

Conception et modification *topotactique* du réseau anionique de nouveaux matériaux fonctionnels

Encadrement : Olivier Mentré, Houria Kabbour

Equipe OXYD, Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, Villeneuve d'Ascq

Nouveaux matériaux

La recherche de nouveaux matériaux fonctionnels est plus que jamais d'actualité dans le contexte énergétique actuel. Dans ce cadre, la recherche fondamentale de composés innovants est indispensable pour permettre anticiper les transitions énergétiques futures. L'équipe OXYD (Oxydes et Diffraction Avancée) de l'UCCS, a développé une bonne expertise dans la conception raisonnée et la cristallographie de nouvelles phases inorganiques aux propriétés remarquables. De nombreux nouveaux matériaux ont ainsi été synthétisés et étudiés pour des applications en tant qu'électrodes pour pile à combustible^{1,2} ou en catalyse hétérogène³ par exemple, des domaines clés liés à l'énergie renouvelable. Nous disposons d'une vaste boîte à outils de réactions chimiques, caractérisations et outils de calculs/simulation pour la conception de tels matériaux aux propriétés ciblées. Notre méthodologie implique une approche modulaire des structures des composés inorganiques (oxydes ou phases proches), c'est-à-dire leur description en blocs « autonomes » chacun amenant ses propres spécificités. Ceci rend possible la modification ciblée de certaines sous unités structurales ainsi que leur assemblage dans des inter-croissances originales. Dans le cadre de cette thèse nous envisagerons notamment dans des composés de métaux de transition, l'empilement de blocs à sous-réseaux anionique non conventionnels, e.g. oxydes non stœchiométriques, oxo-halogénures, oxo-hydrures ... qui permettra de moduler les états de valence des sous-réseaux cationiques (Mn, Fe, Co, Ni...). Les techniques de synthèses seront aussi variées que les synthèses à l'état solide, la croissance cristalline, les voies hydrothermales, l'utilisation de hautes pressions, les conditions redox extrêmes, les voies topotactiques *etc* ...

Chimie Topotactique

Au niveau des méthodes de synthèse dites *topotactique*, au cœur de cette thèse, le travail bénéficiera des compétences acquises par notre groupe. Ces méthodes s'appuient sur la modification non destructrice de phases présentant une aptitude à la désinsertion/insertion d'oxygène (réduction/oxydation *topotactique*) par exemple ou plus généralement à la modification du réseau anionique, y compris par incorporation d'autres anions (→ Anions Mixtes). On peut citer quelques exemples remarquables récents dans notre équipe : génération d'une activité catalytique pour le reformage sec du méthane après réduction, réduction extrême du métal de transition dans une pérovskite, insertion d'anions H⁻ dans des oxydes de titane déplaçant l'activité photocatalytique dans le spectre visible. Plus généralement, il est ainsi possible de modifier la structure électronique au niveau de Fermi (bande de valence, bande de conduction, gap) qui dicte les propriétés. Dans cette perspective nous diversifierons les anions dans des phases judicieusement choisies en mettant en œuvre également des méthodes de fluoration, de nitruration ou encore de sulfuration. La manipulation du sous-réseau anionique permettra de générer ainsi des matériaux nouveaux avec des potentialités certaines dans des domaines aussi cruciaux que l'énergie, l'optique, le magnétisme, le transport électronique En particuliers, concernant les propriétés catalytiques, on s'appuiera sur les compétences de nos partenaires spécialisés de l'UCCS qui donnera à ce travail un caractère transversal certain.

¹ Ehora, G. et al. *Chemistry of Materials* **20**, p7425-7433 (2008)

² Rolle, A. et al. *Solid State Ionics* **184**, p31-34 (2011)

³ Perillat-Merceroz, C. *Chemistry of Materials* **23**, p1539-1550 (2011)