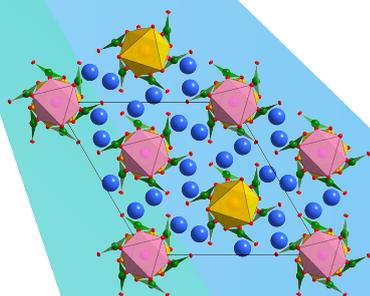


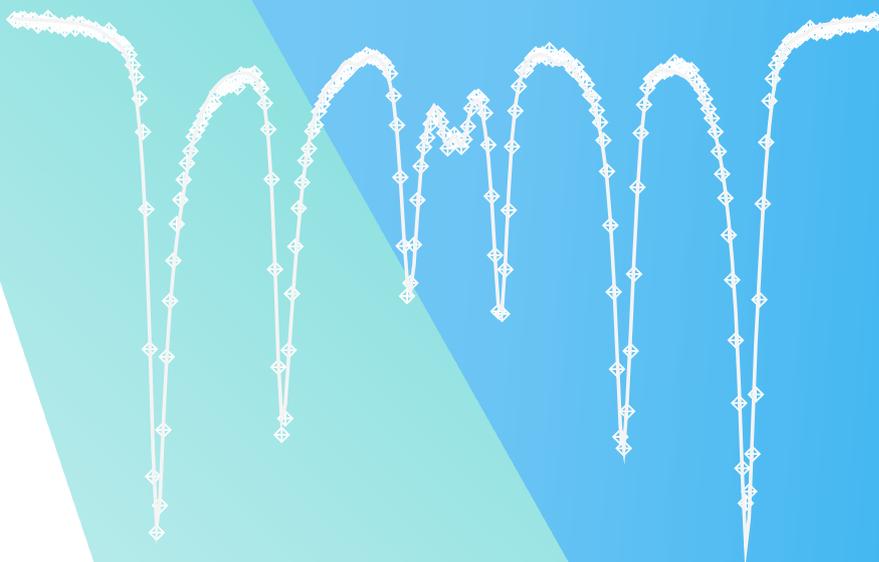
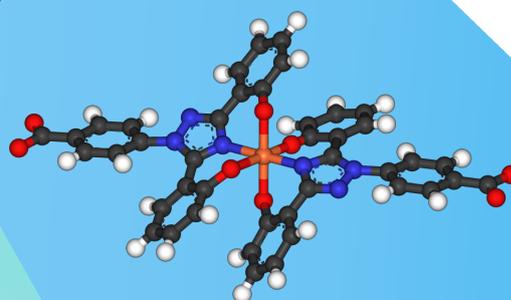
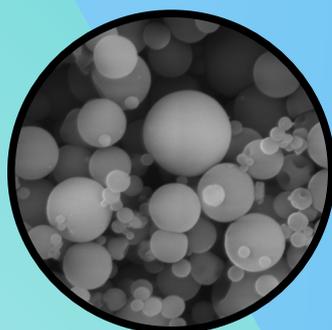


40<sup>èmes</sup> Journées du  
**Groupe Francophone de  
Spectroscopie Mössbauer**

**17-18 mai 2018**  
Bordeaux



Chimie du Solide,  
Science des Matériaux  
& Chimie Moléculaire





*à Maria*



~ GFSM2018 ~

# 40<sup>èmes</sup> Journées du Groupe Francophone de Spectroscopie Mössbauer

*« La spectroscopie Mössbauer face aux nouveaux défis  
de la Chimie du Solide, de la Science des Matériaux et de la  
Chimie Moléculaire »*



Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux  
UMR5026 CNRS – Université de Bordeaux – Bordeaux INP

## Partenaires

---



## Comité d'organisation

ICMCB, UMR 5026 CNRS – Université de Bordeaux – Bordeaux INP

Jean-Marc Bassat

*Directeur de Recherche CNRS*

Virginie Cosseron-Da Costa

*Assistante Ingénieur CNRS*

Mathieu Duttine

*Ingénieur d'Etudes CNRS*

Olivier Nguyen

*Assistant Ingénieur CNRS*

Alain Wattiaux

*Ingénieur de Recherche CNRS*

## Comité scientifique

Yann Garcia

*Président du GFSM*

*Professeur Université Catholique de Louvain*

Alain Wattiaux

*Ingénieur de Recherche CNRS*

Jean-Marc Bassat

*Directeur de Recherche CNRS*

Mathieu Duttine

*Ingénieur d'Etudes CNRS*

## Conférenciers invités

**Alain Demourgues**

*Directeur de Recherche CNRS*

*ICMCB UMR5026, Pessac, France*

**Yann Garcia**

*Professeur*

*Université Catholique de Louvain, Belgique*

**Jean Juraszek**

*Professeur*

*Université de Rouen Normandie, France*

**Igor Presniakov**

*Professeur*

*Université de Lomonosov, Moscou, Fédération de Russie*

## *Message de Bienvenue*

*En 1979, la première réunion annuelle du Groupe Français de Spectroscopie Mössbauer avait lieu à Poitiers. En ce temps-là, les amorphes étaient à la mode et leur caractérisation posait quelques problèmes que la spectroscopie Mössbauer tentait de résoudre en partie.*

*Pour la 10<sup>ème</sup> édition de leur réunion annuelle organisée par le professeur Léopold Fournés, les « Mössbaueristes » se retrouvaient en Aquitaine et le pôle Matériaux était à l'honneur.*

*Pour leur 20<sup>ème</sup> réunion annuelle, le GFSM se retrouvait pour la deuxième fois sur les terres si chères à Aliénor d'Aquitaine. Nous avions alors pu échanger autour du thème : « la Chimie dans tous ses états ».*

*Pour les 40<sup>ème</sup> journées du Groupe Francophone de Spectroscopie Mössbauer, nous sommes heureux de vous accueillir de nouveau dans notre belle ville de Bordeaux, sur le site du CNRS de Pessac à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (UMR5026, CNRS, UB, INP Bordeaux). En 20 ans, la ville a fait peau neuve et nous espérons que vous aurez à cœur de parcourir les quais de la Garonne, rendez-vous incontournables des bordelais, et les multiples espaces piétonniers qui sillonnent la ville.*

*Cette année, ces journées ont pour objectif de nous rassembler autour de trois grands axes de la chimie: la Chimie du Solide, la Science des Matériaux et la Chimie Moléculaire. A travers conférences et communications orales et affichées, elles permettront de voyager dans un éventail d'applications de la spectroscopie Mössbauer des plus diversifiées comme le stockage de l'énergie, la catalyse, l'environnement, les nanomatériaux, les sciences de la terre et de l'univers, la conservation du patrimoine...*

*Le comité d'organisation*





# Programme

## Jeudi 17 mai 2018

<b>8:30 – 9:30</b>	<b>Accueil des participants &amp; inscriptions GFSM</b>
<b>9:00 – 9:30</b>	Ouverture des quarantièmes journées du GFSM / mots d'accueil Jean-Marc HEINTZ Directeur adjoint de l'ICMCB, CNRS - Université de Bordeaux - Bordeaux INP, Pessac, France
<b>9:30 – 12:40</b>	<b>Session 1 : Chimie du Solide</b> <b>Jean-Claude JUMAS</b> (animateur) Directeur de Recherche, CNRS - Université de Montpellier II, Montpellier, France
<b>9:30 – 10:10</b>	<b>CI-01 : <i>Le fer dans tous ses états : une diversité abondante au service de la vie et un vecteur de propriétés physico-chimiques exceptionnelles</i></b> <b>Alain DEMOURGUES</b> Directeur de Recherche CNRS, ICMCB, Pessac, France
<b>10:10 – 10:30</b>	<b>CO-01 : <i>Mössbauer spectroscopy of iron-based superconductors</i></b> Vadim KSENOFONTOV Université Johannes Gutenberg, Mayence, Allemagne
<b>10:30 – 10:50</b>	<b>CO-02 : <i>Composites <math>Fe_{1.19}(PO_4)(OH)_{0.57}(H_2O)_{0.43}/C</math> comme matériaux d'électrodes positives pour batteries Li-ion</i></b> Abdelfattah MAHMOUD Université de Liège, Belgique
<b>10:50 – 11:20</b>	<b>Pause-Café / Installation des communications par affiche</b>
<b>11:20 – 11:40</b>	<b>CO-03 : <i>Synthèse par Spray-Drying de <math>Na_2FePO_4F</math> comme matériaux d'électrodes positives pour batteries Na-ion</i></b> Jérôme BODART Université de Liège, Belgique
<b>11:40 – 12:00</b>	<b>CO-04 : <i>Electrodes négatives à base d'étain pour batteries potassium-ion</i></b> Vincent GABAUDAN Université de Montpellier, France
<b>12:00 – 12:40</b>	<b>CI-02 : <i>Apport de la Spectroscopie Mössbauer à l'étude des phénomènes électroniques au sein de composés renfermant des éléments de transition à un degré d'oxydation élevé</i></b> <b>Igor PRESNIAKOV</b> Professeur, Université Lomonosov de Moscou, Fédération de Russie
<b>12:40 – 14:00</b>	<b>Déjeuner</b>
<b>14:00 – 16:00</b>	<b>Session 2 : Science des Matériaux</b> <b>Mustapha ABDELMOULA</b> (animateur) Ingénieur de Recherche, CNRS - Université de Lorraine, Nancy, France
<b>14:00 – 14:40</b>	<b>CI-03 : <i>La spectrométrie Mössbauer par électrons de conversion : du principe à la mise en œuvre pour l'étude de nanomatériaux en couches minces</i></b> <b>Jean JURASZEK</b> Professeur, Université de Rouen Normandie, France
<b>14:40 – 15:00</b>	<b>CO-05 : <i>Détecteurs pour l'analyse de couches minces par spectrométrie Mössbauer et application à l'étude des propriétés magnétiques de films d'oxydes multiferroïques</i></b> Florian APPERT ( <a href="#">prix de thèse GFSM2018</a> ) Université de Rouen Normandie, France
<b>15:00 – 15:20</b>	<b>CO-06 : <i>Synthèse, caractérisation et réactivité de nano-composites magnétiques</i></b> Mbolantenaina RAKOTAMALALA ROBINSON Université de Lorraine, Nancy, France

15:20 – 15:40	CO-07 : <i>57-Fe Mössbauer spectroscopic study of nanostructured Mn-doped hematite</i> Mira RISTIĆ Institut Ruđer Bošković, Zagreb, Croatie
15:40 – 16:00	Présentation-éclair des affiches Jean-Marc BASSAT (animateur) Directeur de Recherche, ICMCB, Pessac, France
16:00 – 17:15	<b>Pause-Café &amp; Session « Communications affichées »</b>

18:00 – 20:00 Visite du centre-ville

20:00 - .... Dîner de gala, *Le K.baroque*, 1 Quai des Chartrons, Bordeaux

## Vendredi 18 mai 2018

8:45 – 10:00 Assemblée Générale du GFSM

10:00 – 12:20	<b>Session 3 : Chimie Moléculaire</b> Samuel JOUEN (animateur) Professeur, Université de Rouen Normandie, France
10:00 – 10:40	<b>CI-04 : Transition de spin dans des nanomatériaux et polymères de coordination du Fe(II)</b> Yann GARCIA Professeur, Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgique
10:40 – 11:00	CO-08 : <i>Charge delocalization and bulk electronic conductivity in a mixed-valence iron – organic framework, Fe(1,2,3-triazolate)<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>x</sub></i> Gary LONG Université de Science et Technologie, Rolla, Missouri, Etats-Unis d'Amérique
11:00 – 11:20	CO-09 : <i>Mobilité électronique par réduction d'un réseau conducteur Fer-organique</i> Fernande GRANDJEAN Université de Science et Technologie, Rolla, Missouri, Etats-Unis d'Amérique
11:20 – 11:40	<b>Pause-Café</b>
11:40 – 12:00	CO-10 : <i>Synthèse et caractérisation de nouveaux polymères du Fer(II) à transition de spin à base de dérivés du thiourée du 4H-1,2,4-triazole</i> Houria BENAÏSSA Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgique
12:00 – 12:20	CO-11 : <i>Spin Crossover of nanometric evaporated ultrathin films</i> Patrick ROSA Chargé de Recherche CNRS, ICMCB, Pessac, France

12:20 – 13:00 Remise des prix & Clôture des journées

13:00 – .... Déjeuner au restaurant du CNRS

# Résumés des communications

---



# Conférences

---

# Notes

---

## Le fer dans tous ses états : une diversité abondante au service de la vie et un vecteur de propriétés physico-chimiques exceptionnelles

---

Alain Demourgues

ICMCB-CNRS-Université de Bordeaux. 87, Av du Dr A. Schweitzer, 33608 Pessac Cedex

[alain.demourgues@icmcb.cnrs.fr](mailto:alain.demourgues@icmcb.cnrs.fr)

Le fer avec l'oxygène, le silicium et l'aluminium sont les éléments les plus abondants de l'écorce terrestre. Ainsi, au fond de l'océan, le fer peut se trouver à l'état divalent au sein de l'olivine ((Mg<sub>1.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>)SiO<sub>4</sub>) par exemple. Il se produit, dès lors, un ensemble de réactions chimiques étonnantes générant de la magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (oxydation du fer divalent en fer trivalent) de la serpentine (Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) mais également de l'hydrogène et du méthane par réduction de l'eau et du dioxyde de carbone.

Ces divers états de valence du fer sont également présents dans la plupart des aimants permanents tel que Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B ou Lu<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> ou encore des ferrites de type spinelle Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, grenat Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ou magnétoplombite BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> qui possèdent des propriétés ferro(ferri)magnétiques. Les combinaisons avec le soufre qui a joué un rôle déterminant dans l'origine de la vie (ferrédoxine [Fe<sub>n</sub>S<sub>n</sub>] dans la chaîne respiratoire mitochondriale), sont nombreuses et on pense surtout à la pyrite FeS<sub>2</sub>, conducteur électronique et la pyrrothine FeS, ferrimagnétique où le fer divalent va adopter respectivement des états de spins différents. Si le fer reste un acteur averti du monde minéral, il contribue également dans le vivant au transport de l'oxygène dans l'hémoglobine en adoptant aussi coup sur coup les deux états de spins du fer divalent.

Situé au milieu du tableau périodique avec sa couche 3d à moitié remplie dans le cas du fer trivalent, il apparaît polarisant avec un environnement local particulièrement distordu au sein de nombreux oxydes. A l'état divalent, il devient plus mou et plus polarisable et adopte des sites plus volumineux mais également distordus. Ces caractéristiques chimiques souvent versatiles et qui vont évoluer en fonction de la présence des autres éléments, confère au fer des propriétés physiques remarquables (ferro-ferrimagnétisme, transition de spin et transfert d'électrons, supraconductivité, ...). Ainsi, la découverte de la supraconductivité dans des oxypnictures à base de fer par l'équipe du Pr. Hideo Hosono<sup>1</sup> en 2008 et très récemment en substituant du silicium à l'arsenic dans le siliciure hydruré LaFeSiH par Dr. Sophie Tencé *et alii*<sup>2</sup> à l'ICMCB, suscite actuellement un grand engouement chez les physiciens et chimistes du solide. La découverte de nouveaux solides à base de fer en raisonnant sur la cohabitation entre magnétisme et supraconductivité, a donc de beaux jours devant elle !

La spectroscopie Mössbauer est la technique phare qui va nous permettre de sonder les états de valence du fer, la iono-covalence de la liaison Fe-X, le champ électrique local et les propriétés magnétiques de cet élément souvent exceptionnelles. A l'origine de la vie bactérienne, minérale et enfin animale, le chemin parcouru par le fer a été long et le hasard faisant souvent bien les choses, je vous propose de visiter ou de revisiter la liaison chimique autour de cet élément pour la découverte de nouvelles compositions au futur prometteur.

---

<sup>1</sup> H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano and **H. Hosono**. Superconductivity at 43 K in iron-based layered compound LaO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>FeAs. *Nature* **453** (2008) 376-378.

<sup>2</sup> F. Bernardini, G. Garbarino, A. Sulpice, M. Núñez-Regueiro, E. Gaudin, B. Chevalier, M.-A. Méasson, A. Cano and **S. Tencé**. Iron-based superconductivity extended to the novel silicide LaFeSiH. *Phys. Rev. B* **97** (2018) 100504.

# Notes

---

# Apport de la spectroscopie Mössbauer à l'étude des phénomènes électroniques au sein de composés renfermant des éléments de transition à un degré d'oxydation élevé

---

Igor Presniakov<sup>1</sup>

A. Sobolev<sup>1</sup>, V. Rusakov<sup>1</sup>, A. Moskvina<sup>2</sup> & A. Baranov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

<sup>2</sup> Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

[ipresniakov1969@mail.ru](mailto:ipresniakov1969@mail.ru)

L'apport de la spectroscopie Mössbauer de la sonde <sup>57</sup>Fe a été évalué pour l'étude du phénomène de transfert de charges  $O \rightarrow M^{m+}$  au sein de réseaux dérivés de la structure pérovskite renfermant le nickel et le cuivre trivalent ( $M = Ni^{3+}, Cu^{3+}$ ):  $LaM_{0.99}^{57}Fe_{0.01}O_3$  (tridimensionnelle) et les matrices  $SrLaCuO_4$  et  $La_2Li_{0.5}M_{0.5}O_4$  (dopage  $\approx 1$  %at. <sup>57</sup>Fe) de nature bidimensionnelle<sup>1-5</sup>.

Le dopage par une sonde Mössbauer a permis de mettre en évidence que si le phénomène de transfert de charge  $Cu^{3+} + O^{2-} \rightarrow Cu^{2+} + O(\underline{L})$  vers la stabilisation de trous ( $\underline{L}$ ) électroniques dans l'environnement de  $Cu^{2+}$  était prépondérant au sein du réseau de  $LaCu_{0.99}^{57}Fe_{0.01}O_3$  (au travers de la stabilisation de  $Fe^{4+}$ ) en revanche il est relativement peu important au sein de  $LaNi_{0.99}^{57}Fe_{0.01}O_3$  (la sonde <sup>57</sup>Fe demeurant au degré d'oxydation  $Fe^{3+}$ ). La différence observée de comportement entre ces deux matrices a été expliquée sur la base de diagramme d'énergie des orbitales 3d de l'élément de transition et 2p de l'oxygène.

La comparaison des deux matrices de nature bidimensionnelle montre un seul site ( $CuO_6$ ) de substitution pour <sup>57</sup>Fe au sein de  $SrLaCuO_4$ . L'étude Mössbauer de  $La_2Li_{0.5}Cu_{0.5}O_4$ : <sup>57</sup>Fe a conduit à mettre en évidence plusieurs sites de substitution pour <sup>57</sup>Fe: les polyèdres ( $CuO_6$ ) et ( $LiO_6$ ). La substitution de <sup>57</sup>Fe à  $Li^+$  conduit à la stabilisation de  $Fe^{4+}$  à 300 K et de  $Fe^{3+}$  à 77 K. Ce phénomène a été expliqué par le déplacement de l'équilibre  $Fe^{4+}-O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}-O(\underline{L})$  lorsque la température diminue. Cette étude a souligné le rôle de divers facteurs: (i) les conditions de synthèse, (ii) la covalence de la liaison Li-O et M-O ( $M = Ni, Cu$ ), (iii) la distorsion locale et la dimensionnalité de la matrice sur les divers phénomènes observés.

---

<sup>1</sup> Presniakov I., Demazeau G., Baranov A. et al. J. Solid State Chem. (2007) 180: 3253 - 3261.

<sup>2</sup> Demazeau G., Baranov A., Heymann G., Presniakov I. et al. Solid State Science (2007) 9: 376 - 379.

<sup>3</sup> Presniakov I., Demazeau G., Baranov A., Sobolev A. et al. Z. Naturforsch. (2008) 63 b: 244 - 250.

<sup>4</sup> Presniakov I., Demazeau G., Baranov A., Sobolev A. et al. Mat. Chemistry and Physics (2009) 113: 462 - 467.

<sup>5</sup> A. S. Moskvina, A. A. Gippius, A. V. Tkachev et al. Phys. Rev. B (2012) 86: 241107(R) 1-5.

# Notes

---

## **La spectrométrie Mössbauer par électrons de conversion : du principe à la mise en œuvre pour l'étude de nanomatériaux en couches minces**

---

Jean Juraszek

Normandie Univ., UNIROUEN, INSA Rouen, CNRS, GPM, 76000, Rouen, France

[jean.juraszek@univ-rouen.fr](mailto:jean.juraszek@univ-rouen.fr)

La spectrométrie Mössbauer en transmission n'est guère adaptée à l'analyse de couches minces nanométriques du fait d'un trop faible volume de matière. C'est en revanche tout à fait possible avec la technique CEMS (pour Conversion Electron Mössbauer Spectrometry), basée sur la détection d'électrons de conversion émis lors de la désexcitation des noyaux absorbeurs, du fait de son excellente sensibilité. Issus majoritairement de la couche électronique K d'énergie 7,3 keV dans le cas de l'isotope Mössbauer <sup>57</sup>Fe, ces électrons de conversion ont un libre parcours moyen dans la matière limité, rendant possible l'analyse d'une couche de surface d'environ 150 nanomètres d'épaisseur.

Dans cet exposé, nous introduirons dans un premier temps quelques généralités sur la spectrométrie Mössbauer en géométrie de rétrodiffusion. Nous dresserons ensuite un bilan des différents montages expérimentaux qu'il est possible de réaliser en laboratoire. Nous présenterons enfin les récents développements instrumentaux réalisés dans le cadre du projet MAGMA<sup>1</sup> au laboratoire GPM et les derniers résultats obtenus par CEMS sur des couches minces métalliques et d'oxydes multiferroïques.

---

<sup>1</sup> Projet financé par la Région Normandie et les Fonds Européens de Développement Régional, *l'Europe s'engage en Normandie* (FEDER).

# Notes

---

## Transition de spin dans des nanomatériaux et polymères de coordination du Fe(II)

---

Yann Garcia

Institut de la Matière Condensée et des Nanosciences, Université catholique de Louvain,  
Louvain-la-Neuve, Belgique

[yann.garcia@uclouvain.be](mailto:yann.garcia@uclouvain.be), [ygarcia.homestead.com](http://ygarcia.homestead.com), FB CMOL yann garcia

L'intérêt porté aux matériaux moléculaires à transition de spin (TS) continue de s'accroître,<sup>1</sup> étant donné leur capacité de commutation de leur magnétisme et de leur couleur avec effet mémoire autour de la température ambiante. Ces propriétés les rendent utilisables pour plusieurs applications, par exemple pour des capteurs de pression.<sup>2, 3</sup> Diverses méthodes de préparation visant à réduire la taille des matériaux sont utilisées, en vue d'utiliser ces matériaux dans des dispositifs électroniques.<sup>4</sup> Une méthode bio consiste à faire croître des micro- et nano-cristaux sur une membrane comestible. La **spectrométrie Mössbauer du <sup>57</sup>Fe** s'est révélée utile pour détecter les sites d'ancrage des complexes. Ces films minces ont ensuite été utilisés pour transférer ces nanoparticules sur un support non dégradé (verre, gaufre de silice).<sup>5, 6</sup> Des nanomatériaux hybrides à TS ont également été préparés avec une matrice mésoporeuse MCM-41 et un polymère de coordination 1D de Fe(II) 1,2,4-triazole, et étudiés par **spectrométrie Mössbauer**.<sup>7</sup> La fonctionnalisation de ligands 1,2,4-triazole avec des acides aminés ont débouché sur le premier exemple de chaîne 1D de cette famille à présenter une TS en deux étapes,<sup>8, 9</sup> ainsi que sur un matériau présentant un large domaine de bistabilité de 60 K, détecté par **spectrométrie Mössbauer**.<sup>8, 9</sup> Nous présenterons enfin un nouveau détecteur d'alcools et de molécules toxiques volatiles, présentant un effet mémoire.<sup>10, 11</sup>

---

<sup>1</sup> D. Unruh, P. Homenya, M. Kumar, R. Sindelar, Y. Garcia & F. Renz, Spin state switching of metal complexes by visible light or hard X-rays. *Dalton Trans.* (2016), **45**:14008. **Perspective**.

<sup>2</sup> C. M. Jureschi, J. Linares, A. Rotaru, M. H. Ritti, M. Parlier, M. M. Dîrtu, M. Wolff, Y. Garcia, Pressure sensor via optical detection based on a 1D spin transition coordination polymer. *Sensors* (2015) **15**:2388-2398.

<sup>3</sup> K. Boukheddaden, M. H. Ritti, G. Bouchez, M. Sy, M. M. Dîrtu, M. Parlier, J. Linares, Y. Garcia. Quantitative contact pressure sensor based on spin crossover mechanism for civil security applications. *J. Phys. Chem. C.* (2018) sous presse.

<sup>4</sup> S. Majumdar, G. Sliwinski, Y. Garcia, In *Hybrid Organic-Inorganic Interfaces: Towards Advanced Functional Materials*, (2018) **7**(2). Wiley VCH Book, Eds. M. H. Delville, A. Taubert.

<sup>5</sup> A. D. Naik, L. Stappers, J. Snauwaert, J. Fransaer, Y. Garcia. A bio-membrane stencil for crystal growth and soft lithography of a thermochromic molecular sensor. *Small* (2010), **6**:2842.

<sup>6</sup> A. D. Naik, Y. Garcia. <sup>57</sup>Fe Mössbauer probe of spin crossover thin films on a bio-membrane. *Hyperfine Interact.* (2012) **206**:7.

<sup>7</sup> T. Zhao, L. Cuignet, M. M. Dîrtu, M. Wolff, V. Spasojevic, I. Boldog, A. Rotaru, Y. Garcia, C. Janiak. Water effect on the spin transition behaviour of Fe(II) 1,2,4-triazole 1D chains embedded in pores of MCM-41. *J. Mater. Chem. C* (2015), **3**:7802. **Hot paper**.

<sup>8</sup> M. M. Dîrtu, F. Schmit, A. D. Naik, A. Rotaru, I. Rusu, S. Rackwitz, J. A. Wolny, V. Schünemann, Y. Garcia. Two-step spin transition in a 1D Fe(II) 1,2,4-triazole chain compound. *Chem. Eur. J.* (2015) **21**:5843.

<sup>9</sup> M. M. Dîrtu, A. D. Naik, A. Rotaru, L. Spinu, D. Poelman, Y. Garcia. Fe(II) spin transition materials including an amino- ester 1,2,4-triazole derivative, operating at, below and above room temperature, *Inorg. Chem.* (2016) **55**:4278.

<sup>10</sup> Y. Guo, S. Xue, M. M. Dîrtu, *J. Mater. Chem. C.* (2018) sous presse, couverture intérieure.

<sup>11</sup> A. D. Naik, K. Robeyns, C. Meunier, A. Léonard, A. Rotaru, B. Tinant, Y. Filinchuk, B. L. Su, Y. Garcia, *Inorg. Chem.* (2014) **53**:1263.



# Communications orales

---

# Notes

---

# Mössbauer spectroscopy of iron-based superconductors

---

Vadim Ksenofontov

Institute of Inorganic Chemistry and Analytical Chemistry, Johannes Gutenberg-University Mainz,  
Mainz, Germany

[ksenofon@uni-mainz.de](mailto:ksenofon@uni-mainz.de)

The pairing mechanism in novel Fe-based superconductors is still an opened question. Conventional and pressure Mössbauer studies of simplest FeSe superconductor and its derivatives are very important for the understanding of the mechanisms of superconductivity in these systems.<sup>1, 2</sup> Application of nuclear inelastic scattering of synchrotron radiation to study of the local phonon DOS in FeSe-based SC as function of temperature and pressure could prove that electron-phonon interactions could not be the main mechanism for superconductivity in these systems.<sup>3</sup>

Mössbauer experiments appeared very informative in study of influence of static non-compensated magnetic moments on superconductivity. Doping of small amounts of Cu into the FeSe matrix suppresses superconductivity and introduces local static moments at the Fe sites. High-pressure studies using the Synchrotron Mössbauer Source (SMS) revealed that restoration of superconductivity under pressure in Cu-doped FeSe occurs because of the suppression of the static spin-glass state. We conclude that only nano-scale phase separation of insulating antiferromagnetic and metallic non-magnetic FeSe-similar domains provides conditions for coexistence of static magnetism and superconductivity.<sup>4, 5</sup>

Many experimental facts provide evidence that antiferromagnetic spin fluctuations can mediate superconductivity acting as “glue” for Cooper pairs in Fe-based superconductors. Our Mössbauer studies of FeSe intercalated with Li/NH<sub>3</sub> spacer layers with a superconducting transition temperature of  $T_c = 43$  K support this idea. They demonstrate that simultaneously with superconducting transition in <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectra appears a magnetic subspectrum of dynamic nature and its intensity scales with a transition curve when passing to the superconducting state. Pressure measurements using the <sup>57</sup>Fe-SMS confirmed important role of the antiferromagnetic spin fluctuations in pairing mechanism in FeSe-based superconductors.

---

<sup>1</sup> S. Medvedev et al. Electronic and magnetic phase diagram of  $\beta$ -Fe<sub>1.01</sub>Se with superconductivity at 36.7 K under pressure. *Nat. Mater.* (2009) **8**: 630-633.

<sup>2</sup> S.I. Shylin et al. Pressure effect on superconductivity in FeSe<sub>0.5</sub>Te<sub>0.5</sub>. *Phys. Status Solidi B* (2017) **254**:1600161

<sup>3</sup> V. Ksenofontov et al. Density of phonon states in superconducting FeSe as a function of temperature and pressure. *Phys. Rev. B* (2010) **81**: 184510.

<sup>4</sup> V. Ksenofontov et al. Phase separation in superconducting and antiferromagnetic Rb<sub>0.8</sub>Fe<sub>1.6</sub>Se<sub>2</sub> probed by Mössbauer spectroscopy. *Phys. Rev. B* (2011) **84**: 180508(R).

<sup>5</sup> V. Ksenofontov et al. Superconductivity and magnetism in Rb<sub>0.8</sub>Fe<sub>1.6</sub>Se<sub>2</sub> under pressure. *Phys. Rev. B* (2012) **85**: 214519.

# Notes

---

## Composites $\text{Fe}_{1.19}(\text{PO}_4)(\text{OH})_{0.57}(\text{H}_2\text{O})_{0.43}/\text{C}$ comme matériaux d'électrode positive pour batteries Li-ion

---

Abdelfattah Mahmoud<sup>1</sup>

Claude Karegeya<sup>1, 2</sup>, Moulay Tahar Sougrati<sup>3</sup>, Jérôme Bodart<sup>1</sup>, Lorenzo Stievano<sup>3</sup>, Bénédicte Vertruyen<sup>1</sup>, Rudi Cloots<sup>1</sup>, Pierre-Emmanuel Lippens<sup>3</sup> & Frédéric Boschini<sup>1</sup>

<sup>1</sup> GREENMAT, CESAM, Institut de Chimie B6, Université de Liège, 4000 Liège, Belgique

<sup>2</sup> Faculté des Sciences, College of Education, Université de Rwanda, 5039 Kigali, Rwanda

<sup>3</sup> Institut Charles Gerhardt, UMR 5253 CNRS, Université de Montpellier, 34095 Montpellier, France

[abdelfattah.mahmoud@uliege.com](mailto:abdelfattah.mahmoud@uliege.com)

Les matériaux composites  $\text{Fe}_{1.19}(\text{PO}_4)(\text{OH})_{0.57}(\text{H}_2\text{O})_{0.43}\text{-C}$  (FPHH-C) ont été obtenus par synthèse hydrothermale en une seule étape. L'addition du noir de carbone dans la solution contenant les précurseurs avant la réaction hydrothermale (2, 10 et 20 %m) a conduit à une réduction de la taille des particules de FPHH avec une bonne dispersion du carbone conducteur électronique autour et entre les particules. La caractérisation des composites par diffraction des rayons X et spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  montre que l'ajout de carbone ne modifie pas la pureté des matériaux mais améliore significativement les propriétés électrochimiques pour FPHH - 10 %m et FPHH - 20 %m par rapport à FPHH et FPHH - 2 %m.<sup>1</sup> Une étude du mécanisme d'intercalation et de désintercalation du lithium a été effectuée en associant diffraction des rayons X et spectroscopie Mössbauer operando.<sup>2</sup> L'analyse de l'ensemble des résultats montre que ce mécanisme est une réaction d'intercalation monophasique réversible associée au couple redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . L'excellente réversibilité observée sur plus de 500 cycles avec des variations volumiques de 10% confirme la bonne stabilité de ce matériau.

### Remerciements

Ab. Mahmoud remercie la région wallonne pour le projet RESIBAT n°1510399.

---

<sup>1</sup> C. Karegeya, A. Mahmoud, R. Cloots, B. Vertruyen, F. Boschini, *Electrochim. Acta* **250** (2017) 49-58.

<sup>2</sup> K. Lasri, A. Mahmoud, I. Saadoune, M-T. Sougrati, L. Stievan, P-E. Lippens, R. P. Hermann, H. Ehrenberg, *Sol. Energ. Mater. & Sol. Cells* **148** (2016) 11–19.

# Notes

---

# Synthèse par Spray-Drying de $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ comme matériaux d'électrode positive pour batteries Na-ion

Jérôme Bodart

Abdelfattah Mahmoud, Bénédicte Vertruyen, Rudi Cloots & Frédéric Boschini

GREENMat, UR CESAM, Université de Liège, Quartier AGORA – B6a, Allée du Six-Août 13, BE-4000 Liège (Sart-Tilman), Belgique.

[jerome.bodart@uliege.be](mailto:jerome.bodart@uliege.be)

Les batteries Li-ion sont largement développées pour de nombreuses applications mais les ressources limitées et le prix élevé du lithium impliquent la nécessité de trouver une alternative au lithium. Les batteries Na-ion sont considérées comme une alternative viable aux batteries Li-ion notamment pour les applications stationnaires, au vu de l'abondance et de la géodistribution du sodium. Il est donc nécessaire de développer des matériaux d'électrode pour les batteries au sodium peu coûteux, à haute densité d'énergie et ayant une longue durée de vie.

Ce travail présente la synthèse du  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  par la méthode de *spray-drying* (atomisation). Pour contrer le problème de la faible conductivité des phosphates, des nanotubes de carbone (15 %wt) sont ajoutés directement dans la solution de précurseur.<sup>1,2</sup> L'ensemble est ensuite atomisé pour obtenir après calcination le matériau composite désiré. La méthode de *spray-drying* permet de contrôler la morphologie des particules en variant une série de paramètres (la pression, la température, le débit et la buse d'injection). Dans ce travail, deux méthodes d'injection sont comparées afin d'étudier leur influence sur la pureté de la phase, taille et morphologie des particules ainsi que leurs propriétés électrochimiques.

La diffraction de rayons X a permis de vérifier la bonne cristallinité de la phase obtenue et a montré que la phase était obtenue pure ou dans certains cas avec des impuretés de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . La spectroscopie Mössbauer a confirmé les résultats obtenus par DRX et permis principalement de quantifier ces impuretés ainsi que de prouver l'efficacité de la calcination (réduction carbothermique) (Figure 1). L'analyse par la microscopie électronique à balayage a montré que la taille des particules variait entre 1,5  $\mu\text{m}$  et 8  $\mu\text{m}$  en fonction du mode d'injection utilisé. Enfin les performances électrochimiques des matériaux ont été analysées par cyclage galvanostatique dans des piles au sodium et ont montré des différences significatives en fonction du mode d'injection. Figure 1. Spectres Mössbauer montrant l'efficacité de la réduction carbothermique dans le cas du  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ .

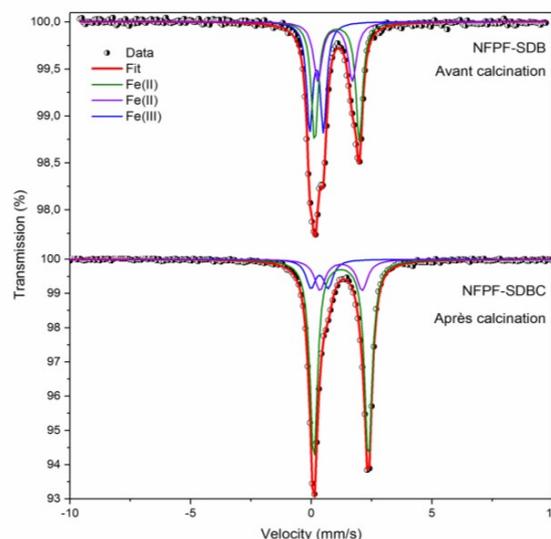


Figure 1. Spectres Mössbauer montrant l'efficacité de la réduction carbothermique dans le cas du  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ .

## Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier la région wallonne pour le support financier dans le cadre du programme "PE Plan Marshall 2. Vert" du projet (BATWAL – 1318146). A. Mahmoud remercie la région wallonne pour le projet RESIBAT n°1510399.

<sup>1</sup> Mahmoud, A., Caes, S., Brisbois, M., Hermann, R. P., Berardo, L., Schrijnemakers, A. & Boschini, F. Spray-drying as a tool to disperse conductive carbon inside  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  particles by addition of carbon black or carbon nanotubes to the precursor solution. *Journal of Solid State Electrochemistry* **22**(1) (2018) 103-112.

<sup>2</sup> Magali Brisbois, Sébastien Caes, Moulay T. Sougrati, Bénédicte Vertruyen, Audrey Schrijnemakers, Rudi Cloots, Nicolas Eshraghi, Raphaël P. Hermann, Abdelfattah Mahmoud & Frédéric Boschini.  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ /multi-walled carbon nanotubes for lithium-ion batteries: Operando Mössbauer study of spray-dried composites. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **148** (2016) 67-72.

# Notes

---

## Electrodes négatives à base d'étain pour batteries potassium-ion

Vincent Gabaudan<sup>1</sup>

Romain Berthelot<sup>1,2</sup>, Laure Monconduit<sup>1,2</sup>, Moulay T. Sougrati<sup>1,2</sup>

& Lorenzo Stievano<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, Montpellier, France

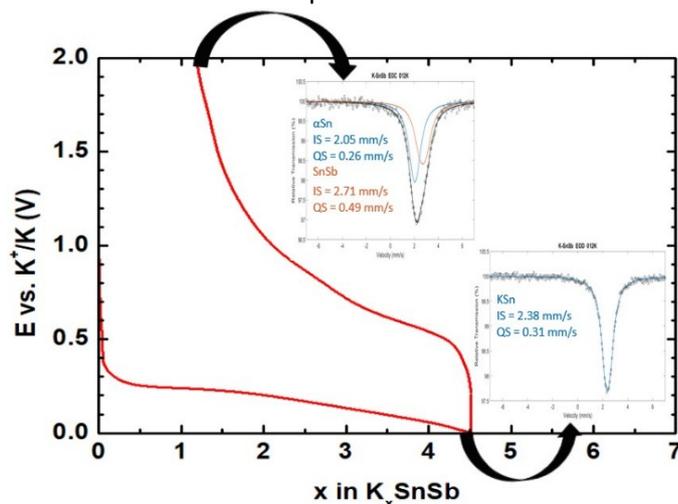
<sup>2</sup> RS2E, CNRS, Amiens, France

[vincent.gabaudan@etu.umontpellier.fr](mailto:vincent.gabaudan@etu.umontpellier.fr)

Les batteries potassium-ion (KIB) qui connaissent un engouement récent dans la littérature scientifique comme ce fut le cas des batteries sodium-ion (NIB) il y a quelques années, pourraient être une alternative viable aux batteries lithium-ion (LIB) actuellement très répandues. Le potassium, de par son abondance élevée dans la croûte terrestre, présente l'avantage d'être peu coûteux et distribué de façon homogène comparé au lithium. Toutefois, le potassium est plus volumineux (rayon ionique de 1.38 Å pour K<sup>+</sup> contre 0.76 Å pour Li<sup>+</sup>) et plus réactif que le lithium (température de fusion de 63,5 °C pour K contre 180 °C pour Li). Le développement de matériaux d'électrode est donc un challenge pour accommoder l'expansion volumique et la réactivité du potassium.

L'étain a été largement étudié en tant qu'électrode négative pour les LIB et les NIB. Des calculs DFT ont montré que l'étain pouvait former l'alliage KSn avec une capacité théorique de 226 mAh/g.<sup>1</sup> Les premières études du mécanisme électrochimique de potassiation de l'étain par DRX *ex situ* n'ont toutefois pas permis d'identifier précisément les espèces formées au cours de la réaction.<sup>2, 3</sup> D'autre part, la spectroscopie Mössbauer de <sup>119</sup>Sn s'est imposée comme un technique de choix pour l'étude de composés à base d'étain dans les LIB et les NIB.

Cette étude présentera le comportement électrochimique d'électrodes de Sn et de SnSb (préparés par mécanosynthèse) vis-à-vis du potassium. Le couplage de la diffraction des rayons X et de la spectroscopie Mössbauer <sup>119</sup>Sn a ainsi permis d'obtenir des informations plus précises sur le mécanisme électrochimique de l'étain et de SnSb avec le potassium.



**Figure 1.** Suivi de la Potassiation d'une électrode de SnSb par Spectroscopie Mössbauer <sup>119</sup>Sn *ex-situ*.

<sup>1</sup> H. Kim, J.C. Kim, M. Bianchini, J. Rodriguez-Garcia, G. Ceder, *Adv. Energy Mater.* (2017) 1702384.

<sup>2</sup> I. Sultana, T. Ramireddy, M.M. Rahman, Y. Chen, A.M. Glushenkov, *Chem. Commun.* **52** (2016) 9279.

<sup>3</sup> Q. Wang, X. Zhao, C. Ni, H. Tian, Z. Zhang, S.X. Mao, J. Wang, Y. Xu, *J. Phys. Chem. C* **121** (2017) 2652.

# Notes

---

# Détecteurs pour l'analyse de couches minces par spectrométrie Mössbauer et application à l'étude des propriétés magnétiques de films d'oxydes multiferroïques

---

Florian Appert<sup>1</sup>

Daniel Sando<sup>2</sup>, Agnès Barthélémy<sup>3</sup>, Manuel Bibes<sup>3</sup>,

Jean-Marie Le Breton<sup>1</sup> & Jean Juraszek<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Normandie Univ., UNIROUEN, INSA Rouen, CNRS, GPM, 76000, Rouen, France

<sup>2</sup> School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, Sydney 2052, Australia

<sup>3</sup> Unité Mixte de Physique CNRS/Thalès, Palaiseau, France

[florian.appert1@univ-rouen.fr](mailto:florian.appert1@univ-rouen.fr)

Dans cet exposé, nous présenterons deux instruments développés pour l'étude de couches minces par spectrométrie Mössbauer par électrons de conversions (CEMS). Ces détecteurs ont été ensuite utilisés pour la caractérisation de films épitaxiés de ferrite de bismuth BiFeO<sub>3</sub> (BFO).

Le premier dispositif développé est constitué d'un compteur proportionnel couplé à un module thermoélectrique. Il permet l'acquisition de manière simple et économique de spectres Mössbauer sur une gamme de température allant de 245 à 375 K et sous une induction magnétique externe allant jusqu'à 1,4 T. Le second dispositif se base sur un détecteur d'électron de type Channeltron<sup>TM</sup> et un cryostat à circulation d'hélium pour des acquisitions allant jusqu'à 4 K.

Le premier de ces instruments a été utilisé pour la caractérisation de couches minces de différentes épaisseurs de BFO (110) et (001) épitaxiées sur LaAlO<sub>3</sub> et SrTiO<sub>3</sub>. Au-delà d'une épaisseur critique, les couches de BFO (110) présentent un mélange de phases magnétiques colinéaire et cycloïdale. La phase colinéaire montre un axe d'anisotropie suivant [001] dans le plan de la couche et la modulation cycloïdale se propage dans un plan perpendiculaire à celui-ci. Des effets combinés de contraintes et de dimensionnalité ont été avancés pour expliquer la déstabilisation de la cycloïde pour les couches les plus fines.

Dans les couches minces de BFO (001) présentant une phase tétragonale de BFO, les mesures CEMS ont montré que la température de mise en ordre magnétique se rapproche de l'ambiante lorsque l'épaisseur des couches diminue.

# Notes

---

# Synthèse, caractérisation et réactivité de nano-composites magnétiques

M. Rakotomalala

M. Abdelmoula, R. Coustel & M. Mallet

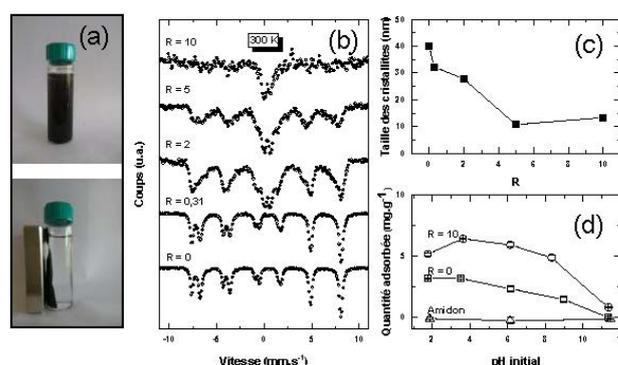
Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement  
LCPME UMR 7564 CNRS-Université de Lorraine, 54600 Villers-lès-Nancy, France

[mbolantenaina.rakotomalala-robinson@univ-lorraine.fr](mailto:mbolantenaina.rakotomalala-robinson@univ-lorraine.fr)

Les nanoparticules (NPs) de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sont largement étudiées d'une part pour leurs propriétés adsorbantes vis-à-vis d'une large gamme de polluants (arsenic (As), chrome (Cr), Mercure (Hg), etc) et d'autre part pour leurs propriétés magnétiques qui facilitent la séparation solide-liquide en utilisant un champ magnétique (fig. 1-a). Cependant, afin de limiter l'agrégation des NPs et leur oxydation, des modifications de surface par greffage de molécules organiques et/ou minérales à la surface des NPs sont nécessaires.<sup>1</sup>

Dans cette étude, nous avons élaboré des nano-composites magnétiques (NCMs) à base de magnétite fonctionnalisée avec de l'amidon. La magnétite est synthétisée selon une méthode d'oxydation-précipitation du fer(II).<sup>2</sup> La fonctionnalisation est réalisée in-situ à différents ratios  $R = m\text{Fe}/m\text{amidon}$  ( $R = 0, 0,31, 2, 5$  et  $10$ ). Les propriétés structurales des NCMs ont été caractérisées à l'aide de la microscopie électronique en transmission (MET), de la diffraction des rayons X (DRX), des spectroscopies de photoélectrons X (XPS), infrarouge et Raman et de la spectrométrie Mössbauer (SM). Il a été observé que la présence d'amidon influe considérablement sur les propriétés de la magnétite. La taille des cristallites obtenue par DRX diminue en effet avec l'augmentation de  $R$  (fig. 1-c) et il a été mis en évidence par spectrométrie Mössbauer à température ambiante, l'apparition d'un doublet superparamagnétique (fig. 1-b) ( $R = 2$  à  $10$ ).

Les propriétés d'adsorption de la magnétite vis-à-vis de l'arsenic (V) ont été examinées en fonction du pH en réacteur batch ( $R = 0$  et  $R = 10$ ) (fig. 1-d). Des capacités d'adsorption de l'As(V) plus élevées ont été obtenues avec les NCMs.



**Figure 1.** (a) action d'un aimant sur une suspension de magnétite, (b) spectres Mössbauer des NCMs synthétisés ( $R = 0$  à  $10$ ), (c) taille des cristallites en fonction de  $R$ , (d) quantité d'arsenic adsorbé en fonction du pH (concentration initiale  $7 \text{ mg.L}^{-1}$ , [adsorbant]  $1 \text{ g.L}^{-1}$ , temps de contact 24h)

<sup>1</sup> C. Su, *J. Hazard. Mater.* **322** (2017) 48–84.

<sup>2</sup> U. Schwertmann and R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. John Wiley & Sons, 2008

# Notes

---

## 57-Fe Mössbauer spectroscopic study of nanostructured Mn-doped hematite

---

Mira Ristić<sup>1</sup>

Ernó Kuzmann<sup>2</sup>, Zoltan Hommonay<sup>2</sup> & Musić Svetozar<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Division of Materials Chemistry, Ruđer Bošković Institute, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup> Institute of Chemistry, Eötvös-Loránd University, Budapest, Hungary

<sup>3</sup> Croatian Academy of Sciences and Arts, Zrinski trg 11, HR-10000 Zagreb, Croatia

[ristic@irb.hr](mailto:ristic@irb.hr)

The precipitation chemistry of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) was extensively investigated from different standpoints.<sup>1</sup> Hematite has various applications, such as adsorption of toxic elements, photo-degradation of organic waste waters, photovoltaic (PV) devices, gas sensors, catalysts, water splitting etc. These applications rely on hematite specific chemical and physical properties that can be additionally tailored controlling the hematite particles shape and size as well as by doping with 'foreign' metal ions.

Mn-doped hematite nanostructures were synthesized by thermal decomposition of Mn-doped goethite precursors precipitated from aqueous solutions of iron choline citrate and manganese nitrate in highly alkaline media.<sup>2</sup> The samples were analyzed using <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy, X-ray powder diffraction (XRPD), Fourier transform infrared (FT-IR) and ultraviolet–visible–near infrared (UV/Vis/NIR) spectroscopies as well as scanning electron microscopy (FE SEM). The incorporation of manganese ions into goethite precursor and hematite crystal structure influenced the corresponding Mössbauer spectra (broadening of spectral lines, appearance of superparamagnetic fraction and decrease of hyperfine magnetic fields). The superparamagnetic component disappeared in the spectra recorded at liquid N<sub>2</sub> temperature. In addition, the influence of Mn-dopant on the FT-IR and optical spectra as well as microstructural and morphological properties of hematite nanostructures is discussed. Rod-like hematite particles changed to star-like Mn-doped hematite particles with increase of Mn-dopant amount. Taking into account Mössbauer results and FE-SEM images it was concluded that these particles possess the substructure, *i.e.* they consisted of very fine crystallites (domains).

---

<sup>1</sup> R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Weinheim; Wiley-VCH GmbH & KgaA 2003.

<sup>2</sup> M. Ristić, I. Opačak, S. Musić, The synthesis and microstructure of goethite particles precipitated in highly alkaline media, *J. Alloys Comp.* **559** (2013) 49-56.

# Notes

---

# Charge Delocalization and Bulk Electronic Conductivity in a Mixed-Valence Iron–Organic Framework, $\text{Fe}(\text{1,2,3-triazolate})_2(\text{BF}_4)_x$

---

Gary J. Long<sup>1</sup>

Fernande Grandjean<sup>1</sup>, Jesse Park<sup>2</sup>, Michael L. Aubrey<sup>2</sup> & Jeffrey R. Long<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Missouri University of Science and Technology, Rolla, MO, USA

<sup>2</sup> Department of Chemistry, University of California, Berkeley, CA, USA

[glong@mst.edu](mailto:glong@mst.edu)

Charge transport behavior in metal–organic framework compounds are essential for their use in electrochemical and electronic applications. For these applications it is of critical importance that the limited electronic conductivities of these frameworks be improved.

In this talk we report the isolation of the mixed-valence framework compounds,  $\text{Fe}(\text{tri})_2(\text{BF}_4)_x$ , where  $\text{tri}^-$  is 1,2,3-triazolate and  $x$  is 0.00, 0.09, 0.22, and 0.33, obtained from the stoichiometric chemical oxidation of the basically insulating iron(II) framework of  $\text{Fe}(\text{tri})_2$  and have found that its conductivity increases dramatically with increasing iron(II) to iron(III) oxidation state. Notably, the most oxidized compound,  $\text{Fe}(\text{tri})_2(\text{BF}_4)_{0.33}$  exhibits a 300 K conductivity, based on a polaronic electron hopping transport model, of 0.3(1) S/cm, a conductivity increase of eight orders of magnitude from that of  $\text{Fe}(\text{tri})_2$ ; the conductivity of  $\text{Fe}(\text{tri})_2(\text{BF}_4)_{0.33}$  at 300 K is the highest conductivity reported to date for a three-dimensional metal–organic framework compound.

Detailed characterization of  $\text{Fe}(\text{tri})_2$  and the  $\text{Fe}(\text{tri})_2(\text{BF}_4)_x$  compounds by powder x-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, and infrared and UV-vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy reveals that the high conductivity of  $\text{Fe}(\text{tri})_2(\text{BF}_4)_x$  arises from intervalence charge transfer between mixed-valence low-spin  $\text{Fe}^{II/III}$  ions. Further, Mössbauer spectroscopy reveals the presence of a valence-delocalized  $\text{Fe}^{II/III}$  species in  $\text{Fe}(\text{tri})_2(\text{BF}_4)_x$  at 290 K on the Mössbauer-effect time scale of  $10^{-8}$  s, one of the first such observations for an iron–organic framework compound. The electronic structure of valence-pure  $\text{Fe}(\text{tri})_2$  and the charge transport mechanism and electronic structure of the mixed-valence  $\text{Fe}(\text{tri})_2(\text{BF}_4)_x$  framework compounds will be discussed in detail.

# Notes

---

# Mobilité Electronique par Réduction d'un Réseau Conducteur Fer-organique

Fernande Grandjean<sup>1</sup>

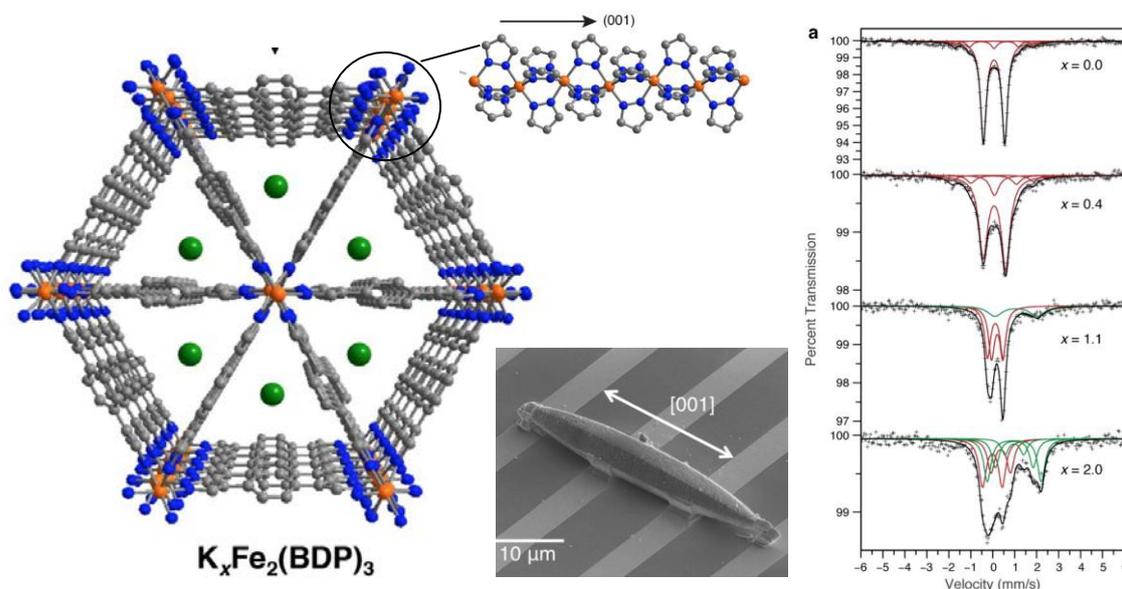
Gary J. Long<sup>1</sup>, Brian M. Wiers<sup>2</sup>, Michael L. Aubrey<sup>2</sup> & Jeffrey R. Long<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Missouri University of Science and Technology, Rolla, MO, USA

<sup>2</sup> Department of Chemistry, University of California, Berkeley, CA, USA

[fgrandjean@uliege.be](mailto:fgrandjean@uliege.be)

Les réseaux métal-organiques conducteurs (MOF) forment une classe naissante de matériaux tridimensionnels, atomiquement bien définis, avec des degrés de modularité, de flexibilité synthétique, et de prédictibilité structurelle, sans précédents dans d'autres types de matériaux poreux. Toutefois, créer une délocalisation électronique sur longue distance reste un défi. Dans cette présentation, nous rapportons la synthèse de  $K_xFe_2(BDP)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ;  $BDP^{2-} = 1,4\text{-benzenedipyrzolate}$ ), le premier système MOF, qui présente une délocalisation électronique complète au sein du réseau et des mobilités électriques comparables à celles de céramiques et polymères semi-conducteurs d'intérêt technologique. Grâce à une batterie de méthodes expérimentales, y compris la spectrométrie Mössbauer, des calculs *ab-initio*, et des mesures de transistors mono- et micro-cristallins à effet de champ, nous démontrons que la réduction fractionnelle de  $Fe_2(BDP)_3$  produit un MOF intrinsèquement conducteur, qui exhibe un état de valence mixte largement délocalisé, accompagné d'une multiplication de la conductivité électrique par un facteur 10000.<sup>1</sup> L'obtention de telles propriétés dans un transistor  $K_xFe_2(BDP)_3$  à effet de champ représente une étape importante dans une stratégie synthétique pour la création de nouveaux composants basés sur des conducteurs poreux.



<sup>1</sup> Aubrey, M. *et al. Nature Materials*, accepted April 2018.

# Notes

---

# Synthèse et caractérisation de nouveaux polymères du fer(II) à transition de spin à base de dérivés du thiourée du 4H-1,2,4-triazole

---

Houria Benaissa<sup>1</sup>

Aurelian Rotaru<sup>2</sup> & Yann Garcia<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut de la Matière Condensée et des Nanosciences, Université catholique de Louvain, Place L. Pasteur 1, 1348 Louvain-La-Neuve, Belgique

<sup>2</sup> Dep. of Electrical Engin. & Computer Sci., "Stefan cel Mare" Univ., Suceava, Roumanie

[yann.garcia@uclouvain.be](mailto:yann.garcia@uclouvain.be)

La fabrication de nouvelles sondes de températures et de pression a attiré récemment beaucoup d'attention.<sup>1</sup> La famille des matériaux polymériques 1D de formule  $[\text{Fe}(4\text{R-1,2,4-triazole})_3](\text{anion})_2$  a été proposée comme éléments potentiels pour le stockage de l'information ainsi comme composants de systèmes optiques, bien que leurs propriétés de conversion de spin thermique et de thermochromisme soient bien souvent mises en avant. Cette série de nouveaux matériaux a été préparée sous forme de poudres à la suite d'une réaction avec un dérivé de la thiourée-1,2,4-triazole<sup>2</sup> et de sels de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  pour donner  $[\text{Fe}(4\text{R-1,2,4-triazole})_3](\text{anion})_2$ .solvent qui présentent une transition de spin graduelle, variant par le groupe R du ligand, le contre-anion et le solvant.

Ces matériaux ont été analysés par **spectrométrie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$**  et SQUID, afin de déterminer l'évolution de leurs propriétés magnétiques avec la température. L'intérêt est d'arriver à une meilleure compréhension des paramètres qui influencent leur coopérativité et d'obtenir les systèmes les plus coopératifs possibles.

L'obtention de cette famille de complexes avec des ligands donneurs d'hydrogène a permis d'étudier le rôle des interactions intermoléculaires non-covalentes dans la coopérativité de ces systèmes.

---

<sup>1</sup> J. Linares, E. Codjovi, Y. Garcia. Pressure and temperature spin crossover sensors with optical detection. *Sensors* **12**(4) (2012) 4479-4492.

<sup>2</sup> A. Bielenica *et al.* Synthesis, Antimicrobial and Pharmacological Evaluation of Thiourea derivatives of 4H-1,2,4-triazole. *Lett. Drug Des. Discov.* **12**(4) (2015) 263 - 276.

# Notes

---

# Spin Crossover of Nanometric Evaporated Ultrathin Films

Patrick Rosa<sup>1</sup>

Mathieu Gonidec<sup>1</sup>, Juan Gonzalez Estefan<sup>1</sup>, Lorenzo Poggini<sup>1,2</sup>, Lorenzo Squillantini<sup>2</sup>, Matteo Mannini<sup>2</sup>, Alberto Cini<sup>3</sup>, Maria Fittipaldi<sup>3</sup>, Gabriele Spina<sup>3</sup>, Emilio Velez-Fort<sup>4</sup>, Aleksandr Chumakov<sup>4</sup> & Rudolf Rüffer<sup>4</sup>

<sup>1</sup> ICMCB, CNRS-Université de Bordeaux, Pessac, France

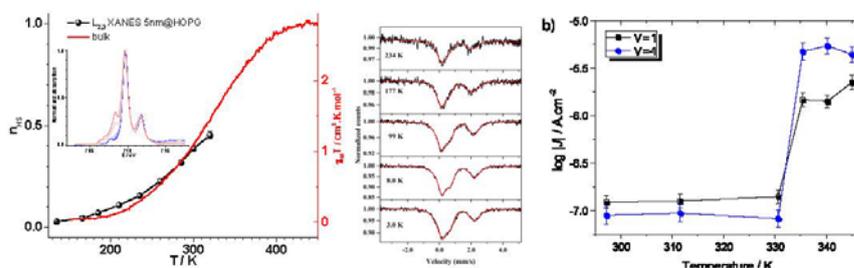
<sup>2</sup> Dept. of Chemistry "Ugo Schiff", Università degli Studi di Firenze & INSTM RU of Firenze, Sesto Fiorentino (FI), Italy

<sup>3</sup> Dept. of Physics & Astronomy, Università degli Studi di Firenze & INSTM RU of Firenze, Sesto Fiorentino (FI), Italy

<sup>4</sup> European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France

[patrick.rosa@icmcb.cnrs.fr](mailto:patrick.rosa@icmcb.cnrs.fr)

The ultimate limit of miniaturization is the single molecule, the smallest composite unit allowing control of size, shape and properties. Much work has been undertaken lately on the design at the molecular level of spin crossover systems<sup>1</sup> to manage and store data in a binary format, thanks to the possibility of commuting thermally and/or optically the spin state of such systems. In order to integrate such materials in functional devices at the nanoscale, the understanding of the behaviour at the molecular level of a spin transition complex in strong interaction with its environment, be it a polymeric matrix or a surface, is imperative. Ultra-High Vacuum sublimation can be used to prepare whether high-purity thin and ultra-thin films, or isolated molecules on a well-defined surface, objects crucial for such studies. It has been theorized for high spin (HS) and low spin (LS) states to show different I/V characteristics,<sup>2</sup> motivating thus the study of the switching behavior by tunnel currents measured by Scanning Tunneling Spectroscopy and only recently also by vertical junction.<sup>3</sup> Various families of neutral SCO Fe(II) complexes, in particular with scorpionates derivatives, form good quality films at the nanometer scale. The study of the preservation of SCO at that scale can be then performed using a variety of techniques, either necessitating large facilities (X-ray absorption and synchrotron Mössbauer spectroscopy), or implementable in the laboratory (transport measurements). We will present results obtained on three different complexes where SCO was preserved on conducting substrates (Au, HOPG) at the nanometer scale.



**Figure 1.** (left) XANES measurement of a 5 nm film on HOPG (middle) synchrotron Mössbauer spectra of a 5 nm film on Au (right) VT current density at a fixed voltage for a 5 nm film on Au.

Acknowledgements:

This work was supported by the French National Research Agency (ANR) Investment for the Future Programme IdEx Bordeaux (ANR-10-IDEX-03-02) and the Mexican government via the National Council of Sciences and Technology (CONACyT, program 073096, announcement 291060). MF is grateful for financial support by ECRF (no. 2016.1104).

<sup>1</sup> M. A. Halcrow, *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, Oxford, UK, 2013

<sup>2</sup> N. Baadji, S. Sanvito, *Phys. Rev. Lett.* **108** (2012) 217201

<sup>3</sup> C. Lefter *et al.*, *Adv. Mater.* **28** (2016) 7508



# Communications affichées

---

# Notes

---

## Synthèse et caractérisation de chukanovite contenant du Fe(III)

---

Julien Duboscq<sup>1</sup>, Mustapha Abdelmoula<sup>2</sup>, Céline Rémazeilles<sup>1</sup>,

Marc Jeannin<sup>1</sup>, René Sabot<sup>1</sup> & Philippe Refait<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE),  
UMR 7356 CNRS Université de La Rochelle, La Rochelle, France

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement (LCPME),  
UMR 7564 CNRS-Université de Lorraine, Villers-lès-Nancy, France

[mustapha.abdelmoula@univ-lorraine.fr](mailto:mustapha.abdelmoula@univ-lorraine.fr)

Des suspensions de chukanovite,<sup>1</sup> minéral de formule  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  découvert dans une météorite de fer de Dronino (Russie) sont obtenues par précipitation de sulfate ferreux et carbonate de sodium en présence de soude. Les échantillons sont ensuite caractérisés par DRX, spectroscopie vibrationnelle (IR et Raman) et spectrométrie Mössbauer. Une oxydation partielle par oxygène de l'air ou par  $\text{H}_2\text{O}_2$  conduit à une structure type chukanovite  $\text{Fe}^{\text{II}}_{2-x}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x\text{CO}_3$  contenant au maximum 10 % de Fe(III). Des expériences de vieillissement montrent que la phase  $\text{Fe}^{\text{II}}_{2-x}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x\text{CO}_3$  est métastable et se transformerait en un mélange de magnétite et de chukanovite uniquement ferreuse. D'autres essais, à partir d'une co-précipitation de Fe(II) et Fe(III) en présence de carbonate conduisent à un autre chemin réactionnel avec un mélange de chukanovite ( $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  contenant du Fe(II) uniquement) et de rouille verte  $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

La phase mixte transitoire  $\text{Fe}^{\text{II}}_{2-x}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x\text{CO}_3$  pourrait être au cœur des processus redox dans le scénario envisagé pour le stockage géologique des déchets nucléaires dans les conteneurs en acier. La performance de la barrière argileuse nécessite l'étude de la stabilité à long terme des minéraux constitutifs et de leurs interactions (verre-fer-argile) pour les conditions de dépôt des déchets radioactifs.

---

<sup>1</sup> I.V. Pekov, N. Perchiazzi, S. Merlino, V.N. Kalachev, M. Merlini, A.E. Zadov, Chukanovite,  $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ , A new mineral from the weathered iron meteorite Dronino, *Eur. J. Mineral.* **19** (2007) 891-898.

# Notes

---

## Comparaison de procédés de recyclage des aimants permanents Nd-Fe-B : voie solvothermale, broyage à haute énergie

N. Maât<sup>1</sup>, V. Nachbaur<sup>2</sup>, S. Jouen<sup>2</sup>, R. Lardé<sup>2</sup>,

V. Pop<sup>3</sup>, O. Isnard<sup>4</sup>, I. Chicinas<sup>5</sup> & J.M. Le Breton<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, Northeastern University, Boston, MA-02115, USA

<sup>2</sup> Groupe de Physique des Matériaux, Normandie Univ., UNIROUEN, INSA Rouen, CNRS UMR 6634, Rouen, France

<sup>3</sup> Faculty of Physics, Babes-Bolyai University, Cluj-Napoca, Romania

<sup>4</sup> Institut Néel, CNRS et Université Joseph Fourier, Grenoble, France

<sup>5</sup> Materials Science and Technology Department, Technical University of Cluj-Napoca, Cluj-Napoca, Romania

[virginie.nachbaur@univ-rouen.fr](mailto:virginie.nachbaur@univ-rouen.fr)

Les Terres Rares sont utilisées pour de nombreuses applications technologiques, dans divers secteurs d'activités.<sup>1,2</sup> Certains de ces éléments sont utilisés dans la fabrication d'aimants permanents de haute performance tels que les aimants Samarium-Cobalt et Néodyme-Fer-Bore.<sup>3</sup> Du fait de leur prix élevé et de leurs réserves limitées,<sup>4</sup> l'Union Européenne a classé les Terres Rares comme matériaux critiques et stratégiques en 2011. De nombreuses recherches sont menées afin de trouver des substituts aux aimants à base de Terres Rares. Cependant, face à l'accumulation des déchets d'origine électrique et électronique (DEEE) contenus dans les « mines urbaines » des pays industrialisés, le recyclage des matériaux contenant des Terres Rares est une alternative possible en tant que source d'approvisionnement. En 2011, moins de 1% des Terres Rares étaient recyclées.

Une première possibilité est de mettre au point un procédé qui permette, à partir d'aimants usagés, d'élaborer de nouveaux aimants après séparation des différents éléments (Terres Rares, Fer). C'est dans ce but qu'a été développé au GPM un nouveau procédé solvothermal de recyclage des aimants NdFeB.<sup>5</sup> Ce procédé est facile à mettre en œuvre et ne nécessite aucun produit chimique autre que de l'eau et du chlorure de sodium. Il conduit à la désintégration de l'aimant et à la formation d'une poudre constituée de cristaux d'hydroxyde de néodyme Nd(OH)<sub>3</sub> et de magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Une étude des modifications structurales des aimants de disque dur d'ordinateurs lors du processus de recyclage, a été réalisée par diffraction des rayons X, microscopie électronique et spectrométrie Mössbauer. Cette étude a permis d'identifier un mécanisme réactionnel expliquant la séparation du néodyme des autres constituants de l'aimant.

Une seconde alternative pour valoriser les aimants, est l'obtention d'aimants à couplage d'échange (exchange spring magnets) Nd-Fe-B/Fe.<sup>6</sup> Le broyage mécanique est une voie prometteuse en vue d'obtenir un tel phénomène de couplage.<sup>7,8</sup>

Dans le but de suivre la localisation des différents éléments lors du broyage, une étude par Sonde Atomique Tomographique a été réalisée. Cette technique a permis, en combinant une analyse de la nature chimique et de la position en 3D des atomes, de mettre en évidence la dégradation de la phase magnétique Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B lors du broyage. Cette dégradation conduit à la formation de nanoparticules de fer, entourées de zones riches en Nd et en B. Ces observations ont été confirmées par une analyse en spectrométrie Mössbauer.

*Ce travail a été réalisé dans le cadre de l'ANR-13-ECOT-0006-06 « EXTRADE », de l'ANR-17-CE08-0050-02 « RAP » et du projet MAGMA cofinancé par la région Normandie et les Fonds Européens de Développement Régional, l'Europe s'engage en Normandie (FEDER).*

<sup>1</sup> D. Schüler, M. Buchert, R. Liu, S. Dittrich, C. Merz. Study on rare earths and their recycling. Final Report for The Greens / EFA Group in the European Parliament; Öko-Institut e.V. : Freiburg, Germany, 2011

<sup>2</sup> Industrial Applications of Rare Earth Elements; American Chemical Society: Washington, DC, 1981; Vol. 164, p 326

<sup>3</sup> J. M. D. Coey, Rare-earth Iron Permanent Magnets. Clarendon Press, 1996

<sup>4</sup> G. G. Zaimes et al., ACS Sustainable Chem. Eng. (2015) 3(2), 237

<sup>5</sup> N. Maât, V. Nachbaur, R. Lardé, J. Juraszek, J.M. Le Breton. ACS Sustainable Chem. Eng. (2016), 4, 6455-6462

<sup>6</sup> E.F. Kneller and R Hawig, The exchange-spring magnet: A new material principle for permanent magnets, IEEE Trans. Magn. 27 (1991) 3588-3600

<sup>7</sup> V. Pop et al., J. Alloys Compd. (2013) 581, 821

<sup>8</sup> X. Fan et al., Mater. Sci. Forum(2015) 809-810, 88

# Notes

---

# Identification du Fe substitutionnel et interstitiel dans le carbure de silicium 4H-SiC

---

L. Diallo<sup>1</sup>, A. Fnidiki<sup>1</sup>, L. Lechevallier<sup>1,2</sup>, F. Cuvilly<sup>1</sup>, I. Blum<sup>1</sup>,  
M. Viret<sup>3</sup>, M. Marteau<sup>4</sup>, D. Eyidi<sup>4</sup> & A. Declémy<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Normandie Univ., INSA Rouen, UNIROUEN, CNRS, GPM, 76800 Rouen, France

<sup>2</sup> Département de GEII, Université de Cergy-Pontoise, rue d'Eragny, Neuville sur Oise, 95031 Cergy- Pontoise, France

<sup>3</sup> Service de Physique de l'Etat Condensé (DSM/IRAMIS/SPEC), UMR 3680 CNRS, Bât. 772, Orme des Merisiers, CEA Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France

<sup>4</sup> Institut PPRIME, UPR 3346 CNRS, Université de Poitiers, ENSMA, SP2MI, téléport 2, 11 Bvd M. et P. Curie, 86962 Futuroscope, Chasseneuil, France

[lindor.diallo@etu.univ-rouen.fr](mailto:lindor.diallo@etu.univ-rouen.fr)

L'implantation ionique de métaux de transition 3d (le Fe dans notre cas) dans des semiconducteurs à large bande est une voie prometteuse pour obtenir des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) à haute température de Curie  $T_C$ . L'implantation avec du  $^{57}\text{Fe}$  permet d'utiliser la spectroscopie Mössbauer par électron de conversion (CEMS). Dans cette étude nous avons utilisé, le modèle de **Gunnlaugsson**<sup>1</sup> pour ajuster les spectres Mössbauer obtenus. Ce modèle permet de tenir compte des différents environnements autour des atomes de  $^{57}\text{Fe}$  en faible concentration (dilué) dans SiC et de suivre l'évolution de l'emplacement de ces atomes de  $^{57}\text{Fe}$  dilués dans la structure cristalline de 4H-SiC et qui sont à l'origine du magnétisme dans les DMS.<sup>2</sup> Avec ce modèle, les spectres sont ajustés avec quatre composantes principales qui correspondent à quatre environnements d'atomes de Fe.

A l'état implanté non recuit, la composante principale du spectre Mössbauer qui apparaît est la composante Fd, résultant de l'endommagement du matériau provoqué durant l'implantation. En plus de la fraction Fd, d'autres composantes Fei et Fs apparaissent respectivement, affectées à des sites interstitiels et substitutionnels. Après recuit à 900°C/4 min, on assiste à une restauration de la matrice causée par l'implantation qui se traduit pas un rétrécissement de la largeur de raie, et donc la disparition de la fraction Fd. Au bout d'1h de recuit à 900°C, une petite contribution magnétique de l'ordre de 5 % du pourcentage de spectre apparaît. Cette contribution est nettement visible à 1300°C avec 30 % du spectre Mössbauer, qu'on attribue aux atomes de Fer dilués. En addition, une contribution magnétique due à la phase  $\text{Fe}_3\text{Si}$  de structure DO3 est observée à 1300°C.

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet MAGMA cofinancé par la région Normandie et les Fonds Européens de Développement Régional, l'Europe s'engage en Normandie (FEDER).

---

<sup>1</sup> H. P. Gunnlaugsson, K. Bharuth-Ram, M. Dietrich, M. Fanciulli, H. O. U. Fynbo, and G. Weyer, *Hyper. Interact.* **169**(1–3) (2006) 1319.

<sup>2</sup> T. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. G. Wilson, J.M. Zavada, and Y. D. Park, "Magnetic and structural properties of Fe, Ni, and Mn-implanted SiC" *Electrochemical and Solid-State Letters* **579**(2002) (2014) 9–13.

# Notes

---

# Utilisation de photodiodes Si-PIN pour la spectrométrie Mössbauer

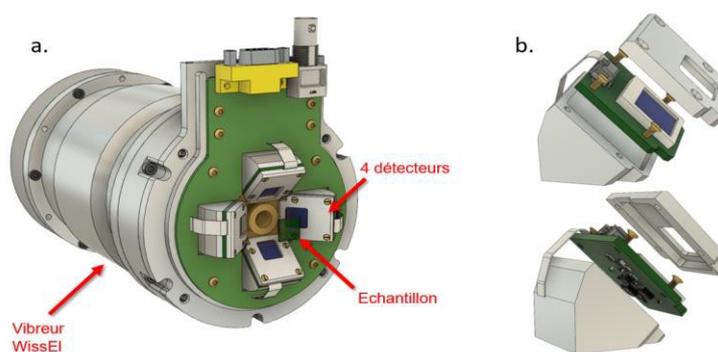
Florian Appert & Jean Juraszek

Normandie Univ., UNIROUEN, INSA Rouen, CNRS, GPM, 76000, Rouen, France

[florian.appert1@univ-rouen.fr](mailto:florian.appert1@univ-rouen.fr)

L'obtention de spectres Mössbauer de couches minces par la technique CEMS sous des conditions extrêmes de température et de champ magnétique reste difficile à mettre en œuvre. Une méthode alternative consiste à détecter, par l'intermédiaire d'une photodiode Si-PIN, les rayonnements X et  $\gamma$  provenant de la désexcitation du noyau Mössbauer (techniques CXMS et BGMS) à la place des électrons de conversion. A notre connaissance, les photodiodes Si-PIN n'ont été utilisées en spectrométrie Mössbauer que sur le spectromètre MIMOS IIA.<sup>1</sup> Ces photodiodes présentent pourtant de nombreux avantages pour notre application, comme une efficacité de détection proche de 100% à 6,4 keV et un fonctionnement éprouvé<sup>2</sup> à 10 K et sous 11 T.

Pour ces détecteurs, la qualité de l'électronique associée s'avère être un élément critique pour la détection des rayonnements X de faible énergie. De manière à maximiser le rapport signal sur bruit, il est notamment essentiel d'ajuster précisément les paramètres du préamplificateur et d'en réduire les dimensions. Pour cela, et dans l'optique d'une intégration dans un cryostat, l'utilisation d'un préamplificateur commercial n'est pas envisageable. Dans ce poster, nous proposons d'exposer les premiers essais de spectrométrie Mössbauer obtenus avec une photodiode couplée à une chaîne d'amplification miniaturisée développée au laboratoire. Nous présenterons également un détecteur actuellement en développement, montré Fig. 1, utilisant ces photodiodes pour l'acquisition de spectres en transmission et en rétrodiffusion de manière simultanée.



**Figure 1.** a. Concept d'un détecteur CXMS/BGMS installé sur un vibreur WissEl MVT-1000. b. Vue éclatée d'un module de détection, regroupant la photodiode, le préamplificateur et l'amplificateur spectroscopique.

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet MAGMA cofinancé par la région Normandie et les Fonds Européens de Développement Régional, l'Europe s'engage en Normandie (FEDER).

<sup>1</sup> G. Klingelhöfer et al. Athena MIMOS II Mössbauer spectrometer investigation. *J. Geophys. Res.* **108**(E12) (2003).

<sup>2</sup> F. Wauters et al. Performance of silicon PIN photodiodes at low temperatures and in high magnetic fields, *Nucl. Instrum. Meth.* **604**(3) (2008).

# Notes

---

## Bleu de Prusse pour batteries K-ion et Na-ion

Paula Sanz Camacho<sup>1</sup>, Vincent Gabaudan<sup>2</sup>, Romain Berthelot<sup>2</sup>, Alain Wattiaux<sup>1</sup>, Mathieu Duttine<sup>1</sup>, Moulay Tahar Sougrati<sup>2</sup>, Laure Monconduit<sup>2</sup>, Laurence Croguennec<sup>1</sup> & Dany Carlier<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UPR 9048, F-33600 Pessac, France

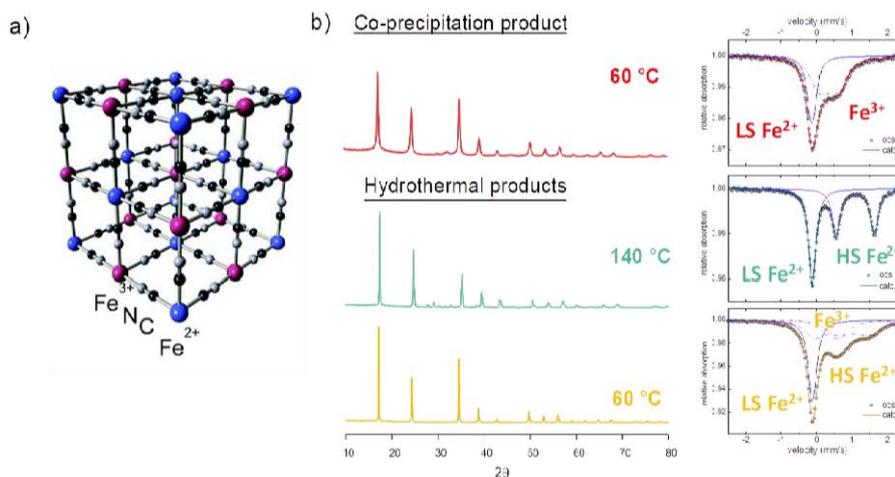
<sup>2</sup> ICGM, UMR-5253, CNRS, Université de Montpellier, 34095 Montpellier cedex 5, France

[paula.sanz@icmcb.cnrs.fr](mailto:paula.sanz@icmcb.cnrs.fr)

La croissance rapide de la production des énergies solaire et éolienne, renouvelables mais intermittentes, nécessite un stockage à grande échelle pour une adéquation entre la production et la consommation. Les batteries Na- ou K-ion, de par la large abondance naturelle des éléments sodium et potassium, peuvent être envisagées pour répondre à ce besoin.

Dans le cadre de cette étude, nous étudions la famille des bleus de Prusse et leurs analogues (PBA) comme matériaux d'électrode positive pour batteries K- et Na-ion. Cette famille d'hexacyanométallates de formule générale  $A_xM_a[M_b(CN)_6]_y \cdot zH_2O$  ( $A$  = ion alcalin;  $M_a$  et  $M_b$  = ions de métaux de transition;  $0 \leq x \leq 2$ ;  $y \leq 1$ ) présente une structure de type double perovskite constituée d'octaèdres  $M_aN_6$  et  $M_bC_6$  reliés par les ponts  $CN^-$ . Les ions alcalins  $A^+$  et les éventuelles molécules d'eau occupent les larges cavités (Figure 1a). L'objectif de ce travail est la synthèse de phases riches en alcalins, appelés aussi « blancs de Prusse », et avec Fe et Mn comme éléments de transition. La spectroscopie Mössbauer du  $^{57}Fe$  a été utilisée en appui de la diffraction des Rayons X (DRX) pour une meilleure compréhension des structures locales et une maîtrise des conditions de synthèse pour contrôler l'obtention d'une composition spécifique.

Cette étude montre qu'en fonction des conditions de synthèse (par coprecipitation, par la voie hydrothermale, en variant la température et le pH) les phases obtenues cristallisent dans des groupes d'espace différents et avec différents environnements locaux pour le fer (Figure 1b). En plus des phases déjà rapportées dans la littérature, de nouvelles phases ont ainsi pu être synthétisées. Cette étude a permis d'établir la relation entre les conditions de synthèse et la structure cristallographique d'une part et leur impact sur les propriétés électrochimiques d'autre part.



**Figure 1.** Représentation de la structure du bleu de Prusse (gauche) et un exemple des spectres Mössbauer obtenus à température ambiante pour des phases  $Na_xFe[Fe(CN)_6]$  obtenues dans différentes conditions de synthèse.



# Liste des participants

---

Nom	Prénom	Courriel	Ville	Organisme
ABDELMOULA	Mustapha	mustapha.abdelmoula@univ-lorraine.fr	Villers-les-Nancy	CNRS
APPERT	Florian	florian.appert1@univ-rouen.fr	Saint Etienne du Rouvray	Université de Rouen Normandie
BASSAT	Jean-Marc	jean-marc.bassat@icmcb.cnrs.fr	Pessac	CNRS/UB/INP Bordeaux
BENAISSA	Houria	houria.benaissa@uclouvain.be	Louvain-la-Neuve	Université de Louvain
BODART	Jérôme	jerome.bodart@uliege.be	Liège	Université de Liège
CALAGE	Chantal	calage@univ-lemans.fr	Le Mans	Le Mans Université
CALAGE	Yvon	yvon.calage@kmel.bzh	Le Mans	Le Mans Université
CARLIER	Dany	dany.carlier@icmcb.cnrs.fr	Pessac	CNRS/UB/INP Bordeaux
COSSERON-DA-COSTA	Virginie	virginie.cosseron@icmcb.cnrs.fr	Pessac	CNRS/UB/INP Bordeaux
COUSTEL	romain	romain.coustel@univ-lorraine.fr	Nancy	Université de Lorraine
CROGUENNEC	Laurence	laurence.croguennec@icmcb.cnrs.fr	Pessac	CNRS/UB/INP Bordeaux
DELMAS	Claude	delmas@icmcb-bordeaux.cnrs.fr	Pessac	CNRS/UB/INP Bordeaux
De LONGUEVILLE	Nicole	jean.ladriere@skynet.be	Louvain-la-Neuve	Université Catholique de Louvain
DEMOURGUES	Alain	alain.demourgues@icmcb.cnrs.fr	Pessac	CNRS/UB/INP Bordeaux
DIALLO	Lindor	lindor.diallo@etu.univ-rouen.fr	Saint Etienne du Rouvray	Université de Rouen Normandie
DILIBERTO	sebastien	sebastien.diliberto@univ-lorraine.fr	Nancy	CNRS/Université de Lorraine
DUTTINE	Mathieu	mathieu.duttine@icmcb.cnrs.fr	Pessac	CNRS/UB/INP Bordeaux
FERREIRA	Liliana	lferreira@fc.ul.pt	Lisboa	Universidade de Lisboa
FNIDICKI	Abdeslem	abdeslem.fnidiki@univ-rouen.fr	Saint Etienne du Rouvray	Université de Rouen Normandie
FOURNES	Léopold	vincent.gabaudan@etu.umontpellier.fr	Cestas	CNRS/UB/INP Bordeaux
GABAUDAN	Vincent	ricardo.garcia@cea.fr	Montpellier	Université de Montpellier
GARCIA	Ricardo	yann.garcia@uclouvain.be	Grenoble	Université Grenoble Alpes
GARCIA	Yann	fgrandjean@uliege.be	Louvain-la-Neuve	Université Catholique de Louvain
GRANDJEAN	Fernande	jean-marc.greneche@univ-lemans.fr	Rolla	Université Science & Technologie du Missouri
GRENECHE	Jean Marc		Le Mans	Le Mans Université

HANNOYER	Béatrice	beatrice.hannoyer@univ-rouen.fr	Rouen	Université de Rouen
PRESNIAKOV	Igor	ipresniakov1969@mail.ru	Moscou	Université Lomonosov de Moscou
JOUEN	Samuel	samuel.jouen@univ-rouen.fr	Saint Etienne du Rouvray	Université de Rouen Normandie
JUMAS	Jean-Claude	jumas@univ-montp2.fr	Montpellier	Université de Montpellier/CNRS
JURASZEK	Jean	jean.juraszek@univ-rouen.fr	Saint Etienne du Rouvray	Université de Rouen Normandie
KSENOFONTOV	Vadim	ksefonon@uni-mainz.de	Mayence	Universität Johannes Gutenberg
LADRIERE	Jean	jean.ladriere@uclouvain.be	Louvain-la-Neuve	Université de Louvain
LEFEVRE	Christophe	christophe.lefevre@ipcms.unistra.fr	Strasbourg	CNRS
LIPPENS	Pierre-Emmanuel	lippens@univ-montp2.fr	Montpellier	CNRS
LONG	Gary	glong@mst.edu	Rolla	Université Science & Technologie du Missouri
MAHMOUD	Abdelfattah	abdelfattah.mahmoud@uliege.be	Liège	Université de Liège
RISTIĆ	Mira	ristic@irb.hr	Zagreb	Institut Ruđer Bošković
MUSIC	Svetozar	music@irb.hr	Zagreb	Institut Ruđer Bošković
NACHBAUR	Virginie	virginie.nachbaur@univ-rouen.fr	Saint Etienne du Rouvray	Université de Rouen Normandie
NGUYEN	Olivier	olivier.nguyen@icmcb.cnrs.fr	Pessac	CNRS/UB/INP Bordeaux
OLIVIER-FOURCADE	Josette	jolivier@univ-montp2.fr	Montpellier	Université de Montpellier/CNRS
RAKOTAMALALA-ROBINSON	Mbolantenaina	mbolantenaina.rakotomalala-robinson@univ-lorraine.fr	Nancy	Université de Lorraine
ROSA	Patrick	patrick.rosa@icmcb.cnrs.fr	Pessac	CNRS/UB/INP Bordeaux
SANZ CAMACHO	Paula	paula.sanz@icmcb.cnrs.fr	Pessac	CNRS/UB/INP Bordeaux
STIEVANO	Lorenzo	lorenzo.stievano@umontpellier.fr	Montpellier	Université de Montpellier
WATTIAUX	Alain	alain.wattiaux@icmcb.cnrs.fr	Pessac	CNRS/UB/INP Bordeaux



# Informations pratiques

---



## Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux

ICMCB – UMR5026  
87 avenue du Docteur Albert Schweitzer  
33608 Pessac cedex

Tél. : +33(0)540 002 650

Fax. : +33(0)540 002 761

[www.icmcb-bordeaux.cnrs.fr](http://www.icmcb-bordeaux.cnrs.fr)

Coordonnées GPS : N 44° 48.135' – W 0° 36.879'

Horaires d'ouverture :  
8h00 – 12h00 /- / 13h30 – 17h00

Fermeture des portes à 18h30

~~~~~

Taxi : +33(0)611 851 603 (Philippe)  
SNCF (Gare Bordeaux Saint-Jean) : 36 35  
Aéroport de Bordeaux-Mérignac : +33(0)556 345 050

~~~~~

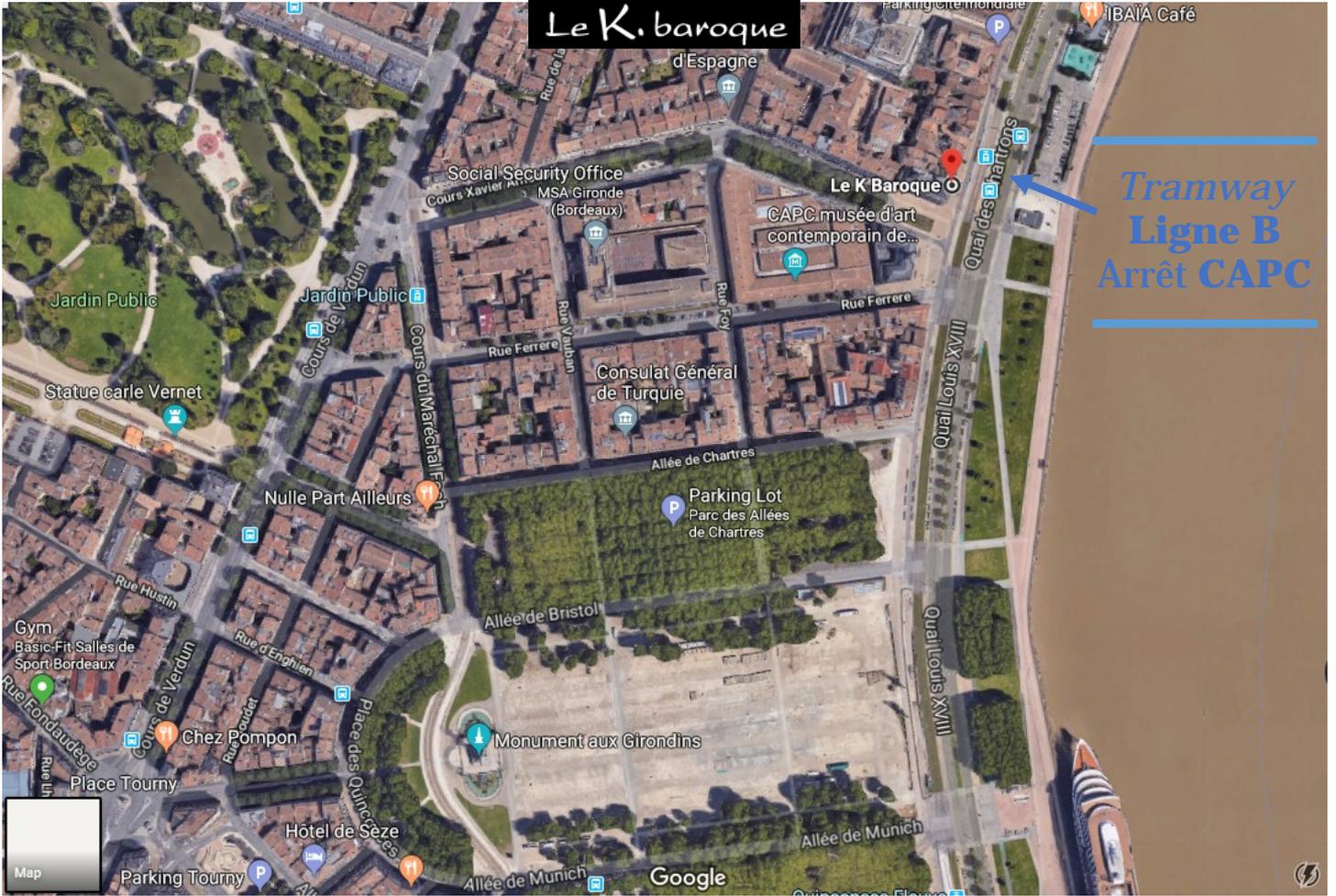
Office de Tourisme et des Congrès de Bordeaux Métropole :  
+33(0)556 006 600



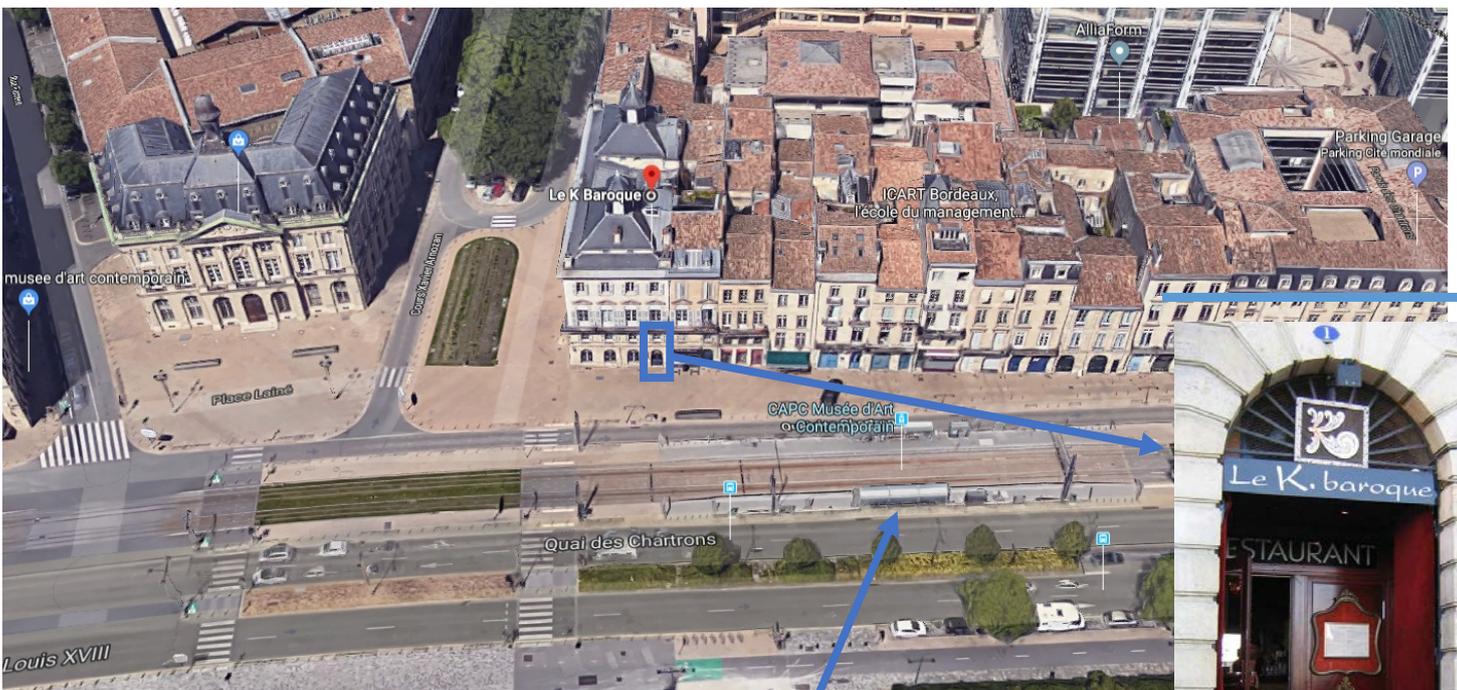




17 mai 2018 à 20h00  
1 Quai des Chartrons  
Bordeaux  
05.56.52.31.20



**Tramway  
Ligne B  
Arrêt CAPC**



**Tramway  
Ligne B  
Arrêt CAPC**







