
CONTRIBUTION DE LA SPECTROMETRIE MÖSSBAUER A LA CARACTERISATION STRUCTURALE DE COMPOSES FLUORES A BASE DE FER

Kévin Lemoine*¹, Marc Leblanc², Jean-Marc Grenèche², Annie Hemon-Ribaud², Jérôme Lhoste², and Vincent Maisonneuve²

¹Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) – Centre National de la Recherche Scientifique, Université Clermont Auvergne – Campus universitaire des Cézeaux, TSA 60026 - CS 60026, 24 avenue Blaise Pascal, 63178 Aubière, France

²Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM) – Le Mans Université, Centre National de la Recherche Scientifique – UFR Sciences et Techniques - Le Mans Université - Avenue Olivier Messiaen - 72085 LE MANS Cedex 9, France

Résumé

Les matériaux fluorés ont des applications bien connues dans le domaine de l'énergie¹ ou la catalyse.² Elles impliquent des fluorures de fer à valence mixte ou associés à un autre cation 3d préparés par divers procédés d'élaboration : voie solide, mécanosynthèse, précipitation ou décomposition thermique de fluorures hydratés. Cependant, les formulations de ces matériaux données dans la littérature sont fréquemment idéalisées et n'envisagent donc pas de substitution anionique alors que bien souvent, une substitution F-/OH- voire F-/O²⁻ peut s'opérer et en conséquence, impacter grandement les propriétés intrinsèques de ces matériaux. La détermination de la nature des environnements anioniques des cations métalliques, et en particulier ceux du fer, la connaissance de leurs états d'oxydation, la présence d'ordre/désordre cationique, est pourtant un prérequis pour mieux appréhender les relations structure-propriétés. A ce titre, plusieurs travaux ont souligné l'importance de la spectroscopie Mössbauer dans l'étude des fluorures à base de fer, mettant en lumière l'expertise remarquable de Jean-Marc Grenèche, rare à l'échelle internationale. Cette présentation rassemble ainsi les dernières études sur des fluorures de fer anhydres ou hydratés dont les structures comportent des feuillets de type HTB (Hexagonal Tungsten Bronze) afin de mettre en évidence les ordres/désordres anioniques et/ou cationiques à l'aide de la spectrométrie ⁵⁷Fe Mössbauer. Cette technique s'est révélée un outil puissant lorsqu'elle est combinée à l'analyse structurale par diffraction des rayons X sur poudres pour identifier les différents environnements du fer rencontrés dans ces matériaux fluorés.³

Références:

1. Lemoine, K.; Hémon-Ribaud, A.; Leblanc, M. *et al.* Fluorinated Materials as Positive Electrodes for Li- and Na-Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2022**, *122* (18), 14405-14439.
2. Krahl, T.; Kemnitz, E. Aluminium Fluoride-the Strongest Solid Lewis Acid: Structure and Reactivity. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7* (4), 773-796.

*Intervenant

3. Lemoine, K., Terry, A., Hémon-Ribaud, A. *et al.* Contribution of Mössbauer spectrometry to structural characterizations of iron-based fluorinated materials: Application to pyrochlore (NH₄)CuFeF₆ and a new derived hydrate. *J. Mat. Res.* **2023**, 38, 1138–1148.

Mots-Clés: Fluorures de fer, désordre anionique / cationique, feuillet HTB