, L.D. Sun, C.H. Yan, "Colour modification action of an

- upconversion photonic crystal", *Chem. Commun.* (2009) 6616–6618. doi:10.1039/b911734b.
- (72) J. Noack, K. Teinz, C. Schaumberg, C. Fritz, S. Rüdiger, E. Kemnitz, "Metal fluoride materials with complex pore structure and organic functionality", *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 334–338. doi:10.1039/C0JM02204G.
- (73) L. Tao, W. Xu, Y. Zhu, L. Xu, H. Zhu, Y. Liu, S. Xu, P. Zhou, H. Song, "Modulation of upconversion luminescence in Er³⁺, Yb³⁺-codoped lanthanide oxyfluoride (YOF, GdOF, LaOF) inverse opals", *J. Mater. Chem. C* **2** (2014) 4186–4195. doi:10.1039/c4tc00024b.
- (74) B. Polteau, A. Guiet, J. Lhoste, S. Pascual, V. Maisonneuve, S. Brunet, A. Hémon-Ribaud, C. Galven, *Matériaux fluorures inorganiques mésoporeux*, WO2020104758, 2020.
- (75) S.T. Camli, F. Buyukserin, O. Balci, G.G. Budak, "Size controlled synthesis of sub-100 nm monodisperse poly(methylmethacrylate) nanoparticles using surfactant-free emulsion polymerization", *J. Colloid Interface Sci.* **344** (2010) 528–532. doi:10.1016/j.jcis.2010.01.041.
- (76) S. Bhattacharjee, "DLS and zeta potential - What they are and what they are not?", *J. Control. Release.* **235** (2016) 337–351. doi:10.1016/j.jconrel.2016.06.017.
- (77) M.G. Ruiz, J.A. Pliego, L.E.N. Franco, C.M. Álvarez, J.P. Pariente, N.C.M. Guaregua, "Synthesis and characterization of a mesoporous cerium oxide catalyst for the conversion of glycerol", *J. Appl. Res. Technol.* **16** (2018) 511–523. doi:10.22201/icat.16656423.2018.16.6.748.
- (78) T. Wang, O. Sel, I. Djerdj, B. Smarsly, "Preparation of a large Mesoporous CeO₂ with crystalline walls using PMMA colloidal crystal templates", *Colloid Polym. Sci.* **285** (2006) 1–9. doi:10.1007/s00396-006-1526-3.

CHAPITRE 3

Fluoration sous F_2 moléculaire de fluorures de métaux de transition

Ce chapitre présente dans un premier temps la synthèse et la caractérisation de nanofluorures $MF_{2-x}(OH)_x$ dont la fluoration sous F_2 conduit à la formation de phases MF_3 . Une attention particulière sera portée sur la composition chimique de ces hydroxyfluorures qui peut impacter fortement leur morphologie et leur structure. Dans une seconde partie, la synthèse de fluorométalates d'alcalin à haute valence obtenus par fluoration sous F_2 de phases $A_xM^{+2}F_{2+x}$ ($A = Na, K$) dont le protocole de synthèse est présenté au *Chapitre 2*.

I. Fluoration de nanofluorures divalents à base de métaux 3d

I.1. Synthèse de nanofluorures $MF_{2-x}(OH)_x$

Décomposition thermique (TD) d'hexafluorosilicates métalliques hexahydratés

I.1.1.1 Analyses structurale et morphologique des phases $MSiF_6(H_2O)_6$

Les fluorosilicates métalliques divalents $M^{2+}SiF_6(H_2O)_6$ ($M = Mn, Co, Ni$) sont synthétisés avec de bons rendements de réaction par précipitation à température ambiante selon la procédure mentionnée 1.1.1 au Chapitre 2 (paragraphe II.2.1). Les diagrammes DRX sur poudre des solides obtenus sont indexés dans une maille hexagonale, dans le groupe d'espace trigonal $P-3$ pour $MnSiF_6(H_2O)_6$ (ICSD 59274¹) et $R-3$ pour $CoSiF_6(H_2O)_6$ (ICSD 02900²) et $NiSiF_6(H_2O)_6$ (ICSD 34758³). Les affinements de profil avec la méthode Le Bail ont été effectués et de bons facteurs d'accord sont obtenus, attestant de la pureté phasique (Figure 1, Tableau 1). Les paramètres de maille résultant de l'affinement des trois phases $MSiF_6(H_2O)_6$ sont en bon accord avec ceux de la littérature.

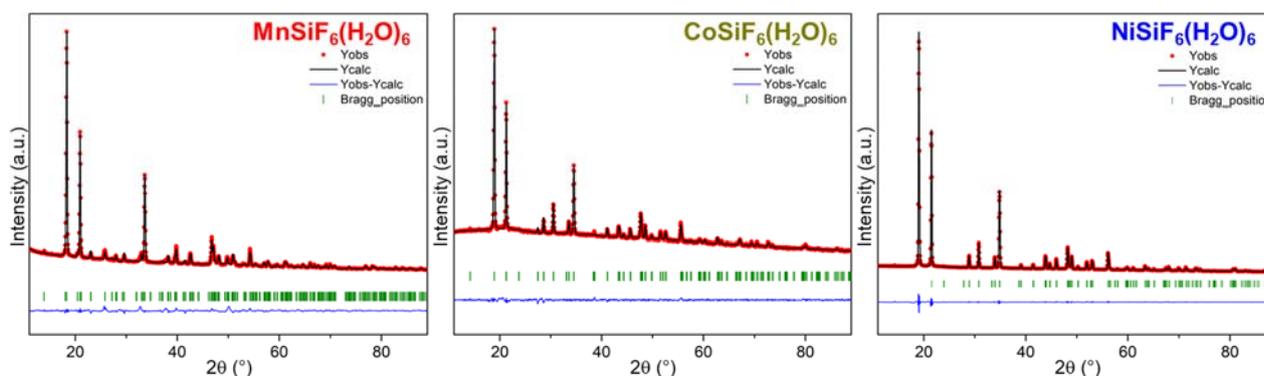


Figure 1. Diagrammes DRX (rouge) et affinements Le Bail (noir) des phases $MSiF_6(H_2O)_6$ ($M = Mn, Co, Ni$). La différence apparaît en bleu et les tirets verticaux verts marquent les positions des réflexions.

Tableau 1. Données cristallographiques des phases $MSiF_6(H_2O)_6$ obtenues par affinement de profil des diagrammes DRX par la méthode Le Bail.

Matériau	$MnSiF_6(H_2O)_6$	$CoSiF_6(H_2O)_6$	$NiSiF_6(H_2O)_6$
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	305.1	309.1	308.8
Système cristallin	Trigonal		
Groupe d'espace	$P-3$ (N° 147)	$R-3$ (N° 148)	
a (Å)	9.691(1)	9.380(1)	9.312(1)
c (Å)	9.833(1)	9.744(1)	9.626(1)
V (Å ³) / Z	799.8(2) / 3	742.4(1) / 3	722.9(1) / 3
Longueur d'onde (Å)	1.54056		
Domaine 2θ (°)	10-90		
Nombre de réflexions	861	274	169
Paramètres affinés	36	40	49
χ^2	6.55	1.43	7.2
R_p / R_{wp}	0.135 / 0.112	0.187 / 0.074	0.072 / 0.066
¹ $MnSiF_6(H_2O)_6$ (ICSD 59274): $P-3$, a = 9.672(3) Å, c = 9.834(3) Å, V = 796.7 Å ³ ² $CoSiF_6(H_2O)_6$ (ICSD 02900): $R-3$, a = 9.358(16) Å, c = 9.712(14) Å, V = 736.5 Å ³ ³ $NiSiF_6(H_2O)_6$ (ICSD 34758): $R-3$, a = 9.313(3) Å, c = 9.623(3) Å, V = 722.8 Å ³			

L'obtention de cristaux de taille micrométrique et de morphologie hexagonale, confirmée par MEB, est compatible avec le système cristallin des phases $\text{MSiF}_6(\text{H}_2\text{O})_6$ (Figure 2). Les spectres IR de ces fluorosilicates présentent des profils très similaires avec deux signatures caractéristiques (Figure 4c). D'une part, deux bandes larges à 3500 et 3450 cm^{-1} ainsi qu'une bande étroite à 1600 cm^{-1} sont visibles et attribuées respectivement aux modes de vibration d'élongation ($\nu_{\text{O-H}}$) et de déformation ($\delta_{\text{H-O-H}}$) des molécules d'eau de structure. A plus bas nombre d'onde, les deux bandes observées à 700 et 480 cm^{-1} correspondent aux vibrations du groupement SiF_6^{2-} . Étant donné que ces fluorosilicates ont été obtenus pour des concentrations élevées en HF, les substitutions F/OH sont très faibles dans ces matériaux, comme le confirment les titrages d'ions fluorure F^- (paragraphe II en Annexes 2).

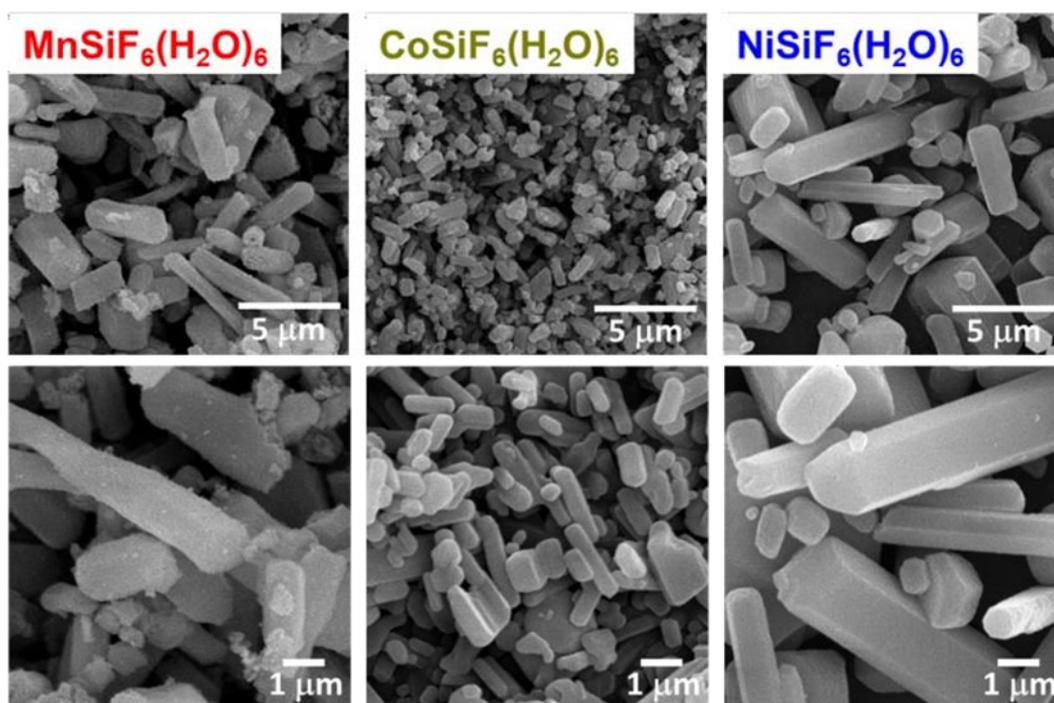
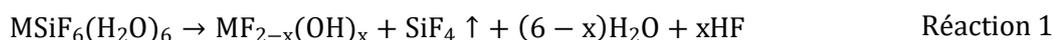


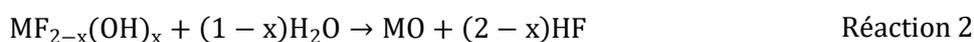
Figure 2. Images MEB des phases $\text{MSiF}_6(\text{H}_2\text{O})_6$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$ et Ni).

I.1.1.2 Analyses thermiques des phases $\text{MSiF}_6(\text{H}_2\text{O})_6$

Le comportement thermique des phases $\text{MSiF}_6(\text{H}_2\text{O})_6$ a été étudié par thermodiffraction des rayons X et ATG sous atmosphère inerte (N_2). Les thermodiffractogrammes montrent trois domaines de température principaux (Figure 3). Le premier correspond à la stabilité de la structure des composés $\text{MSiF}_6(\text{H}_2\text{O})_6$ (en rouge). Les départs de SiF_4 , de molécules d'eau et de HF sous forme gazeuse conduisent à l'apparition des phases $\text{MF}_{2-x}(\text{OH})_x$ (en vert) selon la Réaction 1 :



A haute température, les phases $\text{MF}_{2-x}(\text{OH})_x$ réagissent avec la faible quantité d'eau présente dans l'atmosphère de N_2 (moins de 3 ppm) pour former des oxydes selon la Réaction 2 :



Les domaines de stabilité en température des phases $MF_{2-x}(OH)_x$ sont résumés au Tableau 2. Bien que la formation de ces phases soit gouvernée par un même processus thermique, des différences structurales sont observées selon la nature du cation métallique. Une structure de type rutile apparaît pour les composés au manganèse et au cobalt tandis qu'une structure différente est observée pour le composé au nickel ; elle semble isotype de δ -FeOOH (ICSD 38299⁴) et de formulation $3NiF_2 \cdot NiFOH$ (ICSD 280697⁵) laquelle est probablement erronée.

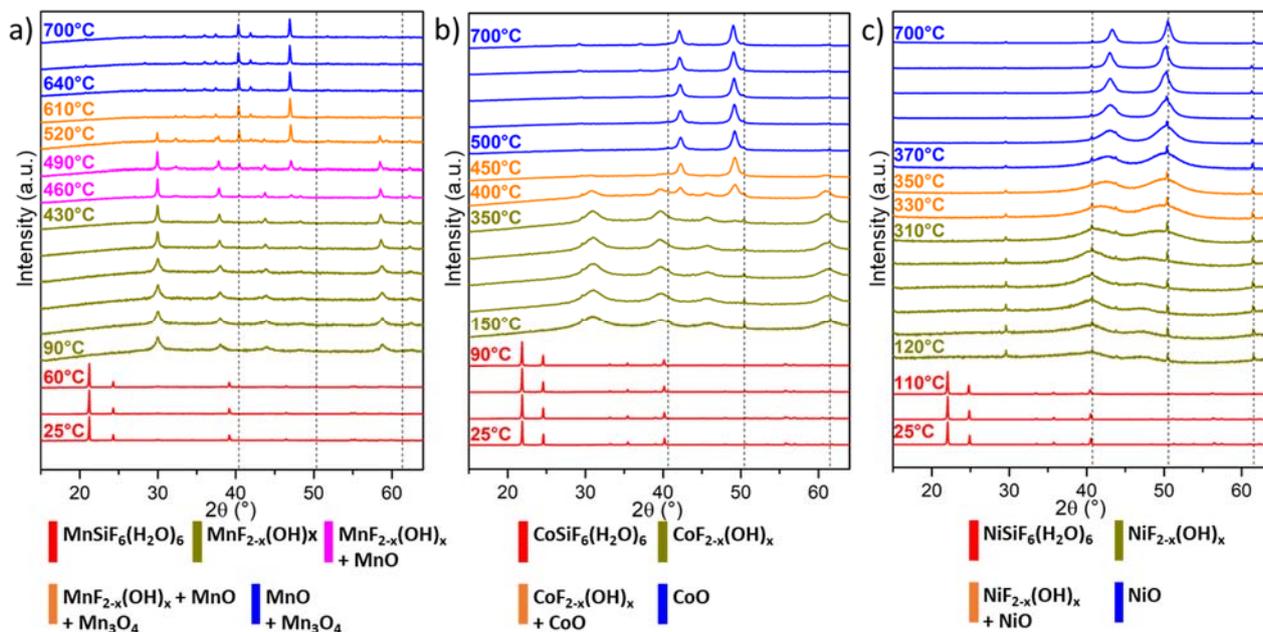


Figure 3. Thermodiffractogrammes DRX sous N_2 de : a) $MnSiF_6(H_2O)_6$, b) $CoSiF_6(H_2O)_6$ et c) $NiSiF_6(H_2O)_6$.

Tableau 2. Domaines de stabilité en température des phases $MSiF_6(H_2O)_6$ et de leurs produits de décomposition successifs sous N_2 .

M	$MSiF_6(H_2O)_6$	$MF_{2-x}(OH)_x$	Oxydes
Mn	$T \leq 60^\circ C$	$90 \leq T \leq 430^\circ C$	$T \geq 640^\circ C$, MnO/Mn ₃ O ₄
Co	$T \leq 90^\circ C$	$150 \leq T \leq 350^\circ C$	$T \geq 500^\circ C$, CoO
Ni	$T \leq 110^\circ C$	$120 \leq T \leq 310^\circ C$	$T \geq 360^\circ C$, NiO

En parallèle, des ATG ont été réalisées sous N_2 et sous air ambiant (Figure 4a et b, respectivement). Sous N_2 , les mêmes événements thermiques mentionnés précédemment dans les thermodiffractogrammes sont observés. Premièrement, les pertes de masse supérieures à 60% lors de la décomposition des fluorosilicates métalliques sous N_2 sont en accord avec la formation des hydroxyfluorures $MF_{2-x}(OH)_x$, lesquels sont relativement stables jusqu'à 700°C (Tableau 3). En effet, ils réagissent lentement et partiellement avec les traces d' H_2O contenues dans l'atmosphère de N_2 conduisant à la formation d'oxyde(s). Sous air ambiant, le comportement thermique des phases $MSiF_6(H_2O)_6$ est relativement proche de celui sous N_2 . Néanmoins, le domaine de stabilité en température des phases $MF_{2-x}(OH)_x$ est réduit du fait d'une hydrolyse des hydroxyfluorures plus importante de par la présence d'humidité dans l'air ambiant. Dans les deux cas, les pertes de masse expérimentales sont compatibles avec les pertes théoriques (Tableau 3). A noter que dans ce tableau,

les pertes de masse théoriques à 250°C sont calculées pour la formation d'un pur fluorure $M^{2+}F_2$ et celles à 800°C correspondent à la formation de l'oxyde correspondant $M^{2+}O$. En raison d'un plus large domaine d'existence des phases $MF_{2-x}(OH)_x$ sous N_2 , leur préparation par décomposition thermique de $MSiF_6(H_2O)_6$ a été réalisée sous flux d'azote. La température et la durée de traitement ont été optimisées pour éviter la formation d'oxyde(s) : à 250°C pendant 3 h pour les phases $MSiF_6(H_2O)_6$ à base de manganèse et de cobalt, et pendant 6 h pour le composé au nickel. Les spectres IR après traitement thermique confirment la stabilisation des composés $MF_{2-x}(OH)_x$ (Figure 4c). En effet, les bandes attribuées aux modes de vibrations des molécules d'eau structurale et des groupements SiF_6^{2-} disparaissent tandis que l'apparition de nouvelles bandes à 1090 cm^{-1} , attribuées aux groupements OH, est cohérente avec la formation des hydroxyfluorométalates.

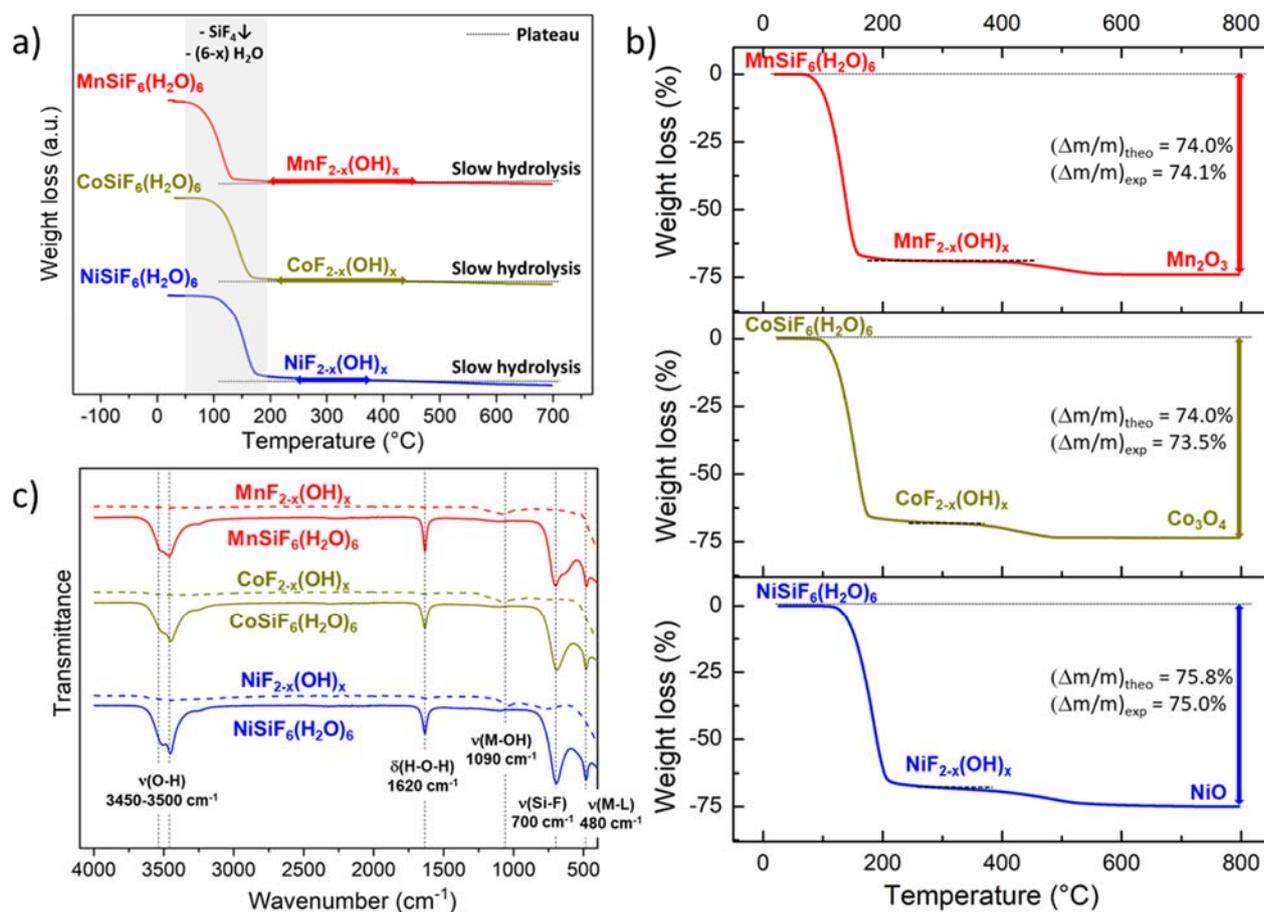


Figure 4. ATG des phases $MSiF_6(H_2O)_6$ a) sous N_2 et b) sous air ambient. c) Spectres IR avant et après traitement thermique des phases $MSiF_6(H_2O)_6$ à 250°C sous N_2 .

Tableau 3. Pertes de masse théoriques et expérimentales (%) issues des ATG des phases $MSiF_6(H_2O)_6$.

Matériau	Sous N_2 – à 250°C		Sous N_2 – à 700°C		Sous air – à 800°C	
	$(\Delta m/m)_{theo}$	$(\Delta m/m)_{exp}$	$(\Delta m/m)_{theo}$	$(\Delta m/m)_{exp}$	$(\Delta m/m)_{theo}$	$(\Delta m/m)_{exp}$
$MnSiF_6(H_2O)_6$	69.5	67.0	74.1	68.6	74.1	74.1
$CoSiF_6(H_2O)_6$	68.6	67.6	74.0	70.9	74.0	73.5
$NiSiF_6(H_2O)_6$	68.7	68.8	75.8	74.3	75.8	75.0

Synthèse solvothermale assistée par chauffage micro-ondes (MW)

Les phases $MF_{2-x}(OH)_x$ ont également été synthétisées *via* la méthode solvothermale assistée par chauffage micro-ondes à partir d'acétate métallique et d'acide fluorhydrique aqueux (HF_{aq} , 40%) avec un rapport molaire F/M = 2.3 dans du méthanol (paragraphe II.1 du Chapitre 2). Le léger excès de HF a permis d'augmenter le rendement de réaction à plus de 80%. A titre de comparaison, les diagrammes DRX sur poudre des phases $MF_{2-x}(OH)_x$ obtenues par synthèse micro-ondes et par TD de $MSiF_6(H_2O)_6$ sont représentés à la Figure 5.

I.2. Analyses structurale et morphologique des phases $MF_{2-x}(OH)_x$

Quelle que soit la méthode de synthèse, la structure rutile est stabilisée pour les phases au Mn et Co, tandis qu'une nouvelle variété de $MF_{2-x}(OH)_x$ apparaît pour le nickel avec une structure isotype de δ -FeOOH (Figure 5). Pour comprendre cette variation structurale, une substitution F/OH a été suspectée. Un titrage des ions fluorure a été réalisé par ionométrie à l'aide d'une électrode sélective des ions fluorure. Les formulations chimiques déduites de cette analyse sont indiquées à la Figure 5 et détaillées au paragraphe II des Annexes 2. Les taux x d'ions hydroxyde dans $MF_{2-x}(OH)_x$ sont estimés à 0.4 pour $MnF_{2-x}(OH)_x$ et, 0.5 (MW) et 0.7 (TD) pour $CoF_{2-x}(OH)_x$. Pour les phases $NiF_{2-x}(OH)_x$, la substitution F/OH est plus importante, avec des teneurs en hydroxyde et fluorure proches de 1.

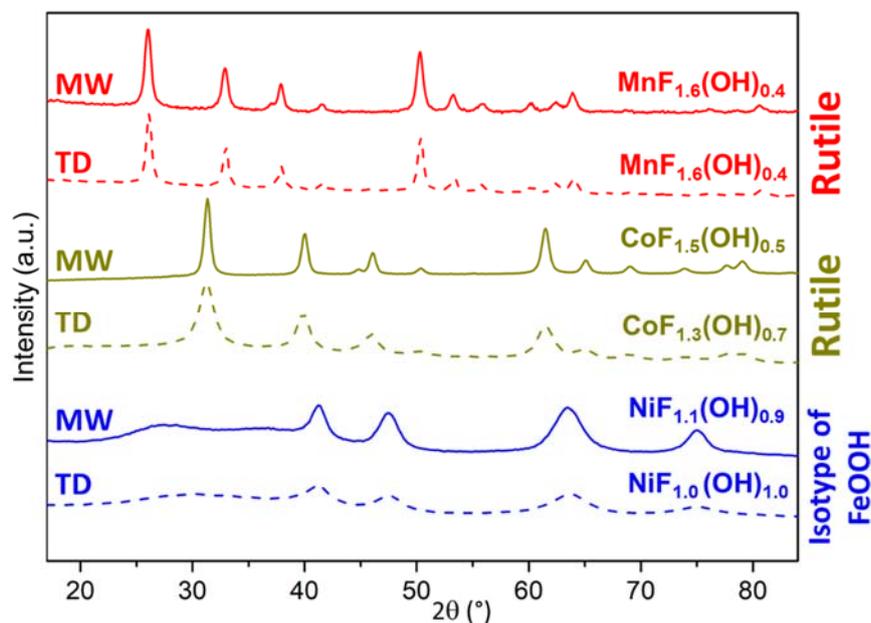


Figure 5. Diagrammes DRX des phases $MF_{2-x}(OH)_x$ obtenues par voie micro-ondes (MW) et thermolyse des phases $MSiF_6(H_2O)_6$ (TD).

Ces analyses montrent que la structure des phases $MF_{2-x}(OH)_x$ est corrélée aux taux de groupements hydroxyle : la structure cristalline de type rutile est stabilisée pour $x < 0.7$ et de type δ -FeOOH lorsque x est proche de 1. Si cette dernière est rencontrée dans de nombreux oxyhydroxymétallates (III) (MOOH), elle reste néanmoins inédite en présence d'un cation divalent.

La pureté des phases $\text{MF}_{2-x}(\text{OH})_x$ au manganèse et au cobalt a été confirmée par affinement Rietveld en utilisant la structure rutile comme modèle structural. Les atomes métalliques sont situés dans le site cristallographique $2a$ et, une occupation statistique des atomes de fluor et d'oxygène sur le site $4f$ a été considérée. Le taux de substitution F/OH a été appliqué à partir des formulations obtenues par les titrages des ions fluorure. Les paramètres de déplacement atomique (PDA) isotropes ont été contraints étant donné la faible cristallinité des phases, sur la base des données monocristal de MnF_2 (ICSD 71024 - $B_{\text{iso}}(\text{Mn}) = 0.57 \text{ \AA}^2$ et $B_{\text{iso}}(\text{F/O}) = 1.00 \text{ \AA}^2$) et CoF_2 (ICSD 98785 - $B_{\text{iso}}(\text{Co}) = 0.50 \text{ \AA}^2$ et $B_{\text{iso}}(\text{F/O}) = 0.82 \text{ \AA}^2$). Au bilan, de bons facteurs d'accord sont obtenus pour les quatre affinements (Figure 6, Tableau 4) et les coordonnées atomiques et PDA isotropes des trois phases sont présentés au Tableau 5.

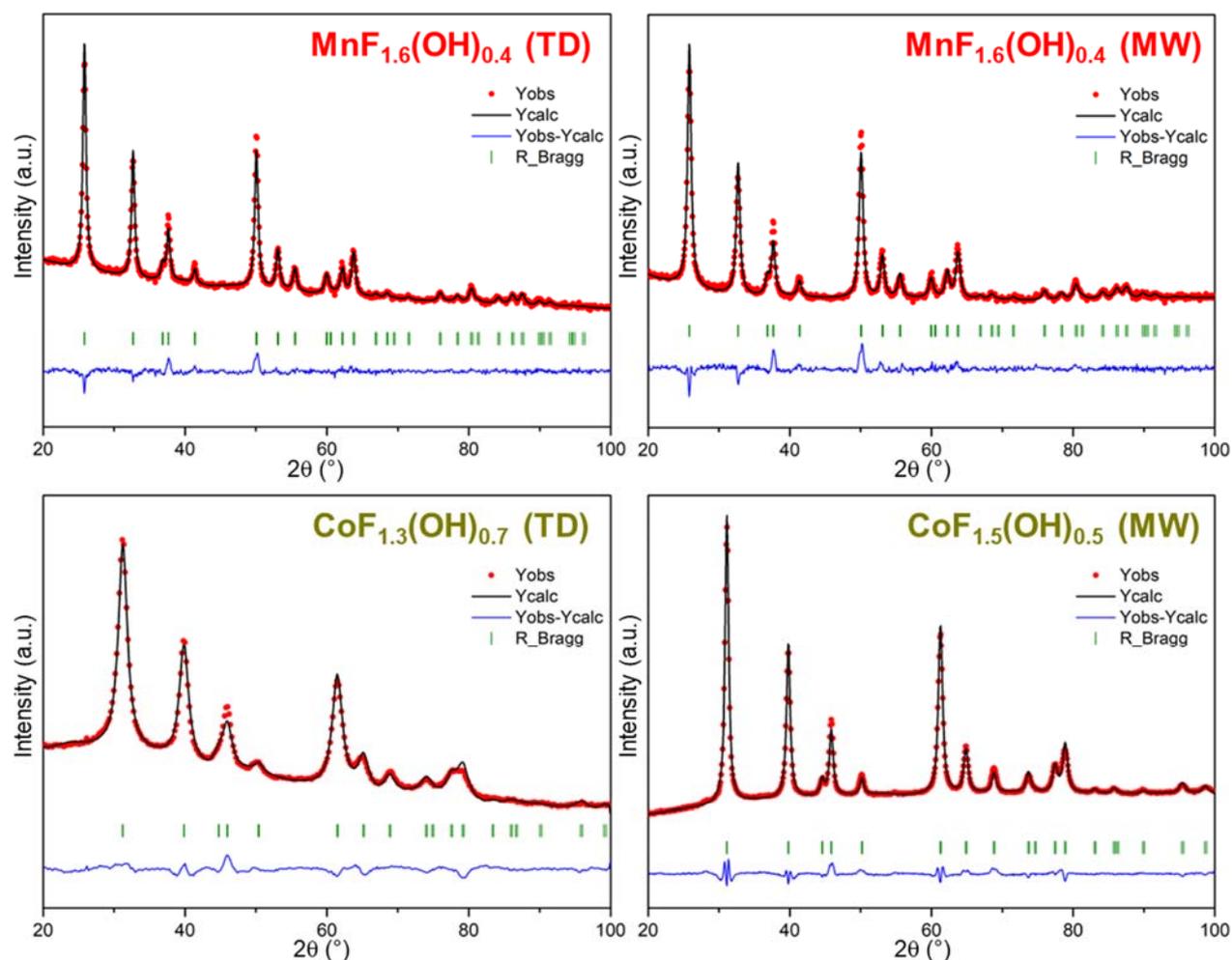


Figure 6. Affinements Rietveld des diagrammes DRX des phases $\text{MF}_{2-x}(\text{OH})_x$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$).

La structure rutile est constituée de chaînes d'octaèdres connectés par arêtes, dite chaîne rutile, et reliées entre elles par sommets. Les octaèdres MF_6 , plus ou moins déformés, possèdent quatre distances courtes dans le plan équatorial (F_{eq}) et deux longues avec les F apicaux (F_{ap}). Si les paramètres de maille des composés $\text{MF}_{2-x}(\text{OH})_x$ et MF_2 sont relativement proches, une distorsion octaédrique plus conséquente apparaît dans les phases $\text{MF}_{2-x}(\text{OH})_x$; elle s'accroît d'après la différence ($d_{\text{M-F}_{\text{eq}}} - d_{\text{M-F}_{\text{ap}}}$) lorsque les substitutions F/OH ($S_{\text{F/OH}}$ en %) augmentent pour un élément donné (Tableau 6).

Tableau 4. Données cristallographiques des phases $MF_{2-x}(OH)_x$ ($M = Mn, Co$) de structure rutile obtenues par affinement Rietveld des diagrammes DRX.

Matériau	$MnF_{1.6}(OH)_{0.4}$ (MW)	$MnF_{1.6}(OH)_{0.4}$ (TD)	$CoF_{1.5}(OH)_{0.5}$ (MW)	$CoF_{1.3}(OH)_{0.7}$ (TD)
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	92.2	92.2	96.0	95.5
Système cristallin	Tetragonal			
Groupe d'espace	$P4_2/mnm$ (N° 136)			
a (Å)	4.8802(5)	4.8783(4)	4.7203(3)	4.7030(9)
c (Å)	3.3083(3)	3.3112(3)	3.1671(2)	3.1659(7)
V (Å ³) / Z	78.8(1) / 2	78.8(1) / 2	70.6(1) / 2	70.0(1) / 2
Longueurs d'onde (Å)	1.54056		1.78919	
Densité calculée	3.89	3.89	4.52	4.53
Domaine 2θ (°)	5-115	5-115	5-110	5-110
Nombre de réflexions	56	56	29	37
Paramètres affinés	16	24	17	18
χ^2	2.79	2.45	22.1	16.0
R_p / R_{wp}	0.179 / 0.137	0.172 / 0.122	0.104 / 0.086	0.081 / 0.085
R_B / R_F	0.042 / 0.033	0.040 / 0.030	0.031 / 0.029	0.031 / 0.021
⁶ MnF_2 (ICSD 71024) : $P4_2/mnm$, a = 4.8736 Å, c = 3.3101 Å, V = 78.62 Å ³ ⁷ CoF_2 (ICSD 98785) : $P4_2/mnm$, a = 4.695 Å, c = 3.1785 Å, V = 70.06 Å ³				

 Tableau 5. Coordonnées atomiques et PDA isotropes des phases $MF_{2-x}(OH)_x$ ($M = Mn, Co$) de structure rutile obtenus par affinement Rietveld des diagrammes DRX.

Matériau	Atome	Wyckoff	x	y	z	B (Å ²)
$MnF_{1.6}(OH)_{0.4}$ (MW)	Mn(1)	2a	0	0	0	0.57
	F/O	4f	0.3024(7)	0.3024(7)	0	1.00
$MnF_{1.6}(OH)_{0.4}$ (TD)	Mn(1)	2a	0	0	0	0.57
	F/O	4f	0.3015(7)	0.3015(64)	0	1.00
$CoF_{1.5}(OH)_{0.5}$ (MW)	Co(1)	2a	0	0	0	0.51
	F/O	4f	0.3006(5)	0.3006(5)	0	0.82
$CoF_{1.3}(OH)_{0.7}$ (TD)	Co(1)	2a	0	0	0	0.51
	F/O	4f	0.2958(9)	0.2958(9)	0	0.82

 Tableau 6. Comparaison des distances interatomiques M-(F/OH) dans $MF_{2-x}(OH)_x$ pour $M = Mn, Co$.

Matériau	Paramètres de maille (Å)	$S_{F/OH}$ (%)	d_{M-Feq} / d_{M-Fap}	$d_{M-Feq} - d_{M-Fap}$ (Å)
MnF_2 (ICSD 71024)	4.8736, 3.3101	0	2.101(2) / 2.132(2)	0.031
$MnF_{1.6}(OH)_{0.4}$ (MW)	4.8802(5), 3.3083(3)	20	2.086(4) / 2.144(3)	0.058
$MnF_{1.6}(OH)_{0.4}$ (TD)	4.8782(4), 3.3118(3)	20	2.080(3) / 2.149(2)	0.069
CoF_2 (ICSD 98785)	4.695, 3.1785	0	2.014(1) / 2.057(1)	0.043
$CoF_{1.5}(OH)_{0.5}$ (MW)	4.7202 (2), 3.1672(2)	25	2.007(3) / 2.069(2)	0.062
$CoF_{1.3}(OH)_{0.7}$ (TD)	4.7030(9), 3.1659(7)	35	1.967(4) / 2.086(3)	0.119

Pour l'affinement Rietveld du diagramme DRX de $NiF_{2-x}(OH)_x$ ($x = 1$ (TD) et $x = 0.9$ (MW)), le modèle structural de δ -FeOOH ($P-3m$, ICSD 38299⁴) a été appliqué avec les sites $1a$ ($z = 0$) et $1b$ ($z = \frac{1}{2}$) occupés à 50% par le nickel tandis que les atomes O/F sont localisés dans le site $2d$ avec $z = 0.246$ (**Modèle structural ①**, Tableau 7, Figure 7). Après affinement, le PDA isotrope de Ni élevé suggère qu'un autre modèle structural prenant en compte un désordre cationique pourrait mieux décrire la

structure (**Modèle structural 2**). L'affinement de la cote z de O/F et des 2 positions de Ni en $2c$ occupées à 25%, conduit à des facteurs d'accord améliorés mais avec des écart-types élevés probablement liés à la faible cristallinité du matériau. Un affinement dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ (N° 194), un des deux groupes d'espace proposés comme *minimal non-isomorphic supergroup* de $P-3m$, a été testé en introduisant une seule position de Ni en $2a$ occupée à 50% et une position des anions O/F en $2c$ à la cote $z = 1/4$, non affiné. Il aboutit à des facteurs d'accord satisfaisants (**Modèle structural 3**). Cependant, ce groupe interdit la réflexion (111) et ne permet pas de bien reproduire le diagramme DRX vers 80° comme dans le groupe trigonal (Figure 7). Qui plus est, la zone au voisinage de 70° est également mieux décrite en $P-3m$ (**Modèle structural 2**). L'autre *minimal non-isomorphic supergroup* $P6/mmm$ (N° 191) mériterait d'être envisagé car il autorise la raie (111) et la cote z variable pour le nickel, mais il n'est pas possible de décrire les positions anioniques (site 4h incompatible). Il peut être aussi envisagé, dans le groupe $P6_3/mmc$, un éclatement de la position de Ni du site $2a$ vers un site $4c$ avec un taux d'occupation de 25% qui libérerait la cote z , probablement une des clefs de l'affinement. Cependant, les affinements réalisés sont aux frontières d'une analyse structurale aussi pointue en raison du manque de cristallinité entraînant un diagramme peu résolu. Un même constat est fait pour l'affinement du diagramme DRX de $NiF_{1.1}(OH)_{0.9}$ (MW) (Tableau 7). Au bilan, le **Modèle structural 2** dans le système trigonal est choisi pour les deux formulations (TD et MW) (Tableau 8).

Tableau 7. Paramètres structuraux obtenus par affinement Rietveld des diagrammes DRX de $NiF_{2-x}(OH)_x$ TD et MW selon différents modèles structuraux.

Matériau	Atome	Wyckoff	x	y	z	τ	B (\AA^2)
$NiF_{1.0}(OH)_{1.0}$ (TD)	Modèle structural 1 : $P-3m$ (N°164), $z(O/F)$ affiné						
	Ni(1)	1a	0	0	0	0.5	4.9(3)
	Ni(2)	1b	0	0	1/2	0.5	
	O(1)	2d	1/3	2/3	0.30786(667)	0.5	3.3(3)
	F(1)					0.5	
	$d_{Ni-(O/F)} = 2.20(3) \text{\AA}$, $R_B = 0.032$, $R_F = 0.032$, $\chi^2 = 14.5$						
	Modèle structural 2 : $P-3m$ (N°164), $z(O/F)$ et $z(Ni)$ affinés						
	Ni(1)	2c	0	0	0.03604 (752)	0.25	3.6(3)
	Ni(2)	2c	0	0	0.46396(752)	0.25	
	O(1)	2d	1/3	2/3	0.22077(1062)	0.5	1.9(8)
	F(1)					2d	
	$d_{Ni-(O/F)} = 2.06(4) \text{\AA}$ et $1.89(3) \text{\AA}$, $R_B = 0.019$, $R_F = 0.020$, $\chi^2 = 9.8$						
	Modèle structural 3 : $P6_3/mmc$ (N°194)						
	Ni(1)	2a	0	0	0	0.5	4.5(3)
O(1)	2c	1/3	2/3	1/4	0.5	3.4(3)	
F(1)					2c		0.5
$d_{Ni-(O/F)} = 2.043(1) \text{\AA}$, $R_B = 0.034$, $R_F = 0.032$, $\chi^2 = 15.3$							
$NiF_{1.1}(OH)_{0.9}$ (MW)	Modèle structural 2 : $P-3m$ (N°164), $z(O/F)$ et $z(Ni)$ affinés						
	Ni(1)	1a	0	0	0.05020(432)	0.5	2.0(2)
	Ni(2)	1b	0	0	0.44980(432)	0.5	
	O(1)	2d	1/3	2/3	0.25941(1464)	0.5	3.5(7)
	F(1)					2d	
$d_{Ni-(O/F)} = 2.21(5) \text{\AA}$ et $1.95(4) \text{\AA}$, $R_B = 0.008$, $R_F = 0.007$, $\chi^2 = 15.6$							

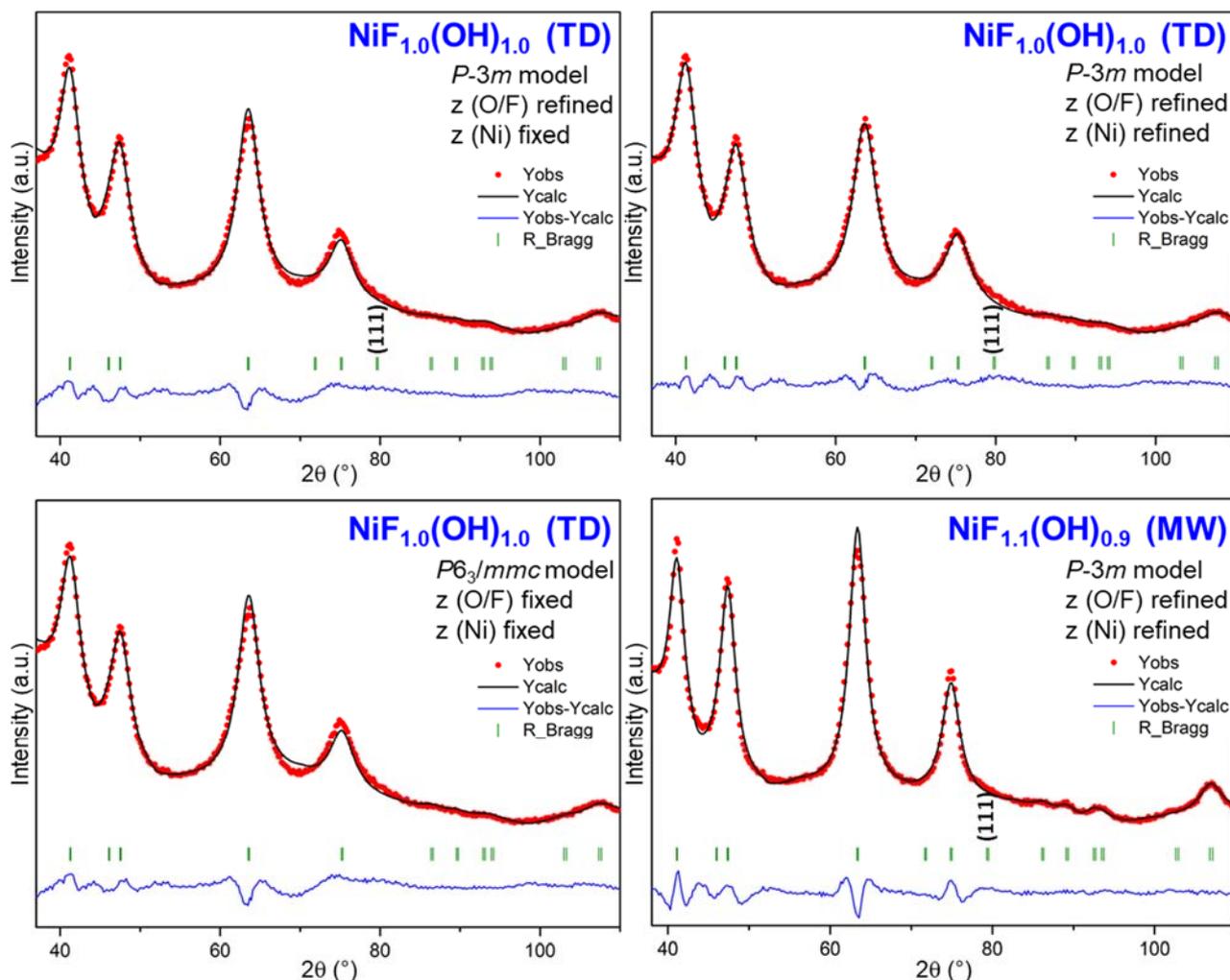


Figure 7. Affinements de profil par la méthode Rietveld du diagrammes DRX des phases $NiF_{2-x}(OH)_x$ selon différents modèles structuraux.

Tableau 8. Données cristallographiques des phases $NiF_{1.0}(OH)_{1.0}$ (TD) et $(OH)_x NiF_{1.1}(OH)_{0.9}$ (MW) dans le groupe d'espace $P-3m$ obtenues par affinement du diagramme DRX par la méthode Rietveld.

Matériau	$NiF_{1.0}(OH)_{1.0}$ (TD)	$NiF_{1.1}(OH)_{0.9}$ (MW)
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	94.70	94.90
Système cristallin	Trigonal	
Groupe d'espace	$P-3m$ (N° 164)	
a (Å)	2.9315(12)	2.9441(1)
c (Å)	4.5696(18)	4.5826(2)
V (Å ³) / Z	34.0(1) / 1	34.4(1) / 1
Longueur d'onde (Å)	1.78919	
Densité calculée	4.62	4.61
Domaine 2θ (°)	5-110	5-110
Nombre de réflexions	39	39
Paramètres affinés	18	20
χ^2	9.8	15.6
R_p / R_{wp}	0.064 / 0.068	0.083 / 0.086
R_B / R_F	0.019 / 0.020	0.008 / 0.007

I.3. Analogie structurale de NiFOH avec les structures de Ni(OH)₂ et NiF₂

La nouvelle structure de NiFOH adopte un arrangement intermédiaire entre la structure rutile de NiF₂ et la structure en couches de Ni(OH)₂ de type brucite (Figure 8). La structure rutile $P4_2/mnm$ se décrit par des chaînes d'octaèdres MF₆ liés par des arêtes qui se développent dans la direction [001] lesquelles sont reliées les unes aux autres par des sommets. Selon les directions a et b , des octaèdres alternativement occupés par M et une lacune \square partagent des faces communes.

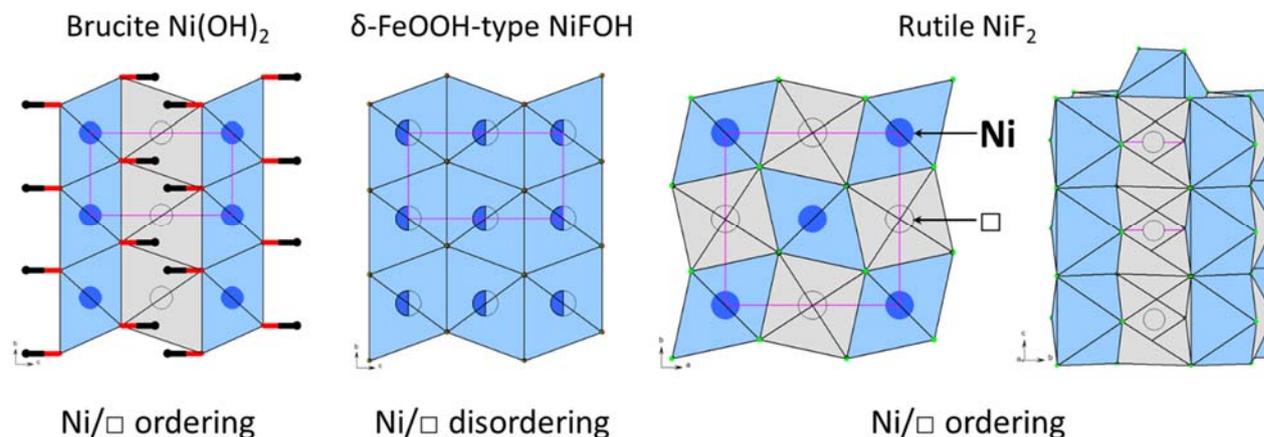


Figure 8. Comparaison des ordres et désordres Ni/□ dans les structures de Ni(OH)₂, NiFOH et NiF₂.

La structure de type δ -FeOOH ($P-3m$), identifiée lors de la recherche dans la base de données structurales (ICSD 38299), peut être décrite comme un empilement désordonné de type rutile dans lequel cet ordre M/□ n'est plus conservé et ce, au profit d'une distribution désordonnée en gardant une occupation globale de $\frac{1}{2}$ le long de la chaîne d'octaèdres selon c . Ainsi, dans NiFOH, la distance entre le centre de deux octaèdres partagés consécutifs à moitié occupés de 2.29 Å, distance très courte qui conduirait à une répulsion électrostatique substantielle en cas d'occupation totale, devient acceptable de par l'occupation partielle à 50%. Par conséquent, un ordre local pourrait être établi afin d'espacer les sites Ni, comme par exemple avec celui observé dans la structure rutile. Un autre ordre local possible est celui de la structure brucite Ni(OH)₂ dans laquelle des couches d'octaèdres M(OH)₆ partagent des arêtes et sont séparées par des lacunes □ stabilisées par des liaisons hydrogène à travers l'espace vide. Le rapport F/OH plus élevé observé dans la phase au nickel comparativement à celui des phases au manganèse et au cobalt pourrait être à l'origine de la stabilisation de cet ordre local en couches alors que la quantité importante de fluor tendrait à favoriser un arrangement de type rutile. NiFOH serait donc une structure hybride entre le rutile NiF₂ et le Ni(OH)₂ en couches (Figure 8). Le déplacement des deux positions du nickel du centre de symétrie des octaèdres MF₆, suggéré par la valeur élevée du B_{iso} affiné dans NiFOH (**Modèle structural ①**), est probablement le reflet de la jonction entre les différents ordres locaux qui entraînerait localement une forte répulsion électrostatique entre deux sites de Ni adjacents et qui serait atténuée par cette délocalisation du Ni dans la direction opposée, conduisant en conséquence à des distances Ni-Ni supérieures à 2.29 Å. L'étude de la structure locale de cet hydroxyfluoronickélate(II) NiFOH, notamment à travers la

détermination des distances Ni-Ni, serait nécessaire pour éventuellement déterminer la nature exacte du désordre.

I.4. Analyse morphologique des phases $MF_{2-x}(OH)_x$

Tous les matériaux préparés ont été caractérisés par microscopie électronique à transmission (MET), DRX sur poudre et sorption de N_2 . Les clichés MET des phases $MF_{2-x}(OH)_x$ montrent que les composés sont constitués de NP sphériques agrégées dont les diamètres moyens (D_{MET}) sont compris entre 3 et 21 nm (Figure 9, Tableau 9).

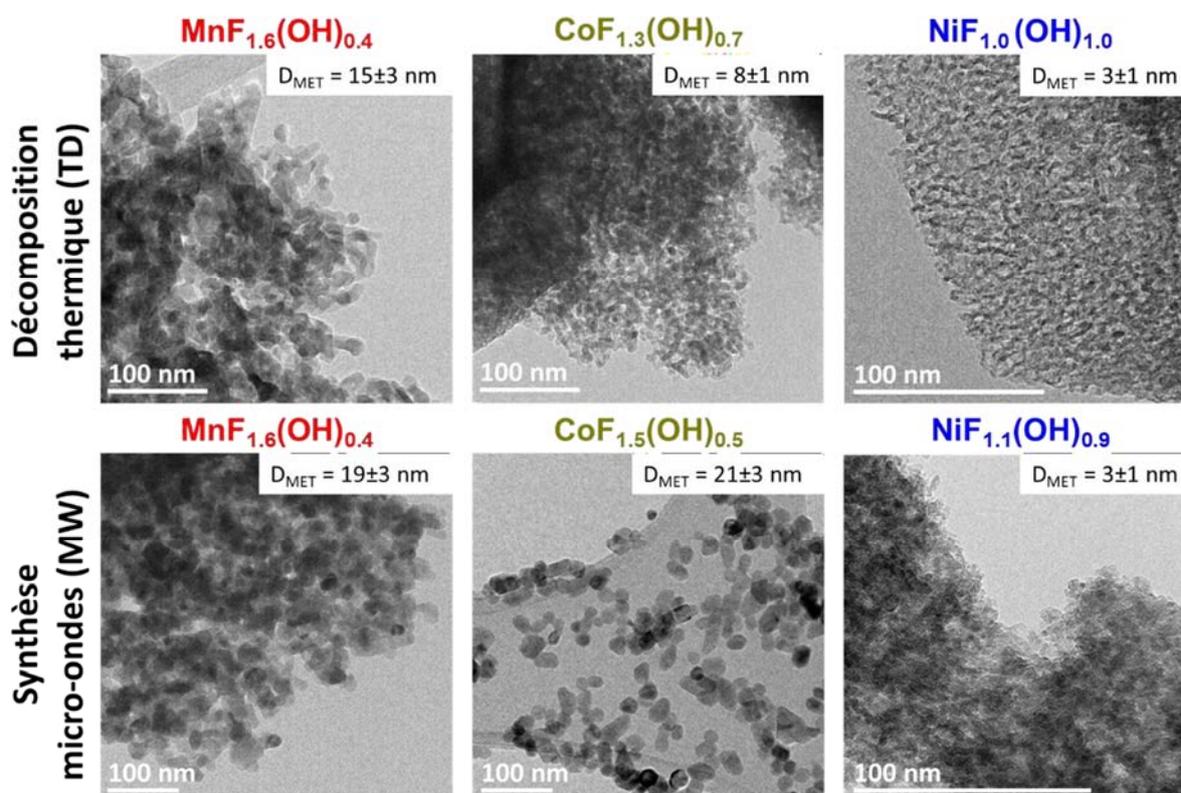


Figure 9. Images MET des nanoparticules de $MF_{2-x}(OH)_x$ en fonction de la méthode de synthèse.

Tableau 9. Diamètres estimés par affinement Rietveld avec la fonction TCH (D_{DRX}) et par analyse MET (D_{MET}) des phases $MF_{2-x}(OH)_x$ en fonction de la méthode de synthèse.

Méthode de synthèse	Matériau	$S_{F/OH}$ (%)	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	$\langle L \rangle$ (nm)	D_{DRX} (nm)	D_{MET} (nm)
Décomposition thermique (TD)	$MnF_{1.6}(OH)_{0.4}$	20	25	12.2	16	15
	$CoF_{1.3}(OH)_{0.7}$	35	100	4.6	6	8
	$NiF_{1.0}(OH)_{1.0}$	50	210	2.1	3	3
Synthèse micro-ondes (MW)	$MnF_{1.6}(OH)_{0.4}$	20	35	10.5	14	19
	$CoF_{1.5}(OH)_{0.5}$	25	35	12.4	17	21
	$NiF_{1.1}(OH)_{0.9}$	45	210	3.1	4	3

Grâce à l'utilisation de la fonction de profil de raie de diffraction TCH lors des affinements Rietveld des diagrammes DRX précédents, les tailles de cristallites $\langle L \rangle$ ont pu être extraites. Compte tenu d'une morphologie sphérique, les diamètres de particules calculés peuvent être déduits selon la formule $D_{DRX} = 4/3 \langle L \rangle$ (Tableau 9). Les diamètres de particules obtenus par DRX sont cohérents avec

ceux évalués par MET sur plusieurs NP, indiquant que chaque particule est composée d'un seul domaine de diffraction cohérent. Si la substitution F/OH a un effet sur la structure cristalline, elle a également un impact sur la taille des particules. Un taux d'OH élevé conduit systématiquement à une surface spécifique élevée (S_{BET}). Seule la morphologie de la phase au cobalt est impactée par la méthode de synthèse, et pourrait être corrélée aux teneurs en OH ($x = 0.5$ pour MW et $x = 0.7$ pour TD) avec des tailles de NP plus petites pour la méthode de synthèse TD.

I.5. Fluoration sous F_2 moléculaire des phases $MF_{2-x}(OH)_x$

Conditions de fluoration et de caractérisation

Les phases $MF_{2-x}(OH)_x$, synthétisées à partir de la décomposition thermique d'hexafluorosilicates métalliques possèdent les plus petites tailles de particules, déterminées par DRX et MET. Elles ont donc été choisies pour les expériences de fluoration sous fluor moléculaire afin de préparer des trifluorures métalliques anhydres $M^{3+}F_3$. Les nanopoudres de $MF_{2-x}(OH)_x$ sont placées dans des creusets en nickel individuels puis chauffées pendant 2 h à 200°C et 400°C sous flux dynamique de gaz F_2 dilué (10%) dans de l'azote (90%). Les solides fluorés sont récupérés dans la boîte à gants (sous azote) pour éviter leur hydrolyse et introduits immédiatement dans des tubes hermétiques.

Afin de pouvoir caractériser par DRX les matériaux obtenus après fluoration, souvent sensibles à l'air, le laboratoire dispose d'un porte-échantillon pouvant être fermé par un dôme en polycarbonate (PC) permettant de s'affranchir du contact avec l'air ambiant moyennant une préparation en boîte à gants (Figure 10a). Cependant, ce matériau diffracte (Figure 10b) et une perte de signal est observée en raison de l'épaisseur du dôme.

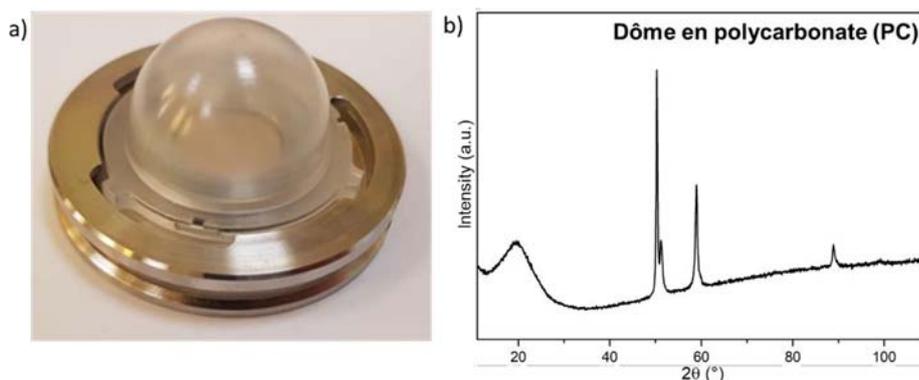


Figure 10. a) Image du porte-échantillon DRX avec le dôme en PC et b) diagramme DRX du porte-échantillon avec le dôme seul.

Analyse structurale des phases $MF_{2-x}(OH)_x$ après fluoration

L'analyse DRX montre que l'oxydation sous F_2 des phases $MF_{2-x}(OH)_x$ en MF_3 de structure pérovskite est effective à 400°C pour la phase au manganèse et dès 200°C pour le cobalt (Figure 11). En effet, une amorphisation de $MnF_{2-x}(OH)_x$ est constatée à 200°C. Toutefois, quelques pics de Bragg de très faibles intensités décalés vers les 2θ les plus grands par rapport à ceux de l'hydroxyfluorure de manganèse, en accord avec un échange F/OH, sont constatés. A noter que la structure pérovskite MF_3

est de symétrie rhomboédrique pour la phase au Co tandis qu'elle est monoclinique pour celle au Mn en raison de la distorsion des octaèdres MnF_6 . Concernant la phase au Ni, seul un changement structural intervient et corrobore la discussion précédente sur l'évolution structurale $MF_{2-x}(OH)_x$ en fonction du taux de fluor. La fluoration progressive de NiFOH conduit naturellement à NiF_2 de structure rutile.

Il est important de souligner que des changements de couleurs apparaissent pour les solides avant et après fluoration. Si les couleurs de MnF_3 et CoF_3 sont en accord avec celles connues dans la littérature, un doute subsiste sur la couleur marron obtenue pour NiF_2 , compatible avec la présence de Ni au degré +III. Non visible en diffraction, la présence de NiF_3 amorphe ne peut toutefois pas être exclue. Des températures de fluoration plus élevées sont à envisager pour les phases au Ni afin d'accéder éventuellement à des fluorures de plus hauts degrés d'oxydation. Les différentes caractéristiques des poudres obtenues après fluoration sous F_2 sont rassemblées dans le Tableau 10.

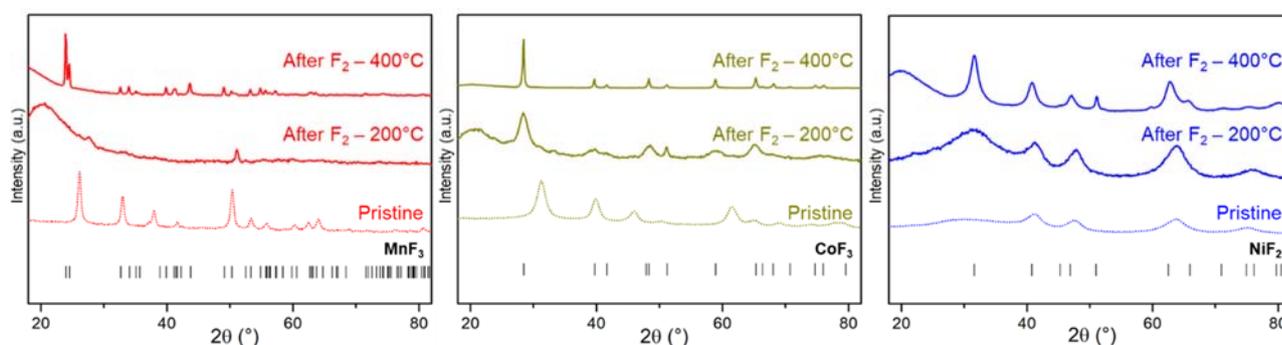


Figure 11. Diagrammes DRX des phases $MF_{2-x}(OH)_x$ après fluoration sous F_2 à 200°C et 400°C.

Tableau 10. Colorations des solides avant et après fluoration sous F_2 .

Avant fluoration		Après fluoration sous F_2		
Formulation	Couleur	T (°C)	Formulation	Couleur
$MnF_{1.6}(OH)_{0.4}$ (TD)	Blanche	200	$MnF_{2-x}(OH)_x$	Marron
		400	MnF_3	Marron clair
$CoF_{1.3}(OH)_{0.7}$ (TD)	Mauve	200	CoF_3	Violette
		400	CoF_3	Violette
$NiF_{1.0}(OH)_{1.0}$ (TD)	Vert clair	200	$NiF_{2-x}(OH)_x / NiF_2$	Noire
		400	NiF_2	Marron

En raison de la présence du dôme en PC lors de la collecte des données DRX, la qualité des diagrammes ne nous a pas permis d'effectuer des affinements fiables par la méthode de Rietveld. Seuls des affinements en mode profil (*Full Pattern Matching*) ont été effectués et les paramètres de maille affinés ont été comparés à ceux de la littérature (Figure 12, Tableau 11). Les diagrammes DRX des composés fluorés à 400°C ont été choisis en raison d'un meilleur degré de cristallinité des solides. A noter que le pic le plus intense lié au dôme en PC apparaît sur les diagrammes avec une faible intensité au voisinage de 51° en 2θ. Les paramètres de maille affinés proches de ceux extraits de la littérature témoignent de l'obtention des phases MnF_3 et CoF_3 .

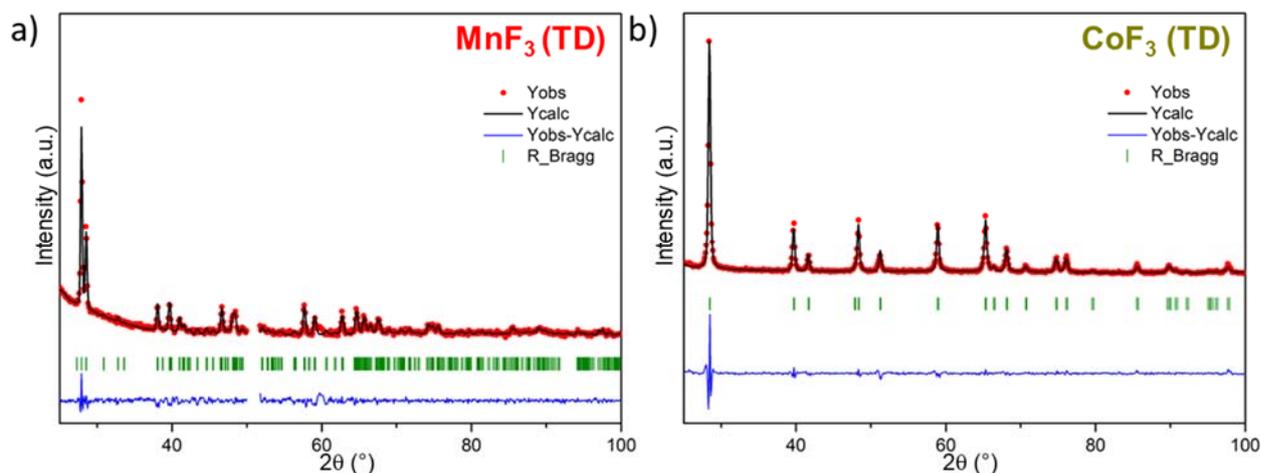


Figure 12. Affinements Full Pattern Matching des diagrammes DRX de : a) MnF_3 et b) CoF_3 , issus de la fluoration des phases $\text{MF}_{2-x}(\text{OH})_x$ (TD) correspondantes.

Tableau 11. Données cristallographiques de MnF_3 et CoF_3 obtenues par affinement Full Pattern Matching des diagrammes DRX.

Matériau	MnF_3 ⁸	CoF_3 ⁹
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	111.9	115.9
Système cristallin	Monoclinique	Trigonal
Groupe d'espace	$C2/c$ (N° 15)	$R-3c$ (N° 167)
a (Å)	8.9060(8)	5.0300(8)
b (Å)	5.0365(5)	-
c (Å)	13.453(2)	13.2373(3)
β (°)	92.713(5)	-
V (Å ³) / Z	602.7(1) / 12	290.0(1) / 6
Longueur d'onde (Å)	1.78919	
Domaine 2θ (°)	25-100	25-100
Nombre de réflexions	29	24
Paramètres affinés	26	26
χ^2	2.65	10.7
R_p / R_{wp}	0.34 / 0.215	0.219 / 0.188
⁸ MnF_3 (ICSD 19080) : $C2/c$, a = 8.904(3) Å, b = 5.037(2) Å, c = 13.448(5) Å, $\beta = 92.74(4)^\circ$, V = 602.45 Å ³ ⁹ CoF_3 (ICSD 235863) : $R-3c$, a = 5.0347(1) Å, c = 13.223(1) Å, V = 290.2 Å ³		

Dans des conditions anhydres, les phases MF_3 sont stables et ce, pendant plusieurs mois sous atmosphère inerte en boîte à gants. Néanmoins, une réactivité immédiate de ces phases est observée lorsqu'elles sont mises en contact avec l'air ambiant (Figure 13). Après une exposition à l'air de quelques minutes, ces trifluorures évoluent rapidement vers des mélanges constitués de phases hydratées de type $\text{MF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MF}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dans lesquelles le métal est réduit au degré +II, mais également des composés fluorés à valence mixte de formulation $\text{M}^{2+}\text{M}^{3+}\text{F}_5$. Cette réduction presque instantanée du métal sous air suggère donc une libération difficilement contrôlable d'espèces fluorées. Toutefois, une réactivité à l'air amoindrie est constatée pour CoF_3 . En dépit de fluoration à température relativement modérée (200-400°C) pour le manganèse et le cobalt, leur faible stabilité en présence d'humidité peut être un facteur limitant quant à une utilisation comme agents fluorants par

chimisorption de F_2 . De plus, l'absence de réduction du métal lors d'un chauffage de ces solides à 600°C , excluant toute libération de F_2 avant cette température, conduit à les exclure étant donné les conditions initiales posées pour la défluoration (paragraphe III du Chapitre 1).

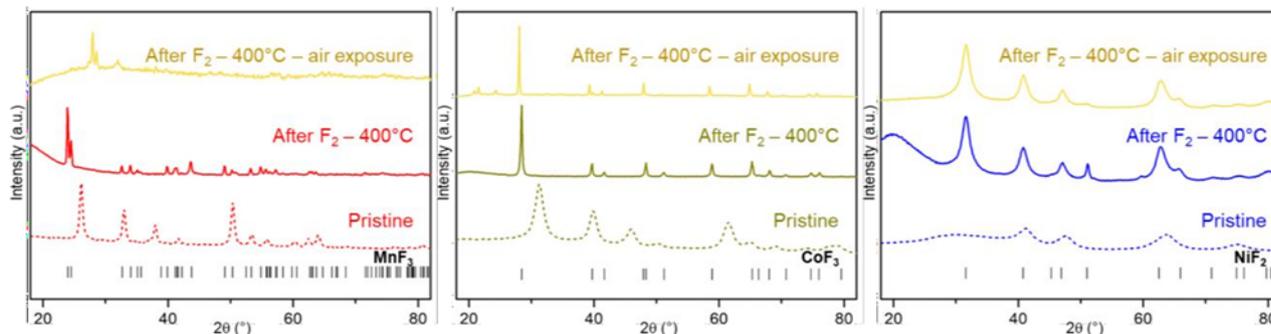


Figure 13. Comparaison des diagrammes DRX des phases $MF_{2-x}(OH)_x$ avant fluoration, sous atmosphère inerte après fluoration à 400°C et après une exposition de quelques minutes à l'air ambiant.

II. Fluoration de fluorures d'alcalins à base de métaux 3d

Si les phases MF_3 permettent théoriquement un stockage chimique du fluor à hauteur de 16-17% massique, leur instabilité à l'air constitue un frein dans l'objectif de cette thèse. De ce fait, l'étude s'est portée sur d'autres fluorures de métaux 3d contenant des alcalins, *a priori* plus stables à l'air. Le composé K_2NiF_6 , obtenu par fluoration de K_2NiF_4 et qui contient du nickel au degré d'oxydation inusuel +IV, est par exemple commercialisé sans conditionnement spécifique et ne nécessite pas de précautions de manipulation particulières. Dans cette étude, nous nous sommes plus précisément focalisés sur trois couples redox : $NaMn^{3+}F_4/NaMn^{2+}F_3$, $KMn^{3+}F_4/KMn^{2+}F_3$ et $K_2Ni^{4+}F_6/K_2Ni^{2+}F_4$, qui devraient permettre un stockage de fluor entre 11 et 15% massique. Bien que de nombreux essais par voies classiques (précipitation à basse température, synthèse solvothermale, ...) aient été réalisés au laboratoire pour obtenir les formes réduites des couples, tous ont échoués. Une collaboration avec le groupe de J. Binder de l'Institut de Technologie de Karlsruhe (KIT, Allemagne) a été initiée par le biais d'un séjour scientifique d'un mois. La préparation de ces matériaux par la voie trifluoroacétique (TFA) suivie d'un séchage par *spray-drying* a été entreprise. Cette partie retracera la synthèse et la caractérisation des phases obtenues par cette méthode ainsi que leur fluoration sous F_2 . Pour rappel, la méthode de synthèse se déroule en deux étapes principales : la synthèse d'un précurseur trifluoroacétate de type $A_xM(CF_3CO_2)_{2+x}$ sous forme solide puis sa thermolyse menant à l'obtention du fluorure A_xMF_{2+x} correspondant.

II.1. Synthèse et caractérisation de fluorures métalliques alcalins A_xMF_{2+x}

Analyses morphologique et thermique des phases $A_xM(CF_3CO_2)_{2+x}$

Le protocole de synthèse des matériaux de type $A_xM(CF_3CO_2)_{2+x}$ ($A = Na, K$ et $M = Mn, Ni$) par voie TFA assistée par *spray-drying* ainsi que les quantités de réactifs impliquées sont détaillés dans le paragraphe II.3 du Chapitre 2. Comme le montrent les clichés MEB (Figure 14), les précurseurs TFA se

présentent sous forme d'agglomérats sphériques ou pseudo-sphériques de particules, d'une taille comprise entre 10 et 50 μm . Cette morphologie est obtenue grâce à la technique de *spray-drying* utilisée qui consiste à sécher instantanément l'échantillon en le pulvérisant sous forme de gouttelettes. En raison de l'absence de fiches dans la base de données ICSD, l'identification des phases par analyse DRX est compliquée et n'a pas permis de confirmer leur pureté. A ce stade, nous supposons les formulations suivantes : $\text{NaMn}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3$, $\text{KMn}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3$ et $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4$. La présence d'espèces adsorbées neutres comme des molécules d'eau ou $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ n'est pas à exclure.

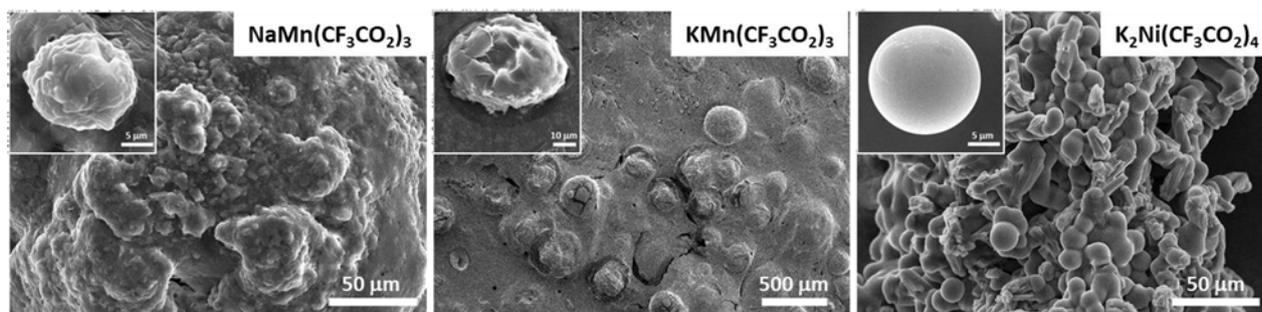


Figure 14. Clichés MEB des phases $A_xM(\text{CF}_3\text{CO}_2)_{2+x}$ ($A = \text{Na}, \text{K}$ et $M = \text{Mn}, \text{Ni}$) obtenues par *spray-drying*.

Afin d'établir les domaines d'existence en température des composés $A_xM\text{F}_{2+x}$ issus du traitement thermique des phases $A_xM(\text{CF}_3\text{CO}_2)_{2+x}$, des analyses par thermodiffraction sous air ont été réalisées (Figure 15).

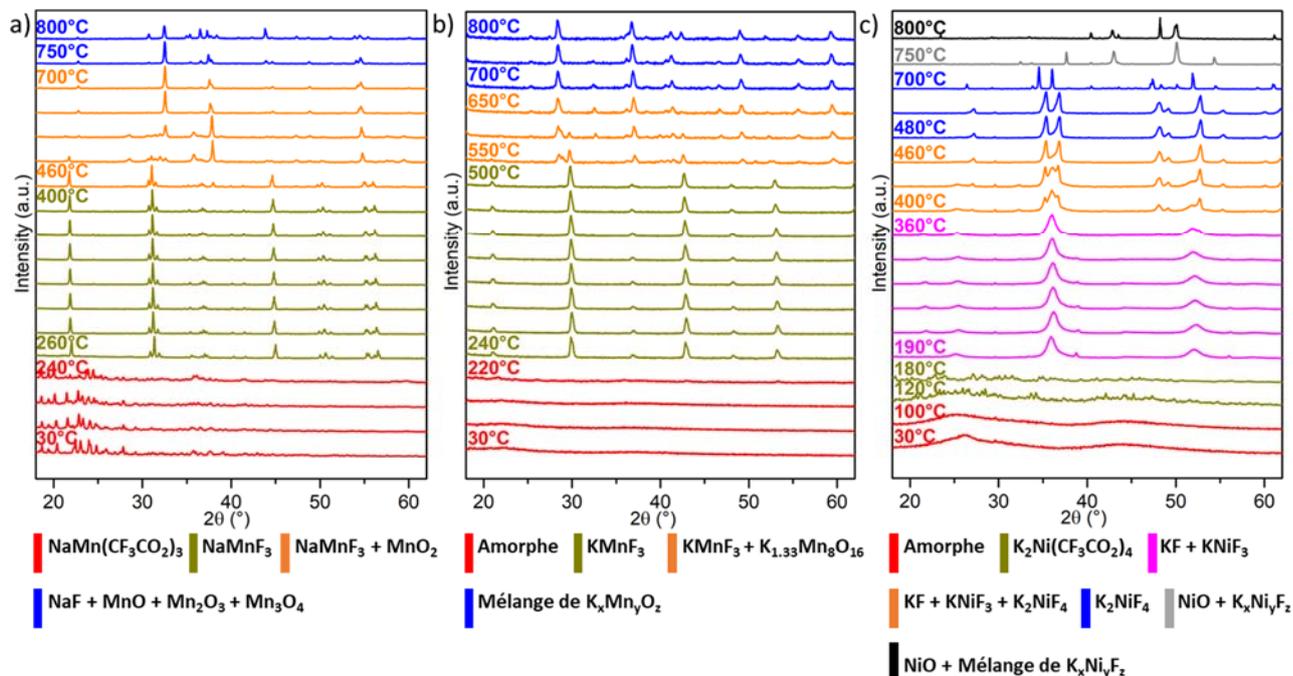


Figure 15. Thermodiffractogrammes sous air de : a) $\text{NaMn}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3$, b) $\text{KMn}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3$ et c) $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4$.

Plusieurs domaines de température sont observés : la stabilité des précurseurs TFA, l'existence d'un ou d'un mélange de fluorure(s) et enfin, l'apparition d'oxyde(s) issu(s) de l'hydrolyse lente des fluorures. Il existe des différences entre les trois composés dans le processus de décomposition et le

domaine d'existence des fluorures (Tableau 12). Tout d'abord, le comportement hygroscopique des précurseurs TFA est observable par une amorphisation des phases en début de manipulation pour les composés au potassium. La montée en température permet la déshydratation des matériaux et laisse réapparaître la phase $K_2Ni(TFA)_4$ seulement à partir de $120^\circ C$. Pour les phases au manganèse, la décomposition des précurseurs TFA conduit directement aux phases $AMnF_3$ ($A = Na, K$) avec des intervalles de stabilité en température relativement larges ($140^\circ C$ pour $NaMnF_3$ et $260^\circ C$ pour $KMnF_3$). Pour la phase au nickel, la décomposition de $K_2Ni(TFA)_4$ passe par un intermédiaire biphasé KF et $KNiF_3$. Ces derniers réagissent ensuite ensemble pour former la phase K_2NiF_4 stable entre 480 et $700^\circ C$. Un chauffage sous air pendant 2 h à $300^\circ C$ pour les phases au manganèse et à $400^\circ C$ pour celle au nickel apparaissent comme des conditions de traitement thermique optimales pour la stabilisation des différents fluorométalates(II) à base d'alcalin $A_xM^{2+}F_{2+x}$ ($A = Na, K$).

Tableau 12. Domaines de température pour les phases $A_xM(CF_3CO_2)_{2+x}$ et ses produits de décomposition successifs.

A_xM	$A_xM(CF_3CO_2)_{2+x}$	A_xMF_{2+x}	Oxyde(s)
NaMn	$T \leq 220^\circ C$	$260 \leq T \leq 400^\circ C$, $NaMnF_3$	$T \geq 750^\circ C$, Mn_xO_y
KMn	$T \leq 240^\circ C$	$240 \leq T \leq 500^\circ C$, $KMnF_3$	$T \geq 700^\circ C$, $K_xMn_yO_z$
K_2Ni	$T \leq 100^\circ C$	$480 \leq T \leq 700^\circ C$, K_2NiF_4	$T \geq 750^\circ C$, NiO

II.1.2. Analyse structurale des phases A_xMF_{2+x}

L'ensemble des solides obtenus par traitement thermique ont été analysés par DRX. Les structures des trois composés sont connues dans la littérature et leurs projections sont représentées sur la Figure 16.

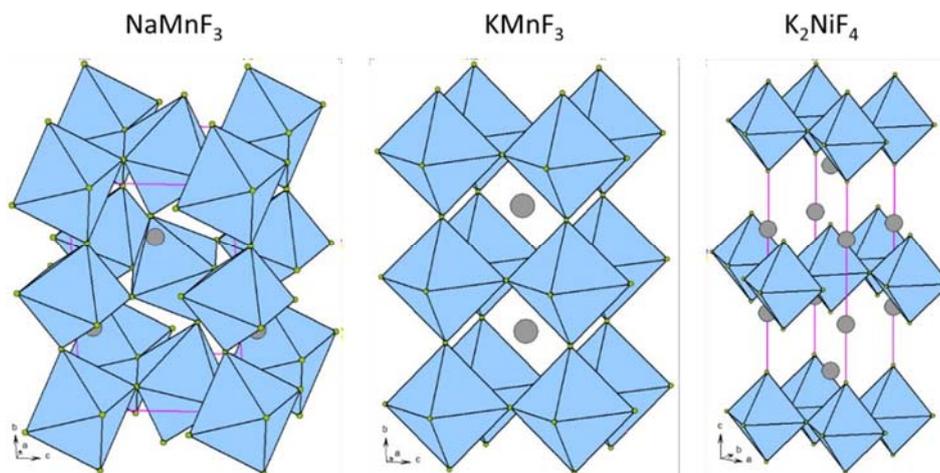


Figure 16. Vues des structures de $NaMnF_3$, $KMnF_3$ et K_2NiF_4 .

Les phases $NaMnF_3$ et $KMnF_3$ possèdent une structure pérovskite de type ABX_3 . Les octaèdres MnF_6 sont tous liés par des sommets communs pour former un réseau tridimensionnel dense dans lequel viennent s'insérer les alcalins. Cubique avec le potassium ($a = 4.1889(7) \text{ \AA}$, $Pm\bar{3}n$), la structure est orthorhombique avec le sodium en raison d'une légère distorsion du réseau ($a = 5.751(4) \text{ \AA}$, $b = 8.008(6) \text{ \AA}$, $c = 5.548(4) \text{ \AA}$, $Pnma$). Dans la structure tétragonale de K_2NiF_4 ($a = 4.0130(6) \text{ \AA}$ et

$c = 13.088(2) \text{ \AA}$, $I4/mmm$), les octaèdres NiF_6 se connectent par des sommets communs dans le plan ab uniquement, conduisant à un réseau bidimensionnel. Les atomes de potassium sont alors localisés dans les espaces interfeuillettes.

L'analyse des diagrammes DRX montre que des phases pures sont obtenues pour KMnF_3 et K_2NiF_4 à l'inverse de NaMnF_3 qui présente des impuretés identifiées comme MnF_2 et NaF . Les affinements par la méthode de Rietveld ont été conduits afin de confirmer la pureté phasique ou déterminer la proportion massique des impuretés. Les paramètres de maille et les positions atomiques ont été affinés à partir des données cristallographiques de la base de données ICSD. Les facteurs d'accord obtenus après affinement sont bons et corroborent la bonne reproduction des intensités expérimentales par rapport à celles calculées pour les trois diagrammes DRX (Figure 17). L'ensemble des données cristallographiques sur poudre est rassemblé dans le Tableau 13. Concernant la phase NaMnF_3 , les proportions massiques des impuretés extraites de l'affinement sont estimées à 3.2% de NaF et 4.3% de MnF_2 .

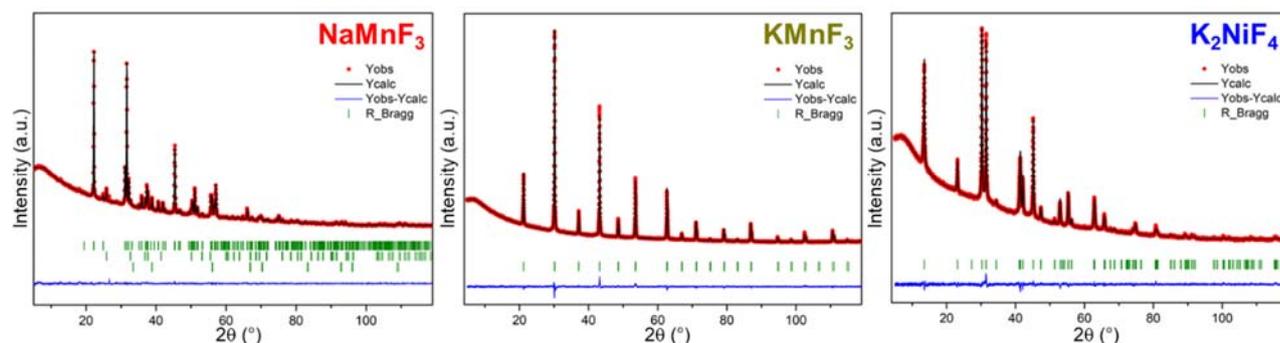


Figure 17. Affinements Rietveld des diagrammes DRX de NaMnF_3 , KMnF_3 et K_2NiF_4 .

Tableau 13. Données cristallographiques des phases $A_x\text{MF}_{2+x}$ obtenues par affinement Rietveld des diagrammes DRX.

Matériau	NaMnF_3	KMnF_3	K_2NiF_4
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	134.9	151.0	212.9
Système cristallin	Orthorhombique	Cubique	Tétragonal
Groupe d'espace	$Pnma$ (N° 62)	$Pm-3m$ (N° 221)	$I4/mmm$ (N° 139)
a (\AA)	5.7490(2)	4.1901(1)	4.0145(1)
b (\AA)	8.0071(3)	-	-
c (\AA)	5.5546(2)	-	13.0800(3)
V (\AA^3) / Z	255.7(1) / 4	73.6(1) / 1	210.8(1) / 2
Longueur d'onde (\AA)	1.54056		
Densité calculée	3.51	3.41	3.35
Domaine 2θ ($^\circ$)	5-120	5-120	5-120
Nombre de réflexions	220	23	74
Paramètres affinés	60	42	57
χ^2	1.85	4.64	2.43
R_p / R_{wp}	0.127 / 0.073	0.115 / 0.075	0.179 / 0.094
R_B / R_F	0.037 / 0.048	0.034 / 0.025	0.024 / 0.026
¹⁰ NaMnF_3 (ICSD 65770) : $Pnma$, $a = 5.751(4) \text{ \AA}$, $b = 8.008(6) \text{ \AA}$, $c = 5.548(4) \text{ \AA}$, $V = 255.51 \text{ \AA}^3$ ¹¹ KMnF_3 (ICSD 37254) : $Pm-3m$, $a = 4.1889(7) \text{ \AA}$, $V = 73.50 \text{ \AA}^3$ ¹² K_2NiF_4 (ICSD 73450) : $I4/mmm$, $a = 4.0130(6) \text{ \AA}$, $c = 13.088(2) \text{ \AA}$, $V = 210.77 \text{ \AA}^3$			

Les spectres IR des précurseurs TFA de type $A_xM(CF_3CO_2)_{2+x}$ sont similaires avec la présence de bandes caractéristiques de la fonction trifluoroacétate (Figure 18).

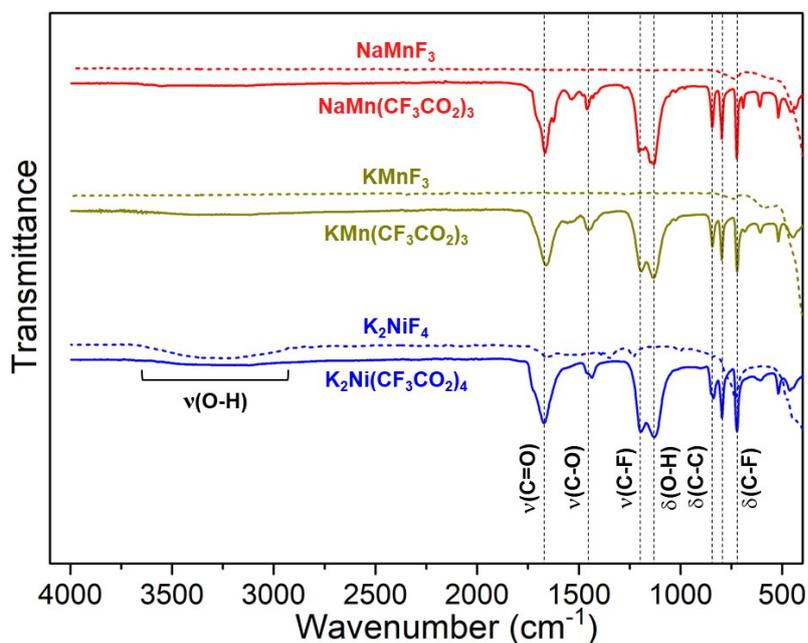


Figure 18. Spectres IR avant et après décomposition des précurseurs TFA de type $A_xM(CF_3CO_2)_{2+x}$.

La bande large entre 1600 et 1750 cm^{-1} puis la bande à 1400 cm^{-1} , moins intense, sont attribuées aux modes de vibration d'élongation des liaisons C=O et C-O, respectivement. La liaison C-F est représentée par trois bandes observées à 1230 cm^{-1} pour la vibration d'élongation, et à 780 et 700 cm^{-1} pour les vibrations de déformation. Après traitement thermique, les spectres IR confirment la stabilisation des composés fluorés A_xMF_{2+x} avec la disparition des bandes caractéristiques des groupements TFA. La présence peu intense d'une bande large vers 3000-3500 cm^{-1} (ν_{O-H}) et d'une bande plus étroite à 1600 cm^{-1} (δ_{H-O-H}) sur le spectre de K_2NiF_4 suggère un caractère hygroscopique ^{II.1.3} pour ce composé.

Analyses morphologique et chimique des phases A_xMF_{2+x}

La taille et la morphologie des particules de A_xMF_{2+x} ont été déterminées par microscopies électroniques (MEB et MET) et la composition phasique déterminée par DRX a été confirmée par diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED). Les distances réticulaires d_{hkl} calculées pour chaque phase sont disponibles au paragraphe III des Annexes 2.

Le composé $NaMnF_3$ est constitué de particules de forme pseudo-cubique avec des tailles comprises entre 100 et 250 nm (Figure 19a). L'histogramme obtenu à partir des images MET atteste d'une distribution inhomogène des tailles de particules (Figure 19b). Le cliché de diffraction d'un groupe de particules est présenté en Figure 19c. Les anneaux de diffraction ont été ajoutés en rouge pour une meilleure lisibilité et leur indexation est répertoriée au Tableau 14. Ces résultats confirment ceux obtenus par DRX, à savoir la présence majoritaire de $NaMnF_3$ et minoritaire de MnF_2 . En revanche,

bien que les anneaux de diffraction n°6 et 12 puissent lui être attribués, la phase NaF n'a pas pu être identifiée formellement par cette technique.

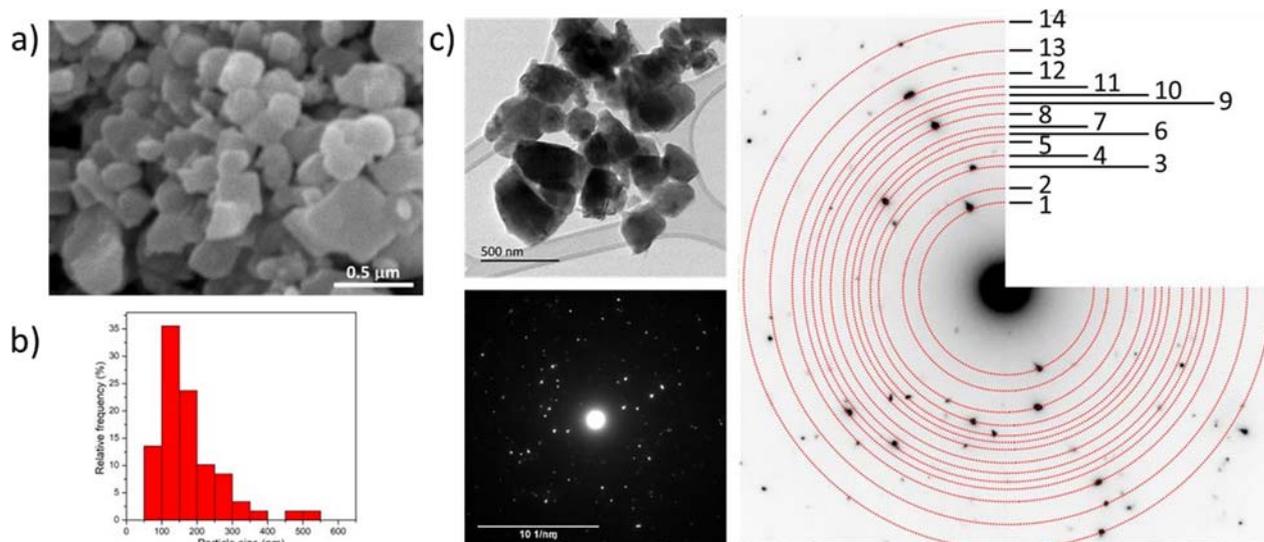


Figure 19 : Analyses par microscopies électroniques de NaMnF_3 . a) Image MEB, b) Distribution en taille des particules, c) Image MET et cliché de diffraction SAED.

Tableau 14. Indexation du cliché de diffraction des particules de NaMnF_3 .

N° anneau de diffraction	Distances réticulaires mesurées (Å)	Indexation plan (hkl)		
		NaMnF_3 ($Pnma$)	MnF_2 ($P4_2/mnm$)	NaF ($Fm-3m$)
1	4.03	0 2 0		
2	3.43	1 1 1	1 1 0	
3	2.84	2 0 0		
4	2.59	2 0 1		
5	2.42	2 1 1	2 0 0	
6	2.27	0 2 2 / 2 2 0		0 2 0 / 2 0 0 / 0 0 2
7	2.16	2 2 1 / 1 3 1	2 1 0	
8	1.99	0 4 0 / 2 0 2		
9	1.89	2 3 1 / 2 1 2		
10	1.80	1 3 2 / 3 0 1 / 0 1 3	2 1 1	
11	1.73	3 1 1 / 1 0 3	2 2 0	
12	1.63	3 2 1 / 2 4 0	0 0 2	2 2 0 / 2 0 2 / 0 2 2
13	1.47	1 3 3 / 3 2 2 / 1 5 1 / 3 3 1 / 0 3 3	3 0 1 / 1 1 2	
14	1.33	3 3 2 / 4 2 0 / 2 5 1 / 1 5 2 / 3 4 1 / 1 0 4 / 2 3 3	3 2 1 / 2 1 2 / 2 0 2	

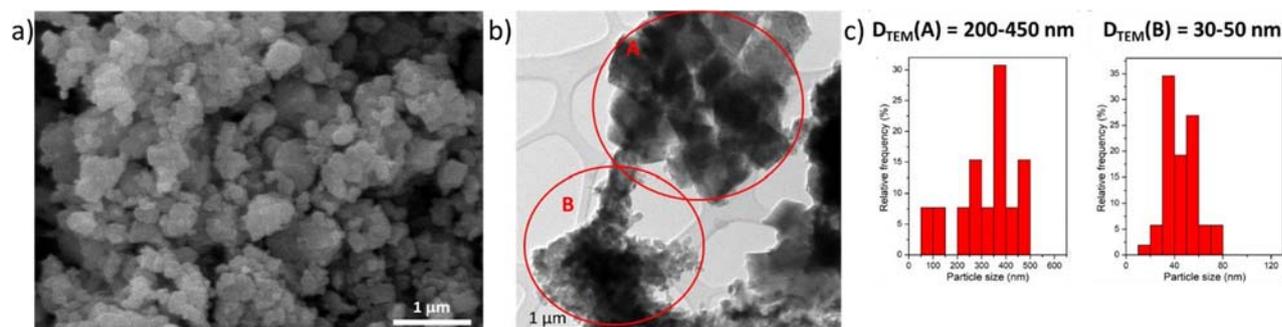


Figure 20 : Analyses par microscopies électroniques de KMnF_3 . a) Image MEB, b) Image MET mettant en

valeurs deux populations A et B de NP, c) Distributions en taille des NP correspondantes.

Les analyses par MEB et MET de $KMnF_3$ montrent une distribution bimodale (A et B) de tailles de particules centrées autour de 200-450 nm et de 30-50 nm (Figure 20). Les particules de la zone A ont une morphologie facettée cohérente avec le système cubique de $KMnF_3$ tandis que celles de la zone B ont une forme irrégulière de grain. La diffraction électronique sur ces deux zones confirme la nature et la pureté de la phase $KMnF_3$ (Figure 21, Tableau 15).

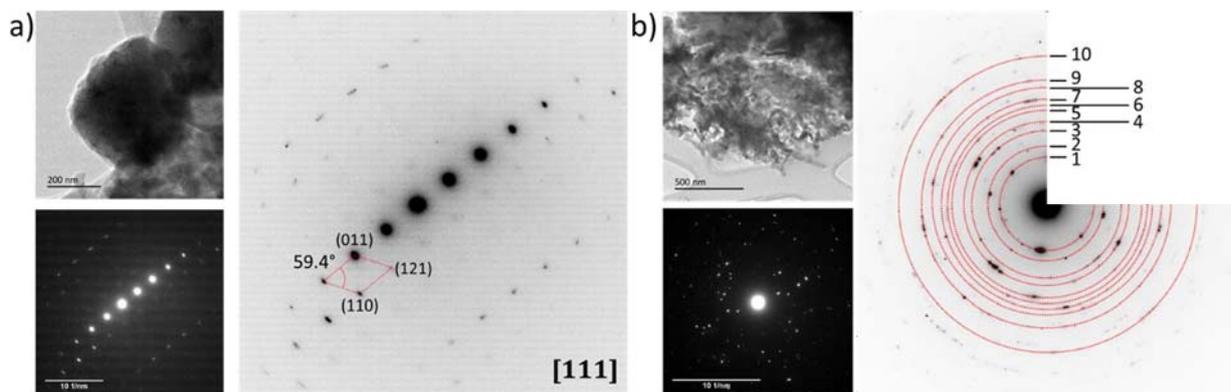


Figure 21 : Images MET et SAED de $KMnF_3$: a) particules A et b) particules B.

Tableau 15. Indexation du cliché de diffraction des particules B de $KMnF_3$.

N° anneau de diffraction	Distances réticulaires mesurées (\AA)	Indexation plan (hkl)
1	3.18	0 1 1
2	2.52	1 1 1
3	1.91	0 0 2
4	1.84	0 1 2
5	1.76	1 1 2
6	1.50	0 2 2
7	1.45	0 0 3 / 1 2 2
8	1.42	0 0 3 / 1 2 2
9	1.34	0 1 3
10	1.12	1 2 3

Pour K_2NiF_4 , des agglomérats de morphologie irrégulière (MEB, Figure 22a) composés de NP de taille de l'ordre de 30-40 nm sont observés (MET, Figure 22b). Le cliché de diffraction électronique obtenu par SAED a pu être indexé sans ambiguïté avec les plans (hkl) correspondant à ceux de la structure de K_2NiF_4 (Figure 22b, droite).

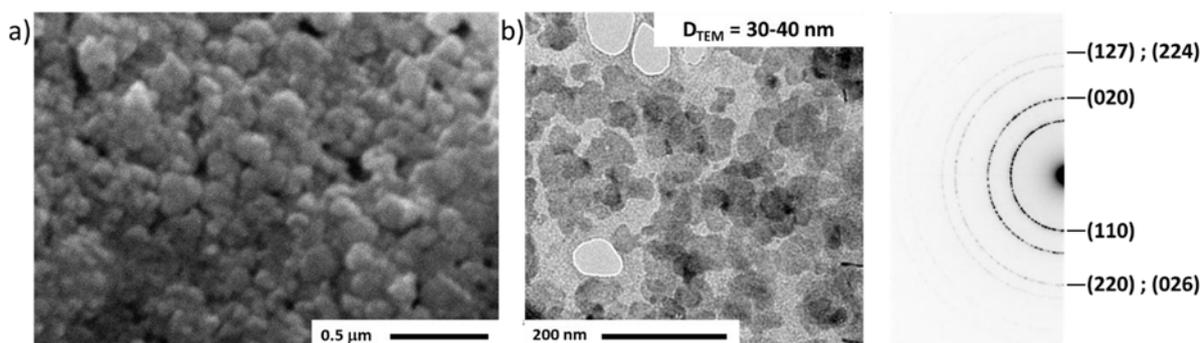


Figure 22 : Analyses par microscopies électroniques de K_2NiF_4 . a) Image MEB, b) Image MET et cliché de diffraction SAED.

Les cartographies EDX de $NaMnF_3$ et $KMnF_3$ présentent une répartition homogène des cations alcalins A^+ et métalliques Mn^{2+} , associée à un rapport A/Mn proche de 1 cohérent avec la formulation de ces deux composés (Figure 23). Pour K_2NiF_4 , une petite zone déficiente en nickel est observée (cercle rouge). Cette observation, associée à une sur-stœchiométrie en potassium (rapport K/Ni = 2.6), suggère la potentielle présence d'une phase amorphe riche en K et minoritaire au sein du matériau. Pour les trois composés, les cartographies EDX montrent une présence homogène du fluor.

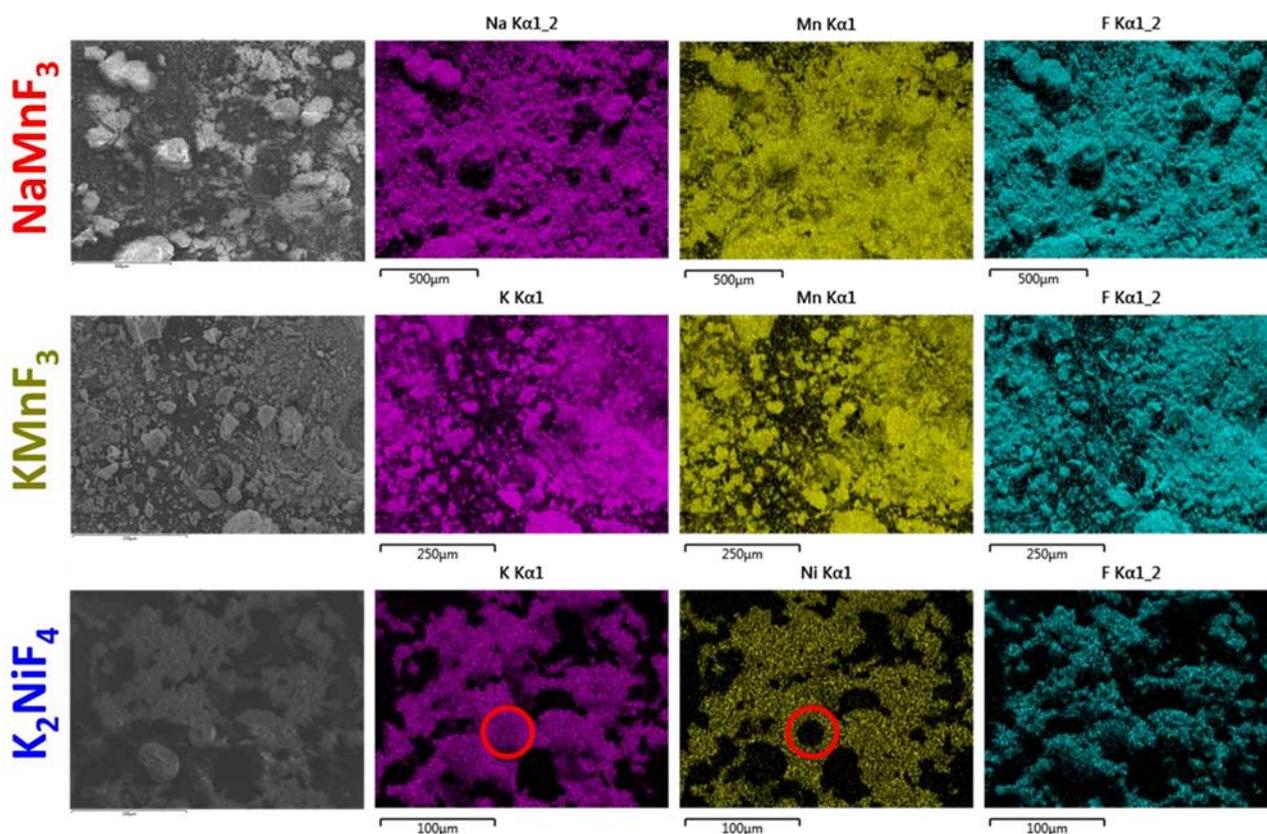


Figure 23. Cartographies EDX de $NaMnF_3$, $KMnF_3$ et K_2NiF_4 .

II.2.1.

II.2. Fluoration des fluorures métalliques alcalins A_xMF_{2+x}

Conditions de fluoration et de caractérisation

De manière analogue aux fluorures binaires, les phases A_xMF_{2+x} sont traitées thermiquement sous fluor moléculaire afin de préparer des fluorures métalliques anhydres $AMn^{3+}F_3$ et $K_2Ni^{4+}F_6$. Les composés sont placés dans des creusets en nickel puis fluorés pendant 2 h à 400°C sous flux dynamique de gaz F_2 pur. Les solides fluorés sont récupérés dans la boîte à gants (sous argon) pour éviter leur hydrolyse et introduites immédiatement dans des tubes hermétiques. Afin de pouvoir caractériser par analyse DRX les matériaux obtenus après fluoration, souvent sensibles à l'air, le porte-échantillon fermé par un dôme en PC est à nouveau utilisé.

Analyse structurale des phases A_xMF_{2+x} après fluoration

Après fluoration, les composés attendus sont $NaMnF_4$, $KMnF_4$ et K_2NiF_6 (Figure 24). Les deux premiers cristallisent dans une maille monoclinique dans le groupe d'espace $P2_1/c$ (type $LiMnF_4$) pour la phase au sodium et $P2_1/a$ pour celle au potassium. Leur structure développe des couches résultant de la connexion d'octaèdres MF_6 par des sommets communs. Les alcalins Na^+ et K^+ sont localisés dans les espaces interfeuilletés et possèdent des coordinences 6 et 9 respectivement. Le composé K_2NiF_6 adopte une structure cubique $Fm\bar{3}m$ (type K_2PtCl_6) bâtie à partir d'octaèdres NiF_6 isolés et séparés par les atomes de potassium en coordination cubo-octaédrique.

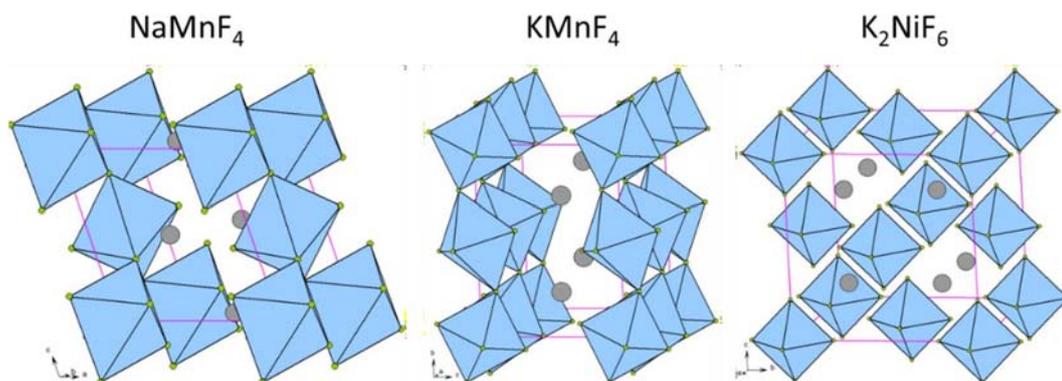


Figure 24. Vues des structures de $NaMnF_4$, $KMnF_4$ et K_2NiF_6 .

L'analyse par DRX des phases A_xMF_{2+x} fluorées sous F_2 montre que la fluoration de $NaMnF_3$ à $400^\circ C$ permet de préparer $NaMnF_4$ (ICSD 71455¹³) en majorité (Figure 25). Toutefois quelques pics de diffraction de faibles intensités attribués à la phase Na_2MnF_5 (ICSD 61206), pour laquelle le manganèse atteint également le degré +III, sont présents. La fluoration de K_2NiF_4 en K_2NiF_6 (ICSD 41416¹⁴) est effective à $400^\circ C$ avec l'obtention d'une phase pure et divisée comme l'atteste la largeur des pics de diffraction. Pour ce composé, l'ajout d'un métal alcalin permet d'atteindre pour le nickel un degré d'oxydation inusuel +IV, lequel est thermodynamiquement peu stable. La fluoration de $KMnF_3$ conduit quant à elle à un mélange de phases mal cristallisées, probablement composé de $KMnF_3$, $K_4Mn_3F_{12}$, $KMnF_6$ et d'autre(s) impureté(s) non identifiée(s).

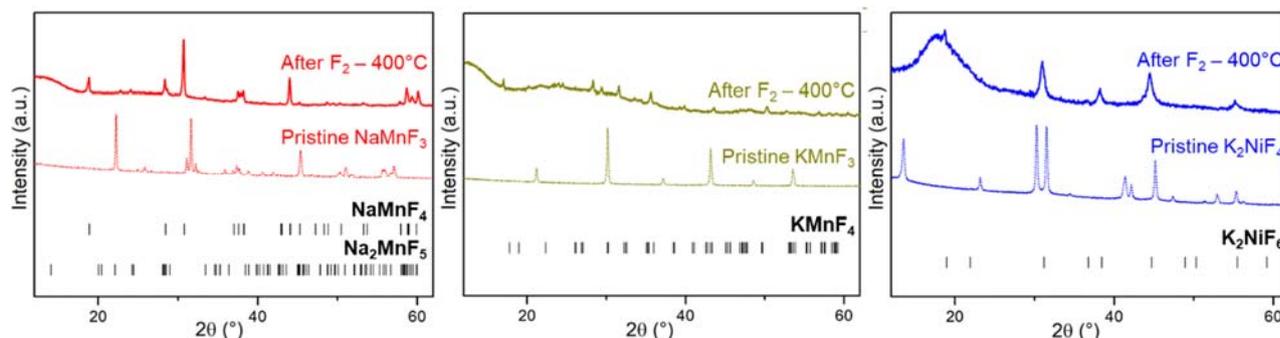


Figure 25. Diagrammes DRX des phases A_xMF_{2+x} après fluoration sous F_2 à $400^\circ C$.

Dans des conditions anhydres, les phases A_xMF_{2+x} sont stables et ce, pendant plusieurs semaines sous atmosphère inerte (argon ou azote) en boîte à gants. Il a été vu précédemment que les phases MF_3

présentaient une réactivité immédiate dès la mise en contact avec l'air ambiant (Figure 13). Cette instabilité est également constatée pour le fluorure ternaire au nickel qui, après moins d'une heure d'exposition, laisse apparaître une lente démixtion accompagnée d'une réduction au degré +II du métal depuis K_2NiF_6 vers $KNiF_3$ et KHF_2 . En revanche, bien que les phases obtenues ne soient pas pures, les deux phases fluorées au manganèse présentent une meilleure stabilité après plusieurs heures d'exposition à l'air ambiant (Figure 26).

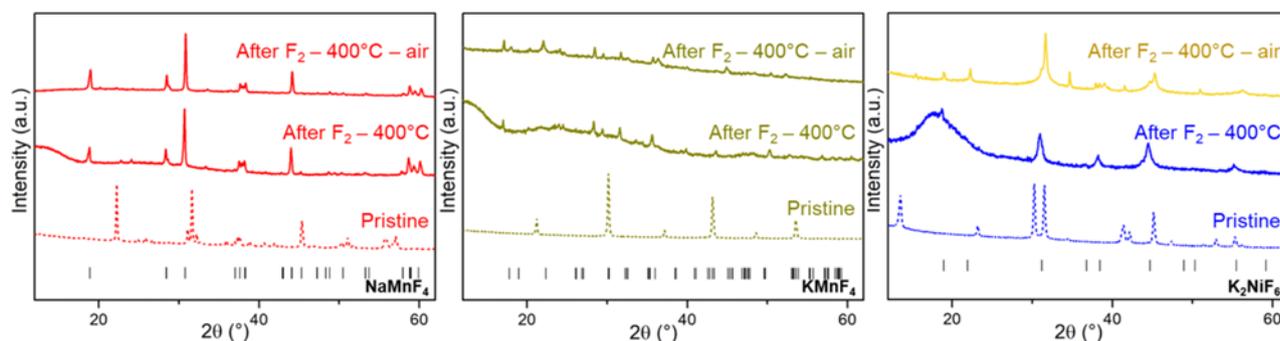


Figure 26. Comparaison des diagrammes DRX des phases A_xMF_{2+x} avant fluoration, sous atmosphère inerte après fluoration à $400^\circ C$ et après une exposition de quelques minutes à l'air ambiant.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, des composés à base de métaux $3d$ sont synthétisés : des hydroxyfluorures binaires de type $MF_{2-x}(OH)_x$ ($M = Mn, Co, Ni$) et des fluorures d'alcalins ternaires de type A_xMF_{2+x} ($A = Na, K$ et $M = Mn, Ni$). Les NP de $MF_{2-x}(OH)_x$ (3 à 21 nm) sont préparées par décomposition thermique de précurseurs siliciés $MSiF_6(H_2O)_6$ ou par voie solvothermale assistée par chauffage micro-ondes. Des titrages potentiométriques des ions fluorure ont permis d'établir les formulations exactes des composés hydroxyfluorés. Quelle que soit la méthode de synthèse, les phases au manganèse et au cobalt cristallisent dans une structure rutile, ce qui semble relié à des taux d'ions hydroxyde relativement faibles ($x < 0.7$). Concernant la phase au nickel, un taux de substitution F/OH plus élevé ($x \approx 1$) a mené à une nouvelle phase $NiFOH$, isotype de $\delta-FeOOH$. Une étude approfondie a permis d'approcher sa structure, qui adopterait un arrangement hybride entre la structure rutile de NiF_2 et la structure en couches de $Ni(OH)_2$. Le taux de substitution F/OH dans ces phases $MF_{2-x}(OH)_x$ influence également la morphologie avec une diminution de la taille des particules lorsque x augmente. Finalement, les NP préparées par décomposition de $MSiF_6(H_2O)_6$ ont été fluorées pendant 3 h sous flux de F_2 dilué (10% F_2 /90% N_2) permettant l'oxydation des $MF_{2-x}(OH)_x$ ($M = Mn, Co$) en MnF_3 ($400^\circ C$) et CoF_3 ($200^\circ C$), de structure pérovskite. La fluoration de $NiFOH$ a mené à la phase NiF_2 identifiée par analyse DRX, bien qu'il subsiste un doute quant à la présence de NiF_3 amorphe. Des températures de fluoration plus hautes sont à prévoir pour ce composé. Les phases fluorées obtenues MF_3 ($M = Mn, Co$) présentent une faible stabilité en présence d'humidité et des températures de défluoration supérieures à $600^\circ C$ peu compatibles pour envisager une utilisation comme matériaux de stockage solide de F_2 .

D'autres fluorures de métaux *3d* à base d'alcalins ont été préparés en collaboration avec le groupe de J. Binder (KIT, Karlsruhe). Les phases trifluoroacétate $A_xM(CF_3CO_2)_{2+x}$ ($A = Na, K$ et $M = Mn, Ni$) sont d'abord obtenues sous forme d'agglomérats sphériques. Cette morphologie est liée à la méthode de synthèse originale associant la voie TFA à un séchage par *spray-drying*, une technique peu répandue basée sur la pulvérisation de particules sous forme de gouttelettes dans une chambre en température. Les phases $A_xM(TFA)_{2+x}$ ont ensuite subi une thermolyse pour accéder aux fluorures correspondants : $NaMnF_3$ et $KMnF_3$ (300°C) de structure pérovskite, et K_2NiF_4 (400°C) de structure tétragonale en feuillets. Tandis que les composés au potassium sont purs, des impuretés sont détectées pour $NaMnF_3$ (NaF et MnF_2). Ces phases A_xMF_{2+x} sont ensuite fluorées sous F_2 (100%) pendant 3 h à 400°C. Pour $NaMnF_3$, l'oxydation du manganèse au degré +III est confirmée avec un mélange de $NaMnF_4$ (majoritaire) et Na_2MnF_5 (minoritaire). La fluoration de K_2NiF_4 a mené à K_2NiF_6 nanométrique avec Ni au degré d'oxydation inusuel +IV et celle de $KMnF_3$ a un mélange mal cristallisé de phases au manganèse de différentes valences (degrés +II, +III et +V). En présence d'humidité, la phase au nickel(IV) subit une lente démixtion associée à la réduction du métal au degré +II. Les phases au manganèse présentent une stabilité accrue comparée à leur homologue binaire MnF_3 avec aucun changement structural visible sur les diagrammes DRX même après plusieurs heures d'exposition. Ce résultat encourageant pour ces phases en tant qu'adsorbant chimique de F_2 nécessite dans un premier temps d'être consolidé avec une optimisation des conditions de fluoration pour améliorer la pureté et une étude sur la défluoration. A l'issue favorable, le comportement au cyclage redox de ces matériaux sera évalué.

IV. Références

- (1) A. Torii, K. Ogawa, H. Tamura, K. Osaki, "Room-temperature form of manganese hexafluorosilicate hexahydrate: A new model with submicroscopic twinning", *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **53** (1997) 833–836. doi:10.1107/S0108270196015454.
- (2) H. Lynton, P.-Y. Siew, "Crystal and Molecular Structure of Hexaaquocobalt(II)-Hexafluorosilicate(IV), [Co(H₂O)₆] [SiF₆]", *Can. J. Chem.* **51** (1973) 227–229. doi:10.1139/v73-035.
- (3) S. Ray, A. Zalkin, D.H. Templeton, "Crystal structures of the fluosilicate hexahydrates of cobalt, nickel and zinc", *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **29** (1973) 2741–2747. doi:10.1107/s056774087300748x.
- (4) G. Patrat, F. De Bergevin, M. Pernet, J.C. Joubert, "Structure locale de δ -FeOOH", *Acta Crystallogr. Sect. B.* **39** (1983) 165–170. doi:10.1107/S0108768183002232.
- (5) Y. V. Mironov, M.A. Pell, T.E. Albrecht-Schmitt, J.A. Ibers, "The Mixed Polychalcogenorhenate(IV) Anions [Re₄Q₄(S₃)₄(S₄)₂]⁴⁻ (Q = Se, Te): Syntheses and Crystal Structures of [NMe₄]₅[Me₂NH₂]₃[Re₄Se₄(S₃)₄(S₄)₂]₂·2.25H₂O and [NH₄]₄[Re₄Te₄(S₃)₄(S₄)₂]₂·8H₂O", *Inorg. Chem.* **40** (2001) 5472–5474. doi:10.1021/ic010434a.
- (6) W. Jauch, A.J. Schultz, J.R. Schneider, "Accuracy of single-crystal time-of-flight neutron diffraction: a comparative study of MnF₂", *J. Appl. Crystallogr.* **21** (1988) 975–979. doi:10.1107/S0021889888009318.
- (7) W. Jauch, M. Reehuis, A.J. Schultz, " γ -ray and neutron diffraction studies of CoF₂: agnetostriction, electron density and magnetic moments", *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **60** (2004) 51–57. doi:10.1107/S0108767303022803.
- (8) M.A. Hepworth, K.H. Jack, "The crystal structure of manganese trifluoride, MnF₃", *Acta Crystallogr.* **10** (1957) 345–351. doi:10.1107/s0365110x57001024.
- (9) S. Lee, S. Torii, Y. Ishikawa, M. Yonemura, T. Moyoshi, T. Kamiyama, "Weak-ferromagnetism of CoF₃ and FeF₃", *Phys. B Condens. Matter.* **551** (2018) 94–97. doi:10.1016/j.physb.2017.11.082.
- (10) A. Ratuszna, K. Majewska, T. Lis, "Structure of NaMnF₃ at room temperature", *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **45** (1989) 548–551. doi:10.1107/s0108270188012892.
- (11) N. Kijima, K. Tanaka, F. Marumo, "Electron-density distributions in crystals of KMnF₃ and KNiF₃", *Acta Crystallogr. Sect. B.* **39** (1983) 557–561. doi:10.1107/S0108768183002967.
- (12) S.K. Yeh, S.Y. Wu, C.S. Lee, Y. Wang, "Electron-density distribution in a crystal of potassium tetrafluoronickelate, K₂NiF₄", *Acta Crystallogr. Sect. B.* **49** (1993) 806–811. doi:10.1107/S0108768193003246.
- (13) M. Molinier, W. Massa, S. Khairoun, A. Tressaud, J.L. Soubeyroux, "Crystal and Magnetic Structures of NaMnF₄", *Zeitschrift Fur Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* **46** (1991) 1669–1673. doi:10.1515/znb-1991-1214.
- (14) J.C. Taylor, "A comparison of profile decomposition and Rietveld methods for structural refinement with powder diffraction data", *Zeitschrift Fur Krist. - New Cryst. Struct.* **181** (1987) 151–160. doi:10.1524/zkri.1987.181.1-4.151.

CHAPITRE 4

Stockage chimique de F₂ par des nanofluorures de cérium

Ce chapitre présente dans un premier temps la synthèse et la caractérisation de CeF₃ et CeO₂ sous forme de nanoparticules et de matériaux macroporeux. La seconde partie du chapitre est consacrée aux propriétés de stockage de fluor moléculaire par chimisorption de ces matériaux. Une étude approfondie sur plusieurs cycles de stockage-déstockage de F₂ est mise en œuvre et analysée à l'aide de différentes techniques de caractérisation.

I. Généralités

I.1. Contexte et objectifs

La mise en forme des matériaux sous forme de fluorures inorganiques poreux organisés (FIPO) est visée afin d'améliorer les performances de cyclabilité du couple CeF_4/CeF_3 pour le stockage et la libération contrôlée de F_2 grâce à une limitation de la croissance des particules lors du processus thermique (paragraphe II.2.3 du Chapitre 1). La préparation de CeF_4 par synthèse directe (précipitation à T_{amb} , voie solvothermale avec chauffage classique ou micro-ondes) ayant été infructueuse (réduction systématique du métal au degré +III), le matériau est obtenu par fluoration sous F_2 de CeF_3 ou de CeO_2 . Si la préparation de CeO_2 macroporeux a déjà été reportée,^{1,2} aucun CeF_3 macroporeux n'a été décrit à ce jour dans la littérature. Pour préparer ce dernier, la méthodologie FIPO a été appliquée à la mise en forme de CeF_3 mais aussi à celle de CeO_2 . Pour rappel, elle comprend plusieurs étapes clés (paragraphe III.2.1 du Chapitre 2) : la synthèse de NP de 10-15 nm, leur dispersion en une solution colloïdale, leur assemblage avec le *template* polymérique et la calcination du composite obtenu menant à la décomposition du polymère. L'influence de la nature chimique des matériaux de départ (CeF_3 ou CeO_2) ainsi que de leur nanostructuration (NP ou FIPO) sur les phénomènes de fluoration et de défluoration sera étudiée dans ce chapitre. Un cycle sera défini par deux réactions consécutives : une fluoration (oxydation en CeF_4) et une défluoration (réduction en CeF_3) (Figure 1).

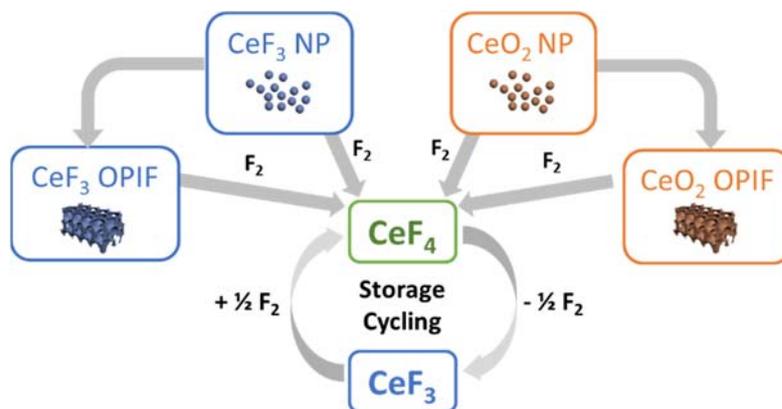


Figure 1. Schéma des différentes voies de synthèse pour produire CeF_4 à partir de CeF_3 NP/FIPO ou de CeO_2 NP/FIPO et de la cyclabilité du couple CeF_4/CeF_3 .

I.2. Structures cristallines de CeF_3 et CeO_2

CeF_3 adopte une structure de symétrie trigonale de type tysonite (LaF_3), aussi appelée fluocerite ($\bar{P}31$). Les cations cérium (III) ont une coordination de type 9+2, avec les 9 atomes de fluor formant des anti-prismes carrés à tête capée. Ces polyèdres sont reliés entre eux par des arêtes ou des sommets communs (Figure 2a). CeO_2 quant à lui cristallise dans une structure cubique de type fluorine (CaF_2) de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Cette structure peut être décrite comme un empilement cubique faces centrées de cations $Ce(IV)$ dans lequel la totalité des sites tétraédriques est occupée par les anions O^{2-} . Ces anions sont en coordination tétraédrique et les cations en coordination cubique (Figure 2b).

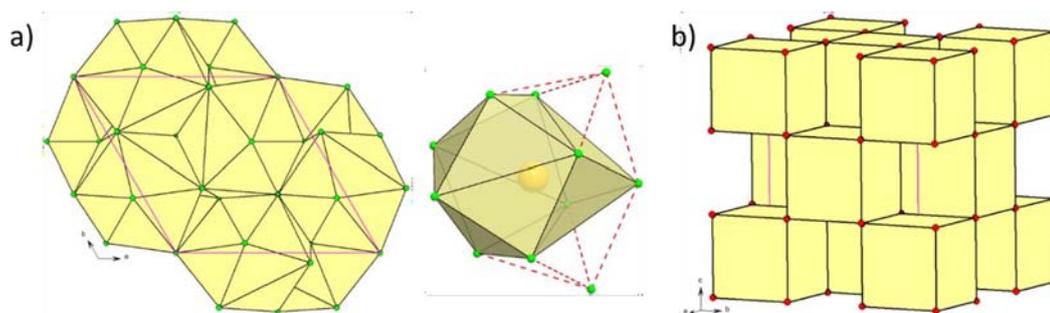


Figure 2. a) Projection selon $[001]$ (gauche) et vue d'un polyèdre CeF_{9+2} (droite) de la structure tysonite de CeF_3 . b) Vue en perspective de la structure fluorine de CeO_2 .

II. Synthèse et caractérisation de NP de CeF_3 et CeO_2

II.1. Synthèse de nanoparticules de CeF_3

Les NP de CeF_3 ont été préparées par précipitation à température ambiante (paragraphe II.4.1 du Chapitre 2). L'influence de la nature du solvant (méthanol (MeOH), isopropanol (*i*PrOH), éthanol (EtOH)), du précurseur de cérium (chlorure, nitrate) et du temps d'agitation (30 min, 2 h, 15 h) sur la surface spécifique (S_{BET}) et la taille des particules a été étudiée (Tableau 1). Pour chaque synthèse, la taille des NP a été déterminée par BET ($D_{BET} = 6000/(\rho \cdot S_{BET})$ avec $\rho_{CeF_3} = 6.12 \text{ g.cm}^{-3}$) et DRX (D_{DRX}). Quelles que soient les conditions expérimentales choisies, l'analyse DRX confirme la pureté phasique de CeF_3 .

Tableau 1. Paramètres de synthèse de NP de CeF_3 par précipitation à température ambiante. Les S_{BET} sont données avec une incertitude de l'ordre de $5 \text{ m}^2.g^{-1}$.

Solvant	Précurseur de cérium	Temps d'agitation	S_{BET} ($\text{m}^2.g^{-1}$)	D_{BET} (nm)	D_{DRX} (nm)
MeOH	Chlorure	30 min	83	12	9
	Nitrate	30 min	65	15	9
<i>i</i> PrOH	Nitrate	30 min	78	12	13
		2 h	66	14	13
EtOH	Chlorure	30 min	53	19	14
		2 h	106	9	11
		15 h	120	8	11
	Nitrate	30 min	136	7	8

Dans un premier temps, l'éthanol est privilégié par rapport au méthanol et à l'isopropanol car les NP ayant les surfaces les plus élevées sont obtenues en présence de ce solvant et ce, quel que soit le précurseur de cérium. Les tailles de cristallites déterminées par affinement des diagrammes DRX sont comprises entre 10 et 15 nm, valeurs en bon accord avec les tailles mesurées par MET. En présence de chlorure de cérium, l'augmentation du temps d'agitation de 30 min à 15 h permet de doubler la valeur de la surface spécifique ($S_{BET-30\text{min}} = 53 \text{ m}^2.g^{-1}$ vs. $S_{BET-15\text{h}} = 120 \text{ m}^2.g^{-1}$) correspondant à une diminution de la taille des NP ($D_{BET-30\text{min}} = 19 \text{ nm}$ vs. $D_{BET-15\text{h}} = 8 \text{ nm}$). L'utilisation du nitrate de cérium conduit à des valeurs similaires ($S_{BET} = 136 \text{ m}^2.g^{-1}$, $D_{BET} = 7 \text{ nm}$) avec un temps d'agitation réduit

à 30 min (en gras dans le Tableau 1). Cette dernière synthèse sera privilégiée pour la suite de l'étude et les NP obtenues selon ce protocole sont notées CeF_3 -NP.

II.2. Synthèse de nanoparticules de CeO_2

Le protocole de préparation de NP de CeO_2 issu des travaux de thèse de L. Sronek ($60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)³ est optimisé afin d'augmenter la surface spécifique au-delà de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Pour rappel, cette synthèse s'effectue par précipitation en deux étapes en mélangeant du nitrate de cérium dans une solution de KOH et en ajoutant du peroxyde d'hydrogène. Bien que la base KOH permette d'obtenir des NP de CeO_2 de taille inférieure à 10 nm, l'obtention d'une solution colloïdale aqueuse n'est pas possible, ce qui rend leur utilisation incompatible avec le protocole de préparation de FIPO. KOH a été ainsi substitué par NaOH et l'influence de la stœchiométrie entre les différents précurseurs (H_2O_2 , Ce^{3+} , NaOH), la concentration en cérium et le temps d'agitation (5 min, 30 min, 2 h) sur la pureté, le rendement R de la synthèse, la surface et la taille des particules a été étudiée (Tableau 2).

Tableau 2. Paramètres de synthèse de NP de CeO_2 par précipitation à température ambiante.

Rapport molaire		Concentration en Ce^{3+} (mol.L ⁻¹)	Temps d'agitation	Pureté	R (%)	S_{BET} ($\pm 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_{BET} (nm)	D_{DRX} (nm)
$\frac{n(H_2O_2)}{n(Ce^{3+})}$	$\frac{n(NaOH)}{n(Ce^{3+})}$							
1	6	1	5 min	Non	-	-	-	-
	3		2 h	Non	-	-	-	-
2	6	0.5	5 min	Non	-	-	-	-
			2 h	Non	-	-	-	-
	3	0.5	5 min	Oui	57	142	5	6
			1	Oui	82	66	12	13
		1	30 min	Oui	94	165	5	3

La pureté de la phase CeO_2 est vérifiée lorsque les précurseurs sont en proportions stœchiométriques, c'est-à-dire $\frac{n(H_2O_2)}{n(Ce^{3+})} = 2$ et $\frac{n(NaOH)}{n(Ce^{3+})} = 3$. Lorsque la concentration en cérium est fixée à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ au lieu de $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, les rendements sont nettement améliorés ($R > 80\%$). Dans ces conditions, allonger le temps d'agitation de 5 à 30 min conduit à une augmentation de la surface spécifique de 66 à $165 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et une division par quatre de la taille des NP ($D_{DRX-5\text{min}} = 13 \text{ nm}$ vs. $D_{DRX-30\text{min}} = 3 \text{ nm}$). Ces dernières conditions de synthèse (en gras dans le Tableau 2) seront privilégiées et les solides ainsi préparés seront notés CeO_2 -NP pour la suite de l'étude.

II.3. Analyses structurale et morphologique de CeF_3 -NP et CeO_2 -NP

La pureté et la taille des NP de CeF_3 et CeO_2 ont été caractérisées par analyse DRX sur poudre *via* des affinements Rietveld à partir des positions atomiques de la littérature (Figure 3, Tableau 3,

Tableau 4).^{4,5} Ils confirment la structure de type tysonite pour les NP de CeF_3 et de type fluorine pour celles de CeO_2 . Les facteurs d'accord témoignent de la bonne reproduction des intensités expérimentales par rapport à celles calculées. Les tailles D_{DRX} des particules sont estimées à 8 nm pour CeF_3 -NP et 3 nm pour CeO_2 -NP.

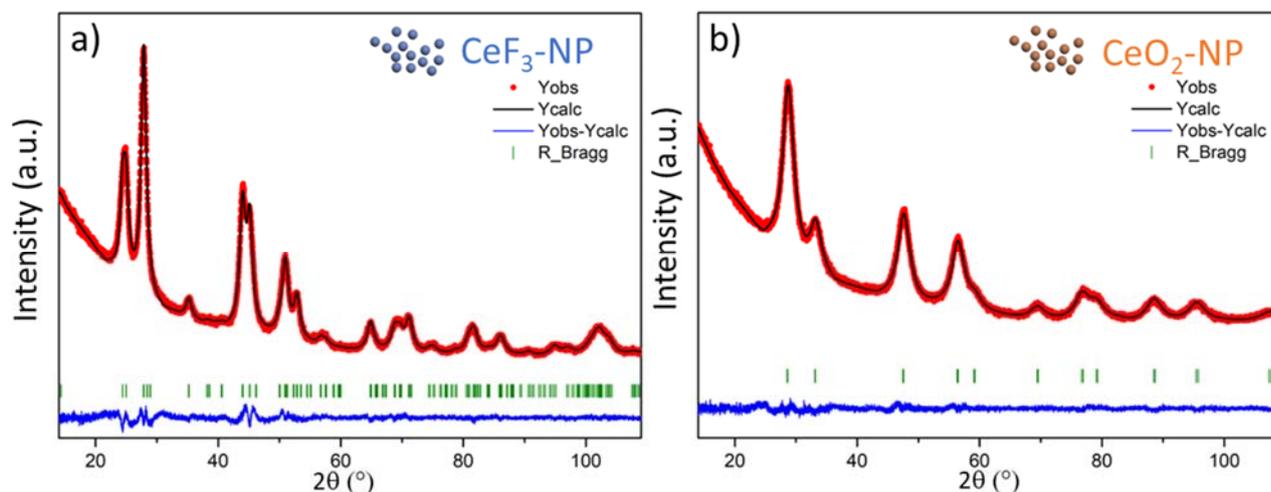


Figure 3. Affinements Rietveld des diagrammes DRX de : a) $\text{CeF}_3\text{-NP}$ et b) $\text{CeO}_2\text{-NP}$.

Tableau 3. Données cristallographiques de $\text{CeF}_3\text{-NP}$ et $\text{CeO}_2\text{-NP}$ obtenues par affinement Rietveld des diagrammes DRX.

Matériau	$\text{CeF}_3\text{-NP}$	$\text{CeO}_2\text{-NP}$
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	197.1	172.1
Système cristallin	Trigonal	Cubique
Groupe d'espace	$\bar{P}31$ (N° 165)	$Fm\bar{3}m$ (N° 225)
a (Å)	7.1312(4)	5.4102(4)
c (Å)	7.2912(8)	-
V (Å ³) / Z	321.12(7) / 6	158.4(2) / 4
Longueurs d'onde (Å)	1.54056	
Densité calculée	6.16	7.22
Domaine 2θ (°)	10-110	
Nombre de réflexions	239	19
Paramètres affinés	31	35
χ^2	2.44	1.49
R_p / R_{wp}	0.087 / 0.084	0.083 / 0.076
R_B / R_f	0.012 / 0.009	0.006 / 0.003
Taille des domaines cohérents $\langle L \rangle$ (Å)	64	26
⁶ CeF_3 (ICSD 56773) : $\bar{P}31$, a = 7.129(1) Å, c = 7.286(1) Å, V = 320.68 Å ³ ⁷ CeO_2 (ICSD 72155) : $Fm\bar{3}m$, a = 5.4124(1) Å, V = 158.55 Å ³		

Tableau 4. Coordonnées atomiques et PDA isotropes de $\text{CeF}_3\text{-NP}$ et $\text{CeO}_2\text{-NP}$ obtenus par affinement Rietveld des diagrammes DRX.

Matériau	Atome	Wyckoff	x	y	z	B (Å ²)
$\text{CeF}_3\text{-NP}$	Ce(1)	6f	0.336(4)	0	1/4	0.505(8)
	F(1)	12g	0.303(1)	0.022(1)	0.577(6)	1.164(1)
	F(2)	4d	2/3	1/3	0.305(8)	0.344(1)
	F(3)	2a	0	0	1/4	1.444(1)
$\text{CeO}_2\text{-NP}$	Ce(1)	4a	0	0	0	1.752(2)
	O(1)	8c	1/4	1/4	1/4	1.406(7)

La taille des particules, leur morphologie et la surface spécifique de CeF_3 -NP et CeO_2 -NP ont été caractérisées par MET et par sorption d'azote *via* la méthode BET. Pour les deux matériaux, l'analyse MET confirme l'obtention de NP sphériques monodisperses de taille moyenne ≈ 5 nm (Figure 4a et b), valeur en accord avec celle obtenue par sorption d'azote et par analyse DRX (Tableau 1 et Tableau 2). L'isotherme d'adsorption-désorption obtenue pour CeF_3 -NP se situe entre une isotherme de type II et IV avec une boucle d'hystérésis H2b/H3 caractéristique d'un solide mésoporeux constitué d'agglomérats de faible densité, ce qui conduit à la formation de mésopores interconnectés (Figure 4c). Concernant CeO_2 -NP, une isotherme de type II avec une boucle d'hystérésis H3 est observée. Ce résultat est représentatif d'une adsorption multicouche de surface pour un matériau non poreux et non rigide au sein duquel se forme des agrégats responsables d'une condensation capillaire (Figure 4d).

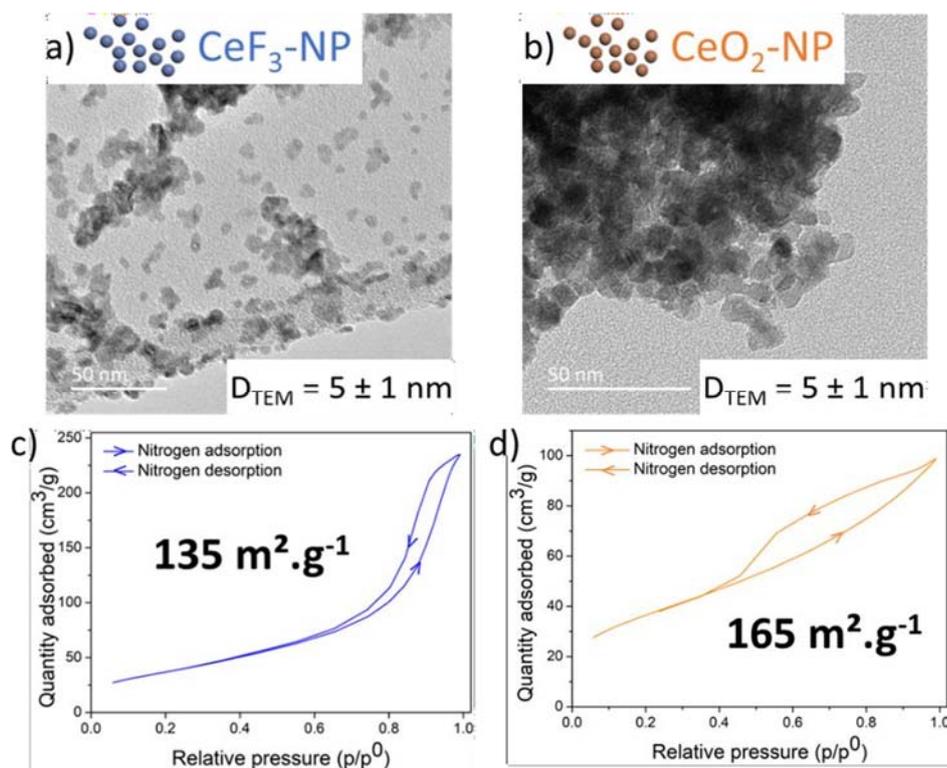


Figure 4. Images MET et isothermes d'adsorption-désorption de N_2 pour : a-c) CeF_3 -NP et b-d) CeO_2 -NP.

III. Synthèse et caractérisation de CeF_3 et CeO_2 macroporeux

III.1. Préparation de solutions colloïdales de CeF_3 -NP et CeO_2 -NP

Dans un premier temps, la dispersion des NP dans l'eau est assurée grâce à l'utilisation d'ultrasons (bain ou sonde). L'ajout d'acide chlorhydrique est nécessaire afin d'obtenir des solutions colloïdales stables dans le temps. En effet, à faible pH, les particules sont stabilisées grâce à des forces répulsives électrostatiques de surface conduisant à la formation d'une double couche de solvation (Figure 5a). Déterminées par DLS, les valeurs de potentiel zêta (ZP) voisines de 30 mV confirment une stabilité colloïdale élevée (modérée pour $ZP = \pm 20$ -30 mV, élevée pour $ZP = \pm 30$ mV).⁸ Des diamètres hydrodynamiques $D_h(CeF_3) = 23$ nm et $D_h(CeO_2) = 46$ nm, et des polydispersités $PDI_{CeF_3} = 0.185$ et $PDI_{CeO_2} = 0.207$ sont obtenus pour CeF_3 -NP et CeO_2 -NP, respectivement (Figure 5b et c).

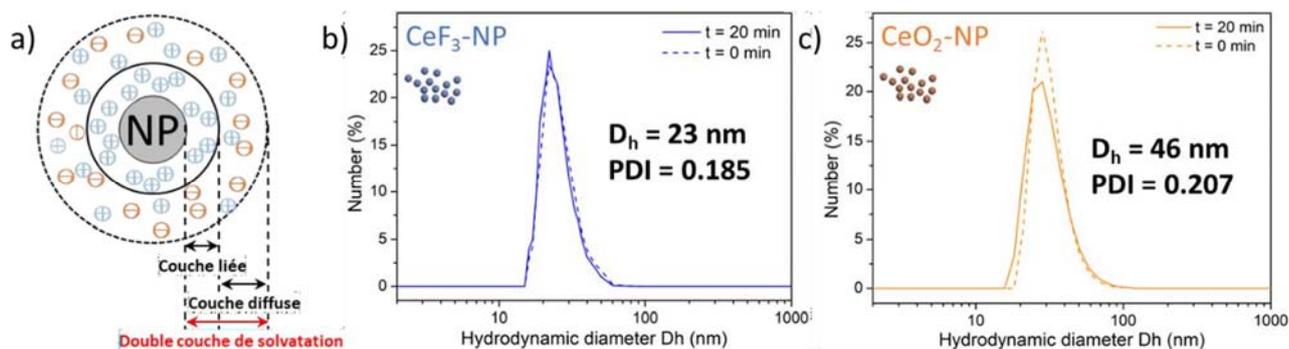


Figure 5. a) Schéma d'une NP en solution avec sa double couche de solvatation correspondant à un potentiel zéta positif. Analyse DLS des solutions colloïdales de : b) CeF₃-NP et c) CeO₂-NP.

III.2. Stabilité thermique de CeF₃-NP et CeO₂-NP

Pour évaluer la stabilité thermique des NP afin de fixer la température et l'atmosphère de décomposition du *template* polymérique, deux analyses par thermodiffraction des rayons X, sous air synthétique et sous azote, sont réalisées pour CeF₃-NP. Les résultats montrent que la phase est stable sur un plus large domaine de température sous N₂ que sous air. En effet, l'oxydation de CeF₃ en CeO₂ commence vers 400°C sous azote contre 320°C sous air (Figure 6). Les thermodiffractogrammes sous air et sous azote de CeO₂ montrent, sans surprise, une stabilité de la phase oxyde jusqu'à 800°C (non présentées). Les traitements thermiques nécessaires à la préparation de CeF₃-FIPO et CeO₂-FIPO seront donc effectués à 375°C sous N₂ pour CeF₃ et sous air pour CeO₂.

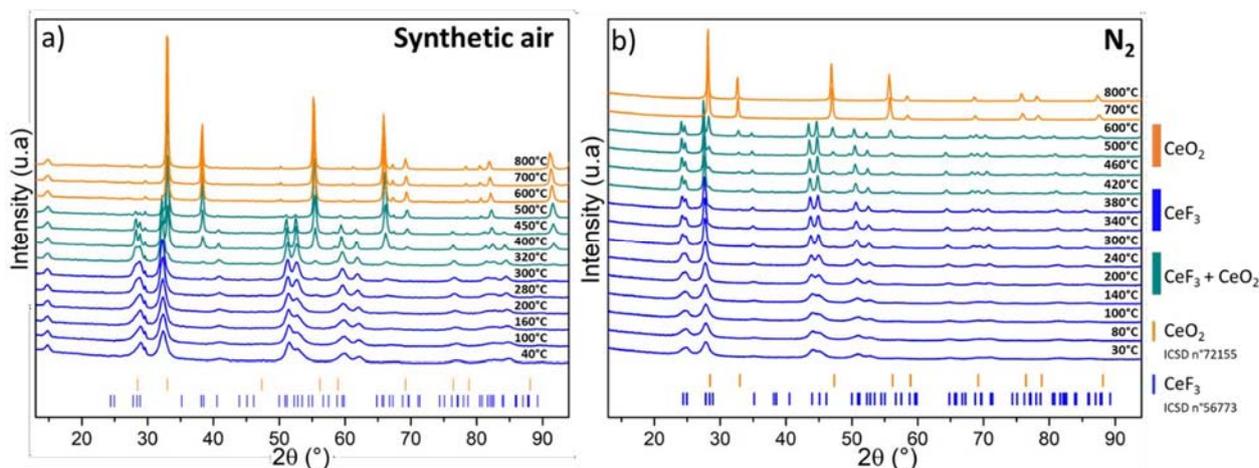


Figure 6. Thermodiffractogrammes de CeF₃-NP : a) sous air synthétique et b) sous N₂.

III.3. Spectroscopie infrarouge de CeF₃-NP et CeO₂-NP

Pour CeF₃-NP et CeO₂-NP, les spectres IR obtenus montrent des traces d'eau ($\nu(\text{O-H}) = 3300 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{H-O-H}) = 1600 \text{ cm}^{-1}$), probablement liées à de l'eau adsorbée et/ou à des groupements -OH se substituant à des atomes de fluor dans la structure de CeF₃ (Figure 7). Trois bandes, à 950 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} , indiquent également la présence résiduelle d'ions nitrate issus du précurseur de cérium utilisé lors de la synthèse des deux composés.^{9,10} A ces spectres s'ajoutent ceux des NP calcinées dans les conditions FIPO préalablement déterminées (375°C sous N₂)

mais en l'absence de *template*. Ces échantillons, notés CeF_3 -Ref et CeO_2 -Ref, permettent de conclure que les molécules d'eau ou les espèces azotées sont éliminées lors du traitement thermique.

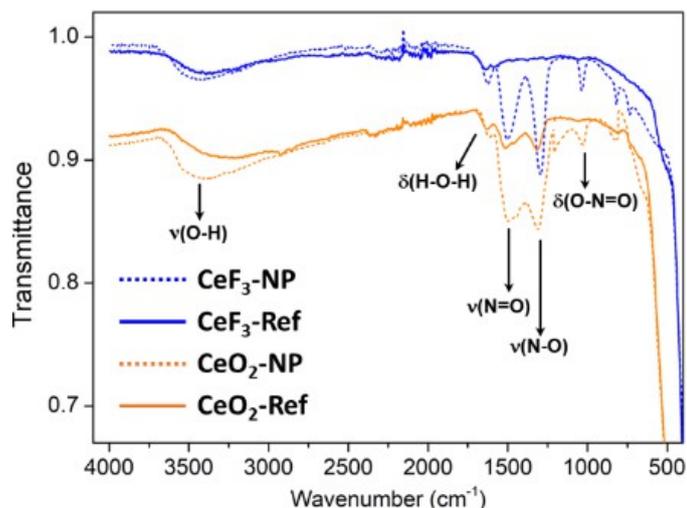


Figure 7. Spectres IR de CeF_3 -NP, CeO_2 -NP, CeF_3 -Ref et CeO_2 -Ref.

III.4. Analyses structurale et morphologique de CeF_3 et CeO_2 macroporeux

Grâce à la méthodologie FIPO, CeF_3 -FIPO et CeO_2 -FIPO ont été obtenus avec succès et caractérisés dans un premier temps par microscopies électroniques à balayage et à transmission (Figure 8). Le rapport massique polymère sur NP ($m\% = m_{\text{polymère}}/m_{\text{NP}}$) a été fixé à $m\% = 100$ pour assurer une porosité homogène. Le diamètre des pores d'environ 200-250 nm correspond à la taille des billes de PMMA utilisées. Les images MET mettent en évidence la macroporosité ainsi que la mésoporosité, c'est-à-dire la porosité intergranulaire émergeant des vides entre les NP ($D_{\text{MET}} = 7$ nm) composant les parois FIPO. Les franges observées sur les images MET haute résolution (MET-HR) de CeF_3 -FIPO et CeO_2 -FIPO confirment la cristallinité des échantillons. La distance entre ces franges est de 3.1 Å pour les deux matériaux, ce qui correspond à la famille de plans hkl (102) de la phase trigonale CeF_3 et (111) de la phase cubique CeO_2 . L'agglomération de NP cristallines est confirmée par les anneaux de diffraction obtenus par SAED (*Selected Area Electron Diffraction*). Ils peuvent être indexés sans ambiguïté avec les structures précitées des phases CeF_3 et CeO_2 (paragraphe I.2).

L'analyse par sorption d'azote *via* la méthode BET des matériaux macroporeux montre que les surfaces spécifiques S_{BET} sont de 33 $m^2.g^{-1}$ et 50 $m^2.g^{-1}$ pour CeF_3 -FIPO et CeO_2 -FIPO respectivement. En comparaison avec les NP initiales, les surfaces chutent pour les FIPO malgré des tailles de particule similaires (5-7 nm, Tableau 5). Cette baisse peut être due à la densification du réseau de NP lors du traitement thermique permettant l'élimination du *template*. Les deux matériaux FIPO ont des isothermes de sorption d'azote de type II qui sont représentatifs d'une adsorption monocouche-multicouche sans restriction, typique des matériaux macroporeux. On observe une boucle d'hystérésis de type H3 à haute pression relative p/p^0 , sans plateau de saturation, ce qui correspond à un assemblage non rigide de NP formant les parois entre les pores (Figure 9).

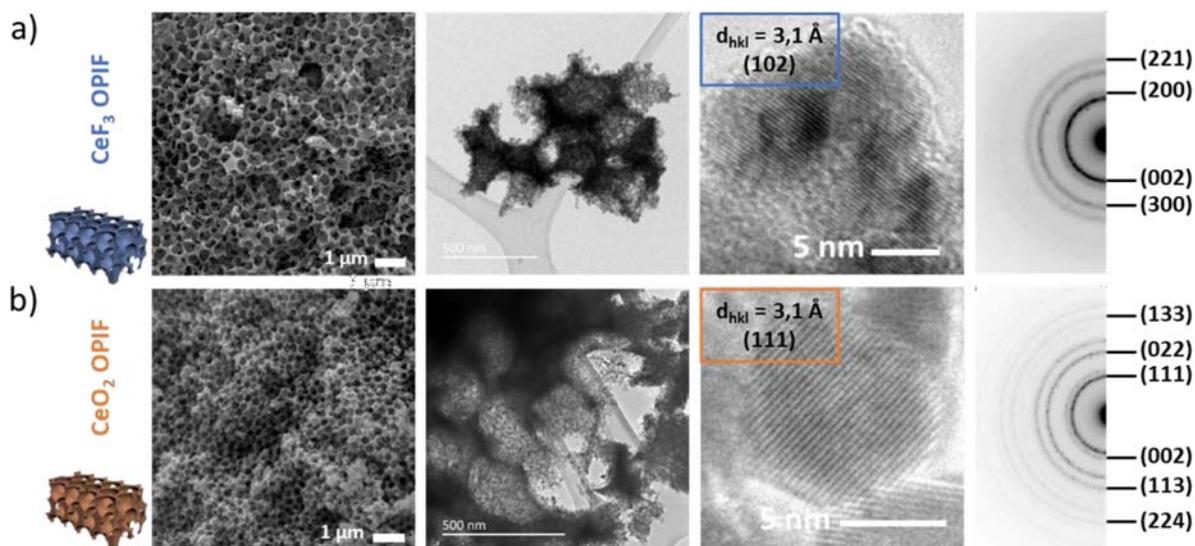


Figure 8. Clichés MEB, MET, MET-HR et SAED de : a) CeF_3 -FIPO et b) CeO_2 -FIPO.

Tableau 5. Comparaison des tailles de particules et de la surface spécifique de CeF_3 -NP, CeF_3 -FIPO, CeO_2 -NP et CeO_2 -FIPO déterminées par DRX (D_{DRX}), MET (D_{MET}) et sorption de N_2 (S_{BET}). Les S_{BET} sont données avec une incertitude de l'ordre de $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Matériaux	D_{MET} (nm)	D_{DRX} (nm)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
CeF_3 -NP	5 ± 1	8	135
CeF_3 -FIPO	7 ± 2	10	33
CeO_2 -NP	5 ± 1	3	165
CeO_2 -FIPO	7 ± 2	7	50

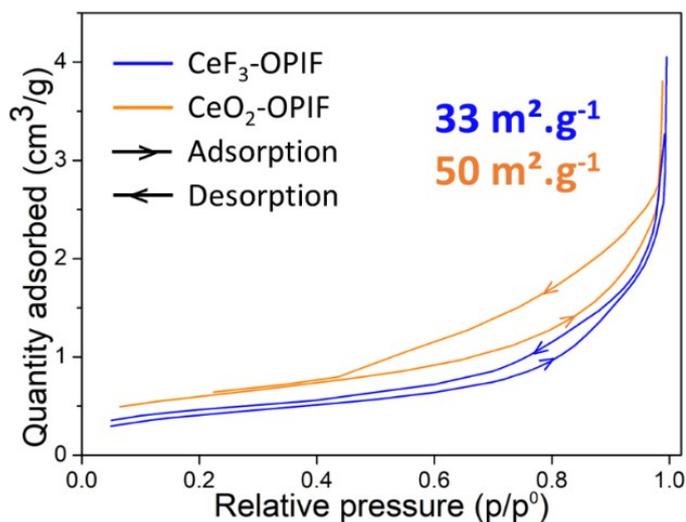


Figure 9. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote de CeF_3 -FIPO et CeO_2 -FIPO.

La pureté et la taille des particules de CeF_3 -FIPO et de CeO_2 -FIPO ont été caractérisées par affinements des diagrammes DRX sur poudre *via* la méthode de Rietveld à partir des positions atomiques extraites de la littérature.^{4,5} Après affinement, les facteurs d'accord sont globalement satisfaisants (Figure 10, Tableau 6,

Tableau 7). Les tailles des cristallites D_{DRX} sont estimés à 10 nm pour CeF_3 -FIPO et 7 nm pour CeO_2 -FIPO.

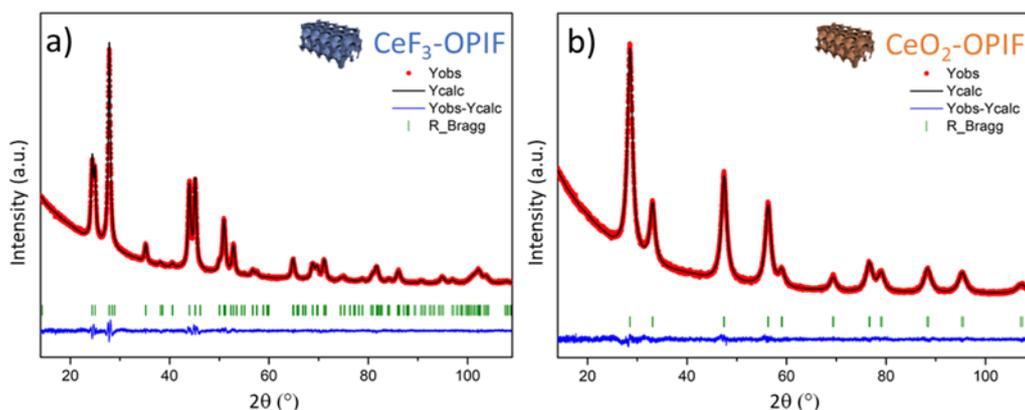


Figure 10. Diagrammes DRX (rouge) et affinements Rietveld (noir) de : a) CeF₃-FIPO et b) CeO₂-FIPO. La différence est en bleu, les tirets verticaux verts marquent les positions des réflexions de CeF₃ et CeO₂.

Tableau 6. Données cristallographiques de CeF₃-FIPO et CeO₂-FIPO obtenues par affinement Rietveld des diagrammes DRX.

Matériau	CeF ₃ -FIPO	CeO ₂ -FIPO
Système cristallin / Groupe d'espace	Trigonal / $P\bar{3}1$ (N° 165)	Cubique / $Fm\bar{3}m$ (N° 225)
a (Å)	7.1312(6)	5.41858(2)
c (Å)	7.2888(1)	-
V (Å ³) / Z	321.011(6) / 6	159.095(7) / 4
Longueurs d'onde (Å)	1.54056	
Densité	6.16	7.22
Domaine 2θ (°)	10-110	
Nombre de réflexions	191	19
Paramètres affinés	41	36
χ ²	2.06	1.48
R _p / R _{wp}	0.087 / 0.075	0.074 / 0.067
R _B / R _f	0.010 / 0.011	0.005 / 0.003
Taille des domaines cohérents <L> (Å)	78	49
⁶ CeF ₃ (ICSD 56773) : $P\bar{3}1$, a = 7.129(1) Å, c = 7.286(1) Å, V = 320.68 Å ³ ⁷ CeO ₂ (ICSD 72155) : $Fm\bar{3}m$, a = 5.4124(1) Å, V = 158.55 Å ³		

Tableau 7. Coordonnées atomiques et PDA isotropes de CeF₃-FIPO et CeO₂-FIPO obtenues par affinement des diagrammes DRX par la méthode Rietveld.

Matériau	Atome	Wyckoff	x	y	z	B (Å ²)
CeF ₃ -FIPO	Ce(1)	6f	0.343(1)	0	1/4	0.530(0)
	F(1)	12g	0.359(1)	0.050(2)	0.577(2)	1.714(1)
	F(2)	4d	2/3	1/3	0.312(4)	0.838(1)
	F(3)	2a	0	0	1/4	1.935(1)
CeO ₂ -FIPO	Ce(1)	4a	0	0	0	1.945(7)
	O(1)	8c	1/4	1/4	1/4	2.197(5)

III.5. Etude du comportement thermique

Afin d'étudier l'influence de la structuration poreuse sur la stabilité phasique et l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température par thermodiffraction des rayons X (Figure 11), les matériaux FIPO sont comparés aux NP de départ ainsi qu'aux NP calcinées dans les conditions FIPO (375°C sous N₂) mais en l'absence de *template* (CeF₃-Ref et CeO₂-Ref).

Concernant CeF_3 , la structure cristalline reste stable jusqu'à 550°C pour CeF_3 -FIPO contre seulement 420°C pour CeF_3 -NP et 340°C pour CeF_3 -Ref. L'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température met en évidence le ralentissement significatif de la croissance cristalline grâce à la structuration sous forme de FIPO. En effet, la taille des cristallites de CeF_3 -NP augmente constamment de 10 nm (120°C) à 30 nm (420°C). Un comportement similaire est observé pour CeF_3 -Ref, de 12 nm (160°C) à 24 nm (340°C). A l'opposé, la taille des cristallites de CeF_3 -FIPO reste globalement constante jusqu'à 460°C (≈ 17 nm), démontrant que la mise en forme FIPO apporte une augmentation significative à la fois des stabilités de la phase CeF_3 et de la taille des particules lors du traitement thermique.

Pour les matériaux CeO_2 , le bénéfice de la structure macroporeuse sur la stabilité des tailles de cristallites est également vérifié, bien qu'il soit plus modéré que pour CeF_3 . En effet, le début de la croissance cristalline est observé dès 550°C et 500°C pour CeO_2 -NP et CeO_2 -Ref respectivement, contre 600°C pour CeO_2 -FIPO. A 800°C , les trois matériaux CeO_2 présentent des tailles de cristallites du même ordre de grandeur (entre 43 et 47 nm).

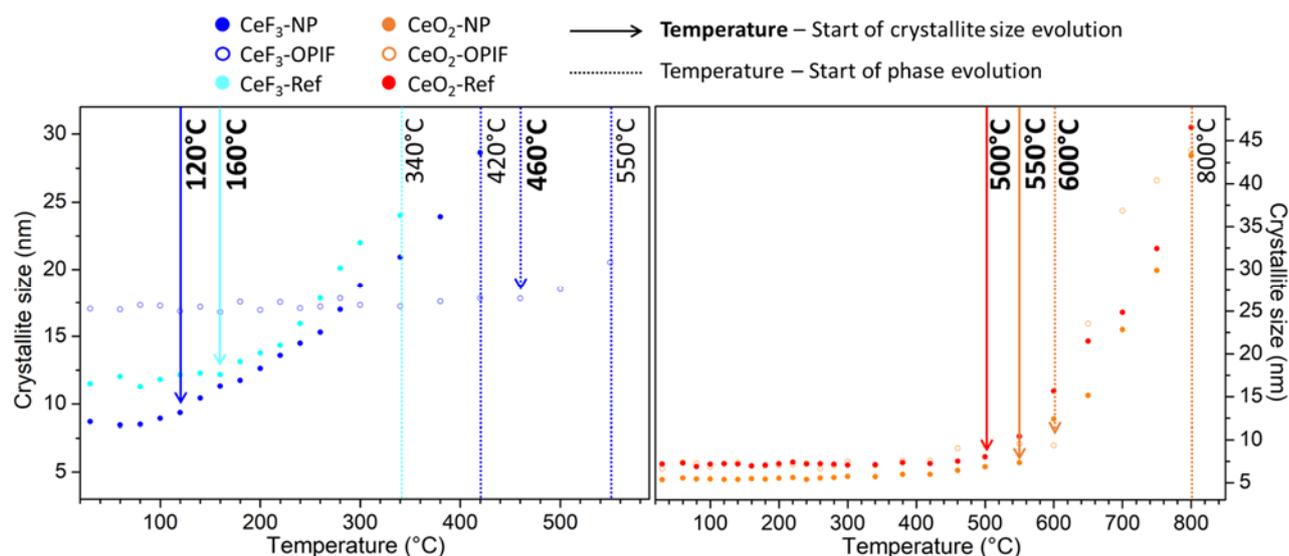


Figure 11. Evolution de la taille des cristallites déterminée par affinement TCH des diagrammes DRX, en fonction de la température pour les matériaux CeF_3 et CeO_2 sous forme de NP et FIPO.

IV. Evaluation des capacités de stockage de F_2 des matériaux par chimisorption

La fluoration des matériaux CeF_3 et CeO_2 en CeF_4 sous 100% de F_2 gazeux a été réalisée grâce aux lignes de fluoration du Mans (paragraphe IV.1 du Chapitre 2). Dans cette étude, un cycle (C) est défini par deux réactions consécutives, fluoration (sous 100% F_2) et défluoration (sous vide). L'influence de la composition du matériau de départ (CeF_3 ou CeO_2) ainsi que de la nanostructuration (NP ou FIPO) sur la température de fluoration et de défluoration, la cristallinité, la composition et la morphologie des matériaux a été étudiée par analyse DRX sur poudre, microscopies électroniques (MEB et MET) et RMN du solide ^1H et ^{19}F .

IV.1. Optimisation de la température de fluoration

La température optimale de fluoration sous 100% de fluor moléculaire F_2 a été étudiée pour CeF_3 -NP, CeF_3 -FIPO, CeO_2 -NP et CeO_2 -FIPO. Différentes températures ont été testées (200, 250, 300, 350 et 400°C) pendant une durée de traitement thermique fixée à 3 h.

Les diagrammes DRX obtenus en fonction de la température sont présentés à la Figure 12. Pour les quatre matériaux, le comportement sous F_2 à différentes températures est relativement similaire. À 200°C, un mélange de CeF_3 et CeF_4 est identifié, excepté pour CeO_2 -FIPO qui présente un mélange de CeO_2 et CeF_4 , indiquant une fluoration partielle des quatre matériaux. Entre 250°C et 300°C, des matériaux amorphes sont obtenus pour les 4 échantillons (absence de pic de diffraction). Les deux bandes larges centrées à $2\theta = 27^\circ$ et 54° peuvent être attribuées à la phase CeF_4 très faiblement cristallisée. A 350°C, l'intensité des pics de diffraction de CeF_4 augmente, permettant l'identification formelle de cette phase. Enfin, à 400°C, l'analyse des diagrammes DRX confirme sans ambiguïté la phase CeF_4 de structure-type β - ZrF_4 (ICSD 89621, $C2/c$ (N° 15)).

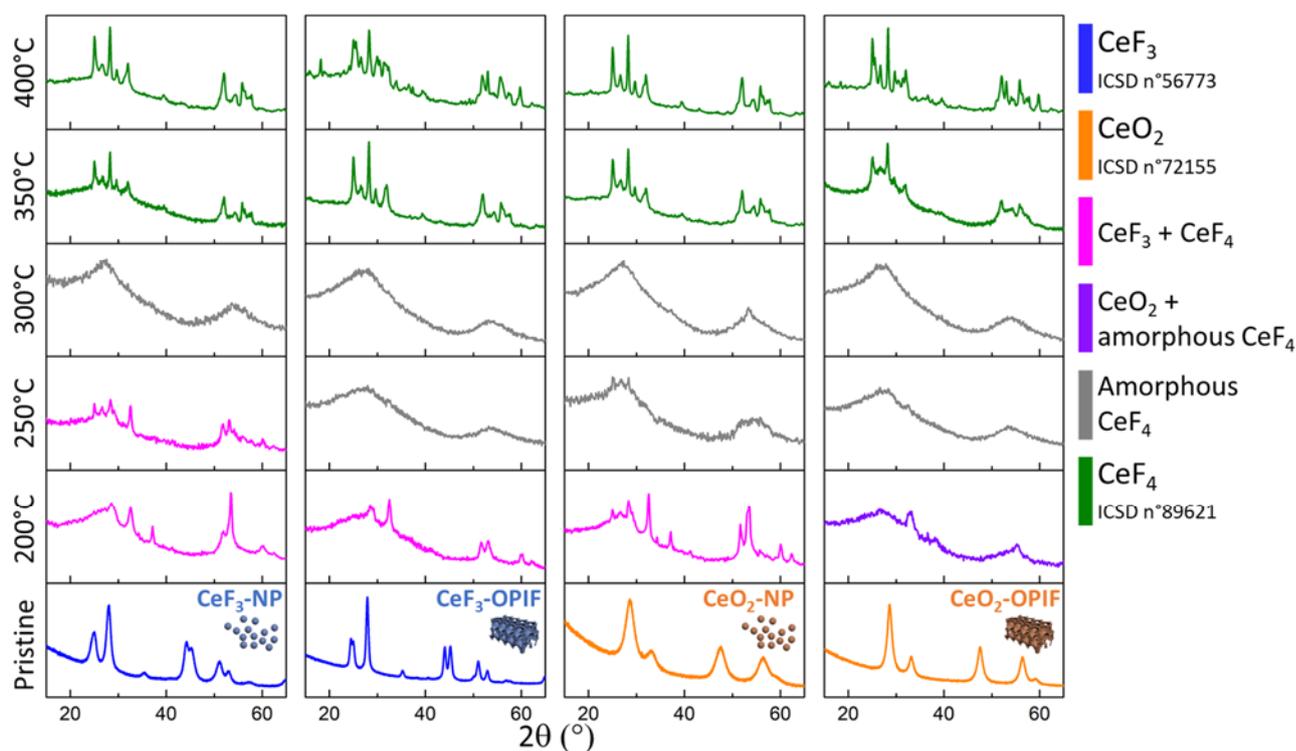


Figure 12. Diagrammes DRX de CeF_3 -NP, CeF_3 -FIPO, CeO_2 -NP et CeO_2 -FIPO après fluoration à différentes températures entre 200°C à 400°C sous 100% de F_2 pendant 3 h.

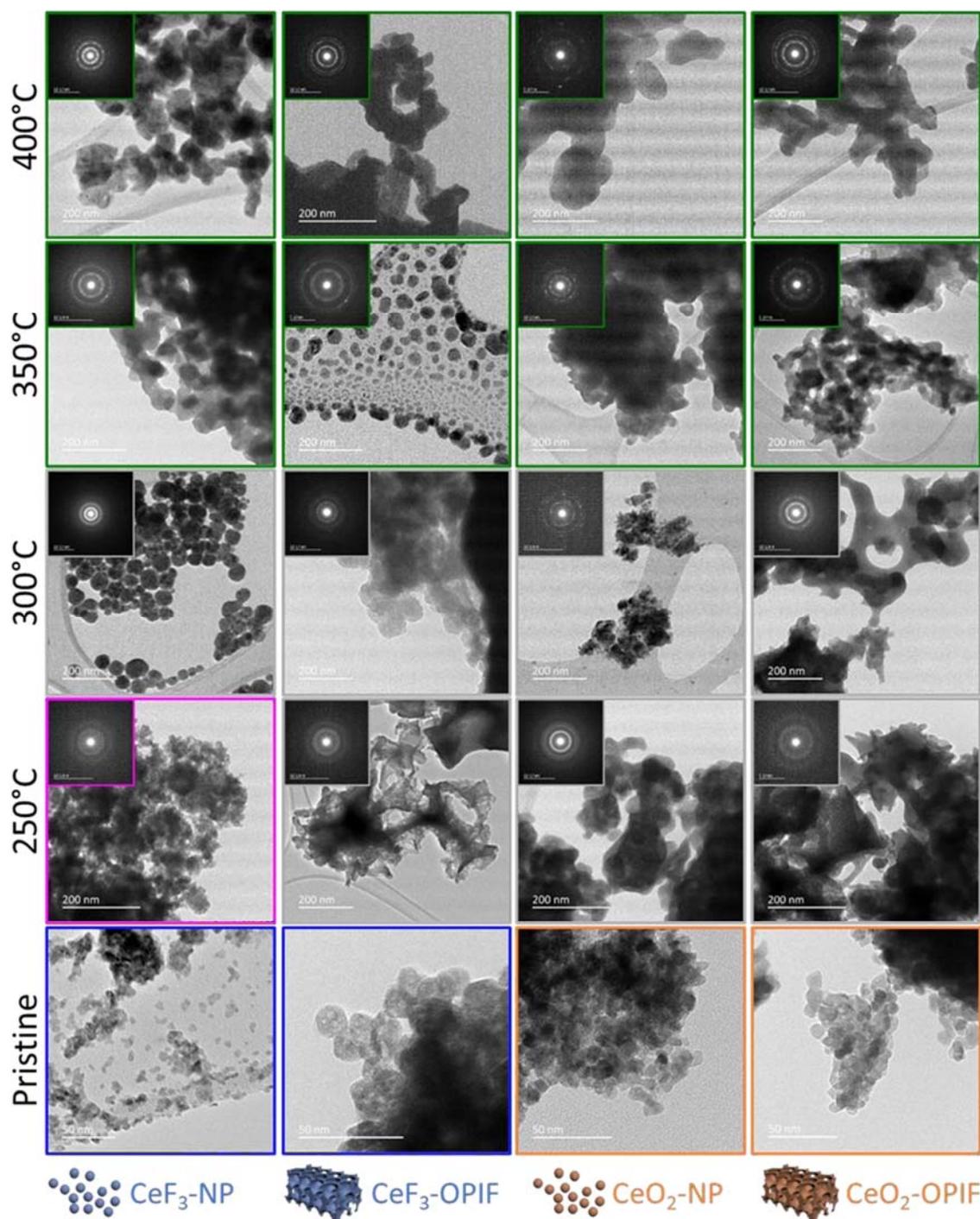


Figure 13. Images MET avec le cliché de diffraction SAED correspondant de CeF_3 -NP, CeF_3 -FIPO, CeO_2 -NP et CeO_2 -FIPO après fluoration à différentes températures.

Les 4 échantillons ont été caractérisés par MET après fluoration de 250°C à 400°C (Figure 13). La taille des particules déterminée par MET (D_{MET}) a été comparée à celle obtenue par affinement des diagrammes DRX (D_{DRX}) grâce à la fonction de profil TCH (Tableau 8). Malgré l'irrégularité des morphologies des particules après fluoration, les matériaux FIPO semblent moins affectés par la croissance cristalline, quelle que soit la température de traitement thermique. Ce phénomène a été récemment observé pour MgF_2 et CeF_3 macroporeux, montrant que l'architecture poreuse FIPO freine la croissance des cristallites lors de la calcination.^{11,12} Cette observation est confirmée par analyse DRX à 350°C avec une taille des cristallites d'environ 25 nm pour CeF_3 -NP et CeO_2 -NP alors que pour les

matériaux FIPO, elle est inférieure puisqu'elle est de 20 nm pour CeF_3 et 10 nm pour CeO_2 . A 400°C, cette tendance se vérifie avec une granulométrie environ deux fois plus grande pour les NP que pour les FIPO. Le caractère amorphe des phases mis en évidence par analyse DRX après traitement thermique entre 250°C et 300°C est confirmé par MET. Effectivement, un halo diffus obtenu par diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) sur plusieurs grains, ainsi que l'absence de franges distinctes à plus haute résolution, confirment l'état amorphe des composés après fluoration à une température inférieure à 350°C. A partir de 350°C, la présence d'anneaux de diffraction (anneaux circulaires brillants) sur les clichés SAED indique la présence de CeF_4 cristallisé observée par DRX.

Tableau 8. Tailles de particules (nm) déterminées par DRX (D_{DRX}) et MET (D_{MET}) pour CeF_3 -NP, CeF_3 -FIPO, CeO_2 -NP et CeO_2 -FIPO après fluoration à différentes températures.

T (°C)	CeF_3 -NP		CeF_3 -FIPO		CeO_2 -NP		CeO_2 -FIPO	
	D_{DRX}	D_{MET}	D_{DRX}	D_{MET}	D_{DRX}	D_{MET}	D_{DRX}	D_{MET}
250	Pas pur	7±2	Amorphe	10±3	Amorphe	10-20	Amorphe	11±5
300	Amorphe	30-40	Amorphe	10-30	Amorphe	20-30	Amorphe	15-25
350	24	30-40	19	10-20	26	40-50	7	20-30
400	26	35-45	15	25-35	43	50-90	25	40-50

En conclusion, d'après les résultats obtenus par DRX et MET, la température de fluoration optimale est de 350°C. Elle permet d'obtenir la phase CeF_4 pure et cristallisée, tout en limitant la croissance cristalline des particules et ce, quel que soit le matériau de départ. Pour les matériaux FIPO, cette température semble également optimale pour le maintien d'une structure poreuse homogène. En effet, augmenter la température à 400°C conduit inévitablement à un effondrement de la structure macroporeuse, comme observé sur les images MEB de la Figure 14.

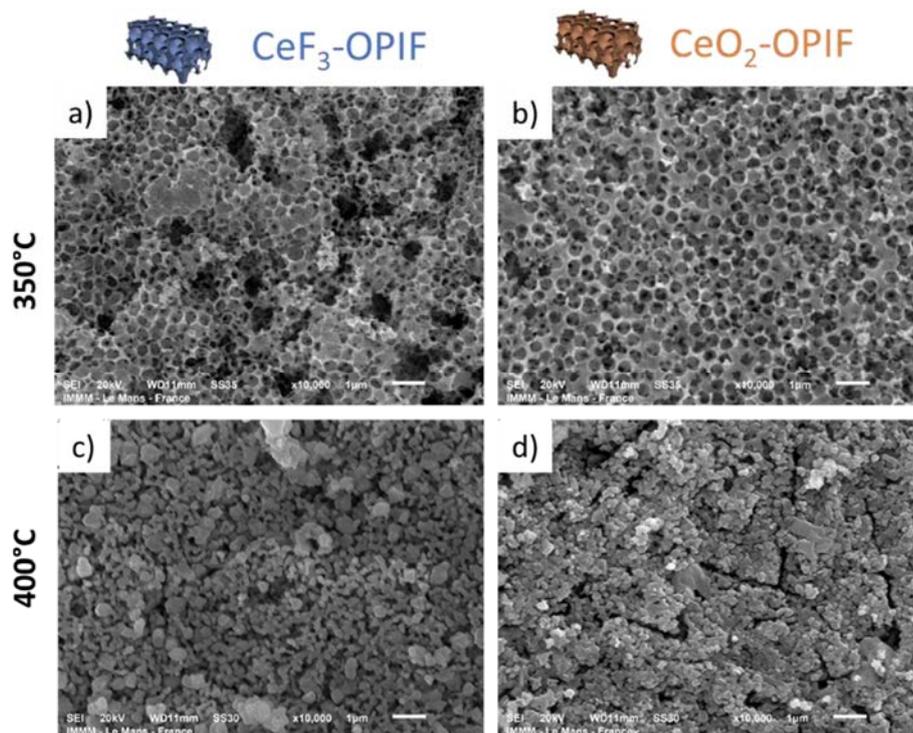


Figure 14. Images MEB après fluoration sous F_2 à 350°C et 400°C pendant 3 h de : a-c) CeF_3 -FIPO et b-d) CeO_2 -FIPO.

IV.2. Analyses structurale et morphologique des matériaux CeF₄ obtenus par fluoration sous F₂

La diminution des surfaces spécifiques après fluoration des 4 échantillons est liée à l'augmentation de la taille des particules (Tableau 9). Pour CeF₃-NP, la chute de surface spécifique de 135 à 23 m².g⁻¹ s'accompagne d'une croissance cristalline des NP de 8 à 24 nm. Pour CeF₃-FIPO, la taille des cristallites est maintenue sous 20 nm (10 nm avant et 19 nm après fluoration). Concernant CeO₂, la taille des particules augmente de 3 à 26 nm après fluoration des NP alors qu'elle reste constante à 7 nm avant et après fluoration du matériau FIPO. La nanostructuration sous forme de matériaux macroporeux semble donc bénéfique puisqu'elle permet d'obtenir des tailles de particules plus petites après fluoration pour les FIPO que pour les NP et ce, quelle que soit la nature chimique du matériau de départ. En effet, cette stabilité pourrait s'expliquer par la présence de pores qui pourraient empêcher la mobilité des particules et donc le frittage des NP. De plus, il est à souligner que la taille des cristallites est considérablement plus petite pour CeO₂-FIPO après fluoration (7 nm) comparativement aux trois autres matériaux.

Tableau 9. Comparaison des tailles de particules mesurées par DRX (D_{DRX} , nm) et des surfaces spécifiques mesurées par sorption d'azote (S_{BET} , m².g⁻¹) de CeF₃-NP, CeF₃-FIPO, CeO₂-NP et CeO₂-FIPO après fluoration sous F₂ à 350°C pendant 3 h.

Matériau	CeF ₃ -NP		CeF ₃ -FIPO		CeO ₂ -NP		CeO ₂ -FIPO	
	S _{BET}	D _{DRX}	S _{BET}	D _{DRX}	S _{BET}	D _{DRX}	S _{BET}	D _{DRX}
Avant fluoration	135	8	33	10	165	3	50	7
Après fluoration	23	24	5	19	6	26	5	7

Après fluoration à 350°C sous F₂, les échantillons ont été laissés à l'air pendant une semaine. Des affinements Rietveld ont été effectués dans un premier temps en ne considérant que la phase CeF₄. Toutefois, plusieurs pics de Bragg ne sont pas pris en compte conduisant à des facteurs de reliabilité non satisfaisants. L'analyse des diagrammes DRX a ainsi été reconsidérée et a permis d'observer la présence minoritaire de CeOF et de CeF₄·0.33H₂O, probablement liée aux Réaction 1 et Réaction 2 :



De nouveaux affinements Rietveld à trois phases ont été conduits aboutissant à une meilleure adéquation entre les intensités calculées et expérimentales (Figure 15). Pour chaque composé, les paramètres de maille de la phase CeF₄ et la proportion massique entre les trois phases (CeF₄/CeOF/CeF₄·0.33H₂O) ont pu être extraits des affinements Rietveld ; ces différentes caractéristiques sont résumées dans les Tableau 10 et Tableau 11.

Après une semaine à l'air, les échantillons issus de la fluoration de CeF₃-NP et CeF₃-FIPO contiennent en impuretés 5% massique de CeOF et 5% de CeF₄·0.33H₂O. Pour CeO₂-NP, ces proportions un peu différentes sont en faveur de la phase hydratée avec 7% de CeOF et 13% de CeF₄·0.33H₂O. Étonnamment, CeO₂-FIPO après fluoration présente une forte proportion d'hydrate avec

35% de $CeF_4 \cdot 0.33H_2O$ et 5% de $CeOF$. Cette réactivité plus élevée sous air ambiant est très probablement due à la plus petite taille des cristallites ($D_{DRX} = 7$ nm) du CeO_2 -FIPO après fluoration.

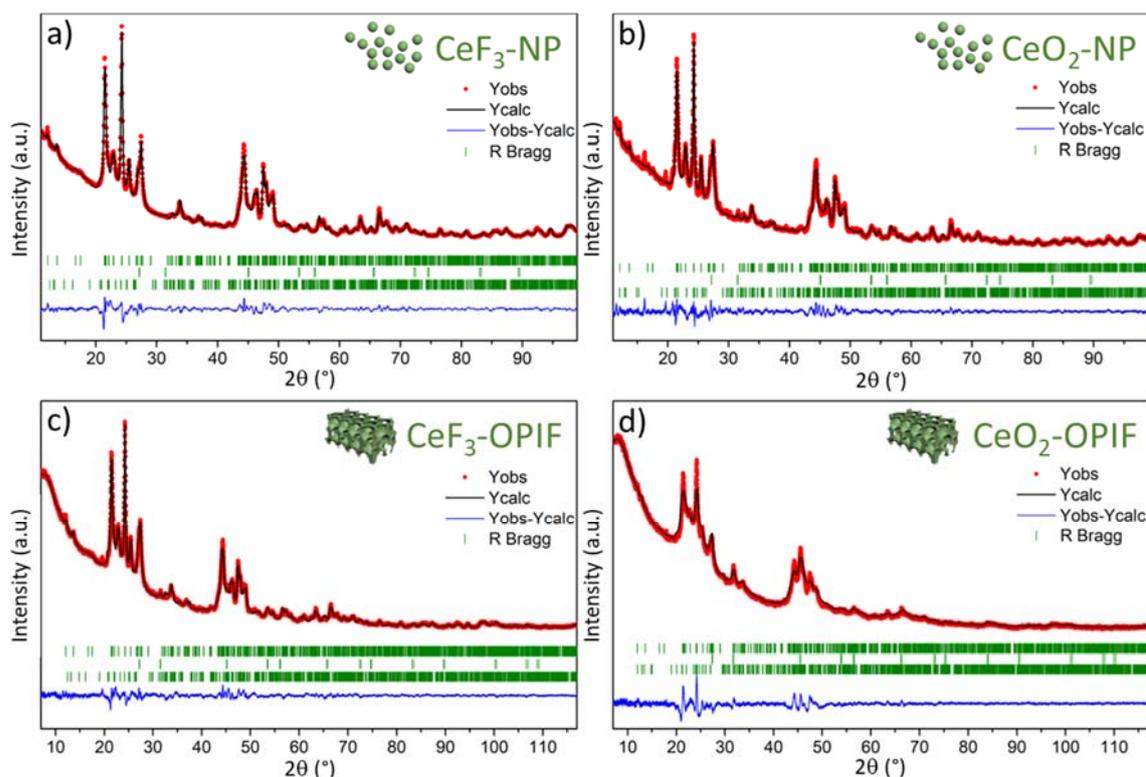


Figure 15. Affinements Rietveld des diagrammes DRX de : a) CeF_3 -NP, b) CeO_2 -NP, c) CeF_3 -FIPO et d) CeO_2 -FIPO après fluoration sous F_2 à $350^\circ C$ pendant 3 h. La différence apparaît en bleu et les tirets verticaux verts marquent les positions des réflexions de CeF_4 , $CeOF$ et $CeF_4 \cdot 0.33H_2O$ (haut vers bas).

Tableau 10. Données cristallographiques des CeF_4 issus de CeF_3 -NP, CeF_3 -FIPO, CeO_2 -NP et CeO_2 -FIPO après fluoration sous F_2 à $350^\circ C$ pendant 3 h obtenues par affinement Rietveld des diagrammes DRX.

Matériau	CeF_3 -NP	CeF_3 -FIPO	CeO_2 -NP	CeO_2 -FIPO
Phase	CeF_4			
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	216.1			
Système cristallin	Monoclinique			
Groupe d'espace	$C2/c$ (N° 15)			
a (Å)	12.5924(6)	12.6022(6)	12.5839(5)	12.6059(4)
b (Å)	10.6361(1)	10.6422(5)	10.6310(5)	10.7646(3)
c (Å)	8.2363(1)	8.2379(9)	8.2354(1)	8.2303(9)
β (°)	126.3143(9)	126.3720(2)	126.2916(7)	126.2931(5)
V (Å ³) / Z	888.88 / 12	889.61 / 12	888.02 / 12	900.18 / 12
Longueurs d'onde (Å)	1.54056			
Densité	4.77			
Domaine 2θ (°)	5-115			
Nombre de réflexions	459	663	560	663
Paramètres affinés	88	75	99	91
χ^2	11.3	4.37	4.34	7.91
R_p / R_{wp}	0.106 / 0.111	0.117 / 0.114	0.132 / 0.129	0.161 / 0.171
R_B / R_f	0.033 / 0.020	0.031 / 0.021	0.032 / 0.019	0.105 / 0.076
Taille des domaines cohérents $\langle L \rangle$ (Å)	178	146	196	46
$^{13}CeF_4$ (ICSD 89621): $C2/c$, a = 12.5883(8) Å, b = 10.6263(8) Å, c = 8.2241(9) Å, β = 126.24(1)°				

Tableau 11. Compositions issues des affinements Rietveld des diagrammes DRX de CeF_3 -NP, CeF_3 -FIPO, CeO_2 -NP et CeO_2 -FIPO après fluoration sous F_2 à 350°C pendant 3 h.

Matériau après F_2 -350°C	%massique CeF_4	%massique CeOF	%massique $CeF_4 \cdot 0.33H_2O$	D_{DRX} (nm)
CeF_3 -NP	89	6	5	24
CeF_3 -FIPO	87	7	6	19
CeO_2 -NP	80	7	13	26
CeO_2 -FIPO	60	3	37	7

L'hydrolyse partielle à l'air ambiant de la phase CeF_4 issue de la fluoration à 350°C de CeO_2 -FIPO a été étudiée plus en détails par RMN à l'état solide du 1H et du ^{19}F . L'échantillon a été conservé dans une boîte à gants à l'intérieur de laquelle il a été introduit dans un rotor. Les spectres ont été enregistrés en trois temps différents : immédiatement après avoir quitté la boîte à gants (CeO_2 -FIPO- F_2 -350 jour 1), puis 6 jours après (CeO_2 -FIPO- F_2 -350 jour 7) et 37 jours plus tard (CeO_2 -FIPO- F_2 -350 jour 38), sans remettre le rotor dans la boîte à gants. De plus, les spectres du $CeF_4 \cdot 0.33H_2O$ commercial ont été enregistrés (Figure 16). Les ajustements de ces spectres sont fournis en tant que données supplémentaires (Figure 17, Tableau 12,

Tableau 13).

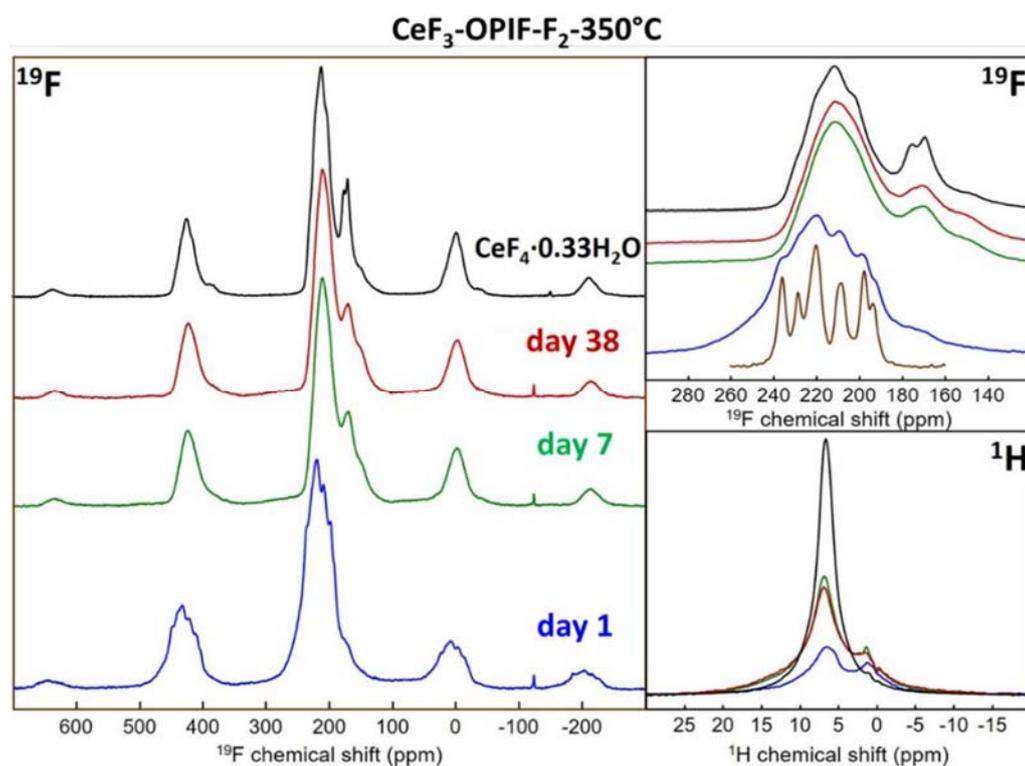


Figure 16. Spectres RMN MAS à l'état solide (60 kHz) du ^{19}F (gauche et en haut à droite (lignes isotropes)) et du 1H (en bas à droite) de CeO_2 -FIPO- F_2 -350°C, jour 1 (bleu), jour 7 (vert) et jour 38 (rouge) ainsi que de $CeF_4 \cdot 0.33H_2O$ commercial (noir). En haut à droite, en marron, les raies isotropes du spectre RMN MAS du solide ^{19}F (25 kHz) de $CeF_4 \cdot 0.33H_2O$. Les spectres 1H de CeO_2 -FIPO- F_2 -350°C ont été enregistrés dans les mêmes conditions et ne sont pas normalisés. Le spectre 1H de $CeF_4 \cdot 0.33H_2O$ commercial est représenté avec une aire sous la courbe (AUC) estimée en supposant qu'à masse d'échantillon égale dans le rotor pour $CeF_4 \cdot 0.33H_2O$ commercial et CeO_2 -FIPO- F_2 -350°C (i.e. quantités de F similaires), les AUC des spectres ^{19}F enregistrés dans les mêmes conditions seraient similaires (i.e. en multipliant l'AUC du spectre 1H de $CeF_4 \cdot 0.33H_2O$ par le rapport des AUC des spectres ^{19}F de CeO_2 -FIPO- F_2 -350°C à $CeF_4 \cdot 0.33H_2O$).

Le spectre ^{19}F de CeF_4 , qui contient sept sites F à double coordination, a été publié.^{13,14} La plage des valeurs δ_{iso} s'étend de 196 à 235 ppm (les raies isotropes sont indiquées sur la Figure 16). Le spectre ^{19}F de CeO_2 -FIPO- F_2 -350 jour 1 confirme la formation de CeF_4 , mais indique également un certain degré de désordre car les résonances individuelles sont plus larges (malgré une fréquence MAS plus élevée). Le spectre 1H de CeO_2 -FIPO- F_2 -350 jour 1 présente deux contributions superposées, l'une à une faible valeur de δ_{iso} du 1H (1.3 ppm) attribuée aux groupes OH non liés par liaison hydrogène et l'autre, plus intense et à une valeur plus élevée de δ_{iso} (≈ 7 ppm) qui peut être attribuée à des molécules de H_2O ou à des groupes OH liés. Le désordre dans CeO_2 -FIPO- F_2 -350 jour 1 provient alors à la fois de la petite taille des particules et de la substitution partielle des atomes F par des groupes OH formant des liaisons hydrogène O-H...F.

Les spectres ^{19}F et 1H enregistrés ultérieurement, aux jours 7 et 38, sont quasiment superposables, montrant que CeO_2 -FIPO- F_2 -350 évolue rapidement en quelques jours à l'air ambiant puis reste ensuite stable. Les valeurs δ_{iso} de la contribution principale des spectres ^{19}F sont plus faibles, et une contribution comprise entre 160 et 180 ppm apparaît clairement. Ces spectres du ^{19}F présentent ainsi des similitudes avec ceux du $CeF_4 \cdot 0.33H_2O$. Il y a 14 sites F dans $CeF_4 \cdot 0.33H_2O$ ¹⁵ qui, comme dans CeF_4 , sont liés à deux atomes de cérium.¹³ Mais certains d'entre eux, deux en particulier, ont un atome H voisin et forment des liaisons O-H...F. Cela entraîne pour les atomes F impliqués, une augmentation de la charge négative (blindage) et donc une diminution du déplacement chimique du ^{19}F , et pour les atomes H impliqués, une augmentation de la charge positive et par conséquent une augmentation du déplacement chimique du 1H . De plus, même sans liaison hydrogène, des valeurs de déplacement chimique ^{19}F plus faibles sont attendues dans $CeF_4 \cdot 0.33H_2O$ puisque, à nombre de coordination du fluor égal, le déplacement chimique ^{19}F diminue avec l'augmentation de la longueur des liaisons F-M¹⁶ et la longueur moyenne pondérée de la liaison F-Ce est plus grande dans $CeF_4 \cdot 0.33H_2O$ (2.260 Å¹⁵) que dans CeF_4 (2.243 Å¹³). L'intensité relative de la contribution entre 160 et 180 ppm est plus faible pour CeO_2 -FIPO- F_2 -350 jour 7 et jour 38. Ainsi, en accord avec l'analyse DRX, CeO_2 -FIPO- F_2 -350 n'est bien que partiellement hydraté. Le spectre 1H (valeur moyenne de δ_{iso} du 1H de la raie principale : 6.8 ppm) de $CeF_4 \cdot 0.33H_2O$ est cohérent avec les protons des molécules d'eau impliqués dans des liaisons hydrogène. Les spectres 1H de CeO_2 -FIPO- F_2 -350 jour 7 et jour 38 présentent, comme celui de CeO_2 -FIPO- F_2 -350 jour 1, deux contributions qui se chevauchent, à environ 2-3 ppm, attribuées à des groupes OH non liés, et à environ 8 ppm, qui peuvent être attribuées aux molécules H_2O liées et aux groupes OH. En effet, la valeur δ_{iso} du 1H dépend fortement de la force des liaisons hydrogène dans lesquelles le proton est impliqué, et les valeurs δ_{iso} du 1H des groupes OH peuvent atteindre des valeurs supérieures à celles des molécules de H_2O . La quantité de protons augmente du jour 1, pour lequel elle est environ 3 fois inférieure à celle de $CeF_4 \cdot 0.33H_2O$, jusqu'aux jours 7 et 38, pour lesquels elle atteint environ 80% de sa quantité dans $CeF_4 \cdot 0.33H_2O$ (Figure 16).

Grâce à ces observations, nous pouvons conclure que le CeF_4 obtenu après fluoration de CeO_2 -FIPO (au jour 1) est légèrement hydroxylé ($\approx 5\%$ selon les AUC des spectres 1H), et que les

groupes OH forment des liaisons hydrogène O-H...F assez fortes, comme le montrent les valeurs δ_{iso} de 1H et l'épaulement vers les faibles δ_{iso} de la contribution principale du spectre ^{19}F . Pour CeO_2 -FIPO- F_2 -350 jour 7 et jour 38, la formation de $CeF_4 \cdot 0.33H_2O$ est confirmée. Si l'on retient les proportions déterminées par analyse DRX ($\approx 40\%$ de $CeF_4 \cdot 0.33H_2O$), les AUC des spectres 1H indiquent un taux d'hydroxylation plus élevé pour CeF_4 , de l'ordre de 10%. Les spectres ^{19}F sont évidemment impactés : l'épaulement vers le faible δ_{iso} de la contribution principale chevauche désormais la contribution entre 160 et 180 ppm de $CeF_4 \cdot 0.33H_2O$ et les valeurs δ_{iso} les plus élevées (≥ 230 ppm) ont disparu car les liaisons hydrogène O-H...F entraînent une diminution des valeurs δ_{iso} du ^{19}F .

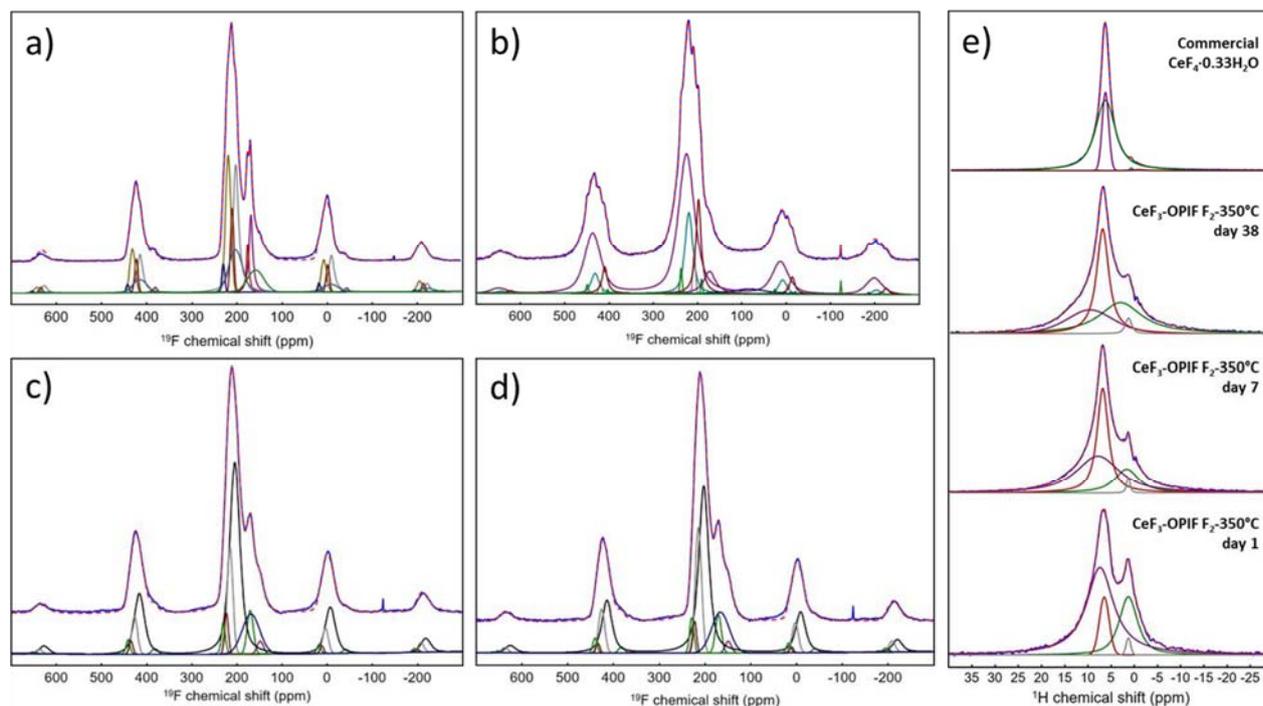


Figure 17. Spectres RMN MAS (60 kHz) de ^{19}F , expérimentaux (lignes bleues) et calculés (lignes pointillées rouges), pour a) $CeF_4 \cdot 0.33H_2O$ commercial, b) CeO_2 -FIPO- F_2 -350°C-jour 1, c) CeO_2 -FIPO- F_2 -350°C-jour 7 et d) CeO_2 -FIPO- F_2 -350°C-jour 38. e) Spectres RMN MAS (60 kHz) de 1H , expérimentaux (lignes bleues) et calculés (lignes pointillées rouges), pour CeO_2 -FIPO- F_2 -350°C-jour 1, CeO_2 -FIPO- F_2 -350°C-jour 7, CeO_2 -FIPO- F_2 -350°C-jour 38 et $CeF_4 \cdot 0.33H_2O$ commercial (de bas en haut).

Tableau 12. Déplacements chimiques isotropes (δ_{iso} , ppm), largeurs de raies (LW, ppm) et intensités relatives (I, %) des résonances individuelles utilisées pour les spectres RMN MAS (60 kHz) de ^{19}F calculés de la Figure 17, et leurs attributions respectives.

$CeF_4 \cdot 0.33H_2O$ commercial			CeO_2 -FIPO- F_2 -350°C-jour 1		
δ_{iso}	LW	I	δ_{iso}	LW	I
157.9	43.1	6.6	-123.1	2.0	0.2
169.4	9.5	8.2	83.6	92.3	2.9
176.4	6.8	3.6	173.3	31.5	4.5
202.9	14.9	32.0	191.4	3.9	0.4
203.3	36.5	16.4	198.2	13.8	13.1
211.0	8.8	9.3	208.1	7.0	2.1
219.7	14.0	21.4	220.0	21.1	14.4
230.5	7.7	2.5	225.4	43.4	61.4
			237.5	5.6	1.1

CeO ₂ -FIPO-F ₂ -350°C-jour 7			CeO ₂ -FIPO-F ₂ -350°C-jour 38		
δ_{iso}	LW	I	δ_{iso}	LW	I
148.6	16.5	1.2	149.4	16.0	1.3
169.0	45.4	10.0	166.5	45.1	10.8
170.6	16.2	4.9	171.1	15.3	4.5
204.7	27.0	60.9	202.9	25.7	55.3
215.4	15.1	15.3	214.7	16.3	20.8
223.4	10.1	3.7	222.6	9.5	2.9
230.0	10.3	3.9	229.1	11.0	4.4

Tableau 13. Déplacements chimiques isotropes (δ_{iso} , ppm), largeurs de raies (LW, ppm) et intensités relatives (I, %) des résonances individuelles utilisées pour les spectres RMN MAS (60 kHz) de ¹H calculés de la Figure 17, et leurs attributions respectives.

Echantillon	δ_{iso}	LW	I	Attribution
CeO ₂ -FIPO-F ₂ -350°C-jour 1	1.3	4.7	25.6	OH
	1.3	1.2	1.5	OH
	6.5	2.5	10.5	OH et H ₂ O
	7.4	7.0	62.5	OH et H ₂ O
CeO ₂ -FIPO-F ₂ -350°C-jour 7	1.5	0.9	1.5	OH
	1.8	6.1	16.9	OH
	7.0	2.9	36.6	OH et H ₂ O
	8.0	11.2	45.0	OH et H ₂ O
CeO ₂ -FIPO-F ₂ -350°C-jour 38	1.5	1.7	2.6	OH
	3.2	11.0	34.9	OH
	7.1	3.1	37.1	OH et H ₂ O
	9.8	12.0	25.4	OH et H ₂ O
CeF ₄ ·0.33H ₂ O commercial	-0.4	3.44	0.8	OH
	1.2	0.7	0.5	OH
	6.8	1.7	21.6	H ₂ O
	6.8	5.1	77.0	H ₂ O
	8.8	0.7	0.3	H ₂ O

IV.3. Optimisation de la température de défluoration

Les quatre échantillons préalablement fluorés à une température de 350°C sous un flux de 100% de F₂ pendant 3 h ont ensuite été calcinés sous vide primaire pour obtenir CeF₃. Ces échantillons sont nommés *échantillon-DEF* (DEF pour défluoration). Les diagrammes DRX obtenus après défluoration à trois différentes températures (350, 400 et 450°C) sont présentés à la Figure 18. D'après les résultats obtenus, il apparaît que quel que soit le matériau, une température de 450°C soit nécessaire pour réduire CeF₄ en CeF₃, et ainsi libérer F₂. En dessous de cette température, une défluoration partielle voire nulle, est constatée. Pour l'étude de cyclage qui suit, une température de défluoration de 450°C a été choisie, sous vide primaire avec une durée de traitement de 3 h.

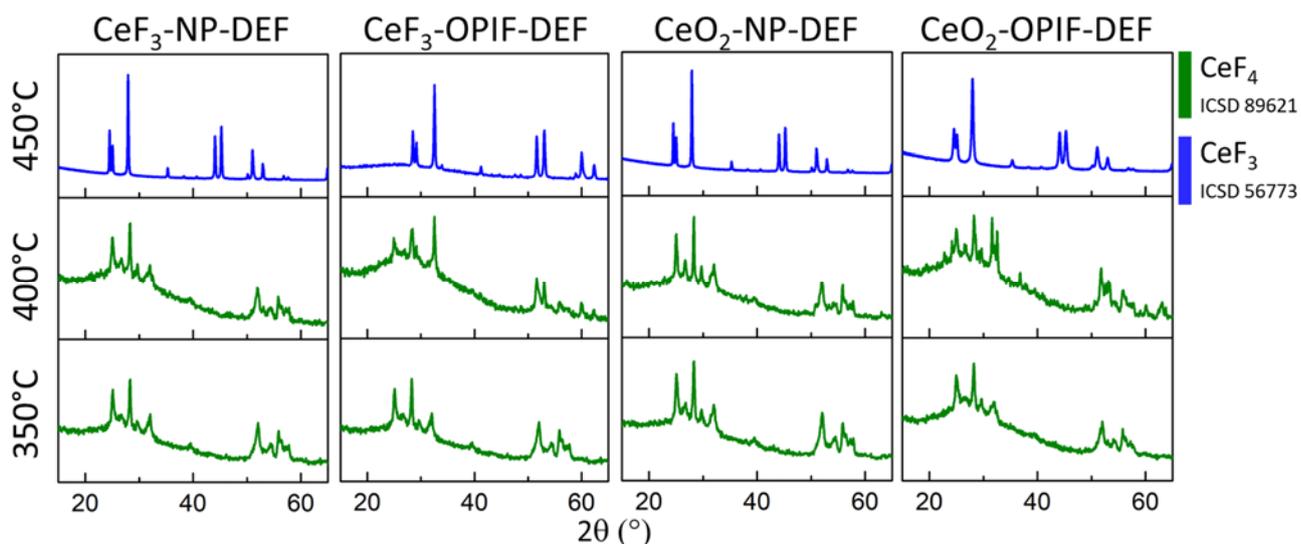


Figure 18. Diagrammes DRX de CeF_3 -NP, CeF_3 -FIPO, CeO_2 -NP et CeO_2 -FIPO après défluoration à différentes températures entre 350°C à 450°C sous vide primaire pendant 3 h.

V. Cyclage du stockage de F_2 par chimisorption

L'étude précédente a permis de fixer les températures de traitement pour un cycle complet (C) : fluoration à 350°C sous 100 % de F_2 pendant 3 h et défluoration à 450°C sous vide primaire pendant 3 h. Dans la suite de ce chapitre, les échantillons ayant subi x cycle(s) seront nommés CeF_3 -NP-Cx, CeF_3 -FIPO-Cx, CeO_2 -NP-Cx et CeO_2 -FIPO-Cx.

V.1. Analyses structurale et morphologique des matériaux après un cycle (C1)

L'ensemble des diagrammes DRX des quatre matériaux obtenus au cours d'un premier cycle sont présentés dans la Figure 19. Après la fluoration de CeF_3 -NP et de CeO_2 -NP, la taille des cristallites de CeF_4 (D_{DRX}) résultant est d'environ 25 nm correspondant à une augmentation de la taille des particules de 200% et 770% respectivement. Cependant, dans le cas de CeF_3 -FIPO et CeO_2 -FIPO, cette croissance de cristallites est significativement réduite surtout dans le cas de CeO_2 -FIPO (90% pour CeF_3 -FIPO et aucune croissance pour CeO_2 -FIPO) démontrant que la nanostructuration en matériaux poreux stabilise la structure. Lors de la réaction de réduction de Ce(IV) en Ce(III), tous les matériaux présentent une taille de 80 à 90 nm, à l'exception de celle de CeO_2 -FIPO-C1 qui est nettement plus petite avec un diamètre D_{DRX} de 30 nm. La croissance des cristallites pour les matériaux CeF_3 -FIPO-C1 peut s'expliquer par l'effondrement de la structure poreuse lors de sa défluoration, observé par des clichés MEB (Figure 21a et b). Les affinements par la méthode Rietveld des diagrammes DRX obtenus à la fin de ce premier cycle permettent de confirmer l'obtention de la phase CeF_3 , quel que soit le matériau de départ. Les facteurs d'accord obtenus après affinement témoignent d'une bonne reproduction des intensités expérimentales par celles calculées (Figure 20, Tableau 14).

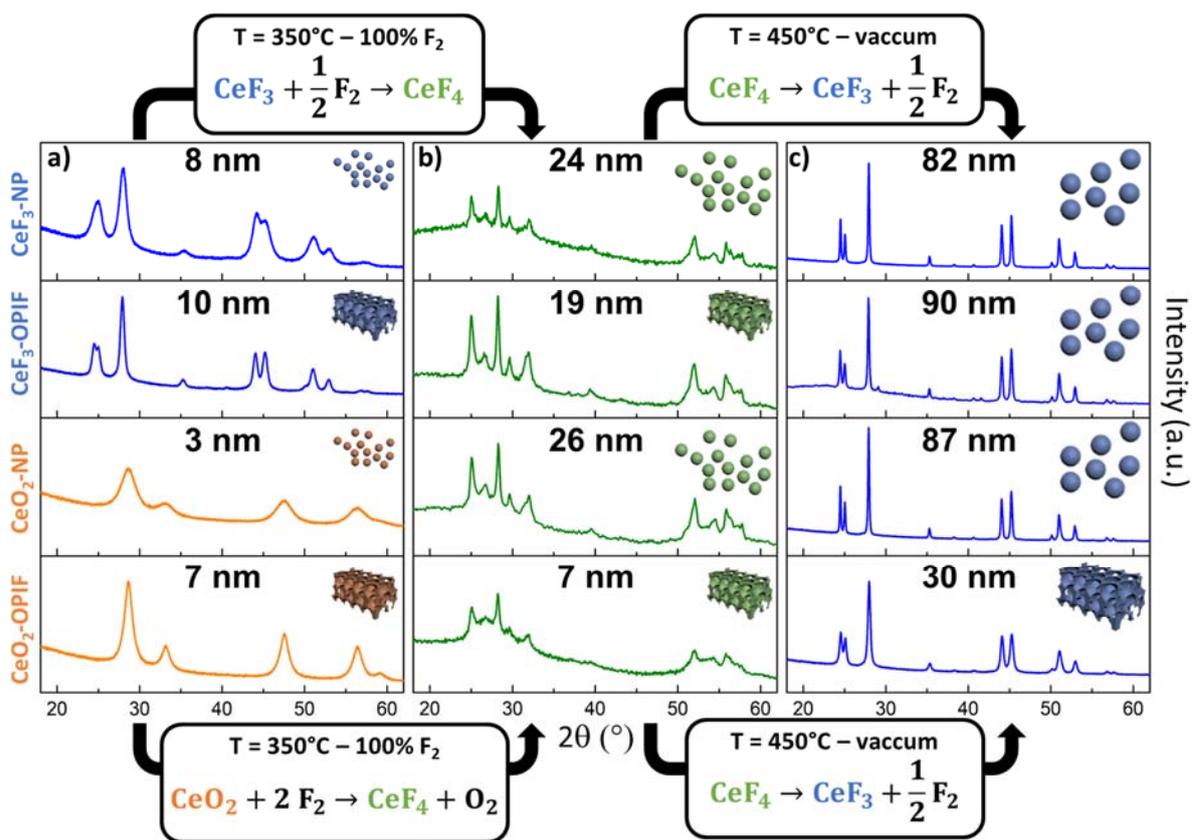


Figure 19. Diagrammes DRX et D_{DRX} correspondants de CeF_3 -NP, CeF_3 -FIPO, CeO_2 -NP et CeO_2 -FIPO. a) au départ, b) après fluoration et c) après défluoration.

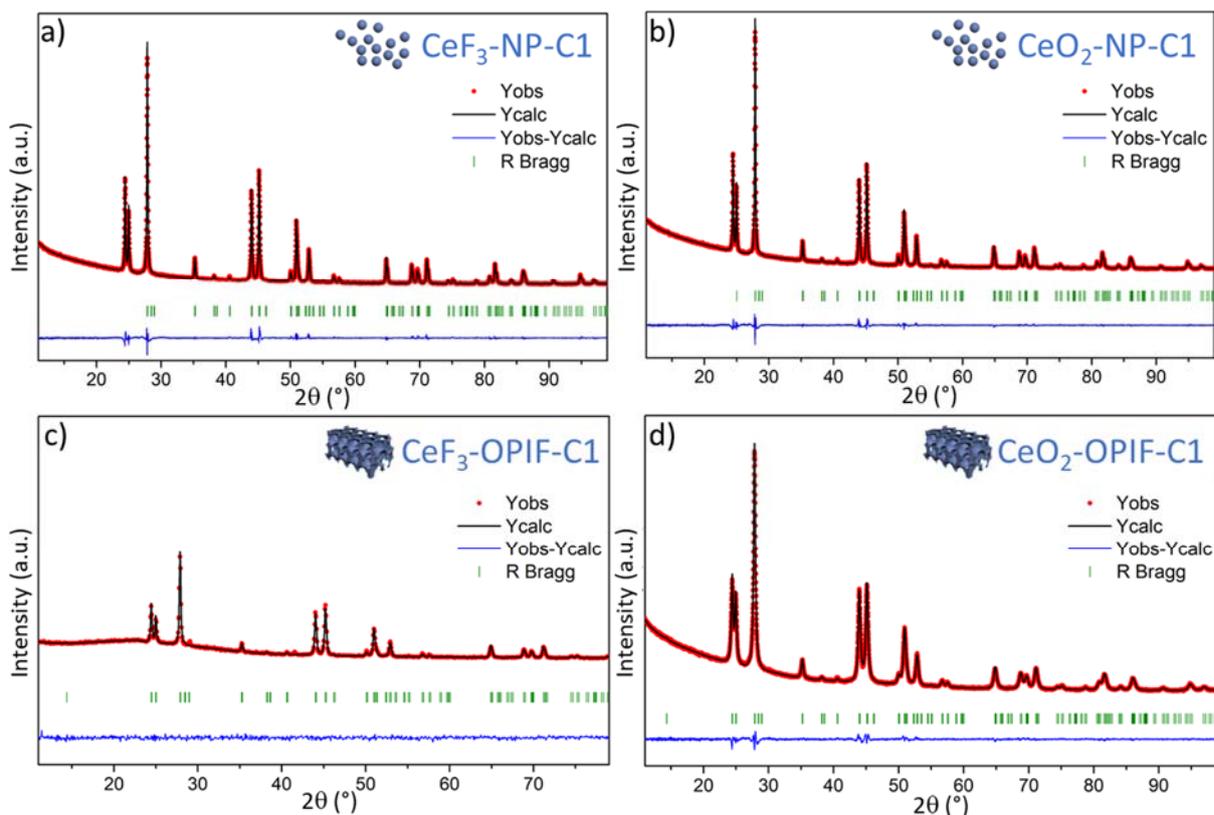


Figure 20. Affinements Rietveld des diagrammes DRX de : a) CeF_3 -NP-C1, b) CeO_2 -NP-C1, c) CeF_3 -FIPO-C1 et d) CeO_2 -FIPO-C1 après un cycle (une fluoration et une défluoration).

Tableau 14. Données cristallographiques des CeF_3 issus de CeF_3 -NP-C1, CeO_2 -NP-C1, CeF_3 -FIPO-C1 et CeO_2 -FIPO-C1 après un cycle (une fluoration et une défluoration) obtenues par affinement Rietveld des diagrammes DRX.

Matériau	CeF_3 -NP-C1	CeF_3 -FIPO-C1	CeO_2 -NP-C1	CeO_2 -FIPO-C1
Phase	CeF_3			
Système cristallin / Groupe d'espace	Trigonal / $\bar{P}31$ (N° 165)			
a (Å)	7.1297(8)	7.1238(2)	7.1287(2)	7.1323(9)
c (Å)	7.2892(1)	7.2807(3)	7.2877(1)	7.2929(3)
V (Å ³)	320.895(2)	319.987(1)	320.734(2)	321.294(4)
Longueurs d'onde (Å)	1.54056			
Densité	6.16			
Domaine 2θ (°)	10-100			
Nombre de réflexions	145	85	147	171
Paramètres affinés	40	41	43	43
χ^2	4.97	1.46	3.28	2.41
R_p / R_{wp}	0.108 / 0.096	0.156 / 0.125	0.106 / 0.087	0.081 / 0.070
R_B / R_f	0.028 / 0.029	0.033 / 0.039	0.018 / 0.021	0.014 / 0.016
Taille des domaines cohérents <L> (Å)	650	528	886	264
⁶ CeF_3 (ICSD 56773) : $\bar{P}31$, a = 7.129(1) Å, c = 7.286(1) Å, V = 320.68 Å ³				

L'augmentation de la taille des particules est constatée par analyse MET (Figure 21c à f). Pour ces images, il a été choisi de ne pas déterminer précisément la taille D_{MET} compte tenu de l'inhomogénéité de la morphologie des particules. La formation de CeF_3 a également été confirmée par les pertes de masse expérimentales lors de la défluoration, proches de celles théoriques ($\%_{théo} = 8.8\%$) (Tableau 15). Pour CeO_2 -NP-C1 et CeO_2 -FIPO-C1, ces valeurs sont légèrement supérieures à la valeur théorique, ce qui peut s'expliquer par une proportion plus élevée de $CeF_4 \cdot 0.33H_2O$ pour ces matériaux après fluoration.

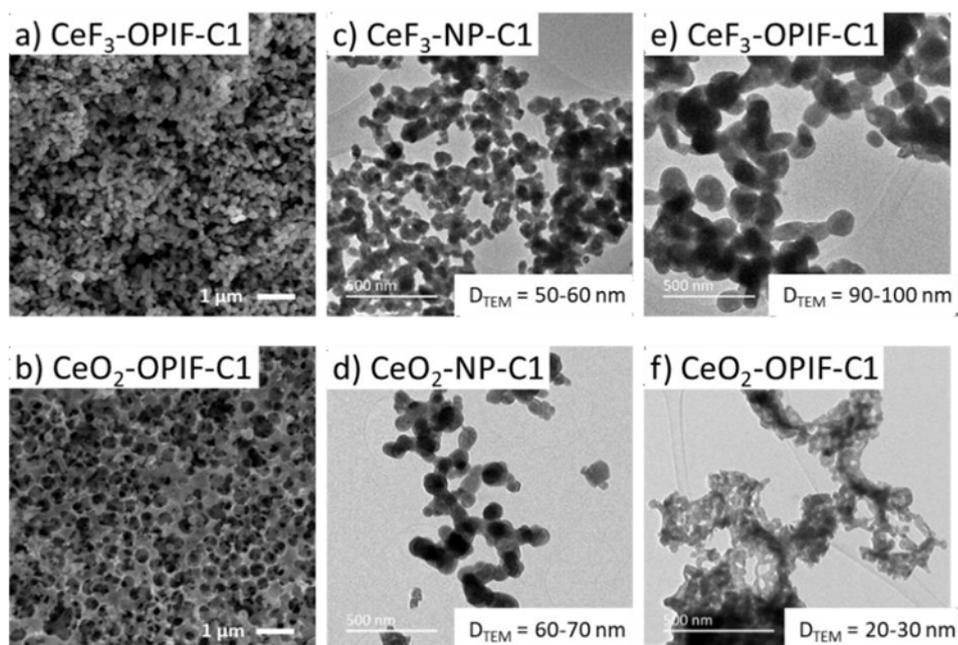


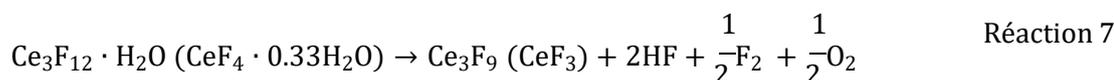
Figure 21. Images MEB après un cycle complet. a) CeF_3 -FIPO-C1. b) CeO_2 -FIPO-C1. Images MET après un cycle complet, c) CeF_3 -NP-C1, d) CeO_2 -NP-C1, e) CeF_3 -FIPO-C1 et f) CeO_2 -FIPO-C1.

Tableau 15. Pertes de masse expérimentales des matériaux après un cycle (C1).

Matériau	CeF ₃ -NP-C1	CeF ₃ -FIPO-C1	CeO ₂ -NP-C1	CeO ₂ -FIPO-C1
Perte de masse (%)	9	9	11	12

V.2. Etude de CeO₂-FIPO sur plusieurs cycles

Au regard des résultats précédents, CeO₂-FIPO se démarque grâce à une croissance cristalline limitée après un cycle. Pour déterminer les performances de ce matériau sur plusieurs cycles, le processus de défluoration (450°C, 4 h) a été suivi par ATG sur l'appareil disponible à l'ICMCB. La mesure a systématiquement été réalisée sous flux d'argon pour protéger l'appareil de la corrosion liée au dégagement de F₂. La formation de CeF₃ pour les quatre échantillons repose sur les réactions suivantes :



Dans le dernier cas, nous excluons la décomposition relative à la Réaction 8 car l'analyse DRX par thermodiffraction du CeF₄·0.33H₂O commercial ne montre aucune transition de phase vers CeF₄ (Figure 22).

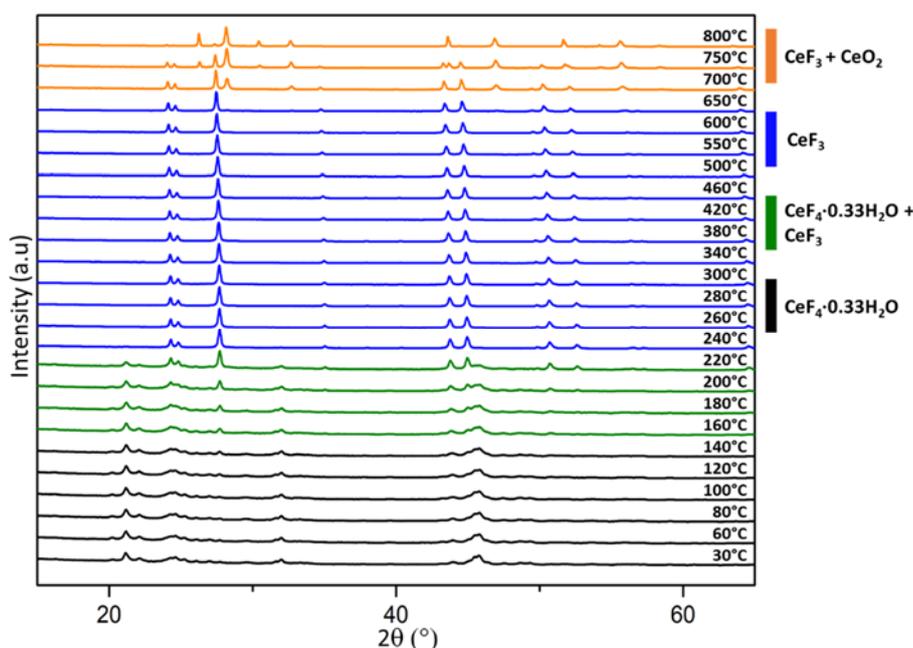


Figure 22. Thermodiffraction des rayons X de CeF₄·0.33H₂O commercial.

Les pertes de masse (%) mesurées lors de l'étape de défluoration et les vitesses de défluoration (perte de masse par heure, %·h⁻¹) ont été déterminées en fonction du nombre de cycles et du temps d'attente sous air ambiant entre les cycles (Tableau 16). Après la mesure ATG, une acquisition par DRX

a été réalisée sur la poudre résultante (Figure 23). Un premier cycle fluoration-défluoration puis une seconde fluoration ont été réalisés successivement, c'est-à-dire sans temps d'attente entre chaque manipulation. Cet échantillon est nommé $\text{CeO}_2\text{-FIPO-C2-no break}$. Une ATG de cet échantillon, à 450°C pendant 4 h précédée d'une montée en température de 1 h 30 sous argon, montre une perte de masse expérimentale de 3.5 % au lieu de 8.8 % théorique attendue (départ F_2), avec une vitesse de défluoration de $0.705\ \%\cdot\text{h}^{-1}$. Cette défluoration partielle est confirmée par analyse DRX avec une présence majoritaire de CeF_4 (et très minoritaire de CeF_3). Cet échantillon a ensuite été fluoré et laissé sous air ambiant pendant 2 jours avant la défluoration suivante ($\text{CeO}_2\text{-FIPO-C3-2days}$). Cette seconde se révèle presque complète avec une perte de masse de 8.1 % associée à une vitesse de défluoration augmentée par rapport à celle de $\text{CeO}_2\text{-FIPO-C2-no break}$ ($1.144\ \%\cdot\text{h}^{-1}$ contre $0.705\ \%\cdot\text{h}^{-1}$). Enfin, l'échantillon $\text{CeO}_2\text{-FIPO-C3-2days}$ a subi un cycle supplémentaire puis une fluoration ($\text{CeO}_2\text{-FIPO-C5-no break}$). De manière analogue à $\text{CeO}_2\text{-FIPO-C2-no break}$, la défluoration de ce matériau est partielle avec une perte de masse de 2.6 % et une vitesse de fluoration de seulement $0.638\ \%\cdot\text{h}^{-1}$. Ces observations semblent indiquer qu'une défluoration complète de CeF_4 vers CeF_3 avec une vitesse de défluoration élevée serait corrélée à une exposition de l'échantillon à l'air ambiant, laquelle mène à l'hydratation partielle de CeF_4 en $\text{CeF}_4\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$.

Tableau 16. Pertes de masse sous argon à 450°C pendant 4 h, vitesses de défluoration associées et temps de repos après fluoration de $\text{CeO}_2\text{-FIPO}$ à chacun des six cycles de stockage F_2 .

$\text{CeO}_2\text{-FIPO-}$	C2-no break	C3-2days	C5-no break	C6-1week-dry	C6-1week-wet
Perte de masse sous Ar (%)	3.5	8.1	2.6	6.4	7.0
Vitesse de défluoration ($\%\cdot\text{h}^{-1}$)	0.705	1.144	0.638	1.356	1.351
Temps de repos à l'air ambiant	-	2 jours	-	1 semaine	1 semaine

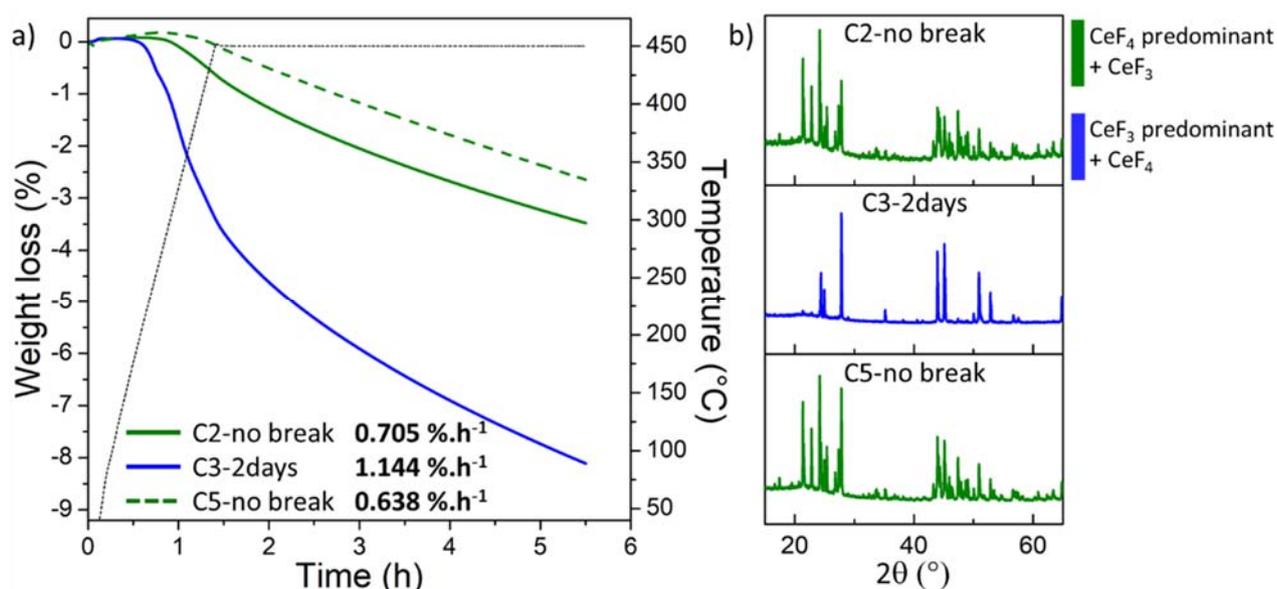


Figure 23. a) ATG sous argon à 450°C pendant 5h30 de $\text{CeO}_2\text{-FIPO-C2-no break}$, $\text{CeO}_2\text{-FIPO-C3-2days}$ et $\text{CeO}_2\text{-FIPO-C5-no break}$. b) Diagrammes DRX correspondants.

Pour confirmer l'hypothèse d'un effet positif de cette hydratation partielle du matériau au contact avec l'humidité de l'air sur le processus de défluoration, CeO_2 -FIPO-C5-no break a été fluoré et laissé une semaine sous air ambiant. L'échantillon a ensuite été divisé en deux. Une moitié de l'échantillon a été conservée telle quelle (C6-1 week-dry) et une goutte d'eau a été déposée sur l'autre moitié (C6-1 week-wet). Pour les deux échantillons, la défluoration aboutit à la phase CeF_3 avec une vitesse atteignant une valeur de $1.35 \text{ \%}\cdot\text{h}^{-1}$, résultat qui semble confirmer que la présence d'humidité est favorable au processus de défluoration (Figure 24a et b). Dans le cas de CeO_2 -FIPO-C6-1week-dry, le diagramme DRX obtenu montre la présence d'une phase amorphe qui pourrait être identifiée comme un résidu de CeF_4 . De plus, un plateau est atteint à la fin de la mesure par ATG, correspondant à une perte de masse plafonnée à 6.4 %, contrairement au CeO_2 -FIPO-C6-1week-wet qui poursuit son processus de défluoration. Ce résultat suggère que l'amélioration de la cinétique de défluoration serait liée à la formation de HF lors de la décomposition de $CeF_4\cdot 0.33H_2O$, qui servirait d'éluant et faciliterait la libération du fluor (Réaction 9).

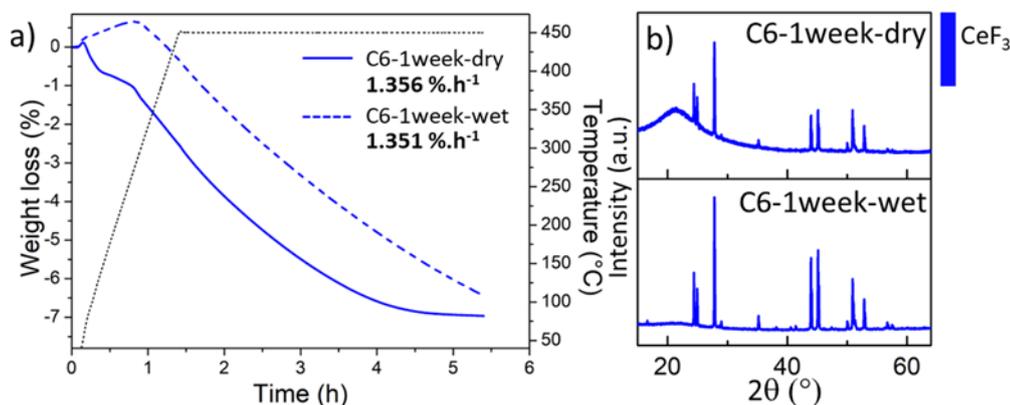


Figure 24. a) ATG sous argon à 450°C pendant 4h pour CeO_2 -FIPO-C2-no break, CeO_2 -FIPO-C3-2days and CeO_2 -FIPO-C5-no break. b) Diagrammes DRX correspondants.

Afin de prouver que l'hydratation de CeF_4 et la structuration poreuse améliorent la cyclabilité du processus de stockage de F_2 , un solide commercial microcristallin de $CeF_4\cdot 0.33H_2O$ ($CeF_4\cdot 0.33H_2O_{\text{comm}}$, Figure 25a, Tableau 17) a été étudié par ATG et analyse DRX sur une défluoration (C1), une fluoration puis une seconde défluoration (C2). Lors de la première défluoration, une perte de masse de 10.1 % (perte théorique : 11.2 %) est obtenue, correspondant à la déshydratation et la réduction quasi-totale du cérium +IV en +III d'après la présence majoritaire de CeF_3 observée par analyse DRX ($CeF_4\cdot 0.33H_2O_{\text{comm}}$ -C1, Figure 25c et d). Ceci confirme la contribution positive de l'hydrate $CeF_4\cdot 0.33H_2O$ sur la cinétique de défluoration.

Le matériau CeF_3 résultant a ensuite été fluoré avec succès avec l'obtention d'un matériau composé de 93 % en masse de CeF_4 et 7 % de la phase hydratée ($CeF_4\cdot 0.33H_2O_{\text{comm}}$ - F_2 , Figure 25b, Tableau 17). La défluoration suivante a été réalisée sans exposition ($CeF_4\cdot 0.33H_2O_{\text{comm}}$ -C2-nobreak) et après 2 jours d'exposition à l'air ($CeF_4\cdot 0.33H_2O_{\text{comm}}$ -C2-2days). Dans les deux cas, une faible voire aucune défluoration ne se produit d'après l'analyse DRX qui indique la présence de CeF_4 et les pertes de masse associées à des cinétiques de défluoration relativement faibles : $2.75 \text{ \%} / 0.535 \text{ \%}\cdot\text{h}^{-1}$ pour

CeF₄·0.33H₂O comm-C2-nobreak, et 0.76 % / 0.141 %·h⁻¹ pour CeF₄·0.33H₂O comm-C2-2days (Figure 25c et d).

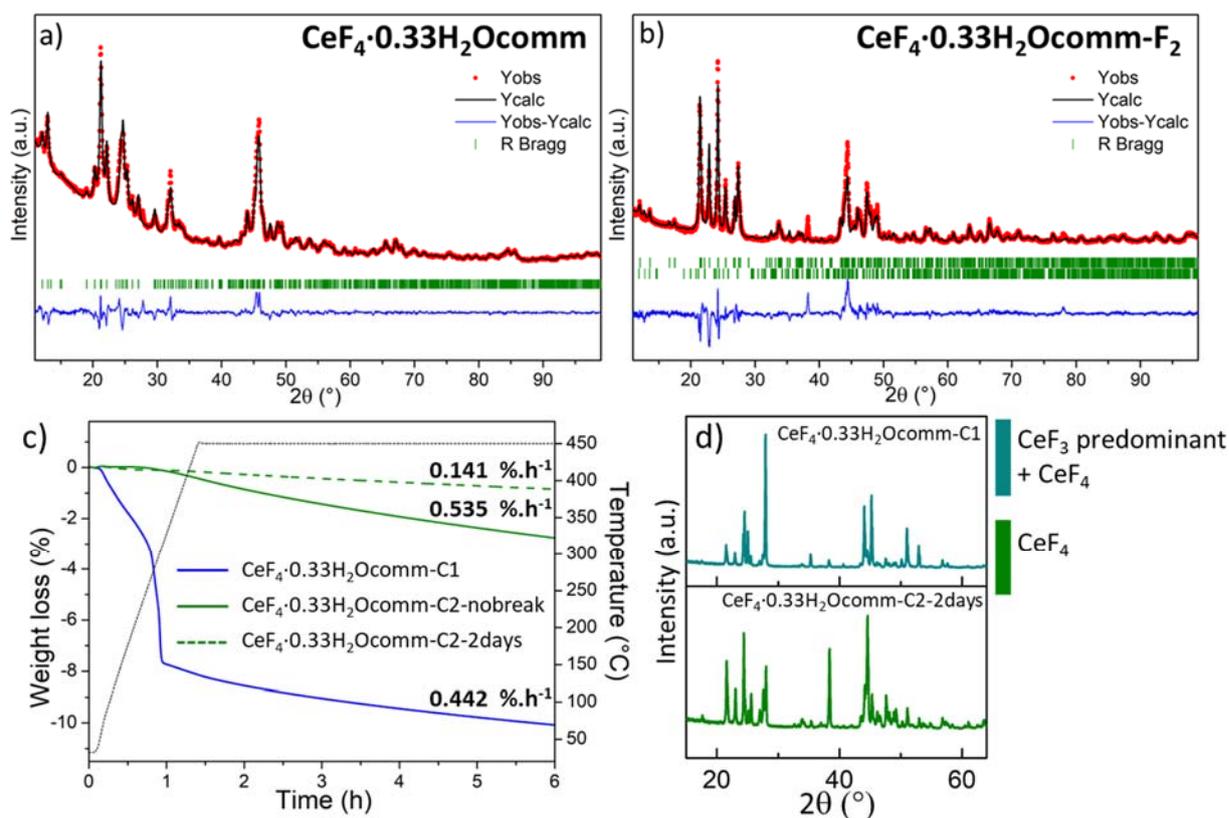


Figure 25. Affinements Rietveld des diagrammes DRX de CeF₄·0.33H₂O commercial : a) après réception, b) après un cycle (une défluorination et une fluorination). La différence apparaît en bleu et les tirets verticaux verts marquent les positions des réflexions de CeF₄ et CeF₄·0.33H₂O. c) ATG sous argon à 450°C pendant 6 h de CeF₄·0.33H₂O commercial. d) Diagrammes DRX correspondants.

Tableau 17. Données cristallographiques de CeF₄·0.33H₂O commercial après réception et après une défluorination et une fluorination, obtenues par affinement Rietveld des diagrammes DRX.

Matériau	CeF ₄ ·0.33H ₂ O comm	CeF ₄ ·0.33H ₂ O comm-F ₂
Phase majoritaire (%massique)	CeF ₄ ·0.33H ₂ O (100 %)	CeF ₄ (93 %)
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	666.4	216.1
Système cristallin / Groupe d'espace	Monoclinique / <i>Im</i> (N° 8)	Monoclinique / <i>C2/c</i> (N° 15)
a (Å)	8.4390(6)	12.5971(1)
b (Å)	11.731(9)	10.6349(9)
c (Å)	9.3923(7)	8.2453(5)
β (°)	95.961(4)	126.3198(7)
V (Å ³) / Z	924.8(1) / 4	890.0(1) / 12
Longueurs d'onde (Å)	1.54056	
Domaine 2θ (°)	10-100	
Nombre de réflexions	917	591
Paramètres affinés	20	17
χ ²	6.76	8.16
R _p / R _{wp}	0.131 / 0.143	0.261 / 0.299
R _B / R _f	0.046 / 0.021	0.154 / 0.082
¹³ CeF ₄ (ICSD 89621) : <i>C2/c</i> , a = 12.5883(8) Å, b = 10.6263(8) Å, c = 8.2241(9) Å, β = 126.24(1)° ¹⁵ CeF ₄ ·0.33H ₂ O (ICSD 17107) : <i>Im</i> , a = 8.4092(4) Å, b = 11.6635(6) Å, c = 9.3604(7) Å, β = 95.6071(10)°		

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, la synthèse par précipitation à température ambiante de NP monodisperses de CeF₃ et CeO₂ de taille inférieure à 10 nm est rapportée, associée à leur nanostructuration en matériaux macroporeux à porosité homogène (FIPO). L'influence bénéfique de cette mise en forme sur la stabilité thermique de CeF₃ et CeO₂ est démontrée que ce soit d'un point de vue phasique (élargissement du domaine de stabilité du fluorure) ou morphologique (ralentissement de la croissance cristalline). La fluoration de ces phases a ensuite été réalisée à 350°C pendant 3 h sous 100% de F₂ et a conduit à la formation de CeF₄. Les défluorations sous vide primaire à 450°C pendant 3 h des différents matériaux ont toutes abouti à la formation de CeF₃. L'analyse DRX a permis de mettre en évidence l'impact de la structuration et de la phase pristine. En effet, la taille des particules des matériaux CeF₃-NP, CeO₂-NP et CeF₃-FIPO augmente significativement pour atteindre des diamètres supérieurs à 80 nm. On note que cette augmentation conduit pour le matériau FIPO à un effondrement de sa structure poreuse. Par contre, dans le cas du CeO₂-FIPO, la croissance cristalline est plus modérée avec des diamètres de particules voisins de 30 nm permettant de conserver la macroporosité du matériau. Au bilan, cette première étude a permis de sélectionner CeO₂-FIPO pour la suite de l'étude portant sur le cyclage du stockage réversible de F₂.

Il a été démontré que lorsque le matériau CeO₂-FIPO subit une fluoration pour former CeF₄ puis une défluoration sous vide consécutive, sans sortir le matériau de l'enceinte, la défluoration de CeF₄ est partielle voire nulle. Par contre, lorsque le matériau fluoré est exposé à l'air, les analyses morphologique et de composition (DRX, microscopies et RMN du solide) révèlent la formation partielle d'un hydrate, CeF₄·0.33H₂O, qui favorise la défluoration en CeF₃. Il est supposé que la libération de HF puis de F₂ s'effectue par un processus d'élution. La comparaison avec CeF₄·0.33H₂O micrométrique commercial montre indéniablement qu'une structuration idoine est également nécessaire à la cyclabilité du processus redox CeF₄/CeF₃.

VII. Références

- (1) V. Alcalde-Santiago, A. Davó-Quiñonero, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, "On the soot combustion mechanism using 3DOM ceria catalysts", *Appl. Catal. B Environ.* **234** (2018) 187–197. doi:10.1016/j.apcatb.2018.04.023.
- (2) H. Wu, Z. Yang, J. Liao, S. Lai, J. Qiu, Z. Song, Y. Yang, D. Zhou, Z. Yin, "Upconversion luminescence properties of three-dimensional ordered macroporous CeO₂: Er³⁺, Yb³⁺", *J. Alloys Compd.* **586** (2014) 485–487. doi:10.1016/j.jallcom.2013.10.124.
- (3) L. Sronek, Nouveaux oxydes et oxyfluorures divisés à base de cérium à propriétés anti-UV, Thèse Université de Bordeaux 1, 2007.
- (4) B.A. Cheetham, B.E. F Fender, H. Fuess, A.F. Wright, "A Powder Neutron Diffraction Study of Lanthanum and Cerium Trifluorides", *Acta Cryst.* **32** (1976) 94–97. doi:10.1107/S0567740876002380.
- (5) M. Yashima, T. Takizawa, "Atomic displacement parameters of ceria doped with rare-earth oxide Ce_{0.8}R_{0.2}O_{1.9} (R = La, Nd, Sm, Gd, Y, and Yb) and correlation with oxide-ion conductivity", *J. Phys. Chem. C.* **114** (2010) 10670. doi:10.1021/jp1036469.
- (6) Günter Schiller, Die Kristallstrukturen von Ce₂O₃ [CeO] (A-Form), LiCeO₂ [LiCeO] und CeF₃ [CeF] - ein Beitrag zur Kristallchemie des dreiwertigen Cers, Dissertation Universitaet Karlsruhe, 1985.
- (7) M. Wolcyrz, L. Kepinski, "Rietveld refinement of the structure of CeOCl formed in Pd/CeO₂ catalyst: Notes on the existence of a stabilized tetragonal phase of La₂O₃ in La–Pd–O system", *J. Solid State Chem.* **99** (1992) 409–413. doi:10.1016/0022-4596(92)90330-X.
- (8) S. Bhattacharjee, "DLS and zeta potential - What they are and what they are not?", *J. Control. Release.* **235** (2016) 337–351. doi:10.1016/j.jconrel.2016.06.017.
- (9) A.A. Ansari, A. Kaushik, "Synthesis and optical properties of nanostructured Ce(OH)₄", *J. Semicond.* **31** (2010) 1–4. doi:10.1088/1674-4926/31/3/033001.
- (10) A. Sharma, P. Sanjay Kumar, "Synthesis and Characterization of CeO-ZnO Nanocomposites", *Nanosci. Nanotechnol.* **2** (2012) 82–85. doi:10.5923/j.nn.20120203.07.
- (11) Z. Goharibajestani, Y. Wang, V. Camus-Génot, S. Arrii, J.D. Comparot, B. Polteau, J. Lhoste, C. Galven, V. Gunes, A. Hémon-Ribaud, S. Pascual, M. Body, C. Legein, V. Maisonneuve, S. Brunet, A. Guet, "MgF₂-Based Organized Porous Inorganic Nanofluorides as Heterogeneous Catalysts for Fluorination of 2-Chloropyridine", *ACS Appl. Nano Mater.* **4** (2021) 10601–10612. doi:10.1021/acsanm.1c01768.
- (12) V. Camus-Génot, J. Lhoste, R. Moury, C. Galven, A. Hémon-Ribaud, S. Pascual, V. Maisonneuve, A. Guet, "Facile preparation of 3D interconnected macroporous CeF₃", *J. Solid State Chem.* **324** (2023) 124099. doi:10.1016/j.jssc.2023.124099.
- (13) R. Schmidt, B.G. Müller, "Au[AuF₄]₂ an Unexpected By-Product in the System MF₄/AuF₃ and Single Crystals of CeF₄, a further By-Product", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999) 605–608. doi:10.1002/(SICI)1521-3749(199904)625:4<605::AID-ZAAC605>3.0.CO;2-6.
- (14) C. Legein, F. Fayon, C. Martineau, M. Body, J.Y. Buzaré, D. Massiot, E. Durand, A. Tressaud, A. Demourgues, O. Péron, B. Boulard, "¹⁹F high magnetic field NMR study of β-ZrF₄ and CeF₄: From spectra reconstruction to correlation between fluorine sites and ¹⁹F isotropic chemical shifts", *Inorg. Chem.* **45** (2006) 10636–10641. doi:10.1021/ic061339a.
- (15) C.J. Windorff, A.T. Chemey, J.M. Sperling, B.E. Klamm, T.E. Albrecht-Schmitt, "Examination of Molten Salt Reactor Relevant Elements Using Hydrothermal Synthesis", *Inorg. Chem.* **59** (2020) 4176–4180. doi:10.1021/acs.inorgchem.0c00360.
- (16) B. Bureau, G. Silly, J.Y. Buzaré, J. Emery, "Superposition model for ¹⁹F isotropic chemical shift in ionic fluorides: From basic metal fluorides to transition metal fluoride glasses", *Chem. Phys.* **249** (1999) 89–104. doi:10.1016/S0301-0104(99)00253-0.

CONCLUSION GENERALE

PERSPECTIVES

Les domaines d'applications multiples des matériaux fluorés sont tels que les agents fluorants sont devenus aujourd'hui incontournables. Présentée dans le *Chapitre 1*, l'étude bibliographique exhaustive, répertoriant ces agents selon leur état physique (gaz, liquide, solide), souligne que les plus usités en industrie se trouvent sous forme gazeuse en raison d'une meilleure réactivité. Néanmoins, certains de ces gaz fluorés présentent un Potentiel de Réchauffement Global élevé (e.g. $PRG_{CO_2} = 1$, $PRG_{SF_6} = 25200$) qui suscite, à juste titre, des préoccupations environnementales. Ces gaz sont soumis à une réglementation stricte obligeant à réduire significativement leur utilisation dans les années à venir. Parmi ces agents fluorants, le fluor moléculaire F_2 , avec un impact environnemental nul ($PRG_{F_2} = 0$) et très utilisé dans d'importants procédés industriels, s'avère un bon candidat pour remplacer les GES fluorés et contribuer ainsi à la transition énergétique et écologique. Malheureusement, sa réactivité extrême en fait un gaz dangereux qui nécessite des conditions de sécurité particulières et difficiles à mettre en œuvre, pour la gestion des bouteilles de stockage jusqu'à son utilisation en passant par le transport. Qui plus est, son faible point d'ébullition et son agressivité limitent la quantité de stockage dans ces bouteilles avec une pression règlementée à 28 bars maximum. Dans ce contexte, ce travail de thèse s'est orienté vers une alternative de stockage de F_2 à l'état solide par chimisorption afin d'améliorer les conditions de sécurité, réduire les risques inhérents à cet agent fluorant gazeux tout en ayant une capacité de stockage accrue. Plusieurs matériaux ont été identifiés à la fois en composition, en privilégiant des métaux abondants (Mn, Co, Ni et Ce), et en structuration afin d'être intégrés dans des générateurs de fluor moléculaire F_2 .

Afin d'améliorer la réactivité entre le solide et l'agent fluorant F_2 , l'obtention de composés hautement divisés a été privilégiée. Le *Chapitre 2* répertorie les différentes méthodes de synthèse de nanofluorures utilisées pour ce travail de thèse, ainsi que les conditions d'obtention des nanomatériaux ciblés de type MF_2 (avec $M = Mn, Co, Ni$), leurs homologues ternaires alcalins A_xMF_{2+x} (avec $A = Na, K$ et $M = Mn, Ni$) et les composés cériés CeF_3 et CeO_2 . A la fin de ce chapitre, les conditions de fluoration appliquées au laboratoire ont été précisées.

Le *Chapitre 3* a été dédié à la synthèse et la caractérisation de composés à base de métaux *3d* ($M = Mn, Co, Ni$). Dans un premier temps, des hydroxyfluorures $MF_{2-x}(OH)_x$, de taille de particules entre 3 et 21 nm, ont été préparés par décomposition thermique de phases $MSiF_6(H_2O)_6$ ou par voie solvothermale assistée par chauffage micro-ondes. Il a été observé que le taux de substitution F/OH dans ces phases $MF_{2-x}(OH)_x$ impacte d'une part, la nature cristalline de la phase (rutile pour $x < 0.7$ et isotype de δ -FeOOH pour $x \geq 0.9$) et d'autre part, la morphologie avec une diminution de la taille des particules lorsque x augmente. Les phases $MF_{2-x}(OH)_x$ avec les plus faibles tailles de particules ont été choisies pour la fluoration. A 400°C, la réaction entre les matériaux à base de manganèse ou de cobalt et F_2 a permis l'obtention de phases MF_3 . Outre leur faible stabilité à l'air qui conduit irréversiblement à une réduction du métal +III à +II, la défluoration à 600°C de ces trifluorures sous vide s'est avérée infructueuse. Dans un second temps, les fluorures alcalins de métaux *3d* de type $A_xM^{2+}F_{2+x}$ ($A = Na, K$ et $M = Mn, Ni$) ont été préparés par voie TFA associée à un séchage par *spray-drying*. Les phases $NaMnF_3$,

KMnF₃ et K₂NiF₄ obtenues ont été fluorées sous F₂ pur à 400°C. La fluoration de K₂NiF₄ a permis l'oxydation du Ni²⁺ en Ni⁴⁺ avec la formation de la phase K₂NiF₆. La phase NaMnF₄ a pu être préparée majoritairement par fluoration de NaMnF₃ lorsque la fluoration de KMnF₃ conduit à une oxydation partielle de Mn²⁺ menant à un mélange (KMnF₃, K₄Mn₃F₁₂, KMnF₆, ...) dans lequel le métal possède plusieurs valences de +II à +V.

Plusieurs perspectives se dégagent de cette première partie du travail. Si les phases MF₃ semblent limitées vis-à-vis de la chimisorption de F₂, notamment en raison de la difficulté à restituer l'agent fluorant à des températures modérées (T ≤ 600°C), ces composés seront testés en tant que matériaux de cathode en mode conversion métallique dans les batteries Lithium-ion afin d'atteindre des capacités élevées. Des fluorations à plus hautes températures (600°C) de la phase au nickel doivent être tentées pour accéder à la phase NiF₃. Bien qu'une structure moyenne soit proposée pour la phase NiFOH, une étude plus approfondie par EXAFS doit être réalisée afin de connaître la nature exacte du désordre au sein de la structure. Les phases MF_{2-x}(OH)_x, pour lesquelles des propriétés acido-basiques sont suspectées, seront testées en tant que catalyseurs dans le cadre de la valorisation de la biomasse *via* une collaboration avec l'ICMCB à Bordeaux. Les premiers tests préliminaires de fluoration sur les phases ternaires A_xM²⁺F_{2+x} révèlent des résultats dignes d'intérêt avec la possibilité de stabiliser des hauts degrés d'oxydation du métal comme par exemple le composé K₂Ni⁴⁺F₆. Des fluorations à plus hautes températures seront réalisées pour KMnF₃ et NaMnF₃ afin d'oxyder totalement les ions Mn²⁺ en Mn³⁺. Des tests de défluoration par le biais de l'ATG-SM sont en cours afin d'évaluer leur aptitude à libérer du F₂. Ce travail pourra être étendu aux phases K₂CoF₄ et K₂MnF₄ qui, après réaction sous F₂, pourrait aboutir à des hautes valences du métal.

Finalement, le *Chapitre 4* a tout d'abord été consacré à la synthèse par précipitation de NP de CeF₃ et CeO₂ associée à leur nanostructuration en matériaux macroporeux (FIPO). Cette mise en forme a permis un élargissement du domaine de stabilité thermique de la phase CeF₃, ainsi qu'un ralentissement de la croissance cristalline en température pour CeF₃ et CeO₂. En effet, l'étude par DRX et microscopies électroniques a montré pour CeO₂-FIPO une croissance cristalline modérée lors du premier cycle de fluoration/défluoration, permettant de conserver la macroporosité du matériau. D'autre part, les analyses par DRX, ATG et RMN du solide ont mis en évidence la faisabilité du cyclage CeF₄/CeF₃ uniquement si cette structuration en matériau poreux était associée à une hydrolyse partielle de CeF₄ à l'air ambiant.

En perspective pour cette partie, le temps optimal d'exposition à l'air de CeF₄ issu de CeO₂-FIPO devra être déterminé. Puis, l'identification de la nature de(s) (l')espèce(s) fluorée(s) libérée(s) (HF, F₂, et/ou F·) lors de la défluoration de CeF₄ partiellement hydrolysé, par ATG-SM et en présence d'un matériau cible (carbone, polymère), sera réalisée en collaboration avec l'ICCF à Clermont-Ferrand ; parallèlement à l'étude de la cyclabilité maximum du matériau. A moyen terme, la préparation d'un matériau CeO₂-FIPO mésoporeux grâce à des *templates* de taille inférieure peut également être envisagée, visant une résistance au frittage et une stabilité au cyclage exacerbées. Finalement, à plus

Conclusion générale et perspectives

long terme, la mise à l'échelle de la synthèse des matériaux et du processus de cyclage pourra être envisagée afin de viser la commercialisation d'un générateur de gaz fluoré économiquement viable.

Pour résumer, l'ensemble de ce travail a permis d'optimiser la préparation de nanomatériaux inorganiques de différentes natures chimiques : les fluorures MF_2 , $\text{A}_x\text{MF}_{2+x}$ (avec $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ et $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) et CeF_3 et l'oxyde CeO_2 ; et de différentes morphologies : nanoparticules isolées ou matériaux macroporeux. L'objectif de mettre en lumière les critères et paramètres limitants pour la chimisorption de fluor moléculaire F_2 a été atteint avec des résultats encourageants ouvrant la voie à cette nouvelle méthode de stockage à l'état solide.

ANNEXES

ANNEXES 1

Méthodes de synthèse et de caractérisation

I. Méthodes de synthèse

Synthèse solvothermale assistée par chauffage micro-ondes

Principe de la synthèse solvothermale

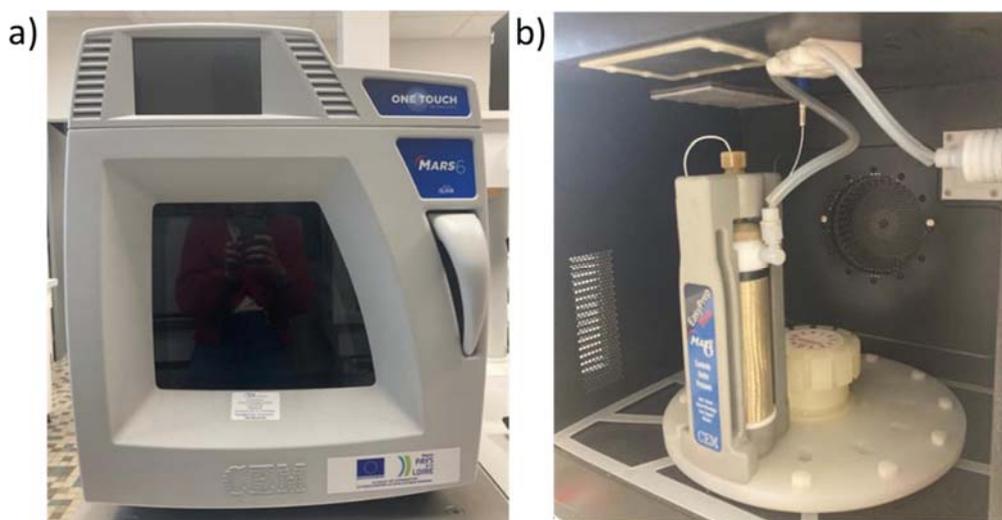
La synthèse solvothermale (ou hydrothermale) est basée sur une réaction chimique entre des précurseurs en présence d'un solvant (ou d'eau) à une température supérieure à la température d'ébullition du solvant et à une pression supérieure à la pression atmosphérique (pression autogène de l'ordre de 10 à 30 bars selon le solvant). Le système réactionnel est donc en conditions sub-critiques ($T_{\text{ébullition}} < T < T_{\text{critique}}$) ou supercritiques ($T > T_{\text{critique}}$ et $P > P_{\text{critique}}$) et homogène (une phase liquide) ou hétérogène (phases liquide et gazeuse en équilibre). Elle est principalement utilisée pour la préparation de composés métastables, de phases à bas point de fusion ou ayant une cinétique de formation lente et permet la croissance de cristaux de très grande pureté. Deux types de chauffage peuvent être considérés. Le premier est classique, avec un chauffage en étuve à l'intérieur d'un réacteur en acier de type autoclave Parr. Le deuxième, plus original, utilise un rayonnement micro-ondes et a été choisie pour ces travaux de thèse compte tenu de la rapidité de synthèse.

Chauffage micro-ondes

Lorsqu'un solide ou un liquide est soumis à une radiation micro-onde, le chauffage est induit par deux mécanismes concomitants, du fait de la nature électromagnétique des micro-ondes. Sous l'effet du champ électrique alternatif, les entités présentes en solution et possédant un moment dipolaire oscillent pour s'aligner avec ce champ. Ces mouvements créent ainsi de la chaleur dite par friction moléculaire : on parle alors de chauffage diélectrique. Le changement d'orientation des dipôles s'effectue selon un temps critique t_c . Si la durée du changement d'orientation t du champ électrique est supérieure ou égale à t_c , les dipôles s'alignent sans difficulté avec le champ électrique. Il en découle une faible énergie transmise au milieu environnant. Dans le cas contraire ($t < t_c$), un retard à l'alignement des dipôles intervient. Le matériau absorbe alors une partie du rayonnement micro-onde et le transforme en chaleur. C'est le solvant de synthèse qui va jouer ce rôle dans le processus de chauffage : on parle ainsi de solvant diélectrique polaire. Sa réactivité vis-à-vis des ondes micro-ondes est caractérisée par deux grandeurs physiques : la constante diélectrique (ϵ') et les pertes diélectriques (ϵ''). Plus ces deux paramètres sont grands, plus le milieu absorbera les ondes micro-ondes et donc, permettra le chauffage. Le deuxième mécanisme concerne les particules chargées (ions), qui sous l'effet du champ magnétique, se déplacent et entrent en collision conduisant à une élévation de la température : on parle de chauffage par conduction.

Appareillage et mode opératoire

Les synthèses ont été réalisées dans un four micro-ondes CEM Mars 6 constitué d'un carrousel de 12 réacteurs de 100 mL chacun, dont un réacteur « de contrôle » (Figure 1). Celui-ci permet, grâce à trois capteurs, une régulation du chauffage en température (un capteur infrarouge et un capteur sonde) et en pression. La puissance maximum de la cavité micro-ondes, réglables par tranches de 400 W, est de 1600 W. Il est également possible d'agiter les mélanges réactionnels avec un barreau aimanté à vitesses faible, moyenne ou grande. Enfin, le pilotage du four micro-ondes grâce à un système automatisé intégré autorise de multiples possibilités en termes de profil de température et de gestion des paramètres expérimentaux (temps de montée et de palier, température, pression maximale, puissance maximale, vitesse d'agitation, etc.). Généralement, les précurseurs solides sont introduits en premier dans le réacteur en Téflon puis le(s) solvant(s) et HF_{aq} sont ajoutés. Le réacteur est alors placé dans un étrier et fixé sur le carrousel. Après l'étape de chauffage, les produits de réaction sont lavés avec le solvant de synthèse, puis l'eau désionisée ou l'éthanol et séchés à l'air à température ambiante ou dans une étuve à 60°C ou 110°C en fonction des matériaux.



I.2. Figure 1. a) Four micro-ondes CEM Mars 6 et b) étrier EasyPrep Plus avec sonde de pression et de température.

I.2.1.

Dispositif de séchage par spray-drying

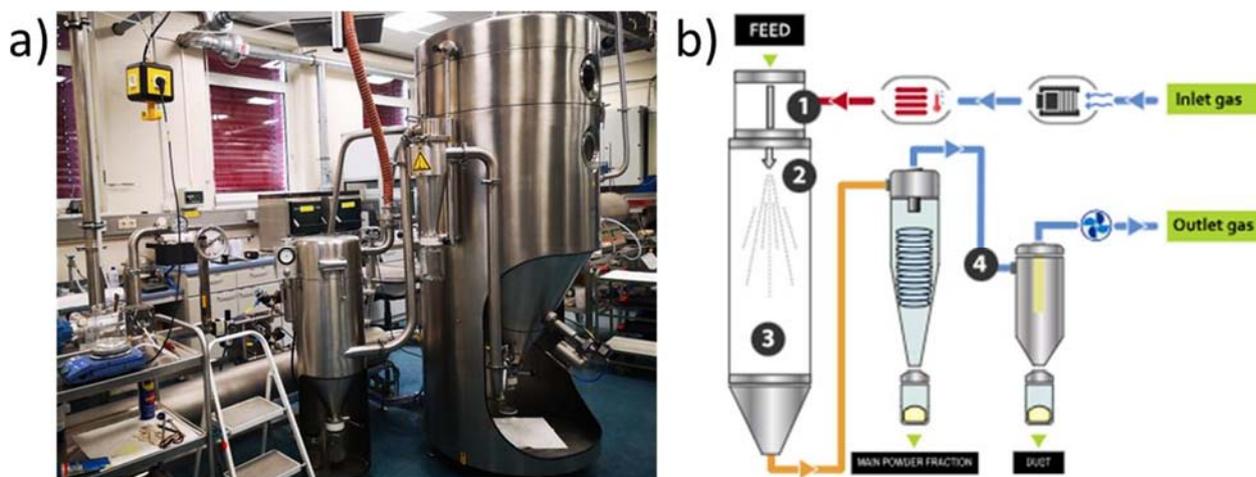
Principe

La méthode *spray-drying*, ou séchage par pulvérisation, est basée sur la transformation d'une solution ou d'une suspension en fines gouttelettes ensuite projetées dans un flux de gaz chaud à l'intérieur d'une chambre maintenue sous atmosphère contrôlée. Ce processus de pulvérisation permet l'augmentation de la surface de contact entre la solution et le gaz chaud, favorisant ainsi la montée en température des gouttelettes et donc la vitesse d'évaporation du solvant qu'elles contiennent. Le séchage par *spray-drying* nécessite un dispositif composé d'une chambre cylindrique verticale maintenue sous atmosphère inerte (N₂ dans notre cas) à l'entrée de laquelle est montée une buse bifluide rotative. Avec ce type de buse, la pulvérisation de la solution se fait par un jet d'air

comprimé à haute vitesse. Le séchage s'effectue ensuite selon les étapes suivantes (numérotation correspondant au schéma de la Figure 2) :

1. Le gaz de séchage N₂ est chauffé à une température d'entrée préalablement fixée et la solution est acheminée simultanément en haut de la chambre grâce à une pompe.
2. La solution est pulvérisée à l'intérieur de la chambre grâce à la rotation à haute vitesse de la buse, permettant la dispersion de la solution en très fines gouttelettes.
3. Au contact du gaz N₂ chaud, les gouttelettes sont instantanément séchées puis entraînées par le flux de gaz jusqu'à la sortie de la chambre.
4. La poudre et le gaz humide sont séparés grâce à un cyclone. Par gravité, la poudre est réceptionnée dans une bouteille en verre tandis que la phase gazeuse est évacuée.

Pour ce dispositif, on parle de tour « simple effet » car la solution ne fait qu'un seul passage dans la chambre avant d'être récupérée au niveau du cyclone. On note qu'il existe également des tours « multiples effets », pour lesquelles la poudre obtenue est réintroduite dans la chambre et subit plusieurs passages dans le flux de chaleur. Cette variante permet l'agglomération des particules sous l'effet de l'humidité résiduelle, et donc l'augmentation de la granulométrie de la poudre finale.



I.2.2.

Figure 2. a) Photo du dispositif de spray-drying utilisé au KIT en Allemagne et b) schéma du dispositif de spray-drying.

Appareillage et mode opératoire

Le dispositif de *spray-drying* est un Mobile Minor GEA Niro, automatisé et piloté *via* le logiciel de la même marque. La mise en œuvre de cette technique se compose de différentes étapes détaillées ci-après.

- L'appareil est systématiquement lavé et séché à l'air entre chaque manipulation. Avant de commencer, la buse rotative est fixée en haut de la tour et raccordée à la conduite d'alimentation en azote. Le capteur de mesure de vitesse est ensuite vissé et fixé au tuyau d'alimentation. Un bras d'aspiration permettant l'évacuation du gaz humide en sortie de chambre est installé, ainsi que les bouteilles en verre au pied des cyclones.

- L'appareil est ensuite allumé puis le pilotage se fait automatiquement *via* un écran de contrôle. La chambre est d'abord purgée grâce à un balayage d'azote à haut débit pendant 1h. Pendant ce temps, le réchauffeur de gaz est allumé pour atteindre les températures cibles d'entrée et de sortie de chambre. A la suite de ces deux étapes, la buse est mise en rotation et la pompe réglée en petite vitesse commence à acheminer la solution en haut de la chambre. Après séchage, la poudre est récoltée au pied du cyclone.
- Lorsque toute la suspension a été pulvérisée, de l'eau déionisée est pulvérisée pendant environ 10 min avant d'éteindre le réchauffeur de gaz. Le flux de N₂ est encore injecté pendant environ 2h dans la chambre, afin de refroidir l'ensemble du dispositif. Une fois refroidie, l'arrivée de N₂ est coupée puis l'appareil est éteint afin d'être entièrement démonté, nettoyé à grandes eaux (de ville) puis à l'eau déionisée et enfin séché pendant une nuit.

II. Techniques de caractérisation

Diffraction des rayons X sur poudre (PDRX)

II.1. Principe

II.1.1.

La diffraction des rayons X sur poudre (PDRX) est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons polycristallins. Le principe est basé sur l'interaction d'un faisceau de rayons X (RX) de longueur d'onde λ avec la phase cristalline qui conduit à la diffusion élastique cohérente d'un rayonnement en phase et de même longueur d'onde que le rayonnement incident, dans des directions discrètes et parfaitement définies de l'espace. Ces directions sont caractéristiques de la structure cristallographique du composé. Pour une famille de plans réticulaires (hkl), la condition de diffraction est donnée par la relation de Bragg (où λ est la longueur d'onde des RX (Å), n l'ordre de diffraction (nombre entier), θ l'angle de Bragg (°) et d_{hkl} la distance interréticulaire (Å)) :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

Lorsque la méthode de dispersion angulaire (λ fixe et θ variable) est utilisée expérimentalement, les deux techniques de diffraction les plus employées sont :

- La diffraction sur monocristal qui permet la mesure de chacune des intensités diffractées ; elle est utilisée pour la détermination structurale de nouveaux composés,
- La diffraction sur poudre généralement employée pour l'identification de phases cristallisées, mais qui peut également servir pour l'affinement et la détermination de structure en l'absence de monocristaux.

Dans ces travaux de thèse, seule la diffraction sur poudre (PDRX) a été employée. Quatre types de grandeurs peuvent être mesurées à partir d'un diagramme de PDRX et chacune d'entre elles permet d'obtenir des informations spécifiques sur l'échantillon étudié :

- La position angulaire des pics : liée aux paramètres de maille par l'intermédiaire de la relation de Bragg ;
- La fonction de profil : profil de diffraction observé correspondant à une distribution d'intensité autour de la position 2θ du pic de Bragg. Elle est due à la distribution en longueur d'onde du rayonnement incident, aux caractéristiques intrinsèques du diffractomètre (taille et divergence du faisceau, écart à l'alignement du système optique, largeurs des fentes, etc.) et au profil de diffraction de l'échantillon, lié à son état microstructural (taille des domaines cristallins cohérents) ;
- L'intensité diffractée des pics : contient l'information structurale, autrement dit l'arrangement atomique du matériau. Elle est obtenue en intégrant le profil de diffraction pour chaque réflexion ;
- Le fond continu : somme d'une contribution instrumentale (bruit électronique, ...) et d'une contribution d'échantillon (diffusion diffuse thermique, présence d'une phase amorphe au sein de l'échantillon, ...). Dans la plupart des analyses, ces phénomènes physiques ne sont pas modélisés mais simplement séparés de la diffraction de Bragg sous la forme d'une composante générale du fond continu.

II.1.2. Appareillage

II.1.2.1 Diffractomètre avec anti-cathode au cobalt

Les diagrammes PDRX de certains matériaux ont été enregistrés avec un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro MPD équipé d'un détecteur linéaire X'Celerator (Figure 3a). Cet appareil possède une anti-cathode au cobalt, utilisée pour les composés à base de cobalt afin d'éviter la fluorescence X ($K_{\alpha 1}=1.78919/K_{\alpha 2}=1.79290 \text{ \AA}$, rapport d'intensité $I_{\alpha 2}/I_{\alpha 1} \approx 0.5$). Les mesures sont réalisées en réflexion avec un montage Bragg-Brentano dans la configuration $\theta-\theta$ (Figure 3b). L'échantillon est en position horizontale et immobile, tandis que le tube de rayons X et le détecteur tournent symétriquement d'un angle θ . Le diffractomètre est pourvu d'un passeur automatique d'échantillons 15 positions et est piloté par le logiciel X'Pert Data collector.

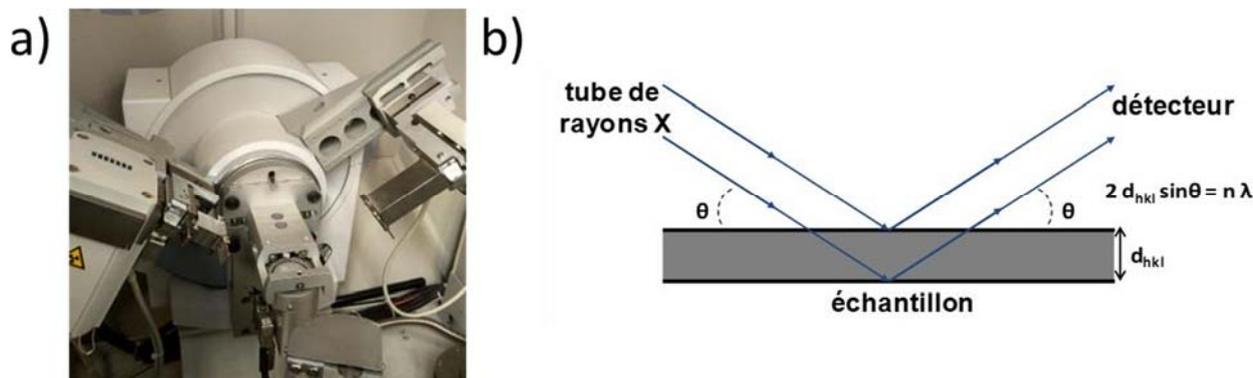
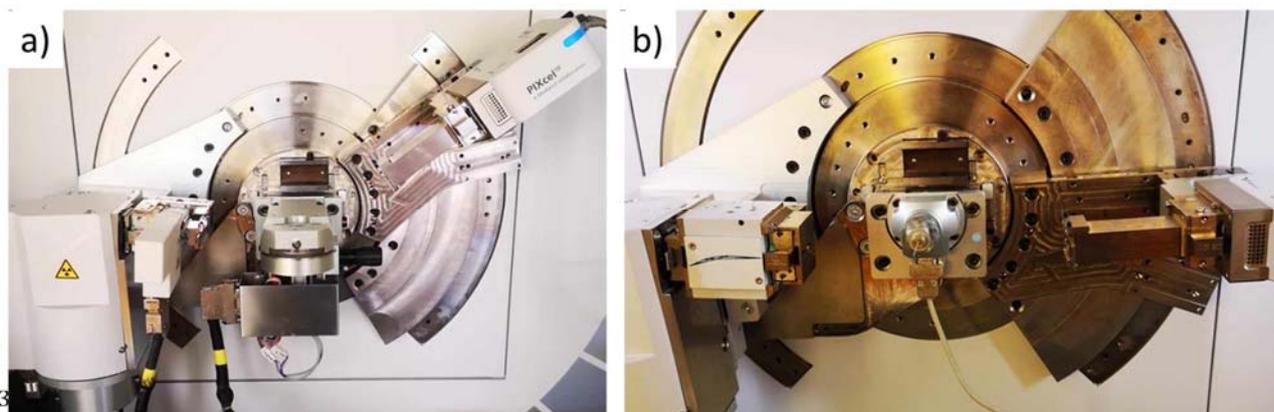


Figure 3. a) Diffractomètre PANalytical X'Pert Pro MPD et b) schéma de la configuration Bragg-Brentano $\theta-\theta$.

Diffractomètre avec anti-cathode au cuivre

Les diagrammes de diffraction des RX de tous les autres matériaux ont été enregistrés avec un diffractomètre Empyrean PANalytical équipé d'un détecteur linéaire PIXcel1D. Ce diffractomètre possède une anti-cathode au cuivre, avec une longueur d'onde caractéristique ($K\alpha_1=1.54056/$ $K\alpha_2=1.54439$ Å, rapport d'intensité $I\alpha_2/I\alpha_1 \approx 0.5$). L'appareil a été utilisé selon deux géométries différentes en fonction de l'échantillon à étudier. Pour les composés stables, la configuration θ/θ Bragg-Brentano (faisceau convergent, géométrie de réflexion, Figure 4a) est utilisée. Les composés sensibles à l'air et/ou à l'humidité sont préparés en capillaire et ont été enregistrés en mode de transmission. Dans ce cas, la mesure est réalisée en configuration Debye-Scherrer (faisceau parallèle, géométrie de transmission, Figure 4b) en utilisant un miroir parabolique permettant de dévier les RX par diffraction (et non par réflexion). Pour les deux types de mesure, des fentes de Soller avant de 0.02° rad sont utilisées. L'appareil est pourvu d'un passeur automatique d'échantillons 30 positions et est également piloté par le logiciel X'Pert Data collector.

Pour les deux appareils, un matériau de référence standard NIST LaB_6 (NIST SRM 660b) a été utilisé pour prendre en compte l'élargissement instrumental. Le modèle PXRD de LaB_6 a été enregistré avec les conditions (pas et temps de comptage) utilisées pour l'analyse des échantillons, sur chaque diffractomètre.



II.1.3

II.1.3.1

Figure 4. Diffractomètre PANalytical Empyrean a) en mode réflexion ou b) en mode transmission.

Mode opératoire

Mesure en géométrie de réflexion (faisceau convergent)

Généralement, les diagrammes de diffraction de "routine" et "lent" sont enregistrés dans les domaines angulaires $5-100^\circ$ (pas de comptage 0.039°) et $5-120^\circ$ (pas de comptage 0.013°) en 2θ , respectivement. Les temps d'acquisition sont respectivement d'environ 13 min et 3h. Pour une analyse de routine ou une recherche de maille, la poudre broyée est écrasée sur une plaque de verre dépoli. Pour des affinements de profil ou de type Rietveld, elle est saupoudrée à l'aide d'un tamis sur une plaque de verre. Dans les deux cas, la poudre recouvre entièrement la plaque afin d'éviter l'acquisition du signal amorphe du verre.

Mesure en géométrie de transmission (faisceau parallèle)

En boîte à gants, la poudre broyée est introduite dans un capillaire en borosilicate de 0.8 mm de diamètre extérieur, 80 mm de longueur et 0,01 mm d'épaisseur. Le capillaire est ensuite scellé grâce à de la graisse. L'ensemble est ensuite sorti de boîte à gants, le capillaire est monté sur une tête de goniomètre et aligné de façon à être parallèle au faisceau incident, grâce à un microscope optique. Pour l'analyse, quatre diagrammes sont acquis dans le domaine angulaire 10-90° 2θ (pas de comptage 0.039°) puis additionnés pour exacerber l'intensité des pics de diffraction. Le temps d'acquisition est d'environ 14 min, ce qui permet un temps de mesure total de 56 min par composé.

Analyse des diagrammes de rayons X

Les diagrammes de diffraction obtenus sont exploités par le logiciel d'exploitation HighScorePlus (PANalytical) et comparés aux bases de données cristallographiques ICSD et ICDD pour l'analyse qualitative. L'ensemble des affinements des diagrammes expérimentaux a été réalisé avec le logiciel Fullprof.¹ Les diagrammes DRX peuvent être simulés afin de déterminer la structure cristalline du composé. L'approximation la plus utilisée est celle des moindres carrés, qui consiste à ajuster le diagramme expérimental avec un diagramme calculé, en utilisant la fonction suivante :

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

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

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

- Les paramètres structuraux : paramètres de maille, positions atomiques, taux d'occupation des atomes dans les sites cristallographiques et facteurs d'agitation thermique ;
- Les paramètres de profil des raies : facteur d'échelle et forme des raies ;
- Les paramètres d'enregistrement : décalage de zéro et bruit de fond.

Les structures ont été affinées selon un ajustement global, c'est-à-dire en prenant en compte tout un domaine angulaire. La méthode utilisée est celle de Rietveld² qui compare les valeurs y_{obs} avec les valeurs $y_{calculé}$ selon la formule suivante :

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

Avec y_{bck} l'intensité du bruit de fond, S le facteur d'échelle, L_k le facteur de Lorentz-polarisation, F_k le facteur de structure (dépend de l'atome considéré et du coefficient d'agitation thermique), Ω_{ik} la fonction de profil, A_k la fonction d'asymétrie et P_k la fonction qui traduit l'orientation préférentielle. Au cours des affinements, y_{bck} a été estimé par interpolation linéaire entre des points sélectionnés.

La fonction de profil Ω_{ik} est de type pseudo-Voigt, qui s'exprime de la manière suivante :

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

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

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

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

Enfin, plusieurs paramètres sont calculés afin de traduire de la qualité de l'affinement :

- **Facteur de profil R_p (%)**

$$R_p = 100 \frac{\sum (|y_i - y_{i,calculé}|)}{\sum y_i}$$
- **Facteur de profil pondéré R_{wp} (%)**

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum \omega_i (y_i - y_{i,calculé})^2}{\sum \omega_i y_i^2}}$$
- **Facteur de reliabilité espéré R_{exp} (%)**
 N le nombre de points de mesures et P le nombre de paramètres affinés

$$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{N - P}{\sum \omega_i y_i^2}}$$
- **« Goodness-of-fit » χ^2**

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$$
- **Facteur de Bragg R_{Bragg} ou R_B (%)**
 I_{obs} l'intensité observée et I_{calc} l'intensité calculée associée à la réflexion

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum I_{obs}}$$

Pour certains composés, un premier affinement des diagrammes par la méthode de Le Bail a été réalisé.³ Cette méthode est similaire à la méthode de Rietveld dans le principe (ajustement global du diagramme), mais ne nécessite pas de prendre en compte le facteur de structure. Autrement dit, les atomes ainsi que leurs positions dans la maille n'interviennent pas dans le calcul. Cette méthode permet de déterminer avec précision les paramètres de maille ainsi que le profil des raies, utilisé comme point de départ d'un affinement Rietveld, aussi appelé affinement de profil (*pattern matching*).

L'élargissement de la raie dû à la taille nanométrique des matériaux étudiés a été calculé à l'aide de la fonction pseudo-Voigt TCH développée par Thompson, Cox et Hastings. Elle inclut les termes d'élargissement de taille et de déformation pour les deux composantes lorentziennes et gaussiennes.⁴ Les deux paramètres (Y et F) de la composante lorentzienne de cette fonction ont été affinés pour calculer la taille apparente des cristallites $\langle L \rangle$ calculée par Fullprof selon la méthode de Langford. Le diamètre D_{DRX} des particules sphériques est lié à $\langle L \rangle$ par la relation suivante : $D_{DRX} = 4/3 \times \langle L \rangle$.

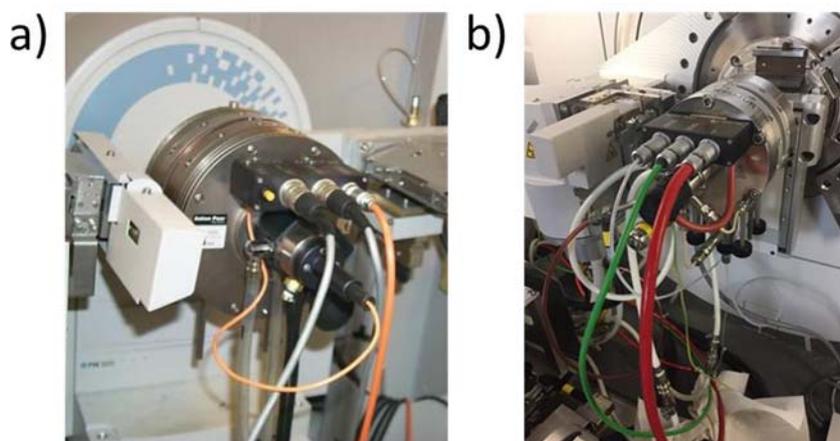
Thermodiffraction des rayons X

Principe

Le diffractomètre de poudre est équipé d'une chambre en température qui permet de suivre l'évolution structurale d'un échantillon par diffraction des rayons X en fonction de la température et II.2. sous atmosphère contrôlée. Il est ainsi possible d'observer la stabilité des phases ou l'apparition de II.2.1. nouvelles phases et leur domaine d'existence en température. Dans certains cas, les diagrammes acquis en température pourront être utilisés pour une détermination structurale.

Appareillage

Pour la thermodiffraction des rayons X sur poudre, le diffractomètre PANalytical X'Pert Pro MPD II.2.2. est équipé d'une chambre à haute température de type Anton Parr HTK 1200 (Figure 5a). Le porte échantillon est en alumine. Concernant le diffractomètre Empyrean, il est équipé d'une chambre en température Anton Parr XRK 900 (Figure 5b) et d'un porte-échantillon en céramique de type MACOR®. Ce montage a l'avantage de proposer une compensation en Z pour adapter la hauteur du faisceau incident à l'épaisseur de l'échantillon. Diverses atmosphères et gaz vecteurs (argon, azote, air synthétique) dans une large gamme de température (25-1200°C pour le HTK 1200, 25-900°C pour le XRK 900) sont envisageables. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont réglées à 5°C.min⁻¹. L'échantillon est thermalisé pendant 15 minutes à chaque température avant la collecte des données.



II.2.3.

Figure 5. a) Four Anton Parr HTK 1200 et b) four Anton Parr XRK 900.

Mode opératoire

Le solide est placé et aplani de manière homogène sur le porte échantillon. Pour l'utilisation du HTK 1200, une plaque de platine intermédiaire peut être introduite dans le porte échantillon afin de réduire la quantité de poudre nécessaire. Dans le cas du XRK 900, le flux de gaz est traversant, ce qui empêche l'ajout de cette plaque de platine. Des diagrammes de diffraction rapides, tous les 20°C dans le domaine angulaire 10-100°, suffisent généralement pour observer le comportement thermique des phases intermédiaires. Pour déterminer l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température, des diagrammes de diffraction lents sont acquis dans le domaine angulaire 5-120°.

Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG)

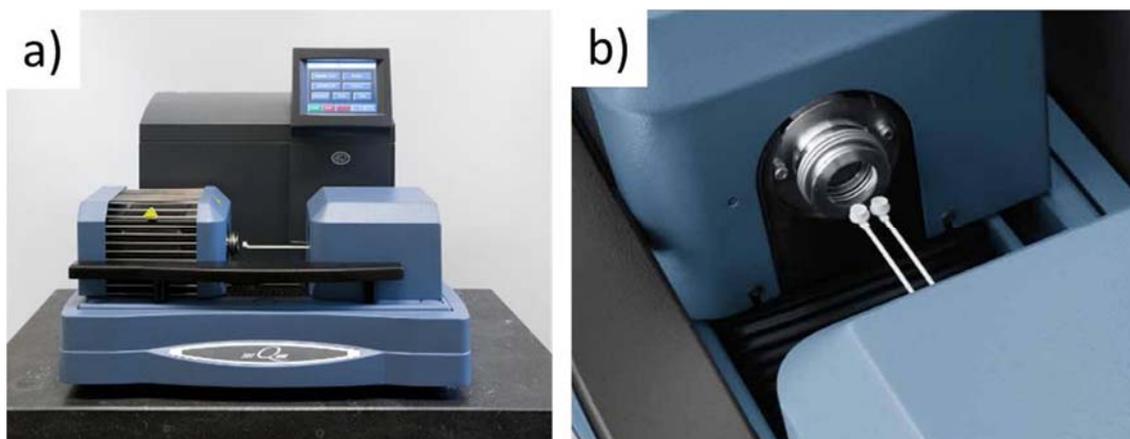
Principe

Les analyseurs thermogravimétriques mesurent le changement de masse (perte ou gain) d'un échantillon en fonction de la température, du temps et de l'atmosphère. Elle rend compte de réactions chimiques telles que la décomposition, la désorption, l'oxydation. Les appareils commercialisés sont souvent basés sur un mécanisme à fléau qui consiste à mesurer la force nécessaire pour maintenir le fléau horizontal lors de la variation de masse de l'échantillon. Cette force est estimée par le courant électrique circulant dans la bobine d'un moteur électromagnétique.

Appareillage

Analyse classique

L'appareillage utilisé est un analyseur thermogravimétrique TA Instruments SDT Q600 (Figure 6a). Son système de pesée est composé de deux bras horizontaux en alumine placés dans un four tubulaire pouvant atteindre 1500°C (Figure 6b). L'un des bras contient une nacelle contenant une référence (alumine) et l'autre une nacelle en alumine ou platine dans laquelle se trouve l'échantillon. L'ensemble est couplé à un ordinateur qui assure le pilotage et permet le traitement des données.



II.3.2.2

Figure 6. a) Analyseur thermogravimétrique TA Instruments SDT Q600. b) Bras contenant la nacelle et la référence.

Analyse lors des processus de défluoration

Le suivi *in-situ* par ATG des défluorations des matériaux a été réalisé par Etienne Durand à l'ICMCB. Pour cela, un appareil TG Setsys « Evo » de Setaram Instrumentation a été utilisé. Le gaz vecteur utilisé était de l'argon (Air Liquide – Alphagaz 1, de pureté : $O_2 < 2$ ppm, $H_2O < 3$ ppm et hydrocarbure total (C_xH_y) $< 0,5$ ppm) sous un débit de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. L'argon est utilisé ici en tant que gaz protecteur afin de protéger les composantes de l'appareil de la corrosion due aux dégagements de gaz fluorés tels que HF et F_2 . La montée en température est effectuée à une vitesse de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ et un creuset en corindon (oxyde d'aluminium) a été utilisé comme porte-échantillon.

Mode opératoire

La nacelle est tarée dans les conditions de l'expérience (atmosphère, ...). L'échantillon à analyser est broyé puis introduit dans la nacelle pour obtenir une masse comprise entre 10 et 20 mg. Différents gaz peuvent être utilisés selon la nature des phases considérées : air synthétique, He ou N₂. La gamme de température s'étale entre la température ambiante et 800°C pour des vitesses de montée de 1 à 10°C.min⁻¹.

Microscopies électroniques

Interactions électrons-matière

Dans un microscope électronique, un faisceau d'électrons est généré par un canon à électrons qui sont ensuite grâce à une différence de potentiel, et concentrés sur le matériau cible par un ensemble de lentilles électrostatiques et électromagnétiques. Le faisceau incident interagit alors de différentes façons avec la matière (Figure 7). On distinguera les rayonnements émis à la surface de l'échantillon qui seront principalement utilisés en microscopie électronique à balayage (MEB), et les rayonnements émis au travers de l'échantillon utilisés en microscopie électronique à transmission (MET). La microscopie électronique permet également une analyse chimique quantitative localisée de la surface d'un échantillon par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX, *energy-dispersive X-ray spectroscopy*).

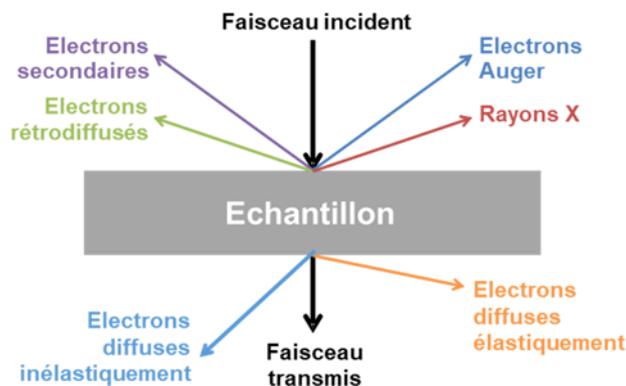


Figure 7. Différentes interactions électrons-matière.

Ces rayonnements sont de natures différentes (Figure 8) et on distingue :

- Les électrons rétrodiffusés (*back-scattered electrons*) sont des électrons résultant de l'impact du faisceau primaire avec l'échantillon et qui sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie (diffusion quasi élastique).
- Les électrons secondaires sont générés suite à un processus d'ionisation produit lors de l'interaction entre le rayonnement incident et l'échantillon.

Lors de la désexcitation d'un atome, un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune laissée par l'éjection de l'électron secondaire. Deux processus peuvent alors se produire : l'émission des photons X et l'émission d'électrons Auger.

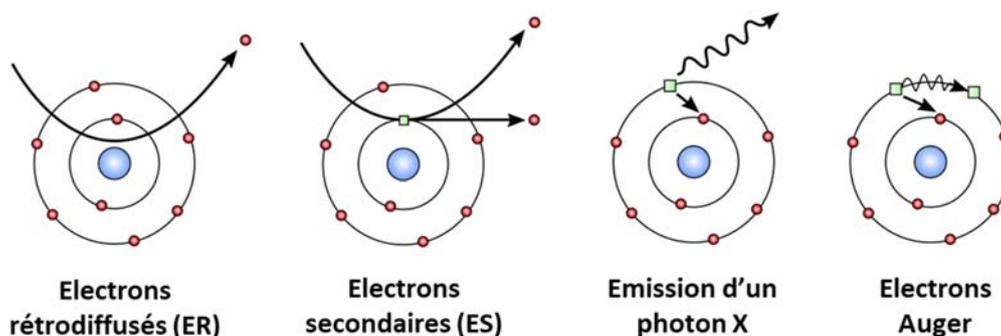


Figure 8. Particules ou rayonnements émis/réémis par interaction électrons-matière.

Lorsque l'échantillon est suffisamment mince (< 100 nm), trois types d'électrons sont diffusés à travers l'échantillon :

- Les électrons transmis n'ayant pas interagi avec l'échantillon (faisceau transmis).
- Les électrons diffusés élastiquement (sans perte d'énergie).
- Les électrons diffusés inélastiquement (avec perte d'énergie).

Microscopie électronique à balayage (MEB)

II.4.2.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de cartographie de surface grâce au balayage de l'échantillon par le faisceau d'électrons. Elle permet de reconstituer une image « point par point » de l'échantillon par la détection des électrons secondaires (topographie) et/ou des électrons rétrodiffusés (contraste chimique).

II.4.2.1

Appareillage

Les clichés et les cartographies de MEB ont été effectués avec un microscope JEOL JSM 6510 LV équipé d'un spectromètre EDS composé d'un détecteur SDD Oxford X-Max permettant l'analyse chimique à l'aide du logiciel Aztec (Figure 9). Ce MEB possède un canon à électrons composé d'un filament de tungstène. Les tensions d'accélération sont comprises entre 0.5 et 30 kV permettant une résolution maximum de 3 nm.

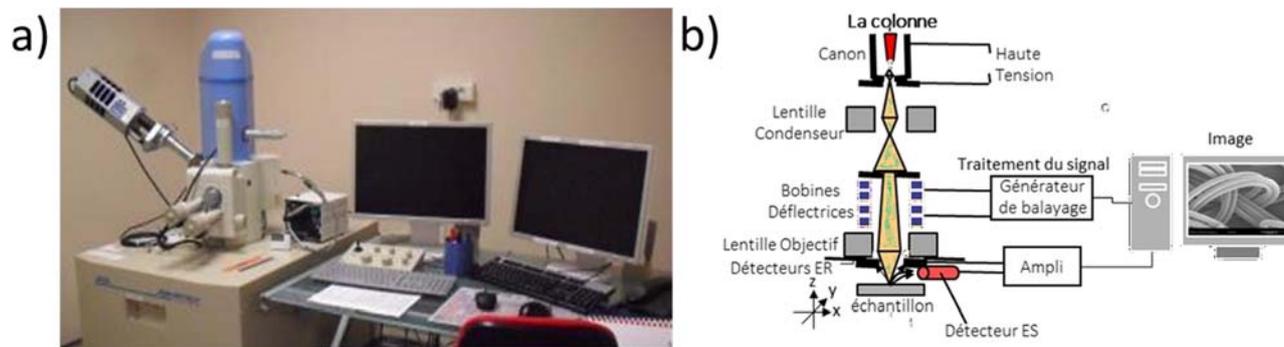


Figure 9. a) Microscopie électronique à balayage JEOL JSM 6510 LV. b) Schéma des composants d'un MEB.

Mode opératoire

L'échantillon à analyser est positionné sur un scotch double face en carbone graphite collé sur un porte-échantillon. Dans cette thèse, les échantillons étudiés étant principalement des composés inorganiques fluorés, donc non conducteurs, une couche d'or de quelques nanomètres est déposée au préalable. Le porte-échantillon est fixé sur une platine porte-objet mobile permettant le déplacement de l'échantillon dans les trois directions de l'espace. Après une purge de l'atmosphère et l'application d'un vide secondaire, la haute tension peut être allumée générant le faisceau d'électrons. La taille des matériaux et les diamètres moyens des pores ont été déduits par évaluation statistique à l'aide du logiciel ImageJ.⁵

Microscopie électronique à transmission (MET)

Pour des caractérisations fines de particules dont la taille est de l'ordre de quelques nanomètres, la microscopie électronique à transmission (MET) est utilisée afin d'avoir une résolution suffisante. Avec l'utilisation d'un faisceau d'électrons dont la longueur d'onde est environ 100 000 fois plus petite que celle de la lumière, une résolution de l'ordre des distances interatomiques (quelques angströms) dans certaines conditions est atteinte.

Appareillage

Les études par MET ont été réalisées sur un microscope JEOL 2100, fonctionnant à 200 kV et permettant une résolution de 0.23 nm (Figure 10). Il est équipé de deux caméras (CCD Orius 200D et CCD Ultra Scan (USC) 1000 XP) et d'une sonde pour la microanalyse chimique EDS SDD JEOL Sm-JED 2300T). La source d'électrons est un monocristal LaB₆ taillé en pointe, chauffé à environ 1500°C et soumis à une forte différence de potentiel. Le faisceau d'électrons émis est ensuite focalisé sur l'échantillon par deux lentilles qui constituent le système condenseur. Une zone très petite de l'échantillon est ainsi éclairée (environ 1 μm^2). Il existe plusieurs modes d'utilisation en microscopie électronique à transmission : mode image, mode diffraction et mode haute résolution. Le mode image permet d'observer les cristallites de l'échantillon, de repérer leur forme, leur taille exacte et la présence possible de zone amorphe. Le mode diffraction permet d'étudier le réseau réciproque et d'accéder aux paramètres de maille, à la symétrie et aux symboles d'extinction. En modifiant la distance focale des lentilles intermédiaires, on va visualiser sur l'écran ou la caméra : le plan image de la lentille objectif où se situe l'image de l'objet ou le plan focal image de la lentille objectif où se situe le cliché de diffraction. Dans ces travaux de thèse, ce mode est utilisé pour l'obtention d'un cliché de diffraction polycristallin (anneaux dont le diamètre est caractéristique d'un plan réticulaire (hkl) dont l'indexation permet de confirmer la pureté des phases obtenues. Enfin, le mode haute résolution consiste à observer la matière à l'échelle atomique. Certains électrons sont déviés (diffractés), d'autres sont transmis en ligne directe. Si l'on fait interférer un faisceau transmis avec un faisceau diffracté, on obtient une figure d'interférence directement corrélée à l'organisation cristalline et aux défauts de l'échantillon ; ce mode a aussi été utilisé pour confirmer l'état cristallisé et la pureté des composés.

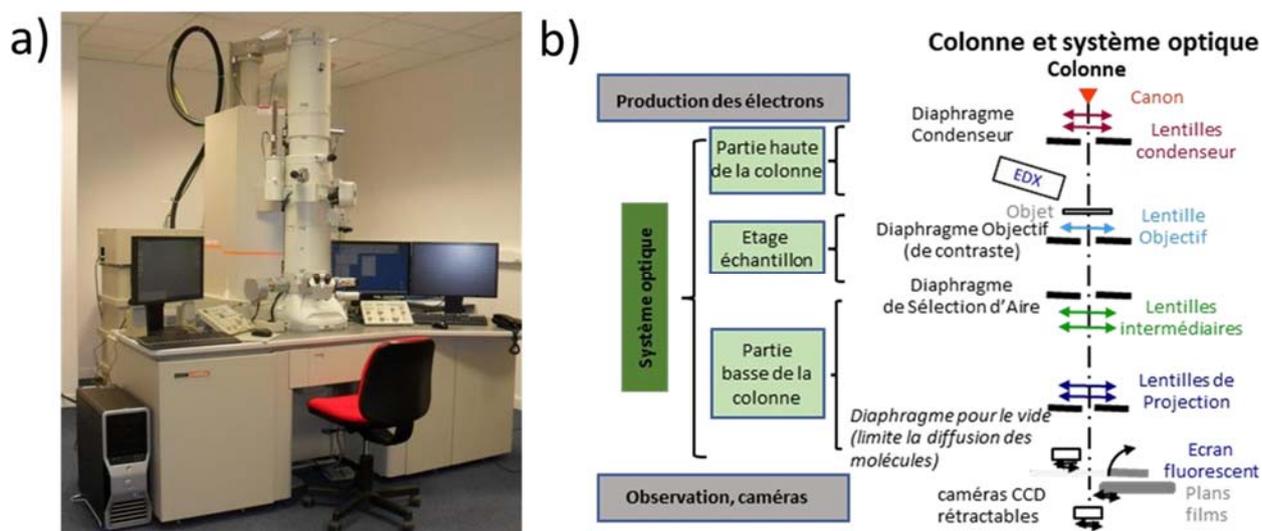


Figure 10. a) Microscopie électronique à transmission JEOL 2100 b) Schéma de la colonne d'un MET.

Mode opératoire

II.4.3.2 Pour préparer l'échantillon à étudier, une très faible quantité de poudre (quelques milligrammes) est mise en suspension dans l'éthanol absolu par agitation et à l'aide d'un bain à ultrasons. Une goutte de cette solution est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe troué et, après évaporation du solvant à l'air, la grille est introduite dans le microscope. Les diamètres moyens des nanoparticules ou des pores ont été déduits par évaluation statistique d'environ 100 à 150 particules à l'aide du logiciel ImageJ.

II.5.

Sorption d'azote par la méthode BET

II.5.1.

Principe

La mesure de la surface spécifique repose sur l'adsorption d'un gaz à basse température à la surface de l'échantillon. Cette technique fait appel à la théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET) développée en 1938 qui définit l'adsorption physique des gaz sur un solide.⁶ Dans le cas qui nous intéresse, le gaz utilisé est le diazote. Pour cela, l'isotherme d'adsorption/désorption de diazote représente la quantité de gaz adsorbé (volume ou masse) en fonction de la pression relative du gaz (P/P_0 avec P_0 la pression de vapeur saturant de N_2 à 77 K). Le volume adsorbé correspond à un volume de gaz dans des conditions standard de pression et de température. Il est donc proportionnel à une masse adsorbée. En fonction de l'allure de cette courbe, il est possible de déterminer :

- La surface spécifique (en $m^2 \cdot g^{-1}$) c'est-à-dire la surface réelle du matériau
- La taille des particules, du moment que l'on connaît leur morphologie, ou à défaut en supposant des sphères parfaites.
- Le type de porosité associé à la taille des pores et au volume poreux du matériau.

Appareillage

Deux analyseurs d'adsorption (ou porosimètre) ont été utilisés au cours de cette thèse : un TriStar II 3020 et un 3Flex, tous deux de la société Micromeritics (Figure 11). Les mesures sont réalisées à 77 K dans une atmosphère d'azote et les cellules de mesure sont en verre. La mesure permanente de la pression de saturation, le contrôle strict en température du manifold de dosage et la mesure du volume mort à l'hélium permettent une analyse précise. Ces appareils peuvent chacun mesurer trois échantillons simultanément et sont piloté *via* le logiciel MicroActive.

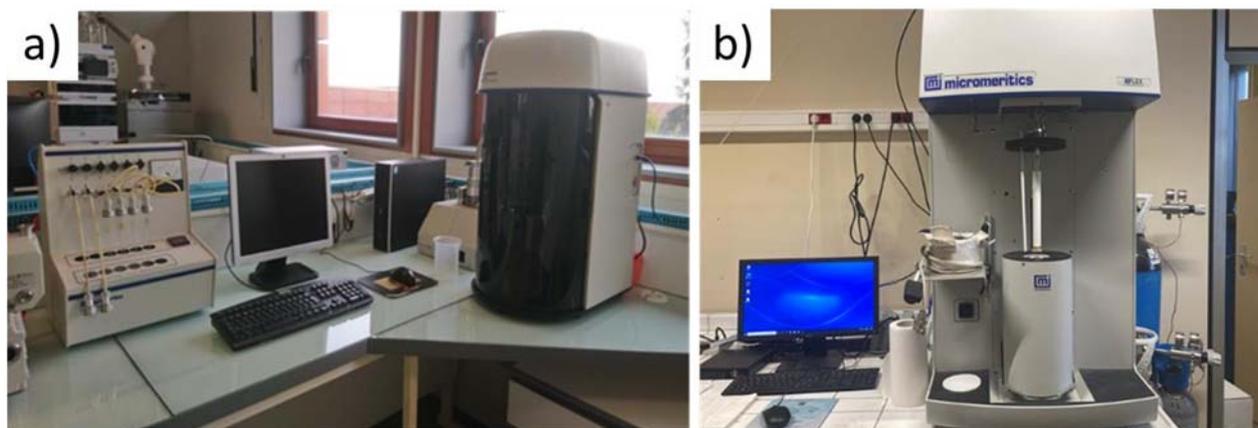


Figure 11. a) Dégazeur BacPrep 061 et porosimètre TriStar II 3020 et b) porosimètre 3Flex.

II.5.3. Mode opératoire

Avant toute mesure, la présence de potentiels contaminants adsorbés à la surface doit être évitée. Pour cela, les échantillons sont systématiquement placés dans un système de dégazeur en ligne sous vide et chauffé VacPrep 061 de Micromeritics, lorsque le porosimètre TriStar II 3020 est utilisé. Concernant le 3Flex, l'étape de dégazage est directement ajoutée au début du programme de mesure. A chaque mesure, il faut d'abord veiller à ce que la cellule vide soit propre et sèche. Elle est ensuite pesée à vide, chargée de l'échantillon puis pesée avant dégazage. Après l'étape de dégazage, la cellule chargée de l'échantillon est pesée à nouveau et cette masse permet de déterminer la surface spécifique.

II.5.4. L'ensemble cellule et échantillon est pesé en fin de mesure puis la masse obtenue est corrigée au besoin dans le logiciel.

Analyse des résultats de sorption d'azote

Aire spécifique BET ou surface spécifique

Langmuir a défini une théorie dans laquelle les molécules adsorbées de la première couche sont supposées être des sites d'adsorption pour la couche suivante.⁷ La théorie BET proposée par Brunauer, Emmett et Teller, qui s'appuie sur celle de Langmuir, permet de définir la quantité de gaz telle qu'une monocouche complète s'adsorbe sur la surface du matériau dans le cas d'une adsorption dite multimoléculaire.⁸ La théorie BET est complétée en supposant qu'à partir de la seconde couche adsorbée, l'énergie d'adsorption devient égale à l'énergie de liquéfaction. Les auteurs établissent une

équation liant le nombre de moles de gaz adsorbable par masse d'adsorbant n^a/m_s à la pression relative d'équilibre p/p^0 . Cette équation devient linéaire pour des pressions relatives inférieures à 0.35 :

$$\left(\frac{m_s}{n^a}\right) \times \frac{p/p^0}{(1-p/p^0)} = \left(\frac{m_s}{n_m^a}\right) \times \frac{(C-1) \times p/p^0}{C} + \left(\frac{m_s}{n_m^a}\right) \times \frac{1}{C}$$

où n_m^a / m_s désigne le nombre de moles de gaz adsorbable nécessaire pour recouvrir la surface de l'adsorbant d'une couche monomoléculaire, par masse de solide où $C \approx \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$ est une

constante définie à partir de l'énergie d'adsorption de la première couche E_1 et de l'énergie de liquéfaction du gaz adsorbable E_L .

Le tracé de $\left(\frac{m_s}{n^a}\right) \times \frac{p/p^0}{(1-p/p^0)} = f(p/p^0)$ permet d'obtenir une portion linéaire pour des valeurs

de p/p^0 comprise entre 0.05 et 0.35. Dans cette portion, la droite a pour équation :

$$\left(\frac{m_s}{n^a}\right) \times \frac{p/p^0}{(1-p/p^0)} = a \times p/p^0 + b \quad \text{avec} \quad a = \left(\frac{m_s}{n_m^a}\right) \times \frac{(C-1)}{C} \quad \text{et} \quad b = \left(\frac{m_s}{n_m^a}\right) \times \frac{1}{C}$$

La résolution du système donne ainsi : $C = a/b + 1$ et $n_m^a / m_s = 1/(b \times C)$. La surface spécifique de l'adsorbant correspond donc à l'aire occupée par les molécules d'adsorbable à la surface du solide pour une couche monomoléculaire par gramme de solide :

$$a_{BET} = (n_m^a / m_s) \cdot N_A \cdot \sigma_m$$

avec N_A la constante d'Avogadro et σ_m est l'aire occupée par une molécule de gaz adsorbable.

La valeur recommandée de σ_m pour la molécule de diazote adsorbée à 77 K est de 0.162 nm². Des tests de cohérence permettent de valider les hypothèses de Brunauer, Emmett et Teller :

$$- \left(\frac{n^a}{m_s}\right)_{p/p^0=0.05} < \left(\frac{n^a}{m_s}\right)_m < \left(\frac{n^a}{m_s}\right)_{p/p^0=0.35} ;$$

$$- (p/p^0)_{n_m^a/m_s} \approx 1/(\sqrt{C} + 1).$$

Il faut également noter que l'équation BET ne convient pas aux matériaux microporeux puisque l'adsorption multimoléculaire ne peut pas se produire dans cette catégorie de pores. Il est alors défini « l'aire spécifique BET équivalente » pour rappeler qu'elle ne correspond pas exactement au recouvrement d'une surface par une couche monomoléculaire. La surface spécifique est sous-estimée dans le cas où l'adsorbant contient des ultramicropores et surestimée dans le cas de supermicropores (Figure 12). Pour évaluer cette microporosité, il faut déterminer la surface externe qui correspond à la surface du matériau sans les micropores (voir paragraphe suivant).

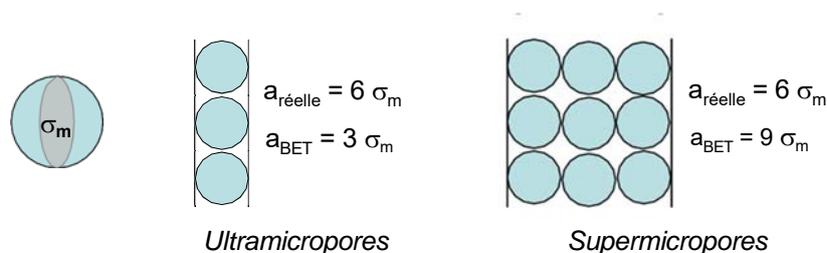


Figure 12 : Aire BET erronée dans le cas d'adsorbant microporeux.

Aire externe

La méthode " t " de De Boer et Lippens donne accès à la surface externe a_t d'un adsorbant.⁹ Elle compare les épaisseurs de la couche adsorbée à une pression relative d'équilibre donnée sur l'adsorbant étudié et sur un solide connu non poreux pris pour référence. Dans cette méthode, De Boer et Lippens introduisent le fait que chaque couche adsorbée a la même épaisseur e et est supposée liquide. Ainsi, une adsorption de N couches monomoléculaires adsorbées pour une pression relative donnée correspond à une épaisseur t donnée par la relation :

$$t = Ne \text{ avec } e = \frac{\left(\frac{M}{\rho^l}\right)}{(N_A \sigma_m)}$$

Dans le cas de l'adsorption de diazote à 77K ($M = 28 \text{ g.mol}^{-1}$, masse volumique du liquide $\rho^l = 0.809 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\sigma_m = 0.162 \text{ nm}^2$), la valeur de e est 0.354 nm. Le nombre N de couches monomoléculaires peut aussi être calculé pour le solide non poreux de référence par la relation :

$$N = \frac{n^a}{n_m^a} \text{ soit } t = e \times \left(\frac{n^a}{n_m^a}\right) \text{ avec } n^a \text{ la quantité adsorbée pour chaque pression relative}$$

d'équilibre et n_m^a la quantité adsorbée pour une couche monomoléculaire calculée par l'application BET. De nombreuses expressions de l'épaisseur t ont été proposées afin d'obtenir la meilleure équation mathématique qui puisse satisfaire la courbe du solide de référence non poreux dans le cas d'une adsorption de N_2 à 77K. L'équation de Hasley est généralement préférée :

$$t \text{ (nm)} = 0.354 \times \left[\frac{-5}{\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)} \right]^{0.333}$$

Si l'adsorbable est supposé liquide, le volume occupé par les moles de gaz adsorbable par gramme d'adsorbant peut s'exprimer par : $v^l = (n^a / m_s) \times (M / \rho^l)$. La surface a_t d'un gramme d'adsorbant recouverte par la couche d'adsorbable d'épaisseur t s'écrit donc :

$$a_t = \frac{v^l}{t} \quad \text{ou encore} \quad \left(\frac{n^a}{m_s} \right) = t \times \left(\frac{a_t}{\left(\frac{M}{\rho^l} \right)} \right)$$

Il s'agit ensuite de retracer l'isotherme expérimental de l'adsorbant étudié en reportant la quantité adsorbée par masse d'adsorbant n^a/m_s en fonction de t pour la pression relative d'équilibre correspondante. L'aire externe a_t est calculée à partir de la pente s_t d'une section linéaire sur l'isotherme ainsi transformée :

$$s_t = \frac{a_t}{\left(\frac{M}{\rho^l} \right)}$$

Dans le cas des adsorbants non poreux, macroporeux ou mésoporeux, l'aire externe obtenue par la méthode t sera la même que celle qui est calculée par la méthode BET. Dans le cas de matériaux microporeux $a_{\text{BET}} - a_t \neq 0$. La différence peut s'interpréter comme l'aire due uniquement aux micropores.

S_{BET} théorique dans le cas de particules sphériques non poreuses

II.5.4.3 La surface spécifique d'un matériau est définie comme étant l'étendue de la surface en m^2 par la masse de solide m_s en gramme. Pour une masse de solide m_s , $m_s = \rho V$ avec ρ masse volumique de l'échantillon en g.cm^{-3} et V le volume total occupé en cm^3 par les particules.

Pour N particules de volume V_p et de diamètre T , le volume total peut s'écrire :

$$V = NV_p = N \frac{4\pi}{3} \left(\frac{T}{2} \right)^3 = \frac{N\pi T^3}{6} \quad (\text{avec } V \text{ et } V_p \text{ en } \text{cm}^3 \text{ et } T \text{ en cm})$$

De même, l'aire occupée par N particules de surface S_p et de diamètre T est donnée par la relation : $A = N\pi T^2$. L'expression de S_{BET} en cm^2 est donnée par :

II.5.4.4
$$S_{\text{BET}} = \frac{A}{m_s} = \frac{A}{\rho V} = \frac{N\pi T^2}{\rho \left(\frac{N\pi T^3}{6} \right)} \quad \text{soit} \quad S_{\text{BET}} = \frac{6}{\rho T} \quad \text{avec } \rho \text{ en } \text{g.cm}^{-3} \text{ et } T \text{ en cm.}$$

$S_{\text{BET}} = 6000 / (\rho T)$ pour S_{BET} exprimée en m^2 et T en nm.

Exploitation d'isothermes d'adsorption physique de gaz

Les isothermes d'adsorption et/ou désorption sont obtenues expérimentalement en reportant la quantité adsorbée n^a de diazote à 77 K par gramme de solide m_s en fonction de la pression relative d'équilibre p/p^0 (p = pression d'équilibre, p^0 = pression de vapeur saturante).

II.5.4.4.1 Phénomènes d'adsorption physique

Divers phénomènes d'adsorption peuvent régir l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide. Ils sont illustrés à l'aide d'une isotherme virtuelle présentée à la Figure 13a.

- Dans le domaine A, à pressions relatives très faibles, l'adsorption a lieu sur les centres les plus actifs de la surface (défauts cristallins, impuretés...).
- Pour des pressions relatives faibles, le domaine B concerne l'adsorption de gaz par les ultramicropores puis les supermicropores.
- Il s'ensuit une adsorption monomoléculaire : la surface du solide est recouverte par une couche de molécules de diazote à la fin du domaine C.
- Lorsque la pression relative augmente, l'adsorption est multimoléculaire (début du domaine D) : la surface du solide est alors recouverte par plusieurs couches de molécules.
- A partir d'une certaine pression (0.8 sur la Figure 13b), l'adsorption augmente rapidement et est suivie d'un palier de saturation : il s'agit alors de condensation capillaire dans les mésopores. Lorsque la pression du gaz atteint celle de la vapeur de pression saturante ($p/p^0 = 1$), le gaz se liquéfie et la quantité de substance gazeuse tend vers l'infini.

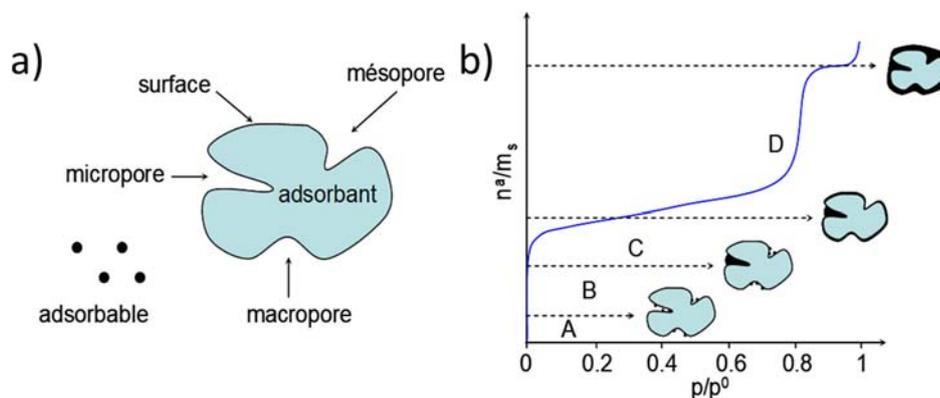


Figure 13 : a) Représentation schématique d'un adsorbant et b) isotherme d'adsorption physique associée.

II.5.4.4.2 Classification des isothermes d'adsorption physique

L'allure des isothermes d'adsorption peut renseigner sur les caractéristiques texturales des matériaux. Un classement des isothermes a été proposé par Sing de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC).¹⁰ Les courbes présentées à la Figure 14 sont issues de calculs théoriques sur des adsorbants de texture particulière. Les cas expérimentaux peuvent correspondre à une combinaison de plusieurs types.

- L'isotherme d'adsorption de type I représente le cas d'un adsorbant microporeux. Les micropores se remplissent jusqu'à saturation qui se traduit par l'existence d'un palier horizontal.
- L'isotherme d'adsorption de type II est obtenue pour des matériaux non poreux ou macroporeux. A partir du point B, la quantité de gaz adsorbé évolue linéairement avec l'augmentation de la pression relative. L'adsorption est multimoléculaire.

- L'isotherme d'adsorption de type IV, très comparable à celle du type II se reporte au phénomène de condensation capillaire pour un adsorbant mésoporeux. La désorption du gaz condensé dans les mésopores n'est pas réversible et se caractérise par un cycle d'hystérésis entre l'adsorption et la désorption.
- Les isothermes d'adsorption de type III et V diffèrent des précédents types par la courbure du début de l'isotherme d'adsorption. Il s'agit de matériaux où les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbable sont très faibles.
- Le type VI est dite isotherme à marches et concerne des matériaux dont les surfaces sont énergétiquement homogènes. Les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

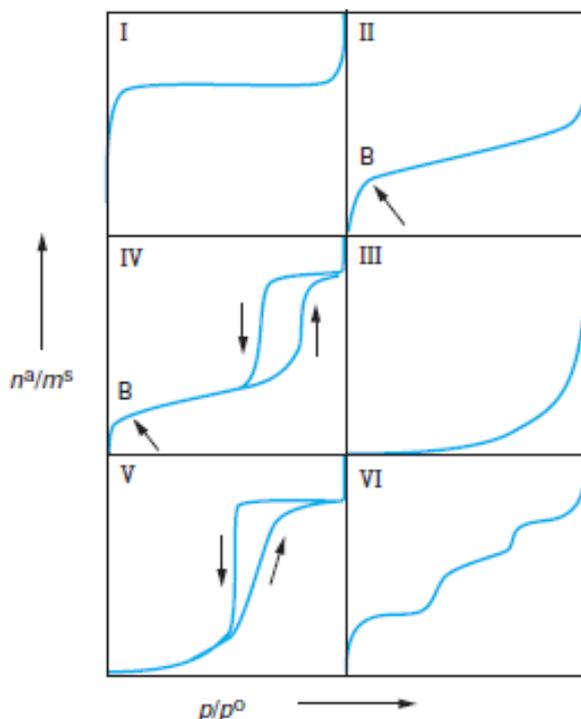


Figure 14 : Classification des isothermes d'adsorption physique donnée par l'IUPAC.

II.5.4.4.3 Classification des boucles d'hystérésis

Une boucle d'hystérésis observée entre l'adsorption et la désorption est caractéristique d'une certaine mésoporosité, elle a également été classée par l'IUPAC (Figure 15).

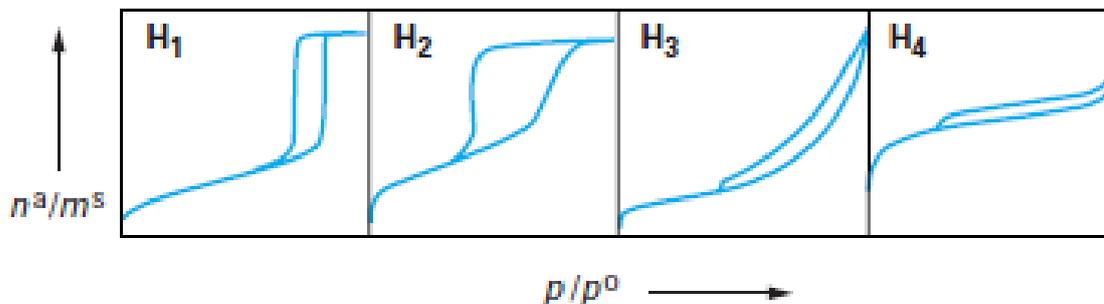


Figure 15 : Classification des boucles d'hystérésis donnée par l'IUPAC.

Les **boucles H₁ et H₂** apparaissent sur des isothermes de type IV avec la présence d'un palier de saturation, représentatif d'adsorbants mésoporeux. Dans le cas H₁, les branches d'adsorption et de désorption, parallèles et presque verticales, sont caractérisées d'une distribution très étroite des tailles de mésopores. Dans le cas H₂, il s'agit de mésopores qui sont en intercommunication. Les **boucles H₃ et H₄** apparaissent sur des isothermes de type II. La boucle H₃ s'observe dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats : la condensation capillaire a lieu dans une texture non rigide. La boucle H₄ apparaît pour des adsorbants microporeux à structure feuilletée : la condensation capillaire s'effectue dans les espaces interfeuilletés.

Résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide

Principe

II.6. L'effet Zeeman

II.6.1. La RMN utilise la propriété magnétique (rapport gyromagnétique non nul pour les spins nucléaires $I \neq 0$) de certains isotopes des atomes constitutifs de l'échantillon observé. Sous l'effet d'un champ magnétique intense $\vec{B} \rightarrow \rightarrow \rightarrow 0 \rightarrow$, ces noyaux porteurs d'un moment magnétique s'orientent et précessent autour de ce champ $\vec{B} \rightarrow \rightarrow \rightarrow 0 \rightarrow$, avec une fréquence caractéristique appelée fréquence de Larmor, proportionnelle à leur rapport gyromagnétique et au champ appliqué. Une expérience de RMN consiste à perturber l'équilibre d'aimantation ainsi établi en émettant, au niveau de l'échantillon, un champ radiofréquence (RF) à la fréquence du noyau observé, puis à enregistrer le signal de résonance cohérent généré par le retour à l'équilibre.

La RMN est donc une spectroscopie basée sur les transitions entre les niveaux d'énergie des moments de spins des noyaux. Sous l'effet du champ magnétique $\vec{B} \rightarrow \rightarrow \rightarrow 0 \rightarrow$, pour les noyaux de spin nucléaire $I \neq 0$, il se produit une levée de dégénérescence des états de spins en $2I+1$ niveaux d'énergie équidistants. C'est l'effet Zeeman.

Le référentiel du laboratoire est choisi tel que son axe O_z soit dirigé suivant $\vec{B} \rightarrow \rightarrow \rightarrow 0 \rightarrow$, le Hamiltonien Zeeman correspondant s'écrit :

$$H_z = -\gamma B_0 I_z = \omega_0 I_z = 2\pi \nu_0 I_z$$

où ω_0 correspond à la fréquence de Larmor, généralement de l'ordre de la centaine de MHz, I_z est la composante du spin nucléaire suivant O_z et γ le rapport gyromagnétique du noyau considéré. L'application d'un champ RF transversal $\vec{B} \rightarrow \rightarrow \rightarrow t$, tournant à la fréquence de Larmor, permet d'induire des transitions entre les niveaux Zeeman. Ce sont ces transitions qui sont détectées en RMN. La précession libre du moment magnétique nucléaire permet de recueillir un signal (Free Induction Decay, FID) dans une bobine de réception. Le spectre final est obtenu par transformée de Fourier du signal recueilli. Les caractéristiques des noyaux étudiés dans ce manuscrit sont rassemblées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Spin nucléaire, abondance naturelle et fréquence de Larmor des noyaux étudiés.

Noyau	Spin nucléaire	Abondance naturelle (%)	Fréquence de Larmor (MHz) à 2.3488 T
^1H	$\frac{1}{2}$	99.98	100
^{19}F	$\frac{1}{2}$	100	94.06

Pour chaque type de noyau de l'élément observé, la condition de résonance est très légèrement modifiée suivant la nature de son environnement et des interactions qu'il subit. Ces perturbations de l'effet Zeeman affectent la position, le nombre et la forme des raies de résonance. Dans le cas de la RMN du solide, pour des matériaux diélectriques, on distingue quatre types principaux de perturbations ou d'interactions qui diffèrent par leurs caractéristiques physiques et leurs intensités : l'interaction de déplacement chimique, l'interaction dipolaire, l'interaction de couplage scalaire (ou couplage J) et l'interaction quadripolaire (noyaux de spin nucléaire supérieur à $\frac{1}{2}$ qui possèdent un moment électrique quadripolaire). Elles sont toutes anisotropes, c'est-à-dire que leurs effets dépendent de l'orientation de la cristallite dans le champ magnétique $\vec{B}_0^{\rightarrow\rightarrow}$. Elles peuvent toutes se mettre sous la forme d'un tenseur de rang 2. La seule interaction étudiée dans ce rapport est décrite ci-après.

L'interaction de déplacement chimique

II.6.1.2

Elle traduit l'écrantage du champ magnétique $\vec{B}_0^{\rightarrow\rightarrow}$ par les électrons autour du noyau. Elle est donc directement liée à la nature et à la géométrie de la sphère de coordinence du noyau observé. L'interaction de déplacement chimique provoque le déplacement de la raie de résonance et est proportionnelle au champ magnétique appliqué. C'est la principale grandeur mesurée en RMN du solide pour les noyaux de spin nucléaire égal à $\frac{1}{2}$. Le champ magnétique auquel est soumis le noyau est perturbé par son environnement électronique. Une contribution diamagnétique σ_d , positive, générée par la précession de Larmor des électrons périphériques dans le champ magnétique $\vec{B}_0^{\rightarrow\rightarrow}$, tend à écranter le champ magnétique vu par le noyau. Une contribution paramagnétique σ_p , négative, provient de la déformation des couches électroniques sous l'effet du champ magnétique $\vec{B}_0^{\rightarrow\rightarrow}$ et amplifie le champ magnétique au niveau du noyau. Ces deux contributions sont proportionnelles au champ $\vec{B}_0^{\rightarrow\rightarrow}$ et le champ magnétique auquel est soumis le noyau peut donc s'écrire :

$$\vec{B}^{\rightarrow} = \vec{B}_0^{\rightarrow\rightarrow} (1 - \tilde{\sigma})$$

avec σ le coefficient d'écran, tel que $\tilde{\sigma} = \sigma_d + \sigma_p$, tenseur de rang 2, de trace non nulle.

Du fait de cette interaction, chaque atome ayant un environnement électronique différent résonne à une fréquence caractéristique différente. Cette perturbation fait varier la fréquence de résonance de l'ordre de quelques kHz. L'Hamiltonien d'écrantage électronique prend la forme suivante : $H_\sigma = \gamma I^{\rightarrow} \cdot \tilde{\sigma} \cdot \vec{B}_0^{\rightarrow\rightarrow}$. Dans le repère de ses axes propres, le tenseur d'écran s'écrit :

$$\tilde{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & & \\ & \sigma_{yy} & \\ & & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \text{ avec } |\sigma_{zz} - \bar{\sigma}| > |\sigma_{xx} - \bar{\sigma}| > |\sigma_{yy} - \bar{\sigma}| \text{ et } \bar{\sigma} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$$

En général, c'est l'échelle de déplacement chimique δ , qui est utilisée. Avec δ_{xx} , δ_{yy} et δ_{zz} les composantes du tenseur de déplacement chimique dans ses axes propres, la relation entre σ et δ est la suivante :

$$\delta \text{ (ppm)} = \left(\frac{\sigma_{ref} - \sigma}{1 - \sigma_{ref}} \right) \cdot 10^6 \approx (\sigma_{ref} - \sigma) \cdot 10^6$$

$$\begin{aligned} \delta_{xx} &= \frac{1}{3}(\sigma_{ref} - \sigma_{xx}) \cdot 10^6 \\ \delta_{yy} &= \frac{1}{3}(\sigma_{ref} - \sigma_{yy}) \cdot 10^6 \\ \delta_{zz} &= \frac{1}{3}(\sigma_{ref} - \sigma_{zz}) \cdot 10^6 \end{aligned}$$

Trois paramètres décrivant le tenseur de déplacement chimique peuvent être définis :

- **Déplacement chimique isotrope** $\delta_{iso} \text{ (ppm)} = \left(\frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \right) \cdot 10^6 = \frac{1}{3}(\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz})$
- **Anisotropie de déplacement chimique** $\delta_{csa} \text{ (ppm)} = \delta_{zz} - \delta_{iso}$
- **Paramètre d'asymétrie** $\eta_{csa} = \frac{|\delta_{yy} - \delta_{xx}|}{\delta_{aniso}}$

L'effet de la partie anisotrope dépend de l'orientation du tenseur par rapport au champ magnétique $\vec{B} \rightarrow \vec{0}$. Dans le cas d'un spectre de poudre, on observe la superposition des contributions liées à l'orientation de chaque cristallite, ce qui se traduit par un élargissement des raies.

II.6.1.3

Acquisition des spectres RMN

Dans les liquides, le mouvement brownien des molécules permet de moyenniser la partie anisotrope du tenseur de déplacement chimique et du couplage J, ainsi que les interactions dipolaire et quadripolaire. Les spectres obtenus présentent alors des raies très fines. Pour les échantillons solides, des techniques expérimentales ont été développées pour reproduire l'effet du mouvement brownien des liquides afin d'augmenter la résolution spectrale, en affinant les raies. La technique systématiquement mise en œuvre dans ce travail est la rotation à l'angle magique (MAS).¹¹

II.6.1.4

La rotation à l'angle magique (MAS, *Magic Angle Spinning*)

La méthode consiste à placer l'échantillon dans un rotor en rotation rapide autour d'un axe faisant un angle θ avec la direction du champ magnétique uniforme $\vec{B} \rightarrow \vec{0}$. Pour les interactions de déplacement chimique et dipolaire, et pour l'interaction quadripolaire au premier ordre, on peut montrer que la pulsion de résonance ω des noyaux dans un échantillon en rotation et soumis à ces interactions, s'écrit sous la forme :

$$\omega = \omega_0 + \omega \frac{P_2(\cos \theta)}{2} \quad \text{avec} \quad P_2(\cos \theta) = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \quad \text{où } \omega_0 \text{ est une quantité dont}$$

l'expression dépend de l'interaction considérée.

La rotation du rotor sur lui-même, incliné de 54.74° (angle magique, Figure 16) par rapport à la direction du champ \vec{B}_0 , permet d'annuler le polynôme de Legendre d'ordre 2, $P_2(\cos \theta)$ et, de ce fait, de réduire les effets de l'anisotropie de l'interaction de déplacement chimique, du couplage dipolaire et de l'interaction quadripolaire au premier ordre. La fréquence de rotation doit être supérieure ou égale à l'interaction pour annuler son effet.

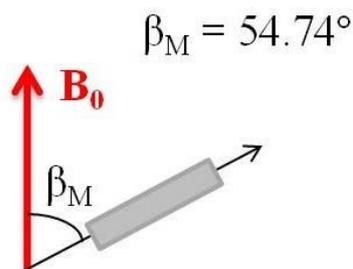


Figure 16. Orientation du rotor par rapport à B_0 .

Pour un noyau de spin $I = \frac{1}{2}$ (absence d'interaction quadripolaire), seule la contribution isotrope δ_{iso} du tenseur de déplacement chimique est non nulle et peut être mesurée directement. Sa valeur détermine la position de la raie isotrope. Celle-ci est invariante, quelle que soit la vitesse de rotation. Plus la vitesse de rotation est grande, plus l'effet de l'interaction dipolaire est réduit, donc plus les raies sont fines. Les spectres à haute vitesse donnent les raies les plus fines et permettent une bonne précision sur la mesure du déplacement chimique isotrope. La technique MAS introduit une nouvelle périodicité temporelle et fait apparaître des bandes de rotation. Elles sont situées de part et d'autre de la raie isotrope, sous l'enveloppe du spectre statique, et distantes de celle-ci d'un multiple de la fréquence de rotation. Ainsi, plus la fréquence de rotation est élevée, plus les bandes de rotation sont distantes des raies de résonance. Leurs intensités dépendent des interactions de déplacement chimique, de couplage dipolaire et de la vitesse de rotation. Enfin, les intensités relatives des raies sur un spectre MAS sont proportionnelles à la multiplicité des sites du noyau observé.

Appareillage et mode opératoire

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 300 ($B_0 = 7$ T, fréquence de Larmor de ^{19}F est égale à 282.2 MHz). Les échantillons ont été placés dans des rotors de 1.3 mm de diamètre, pour lesquels la fréquence de rotation peut atteindre 70 kHz (Figure 17). Les spectres RMN MAS de ^1H et ^{19}F ont été acquis en utilisant l'expérience d'écho de Hahn car elle permet de s'affranchir des imperfections de la ligne de base causées par les effets de temps mort après chaque impulsion radiofréquence.¹¹ Des impulsions à 90° ont été appliquées (1.3 et 1.5 μs pour ^1H et ^{19}F , respectivement), ainsi qu'un temps de recyclage de 10s. Le TMS et CFCl_3 ont été utilisés comme référence (0 ppm) pour les déplacements chimiques de ^1H et ^{19}F , respectivement. Les raies isotropes et les bandes de rotation

ont été discriminées en enregistrant les spectres à différentes fréquences de rotation. Les spectres ont été reconstruits à l'aide du logiciel DMFit.¹²

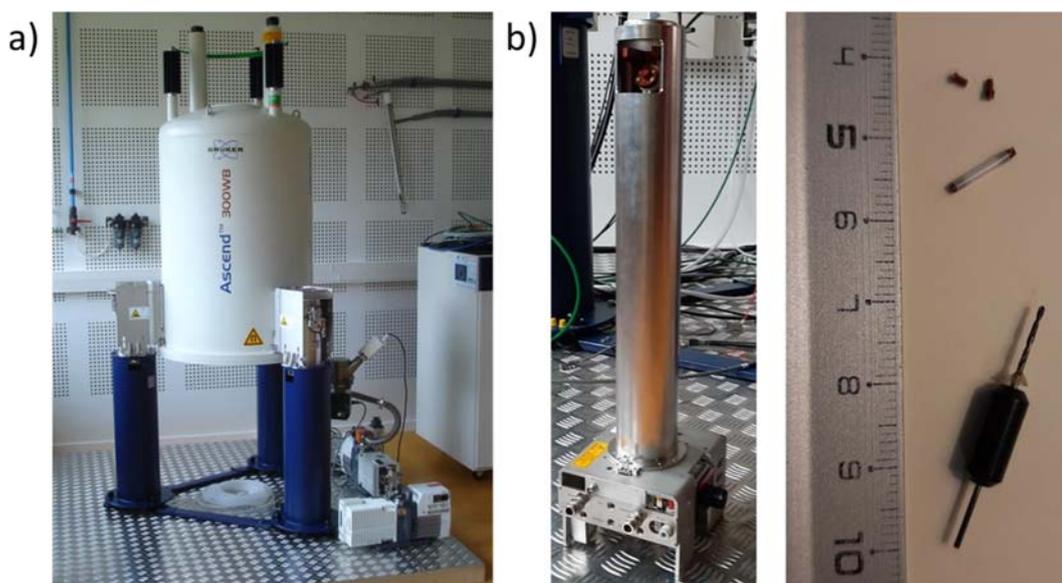


Figure 17. a) Bruker Avance 300 b) Sonde et rotor de 1.3 mm de diamètre.

Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

II.7.

Principe

II.7.1.

La diffusion dynamique de la lumière (DLS, *dynamic light scattering*) exploite la diffusion de Rayleigh de la lumière pour déterminer la taille et la distribution en taille (polydispersité PDI) de particules en suspension dans un liquide. L'échantillon est irradié par un faisceau laser monochromatique. Le mouvement brownien des particules en suspension engendre des variations d'intensité dans la lumière diffusée totale. En examinant ces fluctuations dans le temps, il est possible de déterminer la vitesse du mouvement brownien, ce qui permet ensuite de calculer le diamètre hydrodynamique D_h des particules en utilisant la relation de Stokes-Einstein :

$$D_h = \frac{kT}{3\pi D\eta}$$

k la constante de Boltzmann

T la température

D le coefficient de diffusion translationnel

η la viscosité dynamique du fluide.

La DLS permet également de déterminer le potentiel Zêta. Lorsqu'une particule est en mouvement dans une solution, une double couche d'ions se forme à sa surface : une partie forme une couche d'ions adhérents (couche dense) et l'autre partie forme une couche non liée (couche diffuse). On parle alors de double couche de solvatation, séparée par un plan de cisaillement. La différence entre le potentiel du milieu de dispersion et le potentiel au plan de cisaillement définit le potentiel Zêta. Il représente l'intensité des forces électrostatiques de répulsion ou d'attraction entre les particules. On note qu'il existe une différence systématique entre D_h et les diamètres D_{DRX} ou D_{MET} . En effet, le diamètre hydrodynamique correspond au diamètre théorique d'une sphère qui aurait le même coefficient de diffusion que la particule considérée. Comme les particules en solution sont chargées, la

sphère considérée comprend la particule en elle-même ainsi que sa double couche de solvatation, ce qui conduit à un D_h mesuré plus élevé que le diamètre réel des particules.

Appareillage

Les mesures du diamètre hydrodynamique, de la polydispersité et du potentiel Zêta des particules en solution ont été réalisées sur un appareil Malvern Instruments Zetasizer Nano (ZS) équipé d'un laser Hélium-Néon fonctionnant à 633 nm avec une détection d'angle de 173°.

II.7.2.

Mode opératoire

Pour l'analyse des *template* polymériques, l'échantillon sous forme de latex est préalablement dilué 5 fois. Les dispersions de NP dans l'eau lors de la synthèse de matériaux macroporeux ont été analysées sans dilution préalable. Quel que soit l'échantillon, la mesure DLS est réalisée à température ambiante (température fixée à 25°C et équilibre pendant deux minutes avant enregistrement) et est répétée 10 fois avec un délai de 10 secondes entre chaque mesure. Chaque enregistrement est ensuite répété 5 fois de manière analogue pour étudier la stabilité des suspensions dans le temps.

Spectroscopie infrarouge

II.8.

Principe

II.8.1.

La spectroscopie infrarouge (IR) repose sur le principe de l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique, ce qui entraîne des vibrations moléculaires spécifiques. Autrement dit, l'IR exploite le fait que les molécules (ou matériaux) possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). À l'aide d'un spectromètre, on fait passer un faisceau de rayonnement infrarouge à travers l'échantillon afin d'analyser le rayonnement transmis, lié à la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde (exprimée en nombres d'onde, de 4000 à 400 cm^{-1}). La source lumineuse peut être un faisceau monochromatique, avec une modification de la longueur d'onde dans le temps, ou un instrument à transformée de Fourier (dans le cas présent) afin de mesurer toutes les mesures d'onde simultanément. Le résultat obtenu est un spectre en absorbance ou en transmittance, qui présente une "empreinte chimique" caractéristique, permettant ainsi la visualisation et l'identification d'échantillons organiques et inorganiques grâce à des tables de corrélation.

Appareillage et mode opératoire

L'analyse IR des matériaux a été réalisée à l'aide d'un spectromètre IR Bruker (ALPHA) (Figure 18). Les spectres ont été traités par le logiciel OMNIC. Les mesures par spectroscopie IR sont réalisées en mode ATR pour réflexion totale atténuée (*Attenuated Total Reflexion*). La lumière infrarouge traverse un cristal de diamant et interagit avec l'échantillon pressé sur ce cristal. Aucun mode opératoire particulier n'est requis pour l'analyse d'une poudre puisque celle-ci est directement

Annexes

déposée sur l'emplacement dédié avant d'être traversée par la lumière infrarouge *via* un cristal de diamant pressé sur la poudre.



Figure 18. Spectromètre IR Bruker (ALPHA).

ANNEXES 2

Informations complémentaires

I. Compléments à l'état de l'art

Données bibliographiques additionnelles

Cette partie d'annexe apporte des informations complémentaires au Chapitre 1 concernant l'état de l'art sur les agents fluorants. Elle répertorie notamment quelques exemples d'utilisation des agents fluorants solides impliqués dans des réactions d'échange X/F (X = O, Cl, ...) (Paragraphe I.5.3.), les agents fluorants solides associés à leur température limite d'utilisation comme matériaux de stockage de F₂ et un exemple de calcul du rapport massique contenant/contenu pour un remplissage de cylindre métallique par les matériaux de stockage étudiés dans cette thèse (Paragraphe III.).

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques d'agents fluorants engagés dans des réactions d'échange X/F (X = O, Cl, ...) associées à un exemple d'utilisation. Les températures de changement d'état sont données pour une pression de 1 atm.

Agent fluorant AF	T _{fusion} / T _{ébullition} de AF ¹³ (°C)	Exemple d'utilisation de l'AF par échange X/F (X = O ou halogène)			
		Matériau initial	T _{fluoration} (°C)	Matériau final	Réf.
AlF ₃	1276*	Nd ₂ O ₃	950	NdF ₃	14
CaF ₂	1418 / 2500	PCl ₅	350 (8-10 bars)	PF ₅	15
CrF ₃	1425 / -	Ta ₂ O ₅ WO ₃ Fe ₂ O ₃	720-900 720-930 800-950	TaF ₅ WOF ₄ FeF ₃	16
CuF ₂	836 / 1676	SrTiO ₄	250	SrTiO ₃ F ₂	17
FeF ₃	1027 / 1327	Nd ₂ O ₃ MgO / CaO	950 520 / 730	NdOF + NdF ₃ MgF ₂ / CaF ₂	14 16
IrF ₆	44 / 53.6	CH ₂ Cl ₂	T _{amb}	CHCl ₂ F + CH ₂ F ₂ + HF**	18
MoF ₆	17.5 / 34	PCl ₃ TiCl ₄ PBr ₃	-196 → T _{amb}	PF ₅ TiF ₄ PF ₃ + PF ₅	19
OsF ₆	33.4 / 47.5	CH ₂ Cl ₂	T _{amb}	CHCl ₂ F + CH ₂ F ₂ **	18
ReF ₆	18.5 / 33.8	CH ₂ Cl ₂	T _{amb}	CHClF**	18
RuF ₅	86.5 / 227	CH ₂ Cl ₂	T _{amb}	CHCl ₂ F + CH ₂ F ₂ **	18
SbF ₃	287 / 376	SiCl ₄	376 (+ catalyseur SbCl ₅)	SiFCl ₃ + SiF ₂ Cl ₂ + SiF ₃ Cl + SiF ₄	20
WF ₆	1.9 / 17.1	TiCl ₄ PBr ₃	-196 → T _{amb}	TiClF ₃ PF ₃	19
XeF ₂	129 / 1000	SrO	< 100	SrF ₂	21
ZnF ₂	872 / 1500	SrTiO ₄	250	SrTiO ₃ F ₂	17

*température de sublimation

**produit(s) majoritaire(s)

Tableau 2. Matériaux candidats pour le stockage réversible de F_2 par chimisorption, équation d'oxydoréduction associée et température limite d'utilisation (changement d'état).¹³

Agent fluorant AF	Equation d'oxydo-réduction avec F_2/F^-	T_{limite} (°C)	Agent fluorant AF	Equation d'oxydo-réduction avec F_2/F^-	T_{limite} (°C)
Forme réduite			Forme réduite		
AgF	$AgF \rightleftharpoons Ag + \frac{1}{2}F_2$	435	MoF ₆	$MoF_6 \rightleftharpoons MoF_5 + \frac{1}{2}F_2$	17.5
Ag ⁰			MoF ₅		
AgF ₂	$2gF_2 \rightleftharpoons AgF + \frac{1}{2}F_2$	690	NiF ₃	$NiF_3 \rightleftharpoons NiF_2 + \frac{1}{2}F_2$	-
AgF			NiF ₂		
CeF ₄	$CeF_4 \rightleftharpoons CeF_3 + \frac{1}{2}F_2$	600	OsF ₆	$OsF_6 \rightleftharpoons OsF_5 + \frac{1}{2}F_2$	33.4
CeF ₃			OsF ₅		
CoF ₃	$CoF_3 \rightleftharpoons CoF_2 + \frac{1}{2}F_2$	927	PtF ₆	$PtF_6 \rightleftharpoons PtF_4 + F_2$	61.3
CoF ₂			PtF ₄		
CrF ₅	$CrF_5 \rightleftharpoons CrF_4 + \frac{1}{2}F_2$	34	ReF ₇	$ReF_7 \rightleftharpoons ReF_6 + \frac{1}{2}F_2$	48.3
CrF ₄			ReF ₆		
CuF ₂	$CuF_2 \rightleftharpoons Cu + F_2$	836	RuF ₆	$RuF_6 \rightleftharpoons RuF_5 + \frac{1}{2}F_2$	54
Cu ⁰			RuF ₅		
CuF ₂	$CuF_2 \rightleftharpoons CuF + \frac{1}{2}F_2$	747	TbF ₄	$TbF_4 \rightleftharpoons TbF_3 + \frac{1}{2}F_2$	300
CuF			TbF ₃		
FeF ₃	$FeF_3 \rightleftharpoons FeF_2 + \frac{1}{2}F_2$	1027	UF ₆	$UF_6 \rightleftharpoons UF_5 + \frac{1}{2}F_2$	56.6
FeF ₂			UF ₅		
IrF ₆	$IrF_6 \rightleftharpoons IrF_4 + F_2$	44	VF ₅	$VF_5 \rightleftharpoons VF_3 + F_2$	19.5
IrF ₄			VF ₃		
KrF ₂	$KrF_2 \rightleftharpoons Kr + F_2$	25	WF ₆	$WF_6 \rightleftharpoons WF_4 + F_2$	1.9
Kr ⁰			WF ₄		
MnF ₃	$MnF_3 \rightleftharpoons MnF_2 + \frac{1}{2}F_2$	856	XeF ₂	$XeF_2 \rightleftharpoons Xe + F_2$	129
MnF ₂			Xe ⁰		
MnF ₄	$MnF_4 \rightleftharpoons MnF_3 + \frac{1}{2}F_2$	387	XeF ₄	$XeF_4 \rightleftharpoons XeF_2 + F_2$	117
MnF ₃			XeF ₂		

I.2.

Exemple de calcul du rapport massique contenant/contenu

L'utilisation de matériaux de stockage solides pour la chimisorption de F_2 a pour avantage de pouvoir réduire le rapport massique contenant/contenu. A titre de référence, un cylindre de 50 L a une masse de 54 kg pour 2.2 kg de F_2 stocké (Solvay). Le rapport massique de ces bouteilles métalliques est donc de : $\frac{m_{cyl.}}{m(F)} = \frac{54}{2.2} = 24.5$.

On considère à présent le couple CeF₄/CeF₃ dans ce même cylindre. Pour faciliter la manutention de cette bouteille, on estime un remplissage à hauteur de 50 % de la capacité de la bouteille, soit 25 L (25 000 cm³). Le Tableau 3 rassemble les calculs des masses de matériaux pour un remplissage en volume absolu (si le volume poreux est nul) et relatif (en prenant en compte les volumes poreux intra et intergranulaires). CeF₄-NP et CeF₄-FIPO n'ont pas été analysés par sorption d'azote pour éviter toute

pollution de l'appareil due à la libération de gaz fluoré corrosif, les volumes poreux (V_{tot}) reportés sont ceux de MgF_2 -NP et MgF_2 -FIPO, dont les tailles de particules et de pores sont similaires à celles des composés cériés (7 et 10 nm respectivement, et $D_{pores} = 200$ nm).²² A noter que les densités de CeF_4 et CeF_3 sont de 4.77 et 6.16 respectivement, et que la perte de masse associée à la libération d'une demi-mole de F_2 ($CeF_4 \rightleftharpoons CeF_3 + \frac{1}{2}F_2$) est de 8.8 %. Les masses de tétrafluorure de cérium (cases rouges) et de fluor associée (cases bleues) sont déterminées par les relations suivantes :

$$m(CeF_4) = d(CeF_4) \times V_{cyl.} - V_{tot} \times d(CeF_4) \times V_{cyl.}$$

$$m(F) = 0.088 \times m(CeF_4)$$

Tableau 3. Exemple de calcul du rapport massique contenant/contenu.

Matériaux	V cyl. de remplissage (cm ³)	V _{tot} poreux (cm ³ .g ⁻¹)	m(CeF ₄) (g)	m(CeF ₄) (kg)	m(F) (g)	m(F) (kg)	Rapport massique
CeF ₄	25000	0	119250	119.25	10494	10.494	5.146
CeF ₄ NP	25000	0.35	77512.5	77.5125	6821.1	6.8211	7.917
CeF ₄ FIPO	25000	0.37	75127.5	75.1275	6611.22	6.61122	8.168

II. Dosage du taux de fluor

La teneur en fluorure des composés à base de métaux de transition 3d (Chapitre 3) a été déterminée par mesure potentiométrique avec une électrode sélective d'ions fluorure (Metrohm ISE 6.0502.150) couplée à une électrode de référence (Metrohm 6.0733.100). La courbe d'étalonnage a été obtenue à partir de solutions de référence avec différentes concentrations. Pour le protocole expérimental, les solides (environ 20 à 50 mg) ont été dissous dans 1 000 ml d'eau désionisée pour les composés $MSiF_6(H_2O)_6$ (M = Mn, Co, Ni) et dans 4 ml d'eau régale complétés par 996 ml pour les phases $MF_{2-x}(OH)_x$. Chaque tampon contient un mélange de 20 ml de solution préparée et de 20 ml de solution ISAB II (*Total Ionic Strength Adjustment Buffer II*, Fluka) pour fixer le pH à 5,5 avant les mesures. A noter que chaque formulation donnée est issue d'une moyenne de 5 mesures par échantillons. Pour $MF_{2-x}(OH)_x$, chaque dosage est réalisé deux fois afin de confirmer les résultats obtenus.

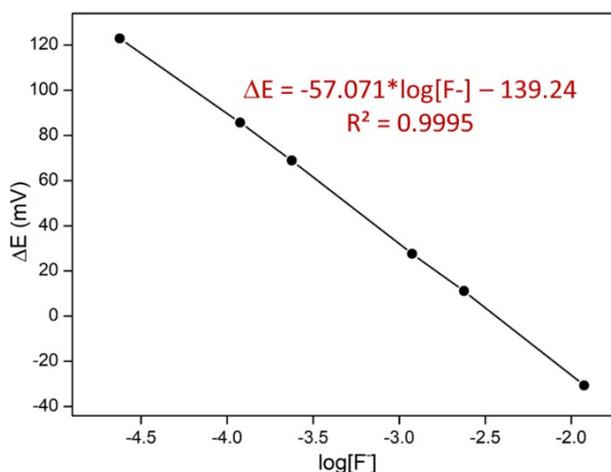


Figure 1. Courbe d'étalonnage du taux de fluor par mesure potentiométrique avec une électrode sélective aux ions fluorures.

Tableau 4. Solutions de référence préparées à partir d'une solution mère ($[F^-]_m = 1000$ ppm).

	$[F^-]^m$ (ppm)	$[F^-]$ (mmol.L ⁻¹)	Log $[F^-]$	ΔE
C1	500	11.9048	-1.92428	-30.6
C2	100	2.3810	-2.62325	11.1
C3	50	1.1905	-2.92428	27.6
C4	10	0.2381	-3.62325	68.9
C5	5	0.1190	-3.92428	85.7
C6	1	0.0238	-4.62325	122.9

Tableau 5. Détails expérimentaux des dosages de fluor mis en œuvre à l'aide d'une électrode sélective aux ions fluorure.

Matériaux	Masse (mg)	M_{theo} (g.mol ⁻¹)	$[F^-]_{\text{theo}}$ (mmol.L ⁻¹)	ΔE (en mV)						$[F^-]_{\text{exp}}$ (mmol.L ⁻¹)	τ (F ⁻)	Formulation déduite
				ΔE_1	ΔE_2	ΔE_3	ΔE_4	ΔE_5	$\Delta E_{\text{average}}$			
MnSiF ₆ (H ₂ O) ₆	50.8	305.1	0.99902	32.0	32.0	31.9	31.9	32.1	31.98	0.9996	100	MnSiF ₆ (H ₂ O) ₆
CoSiF ₆ (H ₂ O) ₆	50.1	309.1	0.9725	33.6	33.6	33.4	33.8	33.4	33.56	0.9379	96	CoSiF ₆ (H ₂ O) ₆
NiSiF ₆ (H ₂ O) ₆	51.1	308.9	0.99255	32.9	32.8	32.9	32.8	32.8	32.84	0.9655	97	NiSiF ₆ (H ₂ O) ₆
MnF ₂ _MW	23.3	92.9	0.50161	53.9	53.8	53.7	53.8	53.8	53.80	0.4145	83	MnF _{1.6} (OH) _{0.4}
MnF ₂ _MW	24.3	92.9	0.52314	52.9	53.1	53.1	53.1	53.2	53.08	0.4267	82	
MnF ₂ _DT	21.9	92.9	0.47147	55.4	55.6	55.6	55.7	55.8	55.62	0.3851	82	MnF _{1.6} (OH) _{0.4}
MnF ₂ _DT	24.4	92.9	0.5253	52.5	52.6	52.7	52.8	52.8	52.68	0.4336	83	
CoF ₂ _MW	23.5	92.9	0.50592	55.7	55.6	55.8	55.6	55.8	55.70	0.3839	76	CoF _{1.5} (OH) _{0.5}
CoF ₂ _MW	23.2	92.9	0.49946	55.4	55.4	55.5	55.5	55.5	55.46	0.3876	78	
CoF ₂ _DT	21.9	92.9	0.47147	61.2	61.3	61.1	61.2	61.1	61.18	0.3077	65	CoF _{1.3} (OH) _{0.7}
CoF ₂ _DT	23	92.9	0.49516	60.5	60.5	60.6	60.5	60.5	60.52	0.316	64	
NiF ₂ _MW	23.7	92.9	0.51023	64.4	64.5	64.6	64.5	64.5	64.50	0.2692	53	NiF _{1.1} (OH) _{0.9}
NiF ₂ _MW	23.7	92.9	0.51023	64.4	64.4	64.4	64.3	64.4	64.38	0.2705	53	
NiF ₂ _DT	19.2	92.9	0.41335	70.5	70.0	70.2	70.4	70.5	70.32	0.2128	51	NiF _{1.0} (OH) _{1.0}
NiF ₂ _DT	22.1	92.9	0.47578	67.0	66.9	66.8	67	66.9	66.92	0.2441	51	

III. Distances réticulaires d_{hkl}

Cette partie rassemble les distances réticulaires d_{hkl} calculées ayant servies de référence pour l'indexation des clichés de diffraction électronique des différentes phases du chapitre 3 (Tableau 6) et du chapitre 4 (Tableau 7).

Tableau 6. Listes des distances réticulaires d_{hkl} calculées de NaMnF_3 , KMnF_3 , K_2NiF_4 , MnF_2 , KF et NaF .

NaMnF ₃				KMnF ₃				K ₂ NiF ₄			
d_{hkl} (Å)	h	k	l	d_{hkl} (Å)	h	k	l	d_{hkl} (Å)	h	k	l
4.4886	0	1	1	4.1889	0	0	1	6.544	0	0	2
3.9474	0	2	0	2.962	0	1	1	3.8367	0	1	1
3.9415	1	0	1	2.4185	1	1	1	3.272	0	0	4
3.5264	1	1	1	2.0944	0	0	2	2.95351	0	1	3
2.8499	2	0	0	1.8733	0	1	2	2.83762	1	1	0
2.7891	1	2	1	1.7101	1	1	2	2.6034	1	1	2
2.7282	0	0	2	1.481	0	2	2	2.19242	0	1	5
2.6806	2	1	0	1.3963	0	0	3	2.18133	0	0	6
2.5261	2	0	1	1.3963	1	2	2	2.14375	1	1	4
2.4608	1	0	2	1.3246	0	1	3	2.0065	0	2	0
2.4059	2	1	1	1.263	1	1	3	1.91835	0	2	2
2.3703	0	3	1	1.2092	2	2	2	1.77803	1	2	1
2.3493	1	1	2	1.1618	0	2	3	1.7294	1	1	6
2.3106	2	2	0	1.1195	1	2	3	1.71049	0	2	4
2.2443	0	2	2	MnF ₂				1.69479	0	1	7
2.1886	1	3	1	d_{hkl} (Å)	h	k	l	1.65972	1	2	3
2.1277	2	2	1	3.4462	1	1	0	1.636	0	0	8
2.0883	1	2	2	2.7382	0	1	1	1.48018	1	2	5
1.9737	0	4	0	2.4368	0	2	0	1.47676	0	2	6
1.9707	2	0	2	2.3872	1	1	1	1.41881	2	2	0
1.9334	2	3	0	2.1795	1	2	0	1.41731	1	1	8
1.9121	2	1	2	1.8204	1	2	1	1.38659	2	2	2
1.8224	2	3	1	1.7231	2	2	0	1.36722	0	1	9
1.7974	1	3	2	1.6551	0	0	2	1.33073	0	3	1
1.7943	3	0	1	1.5412	1	3	0	1.3088	0	0	10
1.7724	0	1	3	1.5284	2	2	1	1.3017	2	2	4
1.7648	1	4	1	1.4919	1	1	2	1.29474	1	2	7
1.7632	2	2	2	1.4584	0	3	1	1.2789	0	3	3
1.7497	3	1	1	1.3972	1	3	1	1.26902	1	3	0
1.7327	1	0	3	1.3691	0	2	2	1.26795	0	2	8
1.6924	1	1	3	1.3517	2	3	0	1.24581	1	3	2
1.6334	3	2	1	1.3181	1	2	2	1.19114	0	3	5
1.6226	2	4	0	1.2514	2	3	1	1.18936	2	2	6
1.5991	0	4	2	1.2184	0	4	0	1.18848	1	1	10
1.5866	1	2	3	1.1936	2	2	2	1.18315	1	3	4

1.5774	2	3	2	1.182	1	4	0	1.14073	0	1	11
1.5591	3	0	2	1.1487	3	3	0	1.12986	1	2	9
1.5553	2	4	1	1.1279	1	3	2	1.109	2	3	1
1.5397	1	4	2	1.1132	1	4	1	1.0969	1	3	6
1.5332	2	0	3	1.0898	2	4	0	1.09621	0	2	10
1.5296	3	1	2	NaF				KF			
1.5167	0	5	1	d_{hkl} (Å)	h	k	l	d_{hkl} (Å)	h	k	l
1.5051	2	1	3	2.6639	1	1	1	3.0854	1	1	1
1.4962	0	3	3	2.6639	1	1	-1	2.672	0	0	2
1.4825	3	3	1	2.6639	1	-1	1	1.8894	0	2	2
1.4657	1	5	1	2.6639	1	-1	-1	1.6113	1	1	3
1.4501	3	2	2	2.307	0	2	0	1.5427	2	2	2
1.4472	1	3	3	2.307	2	0	0	1.336	0	0	4
1.4292	2	2	3	2.307	0	0	2	1.226	1	3	3
1.425	4	0	0	1.6313	2	-2	0	1.195	0	2	4
1.4023	4	1	0	1.6313	2	0	-2	1.0908	2	2	4
1.3946	2	4	2	1.6313	0	2	-2				
1.3811	2	5	0	1.6313	2	2	0				
1.3787	4	0	1	1.6313	2	0	2				
1.3641	0	0	4	1.6313	0	2	2				
1.3582	4	1	1								
1.3414	3	3	2								
1.3403	4	2	0								
1.3389	2	5	1								
1.3289	1	5	2								
1.3276	3	4	1								
1.3266	1	0	4								
1.3247	2	3	3								
1.3158	0	6	0								
1.3138	3	0	3								
1.3083	1	1	4								
1.3021	1	4	3								
1.3016	4	2	1								
1.296	3	1	3								
1.2893	0	2	4								
1.263	4	0	2								
1.2575	1	2	4								

Tableau 7. Listes des distances réticulaires d_{hkl} calculées de CeF_3 et CeO_2 .

CeF ₃				CeO ₂			
d_{hkl} (Å)	h	k	l	d_{hkl} (Å)	h	k	l
6.1739	0	1	0	3.1249	1	1	1
3.643	0	0	2	2.7062	0	0	2
3.5645	-1	2	0	1.9136	0	2	2
3.2019	-1	2	1	1.6319	1	1	3
3.1375	0	1	2	1.5624	2	2	2
3.1375	-1	1	2	1.3531	0	0	4
3.0869	0	2	0	1.2417	1	3	3
2.5478	-1	2	2	1.2102	0	2	4
2.3551	0	2	2	1.1048	2	2	4
2.3551	-2	2	2				
2.3335	-1	3	0				
2.2223	-1	3	1				
2.2223	-2	3	1				
2.058	0	3	0				
2.0071	-1	2	3				
1.965	-1	3	2				
1.965	-2	3	2				
1.8215	0	0	4				
1.7918	0	3	2				
1.7918	-3	3	2				
1.7823	-2	4	0				
1.7471	0	1	4				
1.7471	-1	1	4				
1.7312	-2	4	1				
1.7123	-1	4	0				
1.6827	-1	3	3				
1.6827	-2	3	3				
1.6669	-1	4	1				
1.6669	-3	4	1				
1.622	-1	2	4				
1.6009	-2	4	2				
1.5688	0	2	4				

IV. Références

- (1) J. Rodríguez-Carvajal, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction", *Phys. B Phys. Condens. Matter.* **192** (1993) 55–69. doi:10.1016/0921-4526(93)90108-I.
- (2) H.M. Rietveld, "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement", *Acta Crystallogr.* **22** (1967) 151–152. doi:10.1107/s0365110x67000234.
- (3) A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, "Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction", *Mater. Res. Bull.* **23** (1988) 447–452. doi:10.1016/0025-5408(88)90019-0.
- (4) P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings, "Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from Al_2O_3 ", *J. Appl. Crystallogr.* **20** (1987) 79–83. doi:10.1142/9789812811325_0005.
- (5) W. Rasband, "ImageJ software", (n.d.).
- (6) S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers", *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309–319. doi:10.1021/ja01269a023.
- (7) Irving Langmuir, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids.", *J. Am. Chem. Soc.* **38** (1916) 2221–2295. doi:10.1021/ja02268a002.
- (8) S. Brunauer, P.H. Emmett, "The Use of Low Temperature Van der Waals Adsorption Isotherms in Determining the Surface Areas of Various Adsorbents", *J. Am. Chem. Soc.* **59** (1937) 1553–1564. doi:10.1021/ja01291a060.
- (9) B.C. Lippens, J.H. de Boer, "Studies on pore systems in catalysts: V. The t method", *J. Catal.* **4** (1965) 319–323. doi:10.1016/0021-9517(65)90264-2.
- (10) K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, "Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity", *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 603–619. doi:10.1351/pac198557040603.
- (11) E.R. Andrew, A. Bradbury, R.G. Eades, "Removal of Dipolar Broadening of Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Solids by Specimen Rotation", *Nature.* **183** (1959) 1802–1803. doi:10.1038/1831802a0.
- (12) D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, "Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra", *Magn. Reson. Chem.* **40** (2002) 70–76. doi:10.1002/mrc.984.
- (13) W.M. Haynes, *Handbook of Chemistry and Physics*, 95th Edition, CRC Press/Taylor & Francis, 2015.
- (14) A. Abbasalizadeh, A. Malfliet, S. Seetharaman, J. Sietsma, Y. Yang, "Electrochemical Extraction of Rare Earth Metals in Molten Fluorides : Conversion of Rare Earth Oxides into Rare Earth Fluorides Using Fluoride Additives", *J. Sustain. Metall.* **3** (2017) 627–637. doi:10.1007/s40831-017-0120-x.
- (15) J. Liu, Y. Cai, C. Xiao, H. Zhang, F. Lv, C. Luo, Z. Hu, Y. Cao, B. Cao, L. Yu, "Synthesis of LiPF_6 Using CaF_2 as the Fluorinating Agent Directly: An Advanced Industrial Production Process Fully Harmonious to the Environments", *Ind. Eng. Chem. Res.* **58** (2019) 20491–20494. doi:10.1021/acs.iecr.9b04958.
- (16) N.C. Cabeldu, B. Leng, J.H. Moss, "Some reactions of iron (III) and chromium (III) fluorides with oxides", *J. Fluor. Chem.* **6** (1975) 357–366. doi:10.1016/S0022-1139(00)85312-9.
- (17) P.R. Slater, R.K.B. Gover, "Synthesis and structure of the new oxide fluoride $\text{Sr}_2\text{TiO}_3\text{F}_2$ from the low temperature fluorination of Sr_2TiO_4 : an example of a staged fluorine substitution/insertion reaction", *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 291–294. doi:10.1039/b106574m.
- (18) W.W. Dukat, J.H. Holloway, E.G. Hope, M.R. Rieland, P.J. Townson, R.L. Powell, "High Oxidation State Binary Transition Metal Fluorides as Selective Fluorinating Agents", *J. Chem. Soc., Chem.*

Commun. (1993) 1429–1430.

- (19) T.A. O'Donnell, D.F. Stewart, "Reactivity of Transition Metal Fluorides. I. Higher Fluorides of Chromium, Molybdenum and Thungsten", *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1434–1437. doi:10.1021/ic50042a036.
- (20) H.S. Booth, C.F. Swinehart, "The Fluorochlorosilanes", *J. Am. Chem. Soc.* **57** (1935) 1933–1937.
- (21) D. Inabinett, T. Knight, T. Adams, J. Gray, "Study of XeF₂ fluorination potential against SrO, MoO₃, and Nb₂O₅ in TG/DTA for use in reactive gas recycle", *Prog. Nucl. Energy.* **68** (2013) 16–19. doi:10.1016/j.pnucene.2013.05.002.
- (22) Z. Goharibajestani, Y. Wang, V. Camus-Génot, S. Arrii, J.D. Comparot, B. Polteau, J. Lhoste, C. Galven, V. Gunes, A. Hémon-Ribaud, S. Pascual, M. Body, C. Legein, V. Maisonneuve, S. Brunet, A. Guiet, "MgF₂-Based Organized Porous Inorganic Nanofluorides as Heterogeneous Catalysts for Fluorination of 2-Chloropyridine", *ACS Appl. Nano Mater.* **4** (2021) 10601–10612. doi:10.1021/acsanm.1c01768.

Matériaux fluorés nanostructurés pour le stockage chimique du fluor moléculaire F₂

Mots clés : Agent fluorant, Fluor moléculaire, Fluorures, Nanostructuration, Chimisorption, Poreux

Résumé : Les multiples applications des fluorures dans l'industrie sont telles que les agents fluorants sont devenus incontournables. C'est le cas par exemple des fabricants de semi-conducteurs qui utilisent des agents tels que CF₄, C₂F₆, C₃F₈ ou NF₃ comme sources de fluor atomique pour le nettoyage des enceintes et la gravure. De même, le cycle du combustible nucléaire implique des fluorations sous HF puis F₂ pour la séparation isotopique et l'enrichissement de l'uranium. Leur emploi dépasse largement ces deux exemples puisqu'ils sont utilisés également en chimie organique, dans le domaine des polymères, en optoélectronique, dans l'industrie du bois et des tissus et dans le traitement du matériel biomédical. Toutefois, certains de ces gaz fluorés sont considérés comme des Gaz à Effet de Serre (GES) et sont contraints à une réglementation de plus en plus stricte visant à les réduire voire les bannir à l'aune de 2030. Une utilisation plus accrue du fluor moléculaire F₂ pourrait ainsi s'avérer comme un substitut de choix de ces GES fluorés.

Actuellement, F₂ est commercialisé dans des bouteilles métalliques telles que des B50 avec une quantité relativement faible rapportée au poids de la bouteille (2.2 kg F₂ / 54 kg bouteille) en raison de son bas point

d'ébullition (-188°C) et de son haut pouvoir oxydant. Son agressivité très prononcée augmente ainsi considérablement les dangers potentiels lors des manipulations aux différents stades de la chaîne de production à l'utilisation, en passant par le conditionnement et la commercialisation.

L'objectif de la thèse est d'explorer de nouvelles voies de stockage de F₂ afin de, d'une part, accroître significativement la capacité de stockage en termes de rapport de poids contenu/contenant et d'autre part, améliorer sensiblement la sécurité. Pour y parvenir, un stockage à l'état solide par chimisorption a été privilégié compte tenu de la capacité de certains fluorures de hauts degrés d'oxydation à se décomposer à des températures modérées en libérant F₂. Les matériaux fluorés sur la base des couples redox MF₃/MF₂, MF₄/MF₃, AMF₄/AMF₃ et A₂MF₆/A₂MiF₄ (A = alcalin, M = Ni, Co, Mn, Ce) ont été synthétisés puis testés sous forme de nanoparticules voire de matériaux poreux, ces derniers aidant à maintenir la surface spécifique et à préserver la capacité de stockage, lors de cyclages sorption (sous F₂)-désorption à des températures T < 600°C.

Nanostructured Fluorinated Materials for Chemical Storage of Molecular Fluorine F₂

Keywords : Fluorinating agents, Molecular Fluorine, Fluorides, Nanostructuration, Chemisorption, Porous

Abstract : The numerous applications of fluorinated materials in industry are such that fluorinating agents have become essential. This is the case, for example, for semiconductor manufacturers who use CF₄, C₂F₆, C₃F₈ or NF₃ as a source of atomic fluorine for the cleaning and etching processes. Similarly, the nuclear fuel cycle involves fluorination under HF and F₂ for isotopic separation and uranium enrichment. Their use goes far beyond these two examples since they are also applied in organic chemistry, in the field of polymers, in optoelectronics, in the wood and fabric industry and in the processing of biomedical equipment. However, some of these fluorinated gases are considered as Greenhouse Gases (GHG) and are subjected to increasingly strict regulations aiming to reduce or even ban them by 2030. The increased use of molecular fluorine F₂ could thus prove to be a substitute of choice for these fluorinated GHGs. Currently, F₂ is marketed in metal bottles such as B50 with a relatively small quantity relative to the weight of the bottle (2.2 kg F₂ / 54 kg bottle) due to its low boiling point (-188°C) and its high

oxidizing power. Its very pronounced aggressiveness thus considerably increases the potential dangers during handling at different stages of the production chain through to use, including packaging and marketing.

The objective of this PhD work is to explore new ways of storing F₂ in order, on the one hand, to significantly increase the storage capacity in terms of content/container weight ratio and, on the other hand, to noticeably improve security. To achieve this, solid state storage by chemisorption was favored given the ability of certain fluorides with high oxidation states to decompose at moderate temperatures, releasing F₂. Fluorinated materials based on the redox couples MF₃/MF₂, MF₄/MF₃, AMF₄/AMF₃ and A₂MF₆/A₂MiF₄ (A = alkaline, M = Ni, Co, Mn, Ce) were synthesized and tested in the form of nanoparticles or porous materials, the latter helping to maintain the specific surface area and preserve storage capacity, during sorption (under F₂)-desorption cycles at temperatures T < 600°C.