

# Le fluor dans tous ses états

Alain Tressaud

## Résumé

Le développement et les applications de nouveaux matériaux sont de nos jours très fortement influencés par leur impact sur notre environnement. Bien que les bénéfices du fluor et des produits fluorés se manifestent dans de nombreux domaines, certains inconvénients ne peuvent être minimisés. L'expansion des CFC, HCFC et autres PFC suivie de leur bannissement est présentée, ainsi que les mesures qui ont été prises afin de limiter la déplétion de la couche d'ozone stratosphérique et les méfaits des gaz à effet de serre. Les avancées spectaculaires liées au fluor et aux matériaux fluorés qui ont marqué le XX<sup>e</sup> siècle sont détaillées : utilisation de fondants fluorés permettant la synthèse de l'aluminium, nouvelles molécules organiques fluorées à propriétés hautement sélectives, révolution du Téflon<sup>®</sup> et des plastiques fluorés, apparition de multiples molécules fluorées ayant des aspects bénéfiques en pharmacie, médecine, agriculture et sciences biomédicales. Les principales utilisations actuelles des matériaux fluorés inorganiques sont ensuite abordées : usage des fluorures minéraux et de sous-produits fluorés, réduction des rejets fluorés, place décisive des composants fluorés en photonique, électronique, production et stockage de l'énergie (cycle nucléaire, batteries Li-ion...). Enfin, la question de savoir si cet élément est bénéfique ou hostile à l'homme et à son environnement, notamment en termes de pollution atmosphérique et santé buccodentaire, est discutée en considérant sa place globale dans la nature.

## Mots-clés

**Fluor, aluminium, fluorures minéraux, fluoropolymères, photonique, électronique, production et stockage de l'énergie, GES, pollution atmosphérique et santé buccodentaire.**

## Abstract

### Contribution of fluorine for betterment of science and technology

Applications of new materials are nowadays strongly influenced by their impact on our environment. Although the benefits of fluorine and fluorinated products are manifested in many fields, some disadvantages should not be underestimated. The development followed by the banning of CFCs, HCFCs and other PFCs is presented, as well as regulations taken to limit the depletion of the stratospheric ozone layer and the harmful effects of greenhouse gases. The spectacular breakthroughs relative to fluorine and fluorinated materials which have marked these last decades is detailed: use of fluorinated fluxes for the synthesis of aluminum, novel fluorinated organic molecules with highly selective properties, revolution of Teflon<sup>®</sup> and fluorinated plastics, discovery of multiple fluorinated molecules with beneficial aspects in pharmacy, medicine, agriculture and biomedical sciences. The major current uses of inorganic fluorinated materials is then addressed: use of mineral fluorides and fluorinated by-products, reduction of fluorinated emissions, decisive place of the fluorinated components in photonics, electronics, production and storage of energy (nuclear cycle, Li-ion batteries...). Finally, the question to assess whether this element is beneficial or hostile to humans and their environment – particularly in terms of air pollution and oral health – is discussed by taking into account its overall place in nature.

## Keywords

**Fluorine, aluminium, inorganic fluorides, fluoropolymers, photonics, electronics, energy production and storage, GWP, air pollution, oral health.**

Ces dernières années, la prolifération *via* les médias, Internet et les réseaux sociaux d'un flot d'informations ne comportant pas – ou très peu – de confirmations scientifiques vérifiables s'est considérablement amplifiée. Ces informations, qui sont souvent sorties de leur contexte, perturbent considérablement la compréhension globale des phénomènes et font parfois un amalgame entre croyances et sciences. Parmi les nombreux exemples, on peut citer dans le domaine du fluor et des produits fluorés, le documentaire diffusé en avril 2016 à la télévision [1].

On peut avancer que l'histoire du fluor et des produits fluorés, ainsi que leur impact sur notre vie de tous les jours, entrent dans le contexte général de la confrontation entre science et société, c'est-à-dire entre bénéfices et préjudices pour l'homme et son environnement. La présentation de quelques grandes découvertes et améliorations

technologiques qui ont ponctué le XX<sup>e</sup> et ce début de XXI<sup>e</sup> siècle peuvent illustrer ce propos. Parmi ces avancées, certaines ont dû être remises en cause en raison de graves perturbations causées sur l'homme et son environnement par des produits fluorés. À partir du moment où il s'est avéré que ces produits étaient susceptibles de créer des problèmes majeurs, les chercheurs ont tout mis en œuvre pour proposer les solutions les mieux adaptées.

À l'occasion de son séminaire national 2017, le GIS-CNRS « Réseau Français du Fluor » [2] (voir p. 11) a proposé à *L'Actualité Chimique* les quelques articles ci-après qui couvrent divers champs scientifiques liés au fluor et apportent à ses lecteurs des éléments pour mieux appréhender la globalité des questions posées par divers médias sur la nocivité de certains produits fluorés.

## Quelques avancées spectaculaires liées au fluor et aux matériaux fluorés depuis le début du XX<sup>e</sup> siècle

Dès son isolation en 1886 par Henri Moissan, le fluor a donné lieu à des progrès technologiques remarquables dans des domaines très variés, parmi lesquels, chronologiquement :

- L'utilisation de fondants fluorés permettant la synthèse de l'aluminium avec toutes les fulgurantes avancées technologiques que l'on connaît aujourd'hui dans les transports, l'aéronautique, les conditionnements alimentaires.

- Le remplacement de l'ammoniac par les « fréons » comme réfrigérants industriels, suivi de la mise en cause des perfluorocarbures (PFC) et des chlorofluorocarbures (CFC) dans plusieurs graves problèmes environnementaux. Notons qu'actuellement, les substances qui appauvrissent la couche d'ozone telles que les CFC et les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) sont interdites et de nouveaux composés de remplacement à faible potentiel de réchauffement planétaire (« global warming potential », GWP) sont proposés, tels les hydrofluorooléfines (HFO).

- Le développement de la chimie organique du fluor conduisant à de nouvelles molécules à propriétés hautement sélectives (composés fluorosulfurés utilisés comme stéroïdes, dérivés de l'acide trifluoré, sucres, vitamines), et à l'utilisation de milieux superacides servant à la production de carburants à haut indice d'octane.

- La révolution du Téflon<sup>®</sup> et des plastiques fluorés dans l'industrie et notre vie quotidienne : traitement des vêtements, biomatériaux pour chirurgie cardiovasculaire, équipements de cuisine, tissus qui « respirent » après traitement par Gore-Tex<sup>®</sup>, protection des œuvres d'art... Ces questions sont traitées dans l'article de Bruno Améduri (voir p. 22).

- La dernière partie du XX<sup>e</sup> siècle a été marquée par l'apparition de multiples molécules fluorées ayant des aspects bénéfiques pour l'agriculture, la pharmacie, la médecine et les sciences biomédicales, avec plus de 600 000 composés contenant au moins un atome de fluor. Ces médicaments ont des propriétés anticancéreuses, anti-inflammatoires, analgésiques ou antidépresseurs, et sont utilisés dans des domaines aussi variés que le traitement du cancer, de la malaria, le dépistage précoce de la maladie d'Alzheimer, mais aussi en imagerie médicale (<sup>18</sup>F TEP-scan), etc. L'incontournable explosion de molécules fluorées en médecine et sciences de la vie est présentée par Thierry Billard et Emmanuel Magnier (voir p. 31).

- Par ailleurs, les avantages dus à la fonctionnalisation (oléo- et hydrophobie) des propriétés de surface utilisant des espèces fluorées – protection du patrimoine culturel, couches anti-graffiti et antireflets, absorbeurs UV, protection automobile – sont traités par Thierry Darmanin, Guilhem Godeau, Sonia Amigoni et Frédéric Guittard (voir p. 35).

Nous revenons ici sur la place décisive des fluorures inorganiques dans l'industrie à l'aide de quelques exemples marquants sur l'importance des matériaux fluorés dans le développement durable, la réutilisation des sous-produits fluorés, le stockage et la production de l'énergie, la photonique et l'électronique.

Notons qu'en 2006, le numéro spécial « Fluor et produits fluorés à l'aube du XXI<sup>e</sup> siècle » de *L'Actualité Chimique* faisait le point à l'occasion du centenaire du prix Nobel de chimie décerné à Henri Moissan [3] et qu'en 2011 paraissait l'ouvrage *Le fluor : histoire, applications et paradoxes* [4] dont de nombreux éléments ont alimenté cet article.

## Exemples d'utilisations de fluorures minéraux et de sous-produits fluorés

Quelques mots sur les spécificités du fluor (F<sub>2</sub>) qui entraînent la plupart des applications des composés fluorés. Élément le plus réactif du tableau périodique, il réagit avec quasiment toutes les substances hormis certains alliages spéciaux et deux gaz rares : l'hélium et le néon. Sa très faible énergie de dissociation (153 kJ/mole) est responsable de son exceptionnelle réactivité, et il possède l'électronégativité la plus élevée sur l'échelle de Pauling :  $\chi = 4$  ( $\chi_{\text{O}} = 3,45$  ;  $\chi_{\text{Cl}} = 2,8$ ). Avec un rayon de van der Waals de 0,135 nm, voisin de celui de l'oxygène (0,14 nm), l'ion fluorure peut facilement se substituer aux ions O<sup>2-</sup> et OH<sup>-</sup> dans les solides inorganiques. Dans de très nombreux composés, il donne de très fortes énergies de liaison : F–C (490 kJ/mol), F–H (570 kJ/mol) ou F–S (330 kJ/mol), conduisant à des produits d'une très grande stabilité.

Le *tableau 1* rassemble les champs applicatifs des minéraux et gaz fluorés. Parmi les principaux types de matériaux cités, signalons que les ressources mondiales en CaF<sub>2</sub> sont évaluées à 500 Mt, avec 80 % des réserves en Chine. Au rythme d'une utilisation de 5 Mt par an, on risque de s'acheminer vers leur appauvrissement accéléré d'ici un siècle.

### Synthèse électrochimique de l'aluminium et réduction des rejets fluorés

L'appauvrissement des ressources minières est un problème majeur pour l'avenir. Un exemple très instructif nous est donné par la mine de la cryolite située à Ivigtut, Groenland. Ce gisement fut la plus importante source mondiale de minerais de fluoroaluminates, en particulier de cryolite Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>. L'exploitation commença dès 1850, d'abord pour la fabrication d'alun, d'engrais et même d'aluminium directement par réduction de cryolite pure. Après la découverte du procédé Hall-Héroult en 1886, ce stock naturel fut un formidable atout pour l'essor de l'industrie de l'aluminium, mais par contrecoup, cela causa la destruction totale du site. Entre 1890 et 1960, la production explosa avec 3,5 Mt extraits jusqu'à l'arrêt de l'exploitation en 1987 en raison de l'épuisement total du filon.

Actuellement, l'étape d'électrolyse en bains fluorés utilise toujours des procédés très proches de celui d'Hall-Héroult. L'alumine est dissoute à 980 °C dans un bain de cryolite fondue (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>). Des ajouts de AlF<sub>3</sub> et CaF<sub>2</sub> permettent d'augmenter l'efficacité de la cellule électrolytique et d'abaisser la température d'utilisation. Aujourd'hui, en l'absence de quantités suffisantes de cryolite, ce sont les minerais de fluorine (CaF<sub>2</sub> de qualité « grade métallurgique » (voir *tableau 1*) qui fournissent l'essentiel des fondants. Durant l'électrolyse, de petites quantités de PFC sont produites à l'anode : c'est l'effet d'anode [6]. Cet effet intervient lorsque le taux d'alumine devient trop faible dans les cuves à électrolyse et cause une élévation du courant électrique et une décomposition du bain fluoré avec formation de fluor. Le gaz réagit alors avec l'anode de carbone pour donner naissance à des PFC, essentiellement CF<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>. Une nouvelle technologie – le procédé à anodes précuites (CWPB, « centre-worked prebake ») – permet de limiter ces émissions. Ces centres de traitement sont efficaces à plus de 99 %. En 60 ans, l'amélioration de la technologie a ainsi permis de réduire de plus de quinze fois les émissions de fluorures (par tonne d'aluminium produit) : de 12-15 kg en 1940-1955 à 0,3-2 kg entre 1975 et 2016. Notons que pour l'ensemble du groupe Aluminium-Pechiney-France (groupe Rio Tinto), les quantités de résidus fluorés

Tableau I - Principales applications industrielles des fluorures minéraux et gazeux (d'après [5a]).

Minéraux et composés fluorés naturels	Utilisations
Fluorine, spath fluor : CaF <sub>2</sub>	Grade métallurgique (60-85 %) : agent anti-moussant, industries Al, Fe, Mg et non-ferreux Grade céramique (85-96 %) : industries verres et émaux Grade acide (> 97 %) : production HF (3 Mm <sup>3</sup> /an) Cristaux grade optique (99 %) : optoélectronique, fenêtres IR et pour laser UV à 2 980 nm
Fluorocarbonates de type bastnaésite	Extraction et industries des terres rares : électronique, optoélectronique, télévisions...
Aluminosilicates fluorés : fluormica, muscovite	Enduits, industries papier peint, caoutchouc, plastiques, adhésifs, cosmétiques, composites verres-micas, vitrocéramiques, céramiques pour électronique, résines composites pour dentisterie...
Fluoroaluminates minéraux	Industrie Al, fondants
Cristaux fluoroaluminates dopés	Optoélectronique, laser
Fluorures synthétiques	
Acide hydrofluorhydrique HF	Industrie Al, aciers, fonderies, catalyseur d'alkylation, purification de Ta, Nb, synthèse d'organofluorés
Fluorométallates alcalins	Flux divers
Fluorosels lithiés : LiPF <sub>6</sub> , LiAsF <sub>6</sub>	Électrochimie, batteries Li-ion
Fluorophosphates	Dentifrices, chimie fine, biomatériaux
MgF <sub>2</sub>	Grade optique : optiques pour lasers excimères, dépôts antireflets
NaF	Additif dentaire, dentifrices, bactéricide, adhésifs, industrie du papier et de construction
Fluoroborates alcalins : KBF <sub>4</sub>	Flux de brasure, soudure Al, Mg, électrochimie, chimie fine
NH <sub>4</sub> F	Agent polissant, mordant pour textiles, extraction des terres rares, décapage et gravure sur verre
NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>	Décapage et gravure sur verre, désinfectant, flux en métallurgie, poterie
ZnF <sub>2</sub>	Flux brasure
(Oxy)fluorométallates complexes	Catalyseurs, composants en optique, optoélectronique, quantum dots à semi-conducteurs (SCQD), optique non linéaire, batteries Li-ion, imagerie médicale, diagnostics médicaux, photovoltaïsme, photocatalyse
Carbones fluorés	Batteries Li-ion, lubrifiants, composants électroniques
Gaz fluorés	
F <sub>2</sub>	Industrie nucléaire, automobiles, décapage en électronique, chimie fine, synthèse organofluorés
NF <sub>3</sub>	Électronique
SF <sub>6</sub>	Isolant électrique, centrales de distribution électrique
WF <sub>6</sub>	Électronique, dépôt tungstène
F <sub>2</sub> , CF <sub>4</sub> , c-C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> , CHF <sub>3</sub>	Traitements de surface par plasmas fluorés radiofréquence

sont passées de 1 500 t/an après la Seconde Guerre mondiale à 60 t/an de nos jours.

### Utilisations et ressources en spath fluor (CaF<sub>2</sub>) et réutilisation des sous-produits fluorés

Outre son utilisation comme fondant, CaF<sub>2</sub> a d'autres applications industrielles en fluorochimie (liquides réfrigérants), en métallurgie et dans l'industrie des verres et céramiques (voir *tableau I*). Le spath fluor est un produit à criticité élevée pour l'Union européenne ; la situation du marché en 2016 est marquée par une tension croissante sur les approvisionnements, du fait des fortes demandes chinoise, indienne et européenne [7].

Pour éviter de reproduire le désastreux exemple de la mine d'Ivigtut et afin de permettre un développement durable des ressources en fluorures, plusieurs types de récupération de sous-produits fluorés sont mis en œuvre : HF et excédents de fluorures des hauts fourneaux d'aluminium ; spath fluor

(CaF<sub>2</sub>), sous-produit des mines de calcaire ; acide fluosilicique (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) des usines de fertilisants utilisant des phosphates, car les réserves en phosphates sont encore très importantes et avoisinent 2 x 10<sup>10</sup> t ; fluorures des usines d'enrichissement nucléaire...

### Grandeur et décadence des CFC, HCFC et autres PFC

Au début du XX<sup>e</sup> siècle, l'essor de la réfrigération se trouvait confronté à la nécessité de trouver une solution de remplacement aux produits réfrigérants qui étaient alors l'ammoniac, le propane, voire SO<sub>2</sub>, et qui présentaient des nuisances et des risques considérables. Au début des années 1930, General Motors poursuivait, pour sa filiale Frigidaire, des recherches sur des produits de substitution beaucoup plus stables, c'est-à-dire des hydrocarbures dans lesquels tout ou partie des atomes d'hydrogène étaient remplacés

par du fluor, du chlore (et/ou du brome) : les fréons. Parmi les produits les plus vendus alors figurait le Freon 114 (CF<sub>2</sub>ClCF<sub>2</sub>Cl). Dans les années qui suivirent, DuPont lança un programme de recherche sur de nouvelles molécules. Les domaines d'applications de ces produits dépassèrent le marché du froid domestique et industriel pour remporter entre autres ceux des aérosols, des mousses d'isolation, de la microélectronique et de la micromécanique. Durant les décennies suivantes, le marché mondial des CFC fut propulsé jusqu'à atteindre 1,2 Mt en 1986. Un ensemble de qualités rendait ces matériaux sans grande concurrence : très grande inertie chimique, ininflammabilité, très faible toxicité, faible conductivité thermique en phase gazeuse, températures de fusion comprises entre - 80 et + 50 °C selon les composés, mais souvent proches de l'ambiante. C'est dans ce contexte que parut en 1974 le fameux article de Molina et Rowland sur la destruction de la couche d'ozone stratosphérique par les CFC [8]. Ce n'est qu'en 1985 que le British Antarctic Survey annonça l'observation d'une perte d'ozone stratosphérique au-dessus de l'Antarctique : le fameux « trou » d'ozone. Il fut clairement montré que le fluor n'est responsable en rien dans la dégradation de la couche d'ozone, et c'est le chlore qui fut montré du doigt dans les mécanismes catalytiques intervenant dans la haute stratosphère, à 35-45 km. En effet vu leur réactivité, les ions F<sup>-</sup> et les radicaux F<sup>•</sup> sont très rapidement convertis en HF et les radicaux CF<sub>3</sub><sup>•</sup> en CF<sub>2</sub>O, puis en CO<sub>2</sub> et HF, espèces qui n'affectent pas O<sub>3</sub> [9].

Durant ces trente dernières années, l'observation des deux phénomènes majeurs suivants a donné lieu à une prise de conscience collective au niveau planétaire :

- l'amincissement de la couche d'ozone dans certaines parties sensibles de la stratosphère ; notons que dans les plus récents relevés de la NASA, une réduction du « trou » d'ozone est observée [10] ;
- le réchauffement sensible de la planète dont l'une des origines peut se trouver dans les gaz à effet de serre (GES) qui augmentent le pourcentage de chaleur restituée à la Terre par absorption des rayonnements IR réémis.

La contribution directe d'un GES sur l'équilibre de la planète s'exprime en GWP (« global warming potential »), le GWP de CO<sub>2</sub> étant pris en référence<sup>(1)</sup>. Les principaux gaz à GWP élevés sont CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O. Toutefois, de par leur grande stabilité, un certain nombre de produits fluorés d'origine anthropique présentent un GWP extrêmement élevé : CFC, HCFC, HFC (hydrofluorocarbures), NF<sub>3</sub> et SF<sub>6</sub> sont parmi les GES les plus puissants. La nécessité de réduire considérablement les émissions de gaz à fort GWP peut être illustrée par l'exemple de SF<sub>6</sub>, molécule largement utilisée dans de nombreuses industries : fabrication de semi-conducteurs, applications médicales, appareillages électriques à haute tension. Dans l'industrie du magnésium par exemple, une couche de SF<sub>6</sub> dilué dans de l'air sec ou dans CO<sub>2</sub> permet de protéger le métal en fusion de l'oxydation et d'éviter des combustions particulièrement violentes. Avec un GWP 22 800 fois plus élevé que celui de CO<sub>2</sub> et une durée de vie atmosphérique de 3 200 ans, il apparaît nécessaire de limiter au maximum l'utilisation de l'hexafluorure de soufre.

Le Parlement européen a pris récemment deux directives drastiques pour bannir les CFC, HCFC et autres HFC à partir de 2015 : la directive MAC (pour « mobile air-conditioning »), et la F-gas Regulation qui couvre toutes les autres applications où sont impliqués les gaz fluorés. La phase actuelle de la directive MAC a débuté le 1<sup>er</sup> janvier 2017 et oblige à utiliser des gaz dont le GWP ne dépasse pas 150 pour la réfrigération automobile dans toutes voitures et camions produits à partir

de cette date [11]. Parmi les phases bannies, signalons le HFC R-134a, de formule CH<sub>2</sub>FCF<sub>3</sub>, qui a été utilisé pendant plusieurs décennies pour l'air conditionné dans les automobiles. Aujourd'hui, ce sont des hydrofluoroalcènes ou hydrofluoro-oléfines (HFO) qui le remplacent, en particulier, le 2,3,3,3-tétrafluoropropène, de formule CH<sub>2</sub>=CFCF<sub>3</sub> et de nomenclature R-1234yf ou HFO-1234yf (GWP = 4). De même, pour combattre les feux, des produits extincteurs sans brome sont proposés et des mousses à base de fluorotélomères sont utilisées, étant donné que les tensioactifs fluorés à base de PFOS (perfluorooctane sulfonate) sont bannis [12]. Divers documents font le point sur l'utilisation des halocarbones [13].

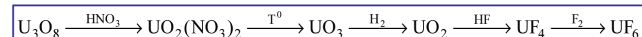
On peut considérer que s'il n'y avait pas eu, succédant à la découverte scientifique, une prise de conscience mondiale rapide sur la diminution de la couche d'ozone, le problème aurait pu devenir rapidement insoluble. Cela a amené les chercheurs et les entreprises à se surpasser dans la recherche d'avancées technologiques permettant de conserver les mêmes normes de sécurité et d'efficacité qu'avec les CFC, ou même de trouver des produits encore plus performants et moins nocifs. L'évolution globale de la situation est régulièrement suivie lors de conférences internationales qui rédigent des protocoles d'action de plus en plus contraignants pour les États : *Convention de Vienne pour la protection de la couche d'ozone*, 1981, 1985 ; *Protocole de Montréal*, 1987 ; *Protocole de Kyoto sur les GES*, 1997 ; et plus récemment conclusions de *COP21* à Paris, 2015, et *COP22* à Marrakech, 2016. Suite à cette série d'accords, les pays développés ont décidé de geler la consommation de HFC et se proposent de la diminuer de 10 % en 2019, alors que la plupart des pays en voie de développement la gèleront en 2024 pour la diminuer de 10 % en 2029.

## Principales utilisations actuelles des matériaux fluorés inorganiques et perspectives

### Production et stockage de l'énergie

#### Importance du fluor dans le cycle nucléaire

De nos jours, 60 % de la production mondiale de F<sub>2</sub> est consacrée à la production de UF<sub>6</sub> pour alimenter les centrales nucléaires. Le fluor élémentaire fait ainsi partie intégrante du « cycle du combustible nucléaire » et constitue un maillon indispensable pour la fourniture de l'électricité *via* ces centrales. Ce cycle peut être schématisé comme suit :



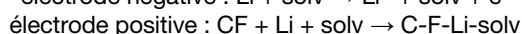
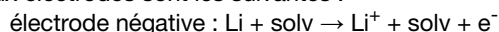
Les produits fluorés interviennent à deux niveaux dans la fabrication du combustible nucléaire : le fluorure d'hydrogène, HF, permet de transformer les concentrés miniers en UF<sub>4</sub>, et c'est finalement une oxydation de UF<sub>4</sub> par le fluor gazeux à haute température (T > 400 °C) qui aboutit à la production de l'hexafluorure d'uranium, UF<sub>6</sub>, grâce auquel l'enrichissement en <sup>235</sup>U peut avoir lieu. Le combustible appauvri est reconverti en composé fluoré pour élimination. La part du nucléaire dans la production d'électricité est d'environ 72 % en France. Une réflexion a été amorcée pour définir la nature des réacteurs nucléaires de génération IV. Parmi les possibilités, figurent les réacteurs à sels fondus ou « thorium molten salt reactor non moderated » (TMSR-NM) à base de LiF, ThF<sub>4</sub> et d'environ 4 % UF<sub>4</sub> et de puissance 2,5 à 3 GWth, qui fonctionneraient à partir de <sup>233</sup>U de 650 à 850 °C [14].

## Diversité des composants fluorés dans les batteries à lithium-ion

À côté de la production d'électricité par voie nucléaire, les matériaux fluorés interviennent aussi dans le stockage de l'énergie produite. Dans ce domaine, les batteries Li-ion (réversibles ou non) et les piles à combustible sont souvent mises en avant. Les deux principaux types de batteries réversibles au lithium sont les batteries lithium polymère à électrode négative de lithium métallique et les batteries Li-ion qui utilisent comme électrode négative un composé d'insertion du Li. Elles nécessitent toutes deux des molécules fluorées. Alors que dans les premières, ces molécules fluorées se limitent au sel de Li (voir article de B. Améduri p. 22), le spectre de composés fluorés utilisés en batteries Li-ion est beaucoup plus large et inclut les polymères, les sels, les solvants et les additifs, et éventuellement les électrodes.

- Les premières **batteries primaires à ions Li** utilisant des fluorures de graphite ( $CF_x$ , avec  $x \leq 1,3$ ) comme électrodes positives ont été développées dans les années 1970 par le groupe de N. Watanabe à Kyoto et commercialisées par Matsushita (batteries  $CF_x/Li$ ) [15].

Ces composés sont préparés par fluoration du carbone à haute température ( $> 350$  °C). Bien qu'ayant une faible conductivité électrique, ils présentent certains avantages tels qu'un haut OCV (« open circuit voltage »)  $> 2,5$  V, un potentiel de décharge plat, une longue durée de vie sans décharge ( $> 10$  ans à température ambiante) et une large gamme d'utilisation (entre - 60 et + 90 °C). À titre d'exemple, les fluorures  $CF_x$  utilisés dans les batteries commerciales développent une capacité théorique de  $870 \text{ Ah kg}^{-1}$ . Les réactions ayant lieu aux électrodes sont les suivantes :



où solv est un composé de solvation de  $Li^+$  avec une ou plusieurs molécules du solvant. La phase intermédiaire C-F-Li-solv se décompose finalement en carbone de faible cristallinité et en LiF [16].

De très nombreux types de carbones fluorés ont été testés comme matériaux d'électrode. Le type de carbone de départ est essentiel pour conduire à de bonnes performances électrochimiques ; par exemple, les capacités des cathodes en nanodisques de carbones fluorés atteignent  $1180 \text{ mAh g}^{-1}$  [17]. Afin d'augmenter les performances de ces batteries, notamment par de plus hautes densités d'énergie et puissances, des nanoparticules de  $CF_x$  ( $\varnothing$  : 5-50 nm) ont été synthétisées par fluoration de nanoparticules de carbone (CNP) obtenues par électrolyse de carbonates alcalins fondus. Ces fluoronanocarbones de composition  $CF_{\sim 0,2}$  (F-CNP) ont effectivement montré un plus haut potentiel ( $> 3$  V vs.  $Li^+/Li$ ), supprimant le retard observé lors de la première décharge [18].

Notons que, de par leur très grande stabilité, les fluorures de graphite  $CF_x$  sont également utilisés comme lubrifiants.

- Les **batteries secondaires/réversibles à Li-ion** contiennent aussi de très nombreux composants fluorés :

- électrodes positives fluorées pour batteries à Li-ion réversibles : fluorophosphates ( $LiFePO_4F$ ,  $LiTiPO_4F$ ,  $Na_2FePO_4F...$ ) ou fluorosulfates ( $LiMSO_4F$  et  $Li(Fe_{1-x}M_x)SO_4F$  (M : Co, Ni, Mn) dérivés du minéral « tavorite ») [19]. Ce type d'électrode peut également convenir pour des batteries à conduction d'ions  $Na^+$ , comme le fluorophosphate de vanadium et sodium  $Na_{1,5}VOPO_4F_{0,5}$  ;
- liants permettant d'augmenter les performances de cathodes de type  $LiFePO_4$  comme des polymères, copolymères ou composites à base de PVDF [20] ;

- électrolytes fluorés tels  $LiBF_4$  et  $LiPF_6$  qui sont parmi les meilleurs sels conducteurs de l'ion  $Li^+$ . Toutefois d'autres électrolytes fluorés sont en cours de développement : les fluoroéthères, les liquides ioniques fluorés constitués d'ions perfluorés tels que  $BF_4^-$  [tétrafluoroborate] ou  $TSFA^-$  [trifluorométhanesulfonyl  $((CF_3SO_2)_2N^-)$ ] qui présentent l'avantage d'avoir une moindre inflammabilité et volatilité [21] ;

- additifs comme le tétrafluoro-oxalato-phosphate de lithium (WAC) qui permet d'augmenter la durée de vie des batteries utilisant le couple  $MCMC/Li_{1,1}[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$  (MCMC : « mesocarbon microbeads ») pour application à hautes énergies ;

- électrodes à base de fluorures d'éléments de transition : les fluorures des éléments de transition à hauts degrés d'oxydation, ou les nanocomposites carbone/fluorures métalliques ( $C/MF_n$ ) obtenus par broyage mécano-chimique, permettent d'atteindre des capacités de décharge de  $500 \text{ mAh g}^{-1}$  dans des échelles de voltages de 1,5-4,5 V et sous une densité de courant de  $7,58 \text{ mAh g}^{-1}$  à 70 °C [22]. Théoriquement, pour le fluorure de fer  $FeF_3$ , le potentiel pourrait atteindre  $712 \text{ mAh g}^{-1}$  pour une réaction complète à trois électrons, alors que dans  $LiFePO_4$ , le couple  $Fe(III)/Fe(II)$  donnerait un maximum théorique quatre fois moindre, de  $170 \text{ mAh g}^{-1}$ . Dans des systèmes fluorés ou hydroxyfluorés à base de  $Fe^{3+}$ , les performances électrochimiques sont liées à la présence de lacunes anioniques [23]. Des mécanismes mixtes d'insertion et de conversion ont été observés dans des nanocomposites fluorés à base d'oxyhydroxyfluorure de titane [24].

- Les **batteries tout-solide à ions fluorures** (FIB : « fluoride-ion batteries ») fonctionnent non plus sur le transport d'ions lithium  $Li^+$ , mais sur celui d'ions fluorures  $F^-$ . Les électrolytes solides les plus performants dérivent de la structure fluorine (type  $CaF_2$ ) ou de la tysonite ( $LnF_3$ , Ln : terre rare). Citons les phases  $PbSnF_4$  ( $1,5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  à 27 °C),  $Sm_{0,94}Ca_{0,06}F_{2,94}$  ( $\approx 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  à 40 °C),  $Ce_{0,97}Sr_{0,03}F_{2,97}$  ( $5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  à 20 °C) ou encore  $La_{0,9}Ba_{0,1}F_{2,9}$  ( $\approx 2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  à 50 °C). La dépendance thermique des conductivités ioniques des meilleurs électrolytes solides fluorés est donnée figure 1. Ces réseaux cristallins présentent en effet des lacunes qui permettent aux ions  $F^-$  de migrer facilement [26]. Les relations entre données structurales et de conduction ionique qui avaient été abordées il y a plusieurs années déjà [27] ont été récemment précisées dans le cas de la

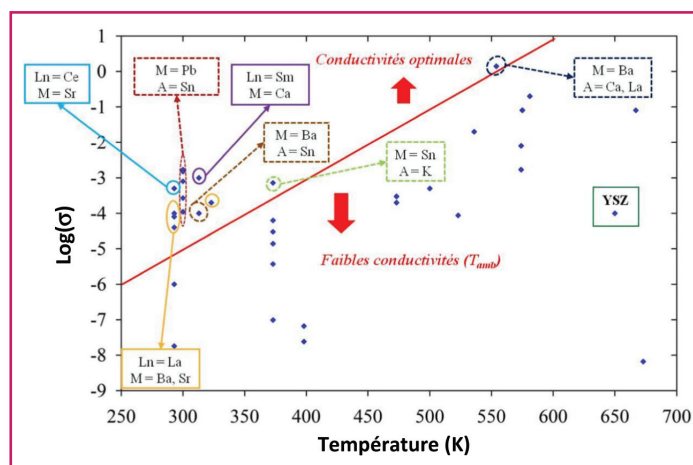


Figure 1 - Conductivité ionique en fonction de la température des meilleurs électrolytes fluorés (structures fluorine  $M_{1-x}A_xF_{2+x}$  : traits pointillés ; structure tysonite  $Ln_{1-x}M_xF_{3-x}$  : traits pleins). Pour comparaison, la référence  $Zr_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}$  est donnée (YSZ cadre vert). La droite rouge est une limite arbitraire fixée pour identifier les électrolytes jugés les plus pertinents [25].

solution solide de type tysonite  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  ( $x < 0,15$ ) [28]. En effet, d'un point de vue théorique, ces phases seraient susceptibles de délivrer de hauts potentiels (de 3,0 à 4,8 V) et de fortes capacités ( $1\ 000\text{--}1\ 600\ \text{Wh kg}^{-1}$  ou  $2\ 000\text{--}5\ 400\ \text{Wh L}^{-1}$ ). Une coopération en cours sur ce thème regroupe diverses équipes françaises : ICMCB-CNRS, IMMM-Le Mans, PHENIX-Jussieu, CRMD-Orléans, SAFT, Solvay. Ce concept a conduit à des piles bouton pouvant travailler à  $150\ ^\circ\text{C}$  [29]. L'utilisation de fluorures nanostructurés a donné un regain d'intérêt à ce type de systèmes.

Notons que les propriétés de conduction des ions  $\text{F}^-$  dans les phases de type tysonite sont utilisées de longue date pour le dosage des ions fluorures [30]. Un monocristal de  $\text{LaF}_3$  dopé à  $\text{EuF}_2$  sert de membrane solide entre deux solutions dont l'une contient un taux d'ions  $\text{F}^-$  de référence (en général  $\text{NaF}$ ), et l'autre un taux d'ions  $\text{F}^-$  à déterminer. C'est le principe du dosage du fluor par électrode spécifique à  $\text{LaF}_3$ .

## Photonique

Bien que beaucoup de ces études aient vu le jour il y a quelques décennies seulement, les grandes percées réalisées depuis le début de ce siècle suscitent de grands espoirs. Les propriétés exceptionnelles des fluorures obtenus sous forme nanométrique concernent aussi bien les luminophores dans des batteries solaires, les LED (« light emitting diodes ») ou les matériaux laser [31].

En raison de l'ionocité élevée qui caractérise les liaisons M-F et de leur basse énergie de phonons, les composés inorganiques fluorés ont de larges bandes interdites ( $> 10\ \text{eV}$ ) et donc une haute transparence dans une large gamme spectrale : depuis le proche infrarouge (quelques  $\mu\text{m}$ ) jusqu'à l'ultraviolet (VUV, « vacuum ultraviolet » :  $150\text{--}200\ \text{nm}$ ). Lorsque la structure hôte est dopée par des ions terres rares, des états énergétiques  $4f^n$  ou  $4f^{n-1}$  se trouvent localisés entre la bande de valence et la bande de conduction (très souvent en haut de la bande interdite, proche de la bande de conduction). L'excitation des dopants terres rares conduit souvent à des propriétés de luminescence dans une vaste gamme du spectre optique (du proche IR au VUV) [32]. Une telle luminescence donnant naissance à une émission de lumière à une énergie plus basse que l'énergie excitatrice est appelée « downconversion ». Par contre, lorsque les espèces excitées se trouvent dans un état d'énergie supérieure à celle du photon excitateur, le mécanisme est appelé « upconversion ». Ces phénomènes ont été théorisés dans les années 1960 par F. Auzel [33]. Les structures hôtes les plus utilisées sont de types fluorure,  $\text{LiLnF}_4$ ,  $\text{NaLnF}_4$  ou dérivées de la tysonite  $\text{LnF}_3$  (Ln : Y/Gd). Diverses méthodes de synthèse sont utilisées pour obtenir des « upconversion nanoparticules » (UCNP), par exemple à partir de précurseurs trifluoroacétates :  $\text{Ln}(\text{TFA})_3$  ou oléates.

Grâce à la poussée des nanomatériaux, d'importantes percées en biologie et médecine concernent l'imagerie médicale, les diagnostics médicaux, mais aussi le photovoltaïsme ou la photocatalyse [34]. C'est ainsi que les quantum dots à semi-conducteurs (SCQD) apparaissent comme une alternative prometteuse aux colorants en tant que marqueurs en biologie. Les premiers nanofluorures UCNP de type  $\text{NaYF}_4$  dopé ont montré des résultats exceptionnels en tant que marqueurs biologiques [35]. Depuis, des milliers de publications ont paru sur le sujet [36].

Parmi les méthodes permettant l'obtention de céramiques transparentes fluorées, citons l'auto-fluoruration utilisant des précurseurs tels que le fluorohydrate  $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$  ou les

solutions solides  $\text{Sr}_{1-x-y}\text{R}_x(\text{NH}_4)_y\text{F}_{2+x-y}$  [37]. Ces céramiques sont en général obtenues par forgeage à chaud ou par SPS (« spark plasma sintering ») [37]. Des céramiques transparentes de  $\text{CaF}_2$  dopé Yb préparées à partir de nanopoudres constituent une des voies les plus prometteuses pour applications laser, avec des rendements d'émission laser similaires à ceux obtenus sur monocristal [31a].

Un nouveau traitement du cancer et tumeurs est apparu récemment : la **thérapie photodynamique**. Cette méthode comporte un photosensibilisateur et une source de lumière conduisant à la production d'oxygène. Des dérivés fluorés tels que le 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène (BODIPY) agissent par contact au niveau même des tissus à traiter comme photosensibilisateurs, permettant de générer sous une radiation adaptée des espèces actives : radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ), superoxydes ( $\text{O}_2^-$ ) et surtout la forme singulet du dioxygène  $\text{O}_2$  ( $^1\Delta_g$ ). Ces espèces réagissent très localement avec les composantes des cellules à traiter telles que lipides non saturés, résidus d'amino-acides et acides nucléiques [38].

Les **matériaux vitreux fluorés**, les **vitrocéramiques fluorées et oxyfluorées** sont utilisés en optique, poursuivant ainsi la tradition des verres fluorés découverts à Rennes en 1975 [39]. Les applications concernent l'amplification optique sur guide d'onde planaire aux longueurs d'onde télécom (notamment avec la luminescence de  $\text{Er}^{3+}$  à  $1,55\ \mu\text{m}$ ) [40]. L'intérêt principal du procédé de vitrocéramisation réside dans l'obtention d'un matériau composite gardant les propriétés macroscopiques d'un verre dans lequel la terre rare se retrouve majoritairement au sein de la phase cristallisée, augmentant ainsi les rendements de luminescence. Les vitrocéramiques oxyfluorées sont composées de nanocristaux fluorés enchâssés dans la matrice vitreuse oxygénée. Ces systèmes combinent les avantages des cristaux de fluorures et des verres oxygénés. Notons que la matrice conserve ses qualités mécaniques, chimiques et thermiques et peut être fibrée, rendant ces vitrocéramiques oxyfluorées dopées aptes à servir comme fibres laser [31b].

Les **fluoroborates de béryllium et d'alcalins**  $\text{MBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ , en particulier ceux à base de K et Rb, sont les seuls cristaux d'optique non linéaire (NLO) capables de produire une génération d'harmoniques dans le profond UV en dessous de  $200\ \text{nm}$  par génération de second harmonique. Ces cristaux ont permis d'ouvrir la voie de la **technologie laser en UV profond** [31c].

En raison de sa large bande d'énergie de  $3,60\ \text{eV}$ , l'**hydroxyfluorure de zinc ZnOHF** a été proposé en tant que photoélectrode dans des **cellules solaires de type QDSSC** (« quantum dot-sensitized solar cell »), mais également dans des cellules de décomposition de l'eau sensibilisées par colorant, cellules solaires à base de pérovskite, cellules solaires organiques, etc. [41]. Par ailleurs, il a été possible de déposer des nanoparticules de fluorures de terres rares de moins de  $10\ \text{nm}$  sur des nanotubes de carbone multicouches *via* du sodium dodécyl sulfate. Ces matériaux hybrides pourraient être employés comme émetteurs de champ avec des luminosités plus intenses que les diodes organiques émettrices de lumière classiques (**OLED**) [42].

## Électronique

**Nouveaux matériaux carbonés fluorés.** Il est connu de longue date qu'une fois intercalées par des espèces fluorées, les microfibrilles de carbone sont susceptibles de présenter une conductivité électrique équivalente ou même supérieure

à celle du cuivre :  $\sigma_{25^\circ\text{C}} = 1,6 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$  [43]. Plus récemment, en ajustant le taux de fluor à la surface du graphène, il a été possible de moduler la conductivité du matériau entre semi-métal et isolant. Dans des transistors à effet de champ électrique à hétérostructure planaire, à base de graphène/fluorographène/graphène, la fréquence de commutation on/off est de  $10^5$  et reste stable jusqu'à  $100^\circ\text{C}$ . Une modulation de la largeur de la bande interdite peut également conduire à d'intéressantes propriétés optiques, comme dans les diodes Gr/F-Gr avec une fréquence de commutation  $> 10^5$ . Ces graphènes hautement fluorés peuvent être utilisés comme diélectriques efficaces de 5 nm de large en nanoélectronique, avec une mention particulière pour les applications en électronique flexible [44].

Des **molécules organiques fluorées** interviennent dans l'**électronique moléculaire** comme cristaux liquides, films conducteurs transparents, émetteurs phosphorescents, cellules photosensibles à colorants...

- Les **cristaux nématiques fluorés** sont utilisés comme cristaux liquides pour dispositifs LCD (« liquid crystal display ») [31d] et sont les composants les plus courants dans les dispositifs à écrans plats. En 2014, 160 km<sup>2</sup> de ces phases ont été produits au niveau mondial.

- **Complexes fluorés d'iridium comme émetteur phosphorescents** (« organic light-emitting diode » : **OLED**). Les trois couleurs primaires (rouge, vert, bleu) sont obtenues dans les OLED à partir notamment de complexes à base d'iridium. Dans le cas de complexes d'Ir(III) émettant dans le bleu, c'est l'élément fluor qui a permis d'obtenir le maximum de rendement quantique (20-25 %), largement supérieur aux rendements des autres émetteurs [45].

### Autres applications

La présentation des propriétés originales et des applications des fluorures inorganiques ne serait pas complète sans signaler leur importance en chimie, en catalyse et en environnement. Les morphologies des matériaux utilisés sont extrêmement variables puisqu'elles vont de monocristaux de 10 à 30 cm de long à des poudres nanostructurées et également à des matériaux vitreux :

- modifications de nombreuses propriétés de surface (conduction, hydrophobie, réactivité, greffage) de matériaux variés – métaux, poudres, céramiques, polymères, fibres – par fluoration sous gaz fluorants ou par plasmas radiofréquences fluorés [5b] ;
- nanofluorures à grande surface spécifique utilisés comme catalyseurs dans la production de substituts de CFC et HCFC [46] ;
- nouveaux solides nanoporeux et composés hybrides organo-inorganiques pour des applications potentielles en stockage ou séparation de gaz et en catalyse, comme les solides nanoporeux MIL qui peuvent stocker à température ambiante 400 volumes de CO<sub>2</sub> par volume de produit. Ces performances sont dues à l'existence dans le réseau de cages très spacieuses (20 000 Å<sup>3</sup>) pouvant accueillir et retenir les molécules de CO<sub>2</sub>, participant ainsi à la lutte contre la pollution [47] ;
- supraconducteurs à haute T<sub>C</sub> obtenus par insertion de fluor dans des oxydes (La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, LaFeAsO [48a]) et structures à couches BiS<sub>2</sub> [48b] ;
- poudres de pigments colorés et absorbeurs UV pour protection solaire ;
- composés ferro-, ferrimagnétiques ; composants de base pour matériaux quantiques électroniques et magnétiques [48c] ;
- ferroélectriques et multiferroïques [31e], etc.

## Le fluor, élément ami ou hostile à l'homme et son environnement ?

### Présence dans la nature et pollution atmosphérique

**Atmosphère.** Les taux en fluor dans l'atmosphère ont été évalués à environ 5 ng m<sup>-3</sup> par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) en 2002. Au niveau planétaire, la principale contribution est d'origine volcanique ; elle est estimée à 7 000-8 600 kt/an. Toutefois, dans certaines zones très industrialisées, la pollution atmosphérique par les fluorures peut avoir des effets désastreux sur les écosystèmes [49], comme dans le centre et l'ouest de la Pologne où le taux peut atteindre 2 mg/L. L'origine de cette pollution est anthropique : fondrières d'aluminium, usines de fertilisants, de briques, tuiles et céramiques. En dehors des CFC, PFC, fluorures d'hydrogène et autres gaz d'origine anthropique, très peu de gaz fluorés d'origine naturelle sont présents dans l'atmosphère.

**Océans et eaux non salées.** Dans les océans, le rapport F/Cl est très faible :  $7 \times 10^{-5}$ , ce qui correspond à seulement 1,3 ppm en poids de fluor [50]. Étant donné que le volume global des océans est de  $1,4 \times 10^{21}$  L, la quantité de fluor présente peut donc être estimée à  $1,8 \times 10^{12}$  t. Dans les eaux non salées (rivières, fleuves, lacs), la quantité de fluor varie de 0,01 ppm (limite de détection) à 2 ppm (ou mg/L) ; elle dépend fortement des types de terrains géologiques traversés par l'eau. Des taux record sont trouvés dans certains lacs africains d'origine volcanique et peuvent atteindre jusqu'à 70 mg/L dans le rift de l'Afrique orientale et même 300 et 700 mg/L respectivement en Éthiopie et Tanzanie.

**Lithosphère.** La grande majorité du fluor naturel présent dans notre environnement se trouve dans les minéraux de la croûte terrestre : plus de 300 types de minéraux contiennent de 5 à 57 % de fluor, depuis les silicates jusqu'à la griceite (LiF). Le fluor peut être considéré comme l'un des plus importants composants volatils du magma et des roches granitiques (360 ppm de fluor dans les basaltes, 245 ppm dans les andésites et 740 ppm dans les rhyolites), modifiant considérablement les propriétés de transport, de viscosité et d'éruption du magma et influant sur les compositions des roches qui en sont issues. Bien que la plupart des minéraux contenant du fluor soient répartis sur tout le globe, la majorité des fluorocarbonates de type bastnaésite d'où sont extraites les terres rares proviennent essentiellement de la mine de Baotou en Mongolie intérieure, Chine.

**Plantes, organismes vivants et aliments.** Dans les plantes et les êtres vivants, le fluor est majoritairement d'origine minérale. Parmi les rares molécules naturelles organofluorées, on peut citer les fluoroacétates, fluorocitrates, fluoroacétones et acides fluoroalcoyles [49]. En Afrique du Sud et en Australie du Sud, c'est dans les arbres du type acacia, *Dichapetalum* ou *Acacia georginae*, que les monofluoroacétates se concentrent le plus, pouvant causer la mort du bétail en raison de leur toxicité. De tous les légumes, les épinards contiennent le plus de fluor : jusqu'à 70 mg/kg. Dans les thiers (*Camellia sinensis*), une accumulation importante de fluorures minéraux a lieu dans les feuilles basses de l'arbuste en fonction de la nature du sol. Les nombreux cas de fluorose observés dans certaines régions du sud de la Chine sont essentiellement dus à l'utilisation massive de briques à base de feuilles de thé dans l'alimentation. Les teneurs moyennes en fluor dans des aliments, boissons et différentes parties du corps humain sont données dans le *tableau II*.

Tableau II - Teneurs moyennes en fluor (en mg/kg et mg/L) dans des aliments, des boissons et différentes parties du corps humain (d'après [51]).

eaux minérales (Fr)	Vichy Saint-Yorre	eau potable (UE)	sodas	thé	poisson	épinards	choux frisés	betterave	sel de table	briques de thé, Tibet	dentifrice (UE)	os	émail dentaire	tissus mous	sang
0,1-8	8	1,5	< 1	3-300	0,1-30	70 max.	40 max.	20 max.	250	400	1 500	600-6 000	300-2 600	<< 1	0,028

### Fluor, eau potable et santé buccodentaire

Comme signalé en introduction, une des raisons qui a motivé la communauté des chimistes et physico-chimistes du fluor à faire le point sur les avantages et les inconvénients des composés fluorés a été la diffusion de « *Fluor, un ami qui vous veut du mal* » [1]. Le taux de fluor dans les eaux potables en France est très contrôlé et bien inférieur au taux limite de 1,5 mg/L dans la très grande majorité des communes : pour 83 % de l'eau du robinet, il est inférieur à 0,3 mg/L et un apport complémentaire est parfois conseillé pour la prévention de caries. Il faut répéter qu'il n'y a aucune raison de s'alarmer car il n'a jamais existé d'épidémie de fluorose en France et le cas cité dans le documentaire est isolé et hors contexte. L'Agence française de sécurité sanitaire des produits de santé (AFSSAPS) recommande également un apport quotidien de 0,05 mg/kg de poids chez les enfants de 0 à 12 ans. L'effet cariostatique du fluor a été démontré avant l'apparition des dents chez le jeune enfant, ainsi que sur les caries une fois la dentition formée.

Au niveau mondial, l'OMS a fixé dès 1958 dans les « *International Standards for Drinking Water* » une valeur moyenne tolérée en fluor dans l'eau potable : 0,8 mg/L pour les pays chauds et 1,5 mg/L pour les pays tempérés. Au-delà de 1,5 mg, il peut y avoir en effet concurrence entre bénéfice cariostatique et risque de fluorose dentaire. Il faut noter que de telles recommandations ne tiennent pas compte de facteurs externes multiples, comme un régime alimentaire pauvre en calcium qui favorise la rétention du fluor dans le corps, une forte consommation de thé, un environnement industriel ou simplement agricole (industries polluantes, utilisation de charbon pour le chauffage, engrais phosphatés), une mauvaise connaissance de l'évolution des taux en fluor des eaux souterraines et des eaux de rivières. Un document publié par l'OMS fait le point sur l'ensemble des problèmes liés à un excédent de fluorures dans l'eau potable [52]. La controverse engagée par les détracteurs de la fluoruration de l'eau potable est toujours aussi violente, notamment aux États-Unis, où seule 0,2 % de la population consomme de l'eau à plus de 2,0 mg/L en fluor. Sur Internet, des dizaines de sites « anti-fluor » mettent souvent en avant le spectre de la conspiration, utilisant des arguments fallacieux. De nos jours, l'aspect bénéfique du fluor sur la santé buccodentaire est largement reconnu, à la fois chez l'enfant et chez l'adulte, et toutes les études de l'OMS montrent clairement que la fluoruration raisonnée de l'eau potable et l'utilisation de pâtes dentaires fluorées réduisent de manière significative les risques de caries [53].

Ce problème est effectivement d'une importance capitale car si dans la plupart des pays industrialisés, la fluorose n'est pas un risque majeur et que ce sont plutôt les caries dentaires qui posent un problème de santé, par contre, ces risques sont présents dans plus de vingt pays d'après les rapports de l'UNICEF (figure 2), par exemple en Afrique orientale, Maroc, Inde et Chine. Ces graves problèmes sont en général liés aux taux très élevés d'ions fluorures dans

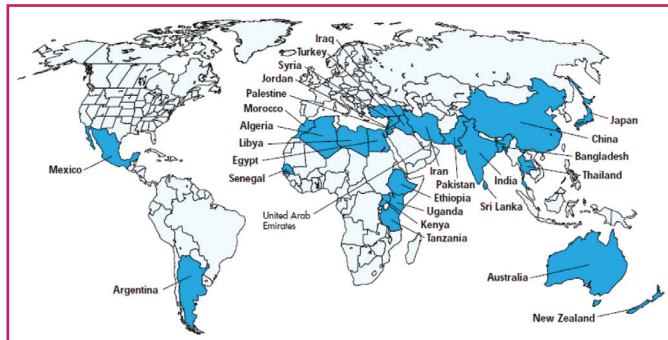


Figure 2 - Régions du monde dans lesquelles sévit la fluorose endémique [54].

les eaux souterraines, mais peut résulter de pratiques alimentaires particulières, comme la consommation de briques de thé polluées en Chine. De nos jours, quatre méthodes de défluoration des eaux polluées sont utilisées : co-précipitation (sulfates ou chlorures d'aluminium mélangés à l'eau qui conduisent à des composés fluorés insolubles) ; utilisation de sels de calcium (chaux ou chlorure de calcium qui forme avec les ions fluorures  $\text{CaF}_2$  hautement insoluble) ; adsorption sur toutes sortes de substrats (argile, alumine activée, os calcinés) ; résines échangeuses d'ions à base de composés sulfonates dérivés par exemple de la noix de coco. Les procédés membranaires tels que l'osmose inverse sont les plus efficaces, même si leur coût est élevé [55].

### Quel avenir pour le fluor et les produits fluorés ?

Nous avons vu que le fluor, avec sa longue histoire, est aujourd'hui présent dans les domaines les plus variés : en chimie bien sûr, mais aussi en biologie, médecine, agrochimie, nouvelles technologies, transformation de l'énergie... Grâce à ses propriétés spécifiques – réactivité, pouvoir oxydant et électronégativité très élevés –, il a donné naissance à une chimie et à des applications tout à fait remarquables. De nos jours, on compte plus de 600 000 composés contenant au moins un atome de fluor, et la chimie du fluor et des produits fluorés a permis des avancées dans des domaines extrêmement variés.

En **chimie**, l'apport des produits fluorés est considérable pour :

- les nouvelles molécules à propriétés hautement sélectives (composés fluorosulfurés utilisés comme stéroïdes, dérivés de l'acide trifluoré, sucres, vitamines) ;
- les polymères fluorés comme le Téflon® dont la remarquable résistance à la corrosion a révolutionné certaines utilisations : conditionnement de produits très réactifs, récipients culinaires « n'attachant pas », matériaux pour chirurgie cardiovasculaire, membranes échangeuses d'ions, tissus qui « respirent » après traitement par Gore-Tex® ;
- les milieux superacides qui servent à la production de carburants à haut indice d'octane ;



- les tensioactifs employés pour la protection des surfaces (tissus, moquettes, cuir) et la lutte contre l'incendie ;  
 - les matériaux fluorés à propriétés spécifiques (catalyseurs, pigments colorés, capteurs chimiques, matériaux pour la photonique et l'électronique) ;  
 - les nanocomposites à base de silanes fluorés et de silice ;  
 - les traitements de surface à des fins de protection de notre patrimoine, couches anti-graffiti et antireflets, absorbeurs UV, protection automobile.

En **biologie et médecine**, il existe des molécules fluorées à propriétés anticancéreuses, anti-inflammatoires, antibiotiques, neuroleptiques ou antihypertenseurs. Dans la détection précoce des cancers, la tomographie à émission de positrons (TEP), qui utilise le radioisotope du fluor  $^{18}\text{F}$ , permet l'obtention d'images de très haute qualité du fonctionnement de nos organes, tissus ou cellules.

En **agrochimie**, la moitié des molécules à propriétés herbicides, fongicides ou insecticides contiennent un ou plusieurs atomes de fluor.

En **photonique et microélectronique**, le fluor et les gaz fluorés occupent une place stratégique dans la chaîne de production des composants en silicium, car ils permettent d'éliminer toute trace d'impuretés à la surface du semi-conducteur qui seraient réhibitoires pour le bon fonctionnement de nos ordinateurs. Les céramiques, verres et vitrocéramiques fluorés entrent dans la composition de fibres lasers, d'amplificateurs optiques ou de guides d'ondes pour microlasers en télécommunications.

Dans le **stockage** et la **conversion de l'énergie**, le fluor peut être considéré comme l'élément irremplaçable du cycle nucléaire. Les produits fluorés interviennent comme composants de batteries, électrolytes solides à base de conducteurs ioniques ainsi qu'en tant que membranes perfluorées de type Nafion<sup>®</sup>, au cœur des piles à combustible à membrane électrolyte polymère.

Ainsi, en ce début de XXI<sup>e</sup> siècle, les avantages des composés fluorés sont évidents dans de très nombreux domaines de la science et de la technologie, et le futur de cet élément est très encourageant en raison des apports prometteurs des molécules et matériaux fluorés. Il n'en reste pas moins que les inconvénients causés à notre environnement par certains produits ne doivent pas être sous-estimés. Les composés dérivés de l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) qui sont utilisés lors de l'élaboration de fluoropolymères figurent ainsi parmi les perturbateurs endocriniens au titre de polluants organiques persistants, comme des pesticides (DDT), des agents ignifugeants (polychlorobiphényles ou polychloroterphényles), le bisphénol A et les phtalates. En outre, des solutions doivent être proposées pour limiter encore plus l'émission de gaz ou de polluants fluorés. Pour cela, nous devons faire confiance aux scientifiques pour trouver les solutions les mieux adaptées.

## Notes et références\*

\* Les références complètes – avec titre des articles et chapitres d'ouvrages cités – sont téléchargeables en annexes sur [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org), à partir de la page liée à cet article.

- Par exemple  $\text{GWP}_{100} = 1\ 000$  signifie que sur 100 ans, l'émission de 1 kg du produit en question est identique à celui de 1 000 kg de  $\text{CO}_2$ .
- « Fluor, un ami qui vous veut du mal », documentaire de Audrey Gloaguen/Dream Way Productions, diffusé le 26 avril 2016 sur France 5 (<https://www.youtube.com/watch?v=jMFD6CScEPO>).
- GIS-CNRS « Réseau Français du Fluor », [www.reseau-fluor.fr](http://www.reseau-fluor.fr) (directeur : F. Leroux) ; voir aussi : Groult H. et coll., *L'Act. Chim.*, **2013**, 377, p. 11.
- N° spécial « Fluor et produits fluorés à l'aube du XXI<sup>e</sup> siècle », A. Tressaud (coord.), *L'Act. Chim.*, **2006**, 301-302.
- Tressaud A., *Le fluor : histoire, applications et paradoxes*, CNRS Éditions, **2011**.

- Advanced Inorganic Fluorides*, T. Nakajima, B. Žemva, A. Tressaud (eds), Elsevier, **2000** : a) Meshri D.T., Chap. 20, p. 661-682 ; b) Cardinaud C., Tressaud A., Chap. 14, p. 437-492.
- Watanabe N., *Proc. 1<sup>st</sup> Intl. Symp. Molten Salt Chem. Techn.*, Kyoto, **1983**, p. 21.
- Voir le rapport du BRGM : [www.mineralinfo.fr/ecomine/fluorine-substance-criticite-elevee-lunion-europeenne](http://www.mineralinfo.fr/ecomine/fluorine-substance-criticite-elevee-lunion-europeenne).
- Molina M.J., Rowland F.S., *Nature*, **1974**, 249, p. 810.
- McCulloch A., *J. Fluor. Chem.*, **1999**, 100, p. 163.
- <https://www.youtube.com/watch?v=Ibu3vltczRw>
- [https://ec.europa.eu/clima/policies/fg-gas/legislation\\_en](https://ec.europa.eu/clima/policies/fg-gas/legislation_en)
- Jho C., *5<sup>th</sup> Reebok Foam Seminar*, **2013**, Bolton (G.-B.).
- Voir par exemple les documents proposés par Halocarbène Corp. ([www.halocarbon.com/literature](http://www.halocarbon.com/literature)).
- Auger T. et al., Rapport PACEN/CNRS, **2008**, [http://moltensalt.org/references/static/downloads/pdf/080607\\_CNRS\\_ThoriumMSR.pdf](http://moltensalt.org/references/static/downloads/pdf/080607_CNRS_ThoriumMSR.pdf)
- Watanabe N., Nakajima T., Touhara H., *Graphite Fluorides*, Elsevier, **1988**.
- Touhara H. et al., *Solid State Ionics*, **1984**, 14, p. 163.
- Ahmad Y. et al., *Carbon*, **2015**, 94, p. 1061.
- Groult H. et al., *Proceedings 2<sup>nd</sup> IISFC, Hyderabad*, November 3-7, **2014**.
- Recham N. et al., *Nat. Mater.*, **2010**, 9, p. 68.
- Améduri B., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, p. 6632.
- Hagiwara R., Ito Y., *J. Fluorine Chem.*, **2000**, 105, p. 221.
- Badway F. et al., *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, 150, p. A1209.
- Duttine M. et al., *Chem. Mater.*, **2014**, 26, p. 4190.
- Dambournet D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, p. 13240.
- Chable J., Thèse, Univ. Bordeaux/Univ. du Maine, **2015**.
- Fedorov P.P. et al., *J. Fluor. Chem.*, **2011**, 132, p. 1012.
- Réau J.M., Hagenmuller P., *Rev. Inorg. Chem.*, **1999**, 19, p. 45
- Chable J. et al., *Dalton Trans.*, **2015**, 44, p. 19625.
- Grenier A. et al., *J. Fluorine Chem.*, **2016**, 191, p. 23.
- Frant M.S., Ross J.W. Jr., *Science*, **1966**, 154, p. 1553.
- Photonic and Electronic Properties of Fluoride Materials*, A. Tressaud, K. Poepplmeier (eds), Elsevier, **2016** : a) Gredin P., Mortier M., Chap. 4, p. 65-87 ; b) Heo J., Liu C., Chap. 7, p. 139-157 ; c) Pan S., Wang Y., Poepplmeier K.R., Chap. 15, p. 311-354 ; d) Kirsch P., Chap. 8, p. 159-176 ; e) Calestani G., Mezzadri F., Chap. 14, p. 285-307.
- Fouassier C. et al., *Mater. Res. Bull.*, **1976**, 11, p. 933.
- Auzel F., *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1966**, 262, p. 1016.
- Ang L.Y. et al., *Nanomedicine*, **2011**, 6, p. 1273.
- Heer S. et al., *Adv. Mater.*, **2004**, 16, p. 2102.
- Han S. et al., *Nature Commun.*, **2016**, 7, p. 13059.
- Fedorov P.P. et al., *J. Crystal Growth*, **2014**, 401, p. 63.
- Nadeau J. et al., *SPIE Newsroom*, **2016**, 10.1117/2.1201604.006430.
- Poulain M. et al., *Mat. Res. Bull.*, **1975**, 10, p. 243.
- Péron O. et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **2008**, 354, p. 3586.
- Chen H.N. et al., *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, p. 23344.
- Wei X. W. et al., *Mater. Res. Bull.*, **2006**, 41, p. 92.
- Tressaud A. et al., *Synth. Metals*, **1991**, 40, p. 17.
- Ho K.I., Lai C.S., Su C.Y., in *New Fluorinated Carbons: Fundamentals and Applications*, O. Boltalina, T. Nakajima (eds), Elsevier, Chap. 16, **2016**.
- Takahira Y. et al., *J. Fluorine Chem.*, **2016**, 181, p. 56.
- Rüdiger S. et al., *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **2007**, 41, p. 299.
- Férey G., *Dalton Trans.*, **2009**, 23, p. 4400.
- a) Takahashi H. et al., *Nature Letter*, **2008**, 453, p. 376 ; b) Mizuguchi Y., *J. Phys. Chem. Solids*, **2015**, 84, p. 34 ; c) Pedersen K.S. et al., *Nature Commun.*, **2016**, 7, p. 12195.
- Davidson A.W., Weinstein L.H., in *Some problems relating to fluorides in the environment*, A. Tressaud (ed.), Elsevier, **2006**, Vol. 1, Chap. 8, p. 251-298.
- Barnard W.R., Nordstrom D.K., *Atmosph. Environ.*, **1982**, 16, p. 105 [NB : taux moyens de fluor dans les sols, l'eau et l'air, et résultats des précipitations mesurés dans des sites éloignés de gisements riches en fluor ou de toute pollution fluorée].
- Ponikvar M., in *Fluorine and Health*, A. Tressaud, G. Haufe (eds), Elsevier, **2008**, p. 487-552.
- [www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/fluoride\\_drinking\\_water\\_full.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/fluoride_drinking_water_full.pdf)
- Recommendations for using fluoride to prevent and control dental caries in the United States*, **2001** (<https://www.cdc.gov/mmwr/preview/mmwrhtml/rr5014a1.htm>) ; Petersen P.E., Lennon M.A., *Community Dent. Oral Epidemiol.*, **2004**, 32, p. 319.
- Document [www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/fluoride\\_drinking\\_water\\_full.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/fluoride_drinking_water_full.pdf), World Health Organization (WHO), **2006**.
- Pontié M. et al., *Cahiers Santé*, **1996**, 6, p. 27.



### Alain Tressaud

est directeur de recherche émérite au CNRS à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB)\*. Il est l'un des fondateurs du Réseau Français du Fluor CNRS et est président de l'European Academy of Sciences, Bruxelles.

\* Courriel : [alain.tressaud@icmcb.cnrs.fr](mailto:alain.tressaud@icmcb.cnrs.fr)