

Journée thématique

**Modification par fluoration directe des propriétés
physico-chimiques de composés minéraux,
polymériques et organiques**



SOLVAY



Réseau Français du Fluor - CNRS

Jeudi 29 mars 2018

Radisson Blu Hotel

129 Rue Servient, 69326 Lyon

Programme

9h00 Accueil

9h20 Mots des directeurs

9h30 Graham Stanford, Durham University

"Selective continuous flow fluorination"

10h15 Sylvie Chatain, CEA Saclay

"Apport de la thermodynamique pour les réactions solides/gaz fluorés"

10h45 Pause Café

11h00 Dominique Biétry, Air Liquide

"Sécurité dans l'utilisation des gaz fluorés"

11h30 Nicolas Batisse, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand,

"Traitements de surface de polymères par fluoration"

12h00 Benoit Crousse, BioCIS (BIOMolécules : Conception, Isolement et Synthèse), Université Paris-Sud & Université Paris-Saclay,

"Effets de la fluoration sur les propriétés biologiques de composés bioactifs"

12h30 Buffet et Posters

13h45 Sylvette Brunet, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers

"Impact des propriétés physico-chimiques de matériaux fluorés sur la catalyse de fluoration"

14h15 Chris Ewels, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel

"Structuration à l'échelle atomique des nanocarbones fluorés"

14h45 Nicolas Louvain, Institut Charles Gerhardt Montpellier

"Voyage à la surface d'électrodes fluorées : influence de la fluoration de surface sur les propriétés électrochimiques de batteries Li-ion"

15h15 Conclusions et bilan de la journée

Notes :

A series of horizontal dotted lines for writing notes.

Selective continuous flow fluorination

Graham Stanford, Durham University

Apport de la thermodynamique pour les réactions solides/gaz fluorés

Sylvie Chatain*, Jean-Louis Flèche*

* Den-Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement (SCCME), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette,

sylvie.chatain@cea.fr, jean-louis.fleche@cea.fr

L'activité fluor au laboratoire, démarrée en 2005, concerne l'amont du cycle combustible nucléaire et plus particulièrement la production de l'hexafluorure d'uranium, UF₆. L'objectif de nos travaux est d'apporter des éléments de réponse aux problématiques industrielles actuelles et futures via une approche thermodynamique.

Pour cela, nous nous appuyons sur des outils de modélisation comme

- la méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagram) qui permet de construire des bases de données thermodynamiques en couplant les propriétés thermodynamiques et les données de diagramme de phase d'un système. Ces bases sont ensuite utilisées pour calculer, par exemples, des diagrammes de phase ou de prédominance, la composition de la phase gazeuse lors de la vaporisation
- des logiciels de chimie quantique associés à des modèles thermodynamiques pour calculer des grandeurs manquantes à 0K ou en fonction de la température pour des solides et des espèces gazeuses.

La modélisation est tantôt une aide pour interpréter et comprendre des essais de laboratoire ou sur installations industrielles, tantôt un support pour orienter les expériences. Elle peut également être complétée par la détermination de grandeurs thermodynamiques comme l'activité.

Ces différents aspects seront illustrés aux travers d'exemples d'études.

Sécurité dans l'utilisation des gaz fluorés

Dominique Biétry, Air Liquide

dominique.bietry@airliquide.com

Notes :

A series of horizontal dotted lines for writing notes.

Traitements de surface de polymères par fluoration

Nicolas Batisse, Marc Dubois, Jeremy Peyroux, Jinlong Zha, Eric Tomasella, Daniel Claves

Institut de Chimie de Clermont-Ferrand
Université Clermont Auvergne
24, Avenue Blaise Pascal
63178 Aubière Cedex - FRANCE
nicolas.batisse@uca.fr

Dans nombres d'applications, les propriétés de surface des polymères sont mises en jeu. Si l'utilisation de monomères précurseurs fonctionnalisés notamment par du fluor permet l'obtention de polymères hautes performances, des traitements de surfaces permettent d'adapter les modifications chimiques ou physiques à l'extrême surface, tout en maintenant les propriétés de cœur du polymère commercial souvent bas coût.

La modification de la chimie de surface de polymères par fluoration (avec le fluor moléculaire gazeux) a souvent des effets significatifs sur les propriétés d'usage en fonction de la stratégie de fluoration adoptée : par exemple les énergies de surface ou la microtexturation des surfaces traitées peuvent être fortement modulées, impactant notamment le comportement de mouillabilité, d'imprimabilité, ...

La fluoration directe peut aussi être appliquée à des composites polymères/matériaux inorganiques en vue de réaliser des éliminations sélectives d'un des constituants et obtenir des surfaces à propriétés exaltées notamment superhydrophobes.

A travers différents exemples, des stratégies de fluoration directe de polymères commerciaux ou de composites seront présentées.

Effets de la fluoration sur les propriétés biologiques de composés bioactifs

Benoit Crousse

Laboratoire : Molécules Fluorées et Chimie Médicinale
BioCIS, UMR 8076 CNRS-Université Paris Sud
Faculté de Pharmacie, Châtenay-Malabry, 92290

benoit.crousse@u-psud.fr

L'intérêt croissant pour le fluor organique s'explique par les propriétés particulières de la liaison C-F ainsi que par les propriétés intrinsèques de l'atome de fluor. L'analyse des molécules en développement montre une évolution des structures des molécules fluorées démontrant que les chimistes sont sollicités pour fournir soit de nouveaux synthons fluorés soit de nouvelles méthodes d'introduction du fluor sur les squelettes carbonés.

En effet, l'introduction d'atomes de fluor dans une molécule modifie ses propriétés physiques et chimiques et, de là, peut avoir des répercussions profondes sur son activité biologique, en affectant les différents processus d'absorption, de distribution, de reconnaissance et d'interaction avec la cible biologique, de métabolisme et d'élimination de cette molécule.

Tout au long de cet exposé, les effets attendus à chacune de ces étapes seront commentés et décrites à l'aide d'exemples.

Impact des propriétés physico-chimiques de matériaux fluorés sur la catalyse de fluoration

Sylvette Brunet

Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP) CNRS 7285 -
Université de Poitiers

B27-4 rue Michel Brunet TSA 51106 86073 Poitiers Cedex 9 France

Sylvette.brunet@uni-poitiers.fr

Les matériaux fluorés inorganiques sont impliqués dans de nombreuses applications et notamment comme catalyseurs pour la synthèse d'intermédiaires fluorés pour l'industrie pharmaceutique et agrochimique. Dans cette présentation, les propriétés physicochimiques (structure, texture, acidité de Lewis) de différents fluorures métalliques (LaF_3 , MgF_2 , SrF_2 , CaF_2 , BaF_2 , $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$, AlF_3 , Cr_2O_3 fluoré) seront exposées ainsi que leurs évolutions et stabilité sous flux d'HF gazeux. Les performances catalytiques de ces matériaux pour la fluoration de différentes chloropyridines (2-chloropyridine,) seront aussi discutées. En effet, les propriétés initiales des matériaux notamment en terme d'acidité de Lewis modifient leurs performances catalytiques et il est alors possible d'établir une corrélation entre propriétés des matériaux et réactivité des substrats chlorés. Ainsi, l'échange Cl/F, impliqué dans la fluoration de chloropyridines, est favorisé en présence de matériaux présentant des propriétés d'acidité de Lewis de force faible, tels que ceux qui contiennent du baryum¹.

¹Astruc A., Célérier S., Pavon E., Mamede A.S, Delevoe, Brunet S. Mixed $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ fluoride materials as catalyst for the gas phase fluorination of 2-chloropyridine by HF. Applied Catalysis B: Environmental 204 (2017) 107–118

Atomic-scale structure and patterning in fluorinated nanocarbons

Chris P EWELS¹, Jeremy RIO¹, Greg Van Lier², Dmitry V. Rybkovskiy³,
Dogan ERBAHAR^{1,4}, Patrick BRIDDON⁵

¹IMN, CNRS/Université de Nantes, 2 Rue de la Houssiniere, BP32229, 44322-Nantes, France ;

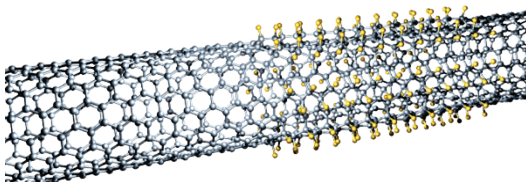
²www.nanoscience.be ; ³ A. M. Prokhorov General Physics Institute RAS, 38 Vavilov Str.,

Moscow 119991 Russia ; ⁵ Physics Department, Gebze Technical University, Gebze, Turkey ;

⁶School of Electrical and Electronic Engineering, University of Newcastle, Newcastle upon Tyne,
NE 1 7RU

chris.ewels@cnsr-immn.fr

Density functional calculations are a useful tool to explore the behavior of fluorinated nanocarbon materials, as well as the influence of chosen fluorination route towards a given final structure¹. Fluorine is one of the few species able to spontaneously functionalise the sp²-carbon basal plane. We will discuss here calculations coupled with different experimental fluorination approaches (CF₄, SF₆ plasma treatments², F₂, XeF₂ and BrF₃ gas treatment^{3,4}) and look at surface diffusion processes, influence of defects and catalytic sites on deposition, localized spins and defect-defect coupling⁵. Fluorination has exciting potential to both tune the properties of nanoscale carbon materials, and also transform them into new materials with radically different properties. We emphasize the importance of the pre-treatment of the host nanocarbon, for example through Bromine intercalation into graphite and subsequent Stage-2 fluorination.



Fluorinated C₂F zones on single-walled carbon nanotube surface.

¹ J. Rio, C. P. Ewels *et al*, in preparation (2018). (full publication list ww.ewels.info)

² *Probing plasma fluorinated graphene via spectromicroscopy*, C. Struzzi, M. Scardamaglia, N. Reckinger, H. Sezen, M. Amati, L. Gregoratti, J. -F. Colomer, C. Ewels, R. Snyders, C. Bittencourt, Phys. Chem. Chem. Phys., 19, 31418-31428 (2017); *Plasma Fluorination of Vertically Aligned Carbon Nanotubes*, N. J. Saikia, C. Ewels, J. -F. Colomer, B. Aleman, M. Amati, L. Gregoratti, A. Hemberg, D. Thiry, R. Snyders, C. Bittencourt, J. Phys. Chem. C, **117** (28) 14635-14641 (2013)

³ *Effect of the fluorination technique on the surface-fluorination patterning of double-walled carbon nanotubes*, L. G. Bulusheva, Y. V. Fedoseeva, E. Flahaut, J. Rio, C. P. Ewels, V. O. Koroteev, G. Van Lier, D. V. Vyalikh, A. V. Okotrub, Beilstein J. Nanotechnol. **8**, 1688-1698 (2017)

⁴ *A comparative study of SWCNT fluorination by atomic and molecular fluorine*, W. Zhang, P. Bonnet, M. Dubois, C.P. Ewels, K. Guerin, E. Petit, J. -Y. Mevellec, L. Vidal, D. Ivanov, A. Hamwi, Chem. Mater., 24 (10), 1744-1751 (2012)

⁵ *Pattern formation on carbon nanotubes*, C. P. Ewels, G. Van Lier, J. -C. Charlier, M. I. Heggie, P. R. Briddon, Physical Review Letters, **96** 216103 (2006)

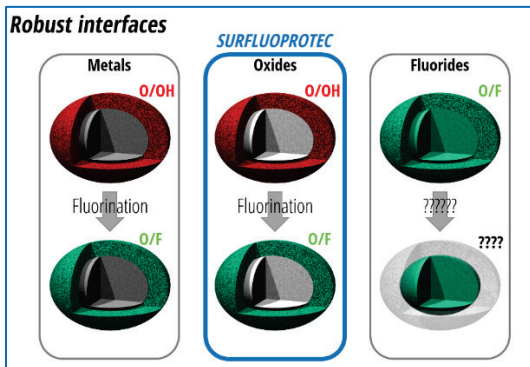
Voyage à la surface d'électrodes fluorées : influence de la fluoration de surface sur les propriétés électrochimiques de batteries Li-ion

Nicolas Louvain

Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM), UMR 5253, Univ.Montpellier-CNRS-ENSCM, Montpellier, France. Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E), FR CNRS 3459, France.

nicolas.louvain@umontpellier.fr

Dans tous les domaines, les matériaux ont besoin de protection : protection contre la corrosion, l'érosion, ou les rayures. Dans le domaine de l'énergie, et plus particulièrement le domaine des batteries à ions lithium, les électrodes négatives et positives doivent assurer le passage et la diffusion des ions pour fournir de l'énergie, et pouvoir être rechargées. Les surfaces des électrodes sont en contact avec l'électrolyte lors du fonctionnement électrochimique, et sont donc à l'interface solide-électrolyte, interface où se jouent des phénomènes prépondérants pour une batterie. Utilisés comme électrodes, les oxydes métalliques sont très sensibles à leur environnement chimique et électrochimique.^[1,2] Dans les batteries à ions lithium, les électrolytes se dégradent spécifiquement à la surface des électrodes métalliques et/ou oxydes, à bas et à haut potentiel. Une telle dégradation, à laquelle s'ajoute des



problèmes spécifiques aux batteries, conduit à ce que nous appelons la capacité irréversible : une capacité électrochimique perdue qui ne peut pas être retrouvée.

Au cours de cette présentation, nous vous donnerons un aperçu de la littérature récente concernant les électrodes fluorées, et l'influence de la fluoration de surface sur les

propriétés électrochimiques des systèmes. Nous présenterons également quelques techniques de caractérisation spécifiquement utilisées dans l'étude des surfaces de matériaux modifiés, et leur intérêt dans les études *in situ* et/ou *operando*.

- [1] S. K. Martha, E. Markevich, V. Burgel, G. Salitra, E. Zinigrad, B. Markovsky, H. Sclar, Z. Pramovich, O. Heik, D. Aurbach, I. Exnar, H. Buqa, T. Drezen, G. Semrau, M. Schmidt, D. Kovacheva and N. Saliyski, *J. Power Sources*, 2009, **189**, 288-296.
- [2] Y. B. He, B. Li, M. Liu, C. Zhang, W. Lv, C. Yang, J. Li, H. Du, B. Zhang, Q. H. Yang, J. K. Kim and F. Kang, *Sci. Rep.*, 2012, **2**, 913.