RÉSEAU FRANÇAIS DU **FLUOR**

Le Mans Université

IMMM
Institut des Molécules et Matériaux du Mans
Le Mans Université
UMR CNRS 6283

Réseau Français du Fluor - CNRS

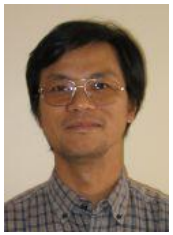
Axes scientifiques développés par le groupe Fluorures de l'IMMM

Cristallochimie d'investigation et modélisation

Matériaux Fluorés pour l'énergie et Caractérisation par RMN du solide

Personnels du groupe Fluorures

Body Monique (MCF), Boivin Edouard (MCF), Boulard Brigitte (MCF), Galven Cyrille (IE), Gao Youping (MCF), Guiet Amandine (MCF), Legein Christophe (Pr), Lhoste Jérôme (MCF), Maisonneuve Vincent (Pr), Ribaud Annie (MCF)



immm.univ-lemans.fr

Institut des Molécules et des Matériaux du Mans (UMR CNRS 6283)
Faculté des Sciences et Techniques – Le Mans Université
Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le MANS Cedex 9, France

CRISTALLOCHIMIE D'INVESTIGATION - BILAN ET PROJETS

Stratégies pour concevoir de nouveaux matériaux fluorés multifonctionnels

Ligands originaux

Thèse K. Lemoine, 2016-19
Cryst. Growth Des. **2021**, *21*, 935

Oxydation topotactique sous F_2

Réactions solide-gaz

Lignes de fluoration

Oxydation contrôlée sous F_2 par suivi de pression

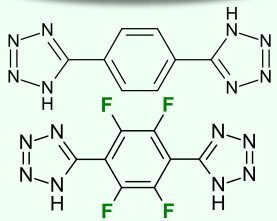
Matériaux inorganiques

Degrés d'oxydation inusuels

Cu^{3+}, $Fe^{4+,5+,6+}$, …

Fluorures oxyfluorures

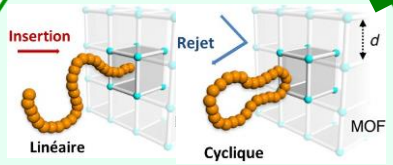
Contrôle du degré de fluoration



Thématique
SO

Batteries
Electrolyse
Catalyse
Adsorption
Magnétisme

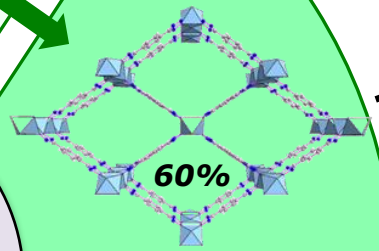
Thématique
POL



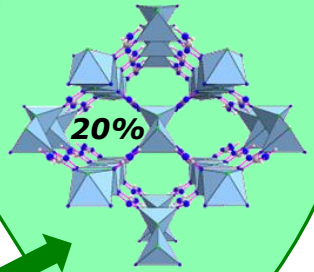
Polymères linéaires et cycliques

Thèse V. Pimenta, 2012-15
J. Fluorine Chem. ***2018***, *206*, 48

Ligands étendus



Porosité variable



Ligands compacts

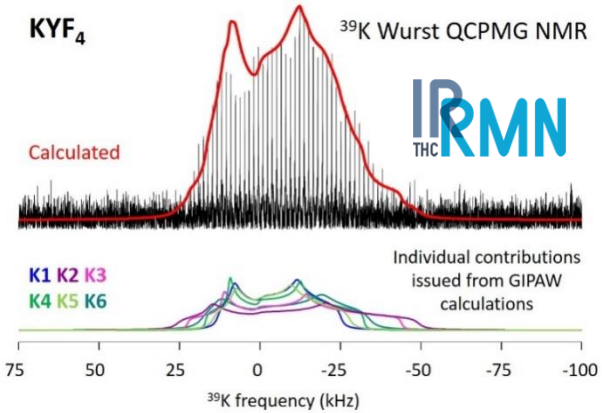
Phil. Trans. A. ***2019***, *377*, 20180224

Matériaux hybrides

Chimie verte

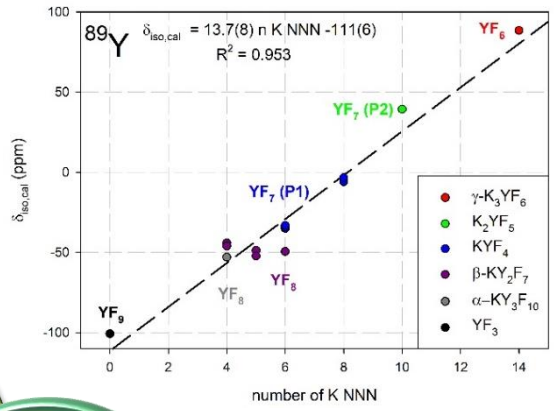
Synthèse micro-ondes

MODÉLISATION - BILAN

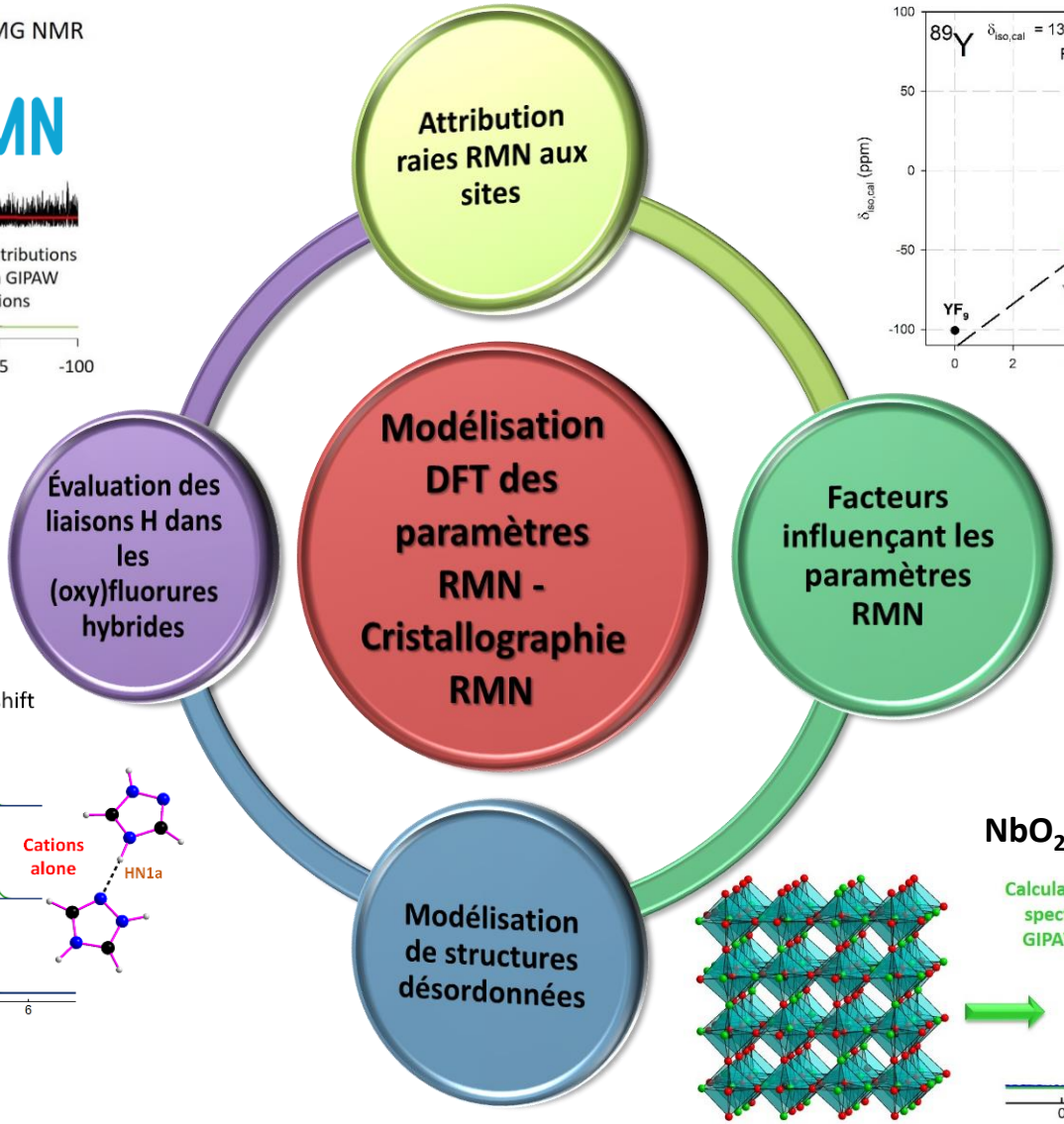


Dalton Trans. **2019**, *48*, 587

^{89}Y δ_{iso} vs number of NNN K atoms

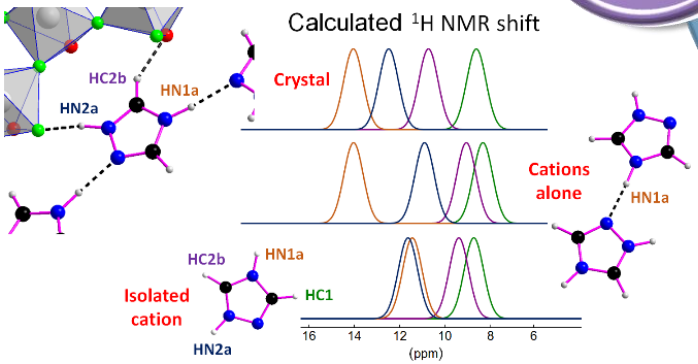


Dalton Trans. **2019**, *48*, 587



Thèse J. Dabachi (2013-17)

$[H_2taz]_2\cdot(Ti_5O_5F_{12})$

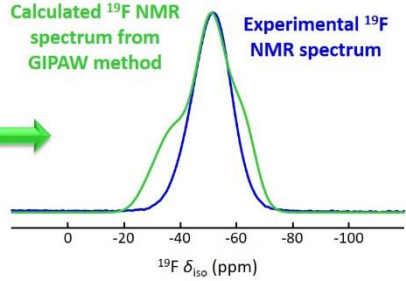


Cryst. Growth Design **2018**, *18*, 6873

Inorg. Chem. **2017**, *56*, 5219

NbO_2F

DFT optimized supercell

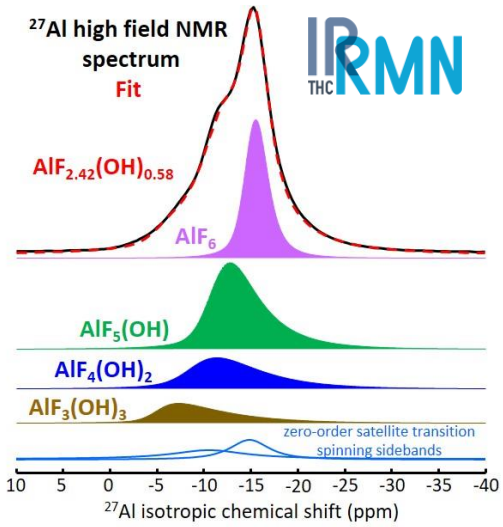


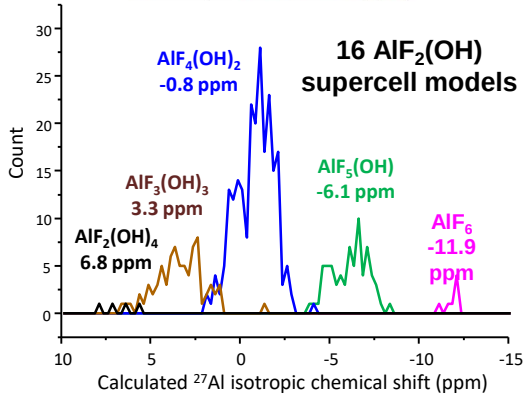
MODÉLISATION - PROJET

Attribution des raies RMN de ^{27}Al et formulation de β-$AlF_{3-x}(OH)_x$

avec F. Fayon (CEMHTI, Orléans)

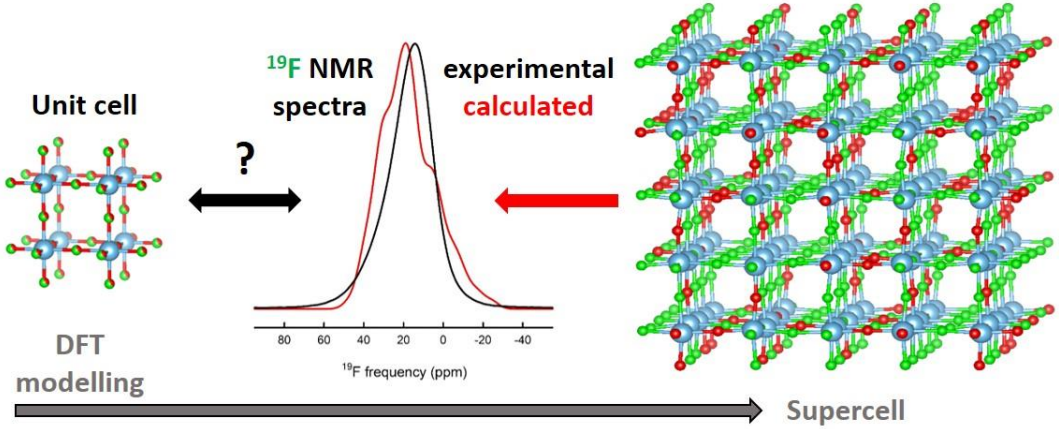
Cryst. Growth Des. **2021**, *21*, 5914

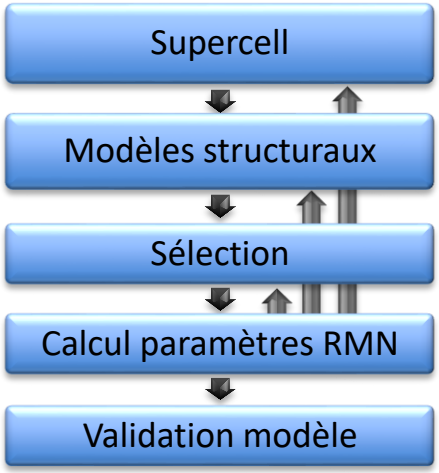




Modélisation structurale de $TiOF_2$

avec D. Dambournet (Sorbonne Université), B. J. Morgan (Univ. Bath, UK) et T. Charpentier (CEA Saclay)





Thèse Ouail Zakary, 2020-23

Modélisation structurale de fluorures inorganiques désordonnés

$NaNbO_2F_2$: ordonné

$Na_2Ta_2O_5F_2$: 10 sites X occupés statistiquement ?

$RbTa_2O_5F$: un site X

$NbOF_3$ et $TaOF_3$: 2 sites X (a minima 1 occupé par O et F)

Variété tétragonale de **$BaSnF_4$** (avec D. Dambournet)

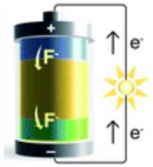
MATÉRIAUX FLUORÉS POUR L'ENERGIE : BILAN

Electrolyte

Batteries tout solide à ions fluorure (FIB)

ANR 2012-17

FLUOBAT



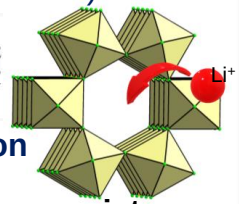
Massifs
Couches minces (PVD)

Cathode

Batteries Li^+/Na^+ ions (LIB/NIB)

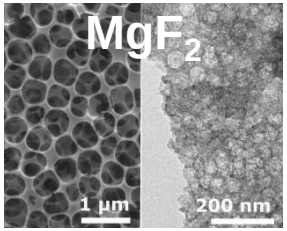
COLLÈGE DE FRANCE 1530

J.-M. Tarascon

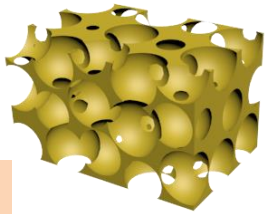


Oxyfluorures mixtes à cations 3d

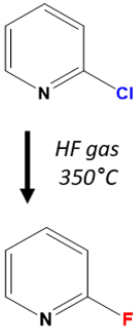
Catalyseur



PO L



Brevet 2020



Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers IC2MP

Fluorures Inorganiques Poreux Organisés

Thèse J. Chable, 2012-15
J. Alloys Compd. ***2021***, *862*, 158683

Batteries

Thèse K. Lemoine, 2016-19
Chem. Mater. **2019**, *31*, 4246

Catalyse hétérogène

Thèse Y. Wang, 2017-20
ACS Appl. Nano Mat. **2021**

Contrôle du degré de fluoration, de la morphologie et mise en forme

Chem. Sci. **2019,** *10*, *9209*

Production de H_2

Photovoltaïque

Thèse O. Maalej, 2012-15
J. Lumin. **2018**, *193*, 22

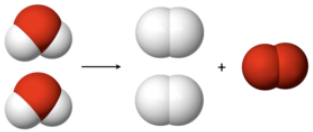
Catalyseurs anodiques

Oxyfluorures à base de fer pour l'électrolyse de l'eau

Université de Montréal

cnrs INC

Projet Emergence (2020-21)



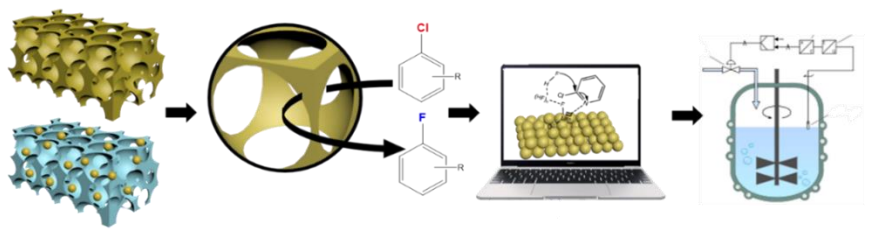
$2\ H_2O \rightarrow 2\ H_2 + O_2$

Convertisseur de fréquence

LPA Laboratoire de Photonique d'Angers

Verres, vitrocéramiques fluorés dopés TR/3d pour améliorer les rendements des cellules

MATÉRIAUX FLUORÉS POUR L'ENERGIE : PROJET



IMMM Institut des Molécules et Matériaux du Mans, Le Mans Université, UMR CNRS 6283 — Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers IC2MP — IMN — SOLVAY

Collaboration avec Thématique polymères

ANR-PRCE OPIFCat (2021-24)

Catalyse hétérogène

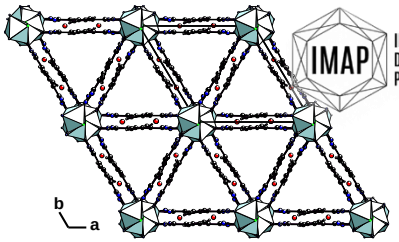
Stockage agents fluorants

Ad/Chimisorption sur solides fluorés

Thèse V. Génot 2020-23

Adsorption/séparation de gaz (H_2/CO_2)

MOF fluorés



IMAP INSTITUT DES MATÉRIAUX POREUX DE PARIS

Collaboration avec Thématique Synthèse Organique

Stockage et séparation de gaz

Développements fondamentaux et valorisation

Batteries

Electrolyte pour FIB
- ajout d'un liquide ionique
- dépôt PVD de films minces

Cathode pour LIB/NIB
Fluorures de fer à degré inusuel

V. Pralong (Caen)

RISMA

Production H_2

Catalyseurs anodiques
Oxyfluorures de fer pour l'électrolyse de l'eau

Projet S. de Champlain (2021-23)

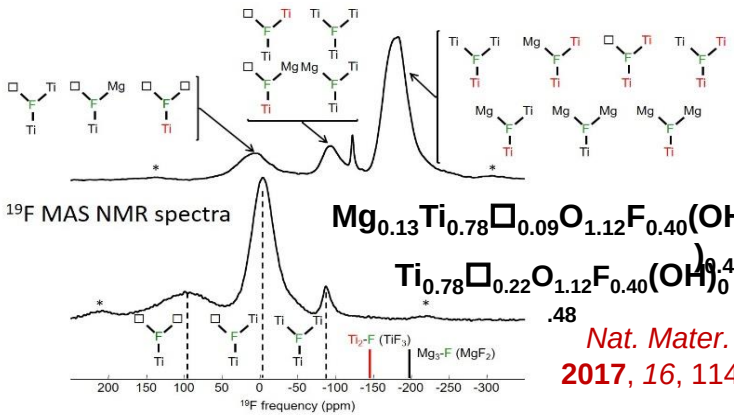
Brevet 2021

N. Kornienko

Université de Montréal

A. Terry
Thèse 2021-24

CARACTÉRISATION PAR RMN DU SOLIDE - BILAN



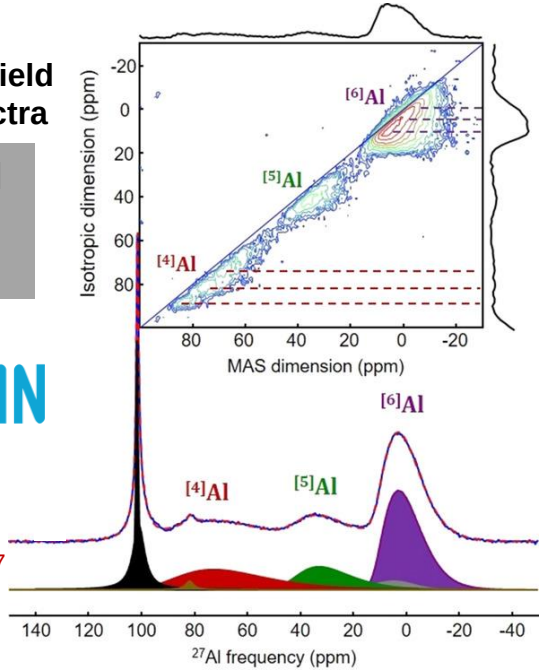
$Mg_{0.13}Ti_{0.78}\square_{0.09}O_{1.12}F_{0.40}(OH)_{0.48}$

$Ti_{0.78}\square_{0.22}O_{1.12}F_{0.40}(OH)_{0.48}$

Nat. Mater. **2017**, *16*, 1142

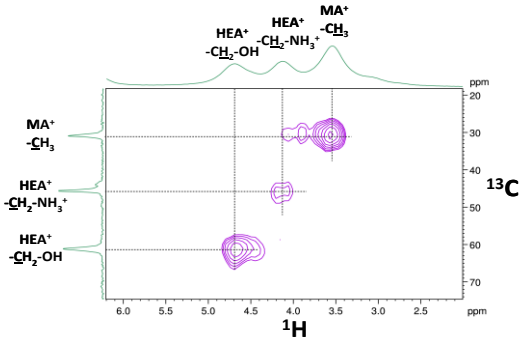
Environnements de F, H, Li et Al et quantification de F dans des oxy-hydroxy-fluorures de titane

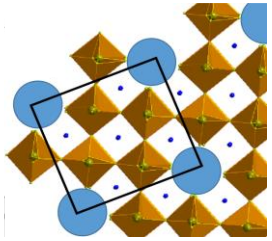
^{27}Al high field NMR spectra



Angew. Chem. Int. Ed. **2020**, *59*, 19247

MAPI derived hybrid perovskites





Angew. Chem. Int. Ed. **2017**, *56*, 16067

Projet ANR MORELESS (2019-22)

Caractérisation de la partie organique et développement de techniques de RMN du solide pour matériaux paramagnétiques

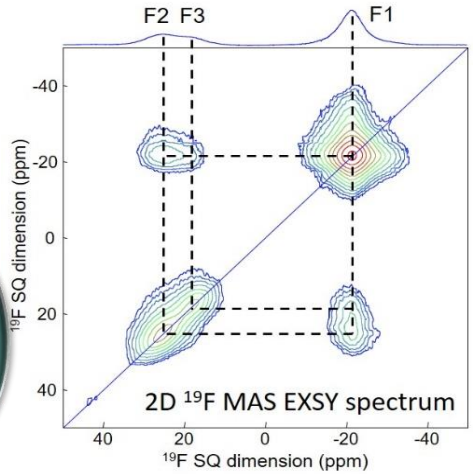
Matériaux d'anode pour batteries Li, Mg, Al

Environnement local du noyau sondé

Matériaux hybrides, à base de radicaux, polymères de coordination,...

Electrolytes solide à ions fluorures

$La_{0.97}Ba_{0.03}F_{2.97}$



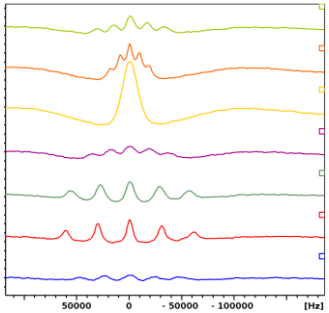
Dalton Trans. **2015**, *44*, 19625

Environnement et mobilité de F dans des solutions solides de type tysonite

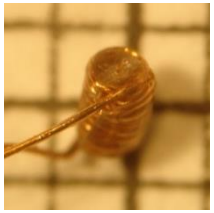
CARACTÉRISATION PAR RMN DU SOLIDE - PROJET

RMN mono-microcristaux

Caractérisation structurale par DRX sur monocristal et RMN MAS du solide de monocristaux broyés



Spectres RMN ^{27}Al microcristal de α-$CaAlF_5$ (incrément de 18° autour d'un des trois axes)



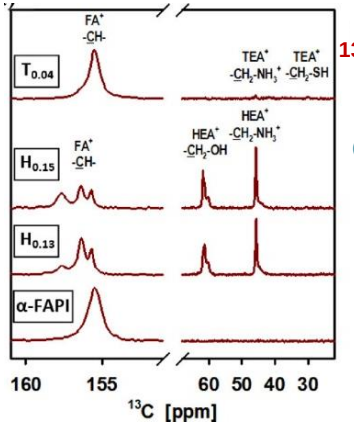
Microbobine RMN (600 mm ∅)

Bobines adaptées. Facteur de remplissage augmenté (plusieurs ordres de grandeur)

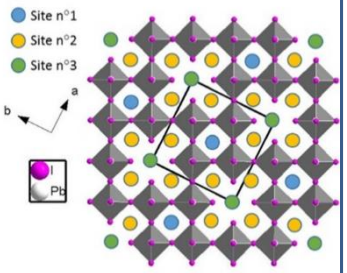
Enregistrement de spectres de noyaux quadripolaires (^{7}Li, ^{23}Na, ^{27}Al, ^{93}Nb, ...)

Collaboration externe

Projet ANR MORELESS 2019-22
(N. Mercier - MOLTECH-Anjou)
Cellules solaires pérovskite plus stables et à teneur réduite en Pb
Pérovskites hybrides $(A,A')_{1+x}Pb_{1-x}I_{3-x}$,…



Identification des cations insérés et des sites occupés



ACS Appl. Mater. Interfaces ***2019***, *11*, 20743

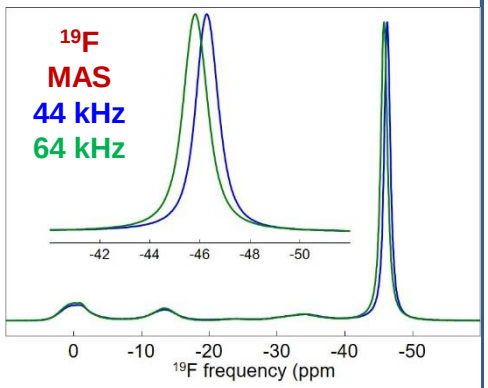
Collaborations internes

- **Matériaux fluorés pour l'énergie**
  - **Catalyse hétérogène : Projet ANR-PRCE OPIFCat (2021-24)**
  - **Stockage H_2, agents fluorants :**
    $HS\text{-}AlF_{3-x}(OH)_x$ avant et après adsorption
  - **Electrolyte pour FIB**
- **Matériaux inorganiques Bactéricides**
  Fluorures et hydroxy-fluorures bactéricides

Collaboration externe - D. Dambournet (PHENIX)

- **Matériaux anode pour batteries : environnement de Al dans oxy-hydroxydes de titane $Ti_{1.5}\square_{0.5}O_2(OH)_2{\cdot}nH_2O$, désordonné et constitué de couches de type lépidocrocite et des oxydes de titane et d'hydronium hydratés : TGIR ^{27}Al**
- **Conducteurs protoniques : incorporation de Mg et de Zn dans le réseau d'eau nanoconfinée d'une structure en feuillets de titanate: RMN ^{1}H & TGIR ^{25}Mg & ^{67}Zn…**
- **Conducteurs d'ions F^-**
  Variétés cubique et tétragonale de **$BaSnF_4$, $Ba_{1-x}Sr_xSnF_4$ (Thèse B. Mercadier):**
  Environnement et mobilité de F par RMN de ^{19}F. Modélisation structurale/des paramètres RMN ?

ERC Advanced Grant 2021 :
"Tackling electrolyte fluoride Ion Mobility, stability and Interfaces for Next-Generation solid-state batteries"



Spectres RMN ^{19}F $BaSnF_4$ tétragonal