

# Les caractéristiques physico-chimiques particulières du fluor

## Une voie pour des applications décisives au XX<sup>e</sup> siècle

Marc Leblanc

### Résumé

Cet article propose une revue des principales caractéristiques physico-chimiques du fluor et de ses associations covalentes, ioniques ou mixtes. L'existence des isotopes  $^{18}\text{F}$  et  $^{19}\text{F}$ , l'influence de l'électronégativité élevée du fluor, sa très grande réactivité, la faible charge électrique de l'ion fluorure sont mentionnées, ainsi que l'effet inducteur du fluor, la stabilité des liaisons C-F ou H-F et la forte association intermoléculaire de HF liquide anhydre. Les propriétés résultantes sont illustrées à partir de grands exemples d'applications en chimie organique ou inorganique : les fluorocarbones moléculaires (CFC, HFC) ou macromoléculaires (PTFE), les catalyseurs fluorés, l'insertion de groupements CF,  $\text{CF}_2$  ou  $\text{CF}_3$  dans les molécules d'intérêt thérapeutique, les milieux superacides, la séparation isotopique de l'uranium  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  à partir de  $\text{UF}_6$ , l'électrolyse de l'alumine en flux de cryolithe  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  et  $\text{AlF}_3$ , les cristaux et verres de fluorures à transparence élevée et leur émission laser dans le domaine infrarouge.

### Mots-clés

**Fluor, fluorure, catalyse, électrolyse, séparation isotopique.**

### Abstract

**The peculiar physical and chemical properties of fluorine: a guide to cutting-edge applications for the XX<sup>th</sup> century**

A review of the important physical and chemical constants of fluorine and covalent or ionic fluorine compounds is reported. The existence of  $^{18}\text{F}$  et  $^{19}\text{F}$  isotopes, the influence of the electronegativity of fluorine, the reactivity of fluorine gas and the small electric charge of fluoride ion are mentioned, together with the inductive effect of fluorine, the high stability of C-F or H-F bonds and the strong intermolecular association in anhydrous liquid HF. The resulting properties are illustrated by several applications taken from organic or inorganic chemistry: molecular (CFC or HFC) or polymeric (PTFE) fluorocarbons, fluoride catalysts, superacidic media,  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  isotope separation from  $\text{UF}_6$ , alumina electrolysis in cryolite  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  flux, laser emission and high transparency of fluoride crystals and glasses in the IR range.

### Keywords

**Fluorine, fluoride, catalysis, electrolysis, isotope separation.**

La présence quotidienne des fluorures, additionnés dans l'eau potable ou dans les dentifrices, est bien connue. Le but premier est de renforcer l'émail des dents par substitution des ions hydroxyle  $\text{OH}^-$  par les ions  $\text{F}^-$  dans l'apatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ . Ce solide minéral, de formulation plus complexe en réalité, est également retrouvé au niveau du squelette osseux. Des mécanismes d'échange et de diffusion, qui peuvent être relativement rapides, y interviennent et il est évident que les propriétés spécifiques de l'ion fluorure  $\text{F}^-$  s'y exercent. Les lignes qui suivent vont donc s'attacher à décrire quelques facettes du comportement des ions  $\text{F}^-$  ainsi que de  $\text{F}_2$  et HF [1].

## L'élément et ses associations

Une caractéristique physique essentielle de l'élément fluor est de ne posséder qu'un seul isotope naturel stable, le fluor  $^{19}\text{F}$ , et qu'un seul isotope artificiel radioactif, le fluor  $^{18}\text{F}$ , de période de demi-vie  $\tau_{1/2} = 109,5 \pm 0,5$  min [2]. Une application d'importance découlant de l'existence d'un seul isotope naturel est l'utilisation de  $\text{UF}_6$  pour la séparation isoto-

pique de l'uranium  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$ . La particularité de l'isotope  $^{18}\text{F}$  est d'être émetteur  $\beta^+ \gamma$ . La synthèse possible de molécules marquées par  $^{18}\text{F}$ , sélectivement stockées ou assimilées au niveau de sites biologiques d'intérêt, permet donc la visualisation de tumeurs (tomographie par émission de positons) ou la connaissance de cycles métaboliques.

La chimie du fluor est spécifique et des apports décisifs en termes d'applications ont jalonné l'histoire de l'élément au cours du siècle dernier [3]. Une introduction simple à cette chimie se doit, pour être didactique, de rappeler quelques propriétés essentielles [4] de l'élément et de ses associations, qu'elles soient de type covalent, ionique ou mixte.

La structure électronique de sa couche de valence,  $2s^2 2p^5$ , classe le fluor en première position de la famille des halogènes (tableau I). Le fluor est l'élément le plus électro-négatif ( $\chi = 4,0$ ) et le plus oxydant ( $E_{-1/2\text{F}_2/\text{F}^-}^0 = 2,87$  V) du tableau périodique. L'énergie de dissociation de  $\text{F}_2$  ( $E_d = 158$  kJ.mol $^{-1}$ ) est faible par comparaison à celle de  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  ou  $\text{Cl}_2$ . Il en résulte une très grande réactivité du fluor à l'état gazeux ; ceci explique les difficultés rencontrées par Henri Moissan pour isoler  $\text{F}_2$  en 1886 (électrolyse d'une solution de KF dans HF anhydre à  $-20$  °C).



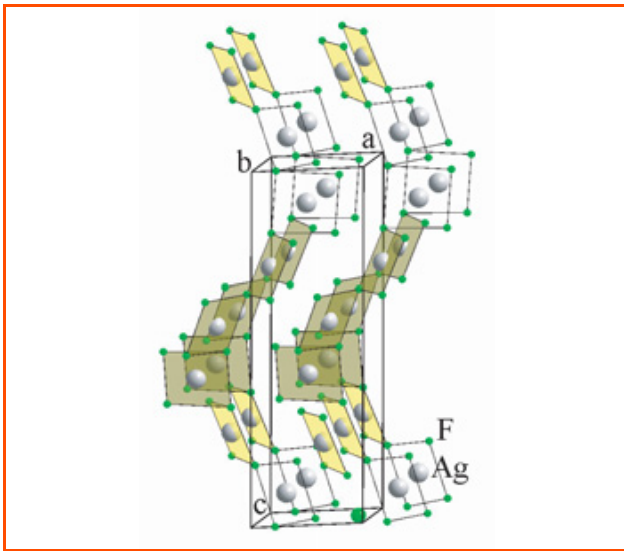


Figure 2 - Structure cristalline de  $\text{AgF}_3$  constituée de files  $\infty[\text{AgF}_2\text{F}_{2/2}]$  de polyèdres  $\text{AgF}_4$  plans carrés.

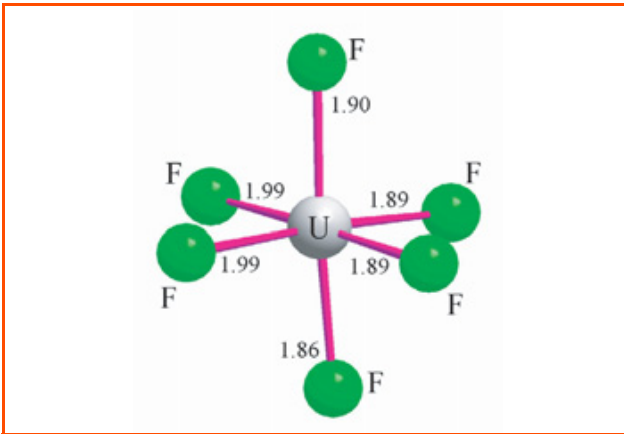


Figure 3 - Structure moléculaire de  $\text{UF}_6$  dans  $\text{UF}_6$  cristallisé.

tendance à l'ionicté est également marquée pour les fluorures des éléments des blocs d et f, ainsi que pour l'aluminium. Des degrés d'oxydation élevés sont atteints [8], en particulier lorsque  $\text{F}_2$  est préalablement photodissocié :  $\text{AgF}_3$  (figure 2),  $\text{CoF}_3$ ,  $\text{MnF}_4$ ,  $\text{NiF}_4$ ,  $\text{ReF}_7$ ,  $\text{OsF}_8$  ; ces composés sont des oxydants puissants. Le caractère moléculaire s'affirme pour les degrés d'oxydation les plus élevés,  $\text{UF}_6$  ( $T_s = 56^\circ\text{C}$ ) (figure 3),  $\text{WF}_6$  ( $T_f = 1,9^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{eb}} = 17,1^\circ\text{C}$ ). Cette propriété est mise à profit dans la séparation isotopique de l'uranium ou le dépôt de tungstène métallique à l'aide des phases  $\text{UF}_6$  ou  $\text{WF}_6$  à l'état gazeux. L'exemple des fluorures d'uranium est significatif : la distance moyenne U-F décroît lorsque le degré d'oxydation augmente, de même que la coordination et la connectivité des polyèdres  $\text{UF}_n$  (tableau II et figure 4). De façon générale, les fluorures ioniques ont des températures de fusion plus basses que celles des oxydes des mêmes cations au même degré d'oxydation :  $\text{AlF}_3$ ,  $T_s = 1\,545^\circ\text{C}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $T_f = 2\,055^\circ\text{C}$ . Le terme énergie électrostatique, qui dépend de la charge de l'anion, est en effet défavorable pour les fluorures :  $E_M = -\frac{Nz^+z^-e^2}{4\pi\epsilon_0r_0}$  ( $A$ , constante de

Tableau II - Évolution de la coordination de l'uranium, de la distance moyenne  $\langle d_{\text{U-F}} \rangle$ , de la dimensionnalité et de la connectivité des polyèdres dans les fluorures d'uranium.

	Coordinnence	$\langle d_{\text{U-F}} \rangle$ (Å)	Dimensionnalité	Connectivité
$\text{UF}_3$	8	2,47	3D	$\text{UF}_{6/3}\text{F}_{2/2}$
$\text{UF}_4$	8	2,28	3D	$\text{UF}_{8/2}$
$\text{U}_2\text{F}_9$	9	2,29	3D	$\text{UF}_{9/2}$
$\text{UF}_5$	6	2,09	1D	$\text{UF}_{4}\text{F}_{2/2}$
$\text{UF}_6$	6	1,92	0D	$\text{UF}_6$

Madelung,  $z^+$ ,  $z^-$ , charges des cations et anions,  $r_0$ , distance cation-anion) ; la charge de  $\text{F}^-$  est évidemment moitié de celle de  $\text{O}^{2-}$ , alors que les distances  $r_0$  sont très proches ( $d_{\text{Al-F}} = 1,797 \approx d_{\text{Al-O}} = 1,856 \text{ \AA}$ ). Cette faible charge contribue également à ce que les énergies de phonons soient basses dans les fluorures, de métaux lourds en particulier. De ce fait, l'intérêt des fluorures est manifeste : comme fondants, dont l'utilisation est largement antérieure à la découverte du fluor, comme verres, bien que leur tendance à la recristallisation soit plus grande que celle des verres d'oxydes, comme matrices laser pour émission dans l'infrarouge ou comme pigments. La découverte simultanée de l'électrolyse de l'aluminium par Hall et Héroult en 1890 est ainsi liée à la basse température de fusion d'un bain fluoré et à la dissolution non négligeable de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans ce bain.

L'acide fluorhydrique en solution aqueuse est un acide faible ( $\text{pK}_a = 3,06$ ). La base de Brønsted conjuguée  $\text{F}^-$  est plus faible que  $\text{OH}^-$  ; c'est une base dure et sa polarisabilité est faible (tableau I). La précipitation de fluorures à partir de solutions aqueuses va donc, en fait, conduire à des hydroxyfluorures où le taux de substitution  $x$  des ions  $\text{F}^-$  par  $\text{OH}^-$  peut être éventuellement importante. C'est le cas de  $\text{Al}_2[(\text{OH})_{0,45}\text{F}_{0,55}]_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , de type pyrochlore, contrairement à  $\text{La}[(\text{OH})_x\text{F}_{1-x}]_3$  et aux phases de type hollandite  $\text{Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}[(\text{OH})_x\text{F}_{1-x}]$  ou de type bronze hexagonal  $\text{HTB-M}[(\text{OH})_x\text{F}_{1-x}]_3$  ( $M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}$ ) où la substitution est faible.

Les paragraphes suivants vont préciser le rôle du fluor, déjà effleuré, dans un certain nombre de réactions qui ont ouvert la voie à des applications majeures au cours du siècle passé.

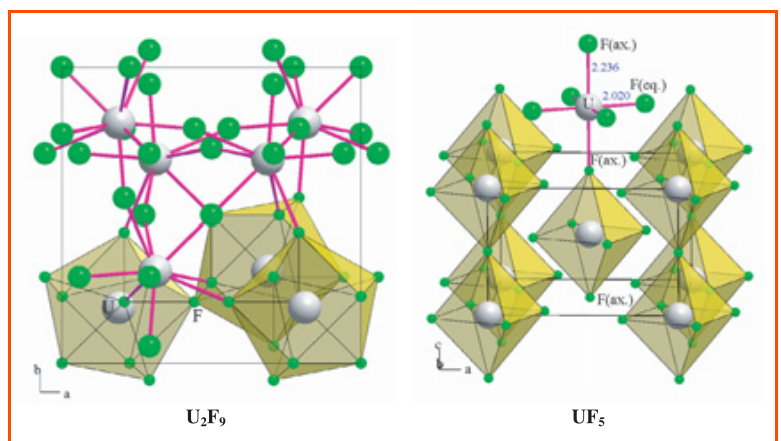
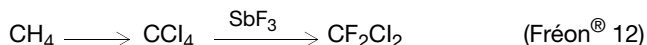


Figure 4 - Structures cristallines de  $\text{U}_2\text{F}_9$  et  $\text{UF}_5$ .

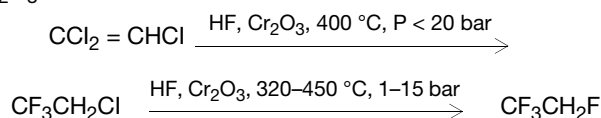
## Stabilité de la liaison C-F dans les fluorocarbones

Les réactions d'échange Cl/F, trouvées initialement en série aliphatique par Swartz en 1892 puis en série aromatique par Balz et Schiemann en 1927, ont permis de développer une chimie très riche de fluorures organiques moléculaires (introduction des Fréons® par Midgley en 1928), puis une chimie des polymères fluorés (découverte du Teflon® par Plunkett en 1938).

Toutes les méthodes de préparation des fluorocarbones moléculaires utilisent un réactif fluorant (HF, CoF<sub>3</sub>...) associé à un catalyseur, un même fluorure pouvant jouer simultanément les deux rôles (SbF<sub>3</sub> par exemple). La synthèse, réalisée à partir des oléfines, est conduite en deux étapes :



Les Fréons® ou CFC sont non toxiques et non inflammables ; ils présentent une bonne capacité calorifique jointe à une enthalpie de vaporisation élevée. En raison de leur impact sur la couche d'ozone après libération dans l'atmosphère, ces CFC ont vu diminuer fortement leur production, de 1 Mt en 1988 à 50 000 t en 1997, au profit d'hydrofluorocarbones HFC tels que CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F. L'un des procédés de synthèse de CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F à partir du trichloréthylène fait intervenir des réactions d'addition et d'échange Cl/F par HF gaz en présence d'un catalyseur, en particulier Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :



Le catalyseur Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est préalablement activé sous un courant de HF gaz. Il est supposé qu'une fluoration, au moins superficielle, intervient pour donner une forme cristalline de CrF<sub>3</sub>, la variété HTB (« hexagonal tungsten bronze ») (figure 5). Dans cette variété de CrF<sub>3</sub>, des octaèdres CrF<sub>6</sub> construisent des cavités à section hexagonale où des molécules d'eau ou de HF peuvent être présentes. Il a été démontré récemment qu'une légère substitution F<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup> intervenait, mais que l'acidité de Brønsted ainsi créée était plutôt défavorable à cette catalyse [9]. Les sites de Lewis, liés à la présence de sites anioniques lacunaires en surface, sont donc

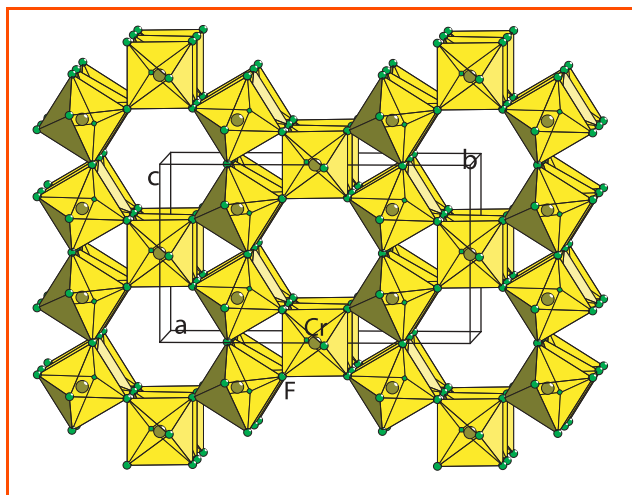


Figure 5 - Structure cristalline de la variété HTB de CrF<sub>3</sub>.

plutôt responsables de l'activité catalytique ; ces lacunes (□) peuvent provenir de la substitution  $2\text{F}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \square$  ou de la présence de cations métalliques à des degrés d'oxydation plus élevés.

Un autre HFC, l'heptafluoropropane CF<sub>3</sub>CHFCF<sub>3</sub>, est utilisé maintenant pour l'extinction des feux, en remplacement des Halons® CF<sub>3</sub>Br et CF<sub>2</sub>ClBr, gaz à effet de serre contribuant également à la destruction de l'ozone.

Les fluoropolymères ont reçu de très larges applications technologiques en raison de leur faible constante diélectrique,  $\epsilon = 2,1$  pour le Teflon® (isolation des conducteurs haute tension), de leur excellente résistance chimique (autoclaves pour la dissolution d'échantillons à analyser). Leur énergie de surface,  $\gamma_{\text{solide}} = 5-20 \text{ mJ.m}^{-2}$ , est faible par comparaison à celle de SiO<sub>2</sub> ( $\gamma_{\text{solide}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$ ) par exemple ; leur mouillabilité par la majorité des solvants (énergie de surface  $\gamma_{\text{liquide}}$ ) est donc faible et l'angle de contact  $\theta$  est grand (figure 6). En effet, cet angle est relié aux énergies de surface, du liquide, du solide et de l'interface solide-liquide, par la relation de Young :

$$\gamma_{\text{liquide}} \cos\theta = \gamma_{\text{solide}} - \gamma_{\text{solide/liquide}}$$

Une valeur faible de  $\gamma_{\text{solide}}$  entraîne une valeur faible et même négative de  $\cos\theta$ .

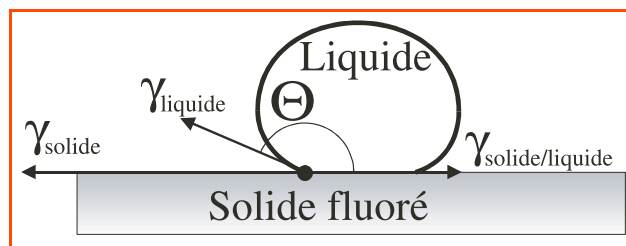
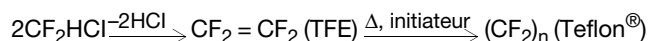


Figure 6 - Angle de contact  $\theta$  entre une goutte de liquide non mouillant et un solide.

L'élaboration du polytétrafluoroéthylène (PTFE ou Teflon®) comporte une étape intermédiaire de synthèse du tétrafluoroéthylène (TFE) :



La réaction à température ambiante entre le fluor et le carbone graphite C<sub>g</sub> est catalysée par HF et conduit, pour de faibles rapports F/C, à une intercalation réversible d'anions F<sup>-</sup> entre les feuillets graphène plans (hybridation sp<sup>2</sup> du carbone) ; des électrons  $\pi$  du feuillet graphène sont transférés vers le fluor :



Ces phases C<sub>x</sub>F ( $x \geq 3$ ) sont des cathodes de piles au lithium (2-3 V, 600-800 mAh.g<sup>-1</sup>). Pour des rapports F/C élevés, des liaisons covalentes s'établissent entre C et F, et pour  $x = 1,0$ , les feuillets en nid d'abeille du graphite ne sont plus plans et l'hybridation du carbone est alors sp<sup>3</sup>. Ces composés sont des lubrifiants par exemple.

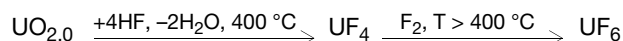
## La séparation isotopique de l'uranium

L'existence d'un seul isotope naturel du fluor, le fluor <sup>19</sup>F, la structure moléculaire de UF<sub>6</sub>, qui implique une température de sublimation relativement basse (56 °C), et sa stabilité (E<sub>d</sub> = 288 kJ.mol<sup>-1</sup> pour la réaction UF<sub>6</sub> + hv → UF<sub>5</sub> + F) [10]



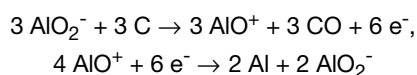
permettent la séparation la plus efficace des isotopes  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  de l'uranium [11]. Il n'existe, en effet, que deux molécules de masses différentes,  $^{235}\text{U}^{19}\text{F}_6$  et  $^{238}\text{U}^{19}\text{F}_6$  (quatre pour  $\text{UCl}_6$ ). Le processus de diffusion de  $\text{UF}_6$  est conduit entre 80 et 100 °C au travers de membranes poreuses d'alumine vis-à-vis desquelles la réactivité de  $\text{UF}_6$  est faible. Une méthode de centrifugation est également possible et constitue d'ailleurs la technologie d'avenir.

La préparation de  $\text{UF}_6$  n'est pas réalisée à partir d'oxydes d'uranium (VI), l'oxyfluorure stable  $\text{UO}_2\text{F}_2$  étant obtenu. La cinétique de fluoration de  $\text{UO}_2\text{F}_2$  par  $\text{F}_2$  (2 mol) est lente ; de ce fait, les oxydes d'uranium (VI) sont préalablement réduits sous hydrogène en oxyde d'uranium  $\text{UO}_{2+x}$ . Cet oxyde est alors fluoré sous  $\text{HF}$  gaz (4 mol) pour donner  $\text{UF}_4$ , qui est ensuite oxydé par  $\text{F}_2$  gaz (1 mol) :



## Les flux de fluorures et l'électrolyse de l'alumine

La cryolithe  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  est un minéral naturel, maintenant produit par précipitation à partir du mélange de solutions d'aluminate de sodium  $\text{NaAlO}_2$  et d'acide fluorhydrique.  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  présente une température de fusion de 1 009 °C et l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $T_f = 2\,055\text{ }^\circ\text{C}$ ) se dissout dans  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  liquide à raison de 10 à 15 % en poids ; la température de solidification du mélange eutectique formé s'abaisse alors à 962 °C et les espèces ioniques  $\text{AlO}_2^-$  et  $\text{AlO}^+$  sont formées. Une composition légèrement différente, où  $\text{CaF}_2$  est introduit, est utilisée pour l'électrolyse de l'alumine au niveau industriel :  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  80-85 %,  $\text{AlF}_3$  5-7 %,  $\text{CaF}_2$  5-7 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2-8 %. Les anodes sont des barres en carbone ; l'aluminium fondu ( $T_f = 660,1\text{ }^\circ\text{C}$ ) est formé au fond de la cuve d'électrolyse, également en carbone, qui constitue la cathode. La tension appliquée est de 4,5 V pour une densité de courant de 1  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Les réactions qui interviennent à l'anode et à la cathode sont respectivement :



## La transparence infrarouge et les fluorures pour l'optique

L'intérêt apporté aux fluorures, cristallisés [12] ou vitreux [13], est lié à leur gamme de transmission particulièrement étendue et à l'efficacité quantique élevée d'émission des éléments 4f, ou terres rares REE (« rare earth element »), introduits comme dopants. Plusieurs compositions de verres sont indiquées au *tableau III*, accompagnées de quelques caractéristiques [14]. En raison de l'ionicité des liaisons REE-F, les probabilités de transition 4f-4f dans les fluorures y sont plus faibles que dans les oxydes et les durées de vie des

niveaux excités y sont plus longues. Vers l'infrarouge, la transparence, limitée par des processus d'absorption multiphonons de faible énergie (excitation de vibrations de réseau), est élevée ; les énergies de phonons mises en jeu sont de l'ordre de  $500\text{ cm}^{-1}$ , aussi bien dans les cristaux ( $465\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{CaF}_2$ ,  $490\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{LiYF}_4$ ), que dans les verres ( $580\text{ cm}^{-1}$  pour ZBLAN). La fenêtre de transparence se ferme donc au-delà de  $5\text{ }\mu\text{m}$  pour ZBLAN, de  $10\text{ }\mu\text{m}$  pour  $\text{CaF}_2$ , alors que la silice  $\text{SiO}_2$  est absorbante à partir de  $3\text{ }\mu\text{m}$  (bande de vibration Si-O à  $1\,100\text{ cm}^{-1}$ ). La situation relative des fluorures et oxydes est inverse pour la transmission vers l'ultraviolet : fermeture vers  $0,25\text{ }\mu\text{m}$  (5 eV) pour les fluorures, vers  $0,16\text{ }\mu\text{m}$  (8 eV) pour la silice. Il faut noter que la substitution des ions oxyde par les ions fluorure, de polarisabilité plus faible, abaisse les indices, comme ceci a été observé dans des couches transparentes conductrices  $\text{SnO}_2:\text{F}$  et  $\text{ZnO}:\text{F}$ .

L'émission laser peut être obtenue dans des cristaux massifs mais aussi dans des fibres de fluorures, aussi bien dans le visible que dans l'infrarouge ou l'ultraviolet. Le développement de ces sources laser dans l'infrarouge ouvre la voie à de multiples applications : la détection de polluants atmosphériques (Lidar), l'analyse biochimique ou la chirurgie, en particulier. Par exemple, une émission à  $4,34\text{ }\mu\text{m}$  a été obtenue avec des cristaux de  $\text{LiYF}_4:\text{Dy}^{3+}$  et à  $2,35\text{ }\mu\text{m}$  dans une fibre ZBLAN dopée thulium  $\text{Tm}^{3+}$ . Des guides d'onde de sections micrométriques ont également été réalisés en verres de fluorures, par dépôt sous vide ou par échange ionique [15]. Les fonctions de multiplexage et d'amplification y sont recherchées pour le transport de l'information.

## Conclusion

En l'espace d'un siècle, il est absolument évident que les fluorures, le fluor et l'acide fluorhydrique ont pris une place irremplaçable dans de multiples procédés de chimie organique ou inorganique. Les fluorures sont réellement devenus des matériaux pour la catalyse, l'optique, la réfrigération... En dépit des contraintes liées à leur élaboration et à leur usage, leur rôle ne semble pas devoir décroître, tant leurs champs d'investigation s'élargissent. Il faut citer, en ce sens, le domaine tout à fait récent de la biochimie du vivant.

## Remerciements

L'auteur remercie vivement Alain Demourgues (ICMB, Bordeaux), Bertrand Morel (Comurhex, Pierrelatte), Brigitte Boulard et Vincent Maisonneuve (LdOF, Le Mans) pour une lecture attentive du manuscrit.

## Références

- [1] *Inorganic Solid Fluorides: Chemistry and Physics*, P. Hagenmuller (ed), Academic Press, Lausanne, **1985**.
- [2] O'Donnell T.A., Fluorine, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, J.C. Jr Bailar, H.J. Emeleus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson (eds), Pergamon Press, Oxford, **1975**, 2, p. 1009.
- [3] Dolbier W.R. Jr., Fluorine chemistry at the millennium, *J. Fluorine Chem.*, **2005**, 126, p. 157.
- [4] Wakselman C., La chimie du fluor, cent ans après Moissan, *L'Act. Chim.*, nov. **1986**, p. 20.
- [5] Downs A.J., Adams C.J., Chlorine, bromine, iode and astatine, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, J.C. Jr Bailar, H.J. Emeleus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson (eds), Pergamon Press, Oxford, **1975**, 2, p. 1107.
- [6] Olah G.A., One hundred years of carbocations and their significance in chemistry, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, p. 5943.

Tableau III - Compositions, fenêtres de transparence ( $\mu\text{m}$ ), indices et propriétés thermiques de quelques verres fluorés (températures en °C).

Acronyme	Composition	$T_g$	$T_x$	$T_f$	Fenêtre	n
ZBLAN	$53\text{ZrF}_4\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}4\text{LaF}_3\text{-}3\text{AlF}_3\text{-}20\text{NaF}$	262	352	455	0,2-8,0	1,498
PZG	$39\text{PbF}_2\text{-}29\text{ZnF}_2\text{-}32\text{GaF}_3$	266	304	543	0,3-8,0	1,574
PBI	$20\text{PbF}_2\text{-}25\text{BaF}_2\text{-}50\text{InF}_3\text{-}5\text{YF}_3\text{-}2\text{AlF}_3\text{-}5\text{SrF}_2$	283	351	608	0,3-8,3	1,547
BIZYbT	$30\text{BaF}_2\text{-}30\text{InF}_3\text{-}20\text{ZnF}_2\text{-}10\text{YbF}_3\text{-}10\text{ThF}_4$	337	447	550	0,3-8,2	1,517

- [7] Fahy J., Duflos A., Ribet J.-P., Jacquesy J.-C., Berrier C., Jouannetaud M.-P., Zunino F., *Vinca* alkaloids in superacidic media: a method for creating a new family of antitumor derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, p. 8576.
- [8] emva B., Lutar K., Jesih A., Casteel W.J. Jr., Wilkinson A.P., Cox D.E., Bartlett N., Thermodynamically unstable fluorides of nickel: NiF<sub>4</sub> and NiF<sub>3</sub>; syntheses and properties, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 10025.
- [9] Vimont A., Lavalley J.-C., Francke L., Demourgues A., Tressaud A., Daturi M., Infrared study of the surface properties of HTB-type Al-, Cr-, Fe-hydroxyfluorides, *J. Phys. Chem.*, **2004**, *108*, p. 3246.
- [10] Lewis W.B., Zeltmann A.H., Opto-acoustic spectroscopy and the energy of photodissociation of uranium hexafluoride, *J. Photochem.*, **1980**, *12*, p. 51.
- [11] Lee J.A., Marples J.A.C., The actinides, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, J.C. Jr Bailar, H.J. Emeleus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson (eds), Pergamon Press, Oxford, **1975**, *5*, p. 5.
- [12] Fouassier C., Luminescent properties of fluorides, *Advanced Inorganic Fluorides*, T. Nakajima, B. emva, A. Tressaud (eds), Elsevier, Lausanne, **2000**, p. 315.
- [13] Adam J.L., Optical properties and applications of fluoride glasses, *Advanced Inorganic Fluorides*, T. Nakajima, B. emva, A. Tressaud (eds), Elsevier, Lausanne, **2000**, p. 235.
- [14] France P.W., Drexhage M.G., Parker J.M., Moore M.W., Carter S.F., Wright J.V., *Fluoride Glass Optical Fibers*, Blackie, Glasgow, **1990**.
- [15] Vasiliev I., Guy S., Jacquier B., Boulard B., Gao Y., Duverger C., Adam J.L., Haquin H., Couchaud M., Fulbert L., Cassagnettes C., Room F., Barbier D., Propagation losses and gain measurements in erbium doped fluoride glass channel waveguides by use of a double-pass technique, *Applied Optics*, **2005**, *44*, p. 4678.



### Marc Leblanc

est professeur à l'Université du Maine et directeur du Laboratoire des oxydes et fluorures\*.

\* Laboratoire des oxydes et fluorures, Faculté des sciences et techniques, Université du Maine, 72085 Le Mans Cedex 9.  
Tél. : 02 43 83 35 60.  
Courriel : marc.leblanc@univ-lemans.fr

## Functionalised Metal Fluorides - FUNFLUOS

Topic for 2004-2007: Understanding materials phenomena

FUNFLUOS, the 6<sup>th</sup> Framework programme of the EU targets a specific branch of material science - solid metal fluorides with functionalised surfaces. The project involves both fundamental and applied research combining innovative synthesis methods with highly sophisticated characterisation, simulation /modelling and applications. The objective is to explore the upper limits of surface area, porosity, acidity and thermal stability possible for these materials. Processes to control, tailor and modify target characteristics of the relevant materials for specific applications will be established.

### Main activities and objectives of the project

Activities	Objectives
<p><b>Synthesis:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>sol-gel routes to fluorides</li> <li>micro-wave hydrothermal routes</li> <li>plasma fluorination</li> <li>surface modification</li> <li>use of non-conventional precursors (aerogels, xerogels...)</li> </ul>	<p>Development of highly innovative synthetic routes.</p> <p>Preparation of fluorides or fluorinated materials with:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>unconventionally high surface areas, porosities and Lewis acidities</li> <li>tailored surface characteristics</li> </ul>
<p><b>Advanced characterisation:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>focus on the methods to investigate highly disordered solids</li> <li>in situ monitoring</li> <li>advanced surface science techniques</li> </ul>	<p>Understanding the chemical and physical phenomena related to:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>the preparation of different precursors</li> <li>the fluorination or fluoride formation processes</li> <li>the modification of surface</li> <li>the formation of high surface areas and highly Lewis acidic fluorides or fluorinated materials</li> </ul>
<p><b>Theory:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>theoretical elaboration of experimental results</li> <li>simulation/modelling of surface processes</li> <li>theoretical models, predictive modelling</li> </ul>	<p>Establishing the theoretical background and models for simulation and modelling</p>
<p><b>Application-oriented research:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>catalytic tests in model and industrially relevant fluoro-organic and organic syntheses</li> <li>highly reactive solids as fluorinating agents</li> <li>fluoride-based nanopowders</li> </ul>	<p>Development of strong Lewis acid solid catalysts as possible replacements for homogeneous catalysts such as SbF<sub>5</sub> or AlCl<sub>3</sub></p> <p>Solid fluoride-based materials with tailored bulk and surface characteristics</p> <p>Functionalised fluoride-based nanomaterials used as pigments and in optics and other fields of application</p>

**Consortium members:** Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin, Germany (Prof. E. Kemnitz); Centre National de la Recherche Scientifique, ICMCB, Bordeaux, France (Prof. A. Tressaud); LCS, Caen, France (Prof M. Daturi); University of Glasgow, Glasgow, UK (Prof. J. M. Winfield); Jožef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia (Dr. T. Skapin); University of Manchester, Institute of Science and Technology, Manchester, UK (Dr. S.L.M. Schroeder); Pharmpur GmbH, Augsburg, Germany (Dr. D.-H. Menz); Imperial College London, London, UK (Prof. N. M. Harrison)

### Contact:

Coordinator: Prof. Erhard Kemnitz, Berlin (erhard.kemnitz@chemie.hu-berlin.de)  
Dissemination officer: Dr. Alain Tressaud, Bordeaux (tressaud@icmcb-bordeaux.cnrs.fr)  
<http://www.funfluos.com>