

Nouvelles Topologies Inorganiques par Modification/Diversification du Sous-Réseau Anionique

H. Kabbour¹, S. Nicoud¹, T. Pussacq¹, F. Tessier², M. Huvé¹, G. Gauthier³, P. Roussel¹, O. Mentré¹

1 Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, Université Lille Nord de France, Villeneuve d'Ascq, France

2 Institut des Sciences Chimique de Rennes, Université de Rennes, Rennes, France

3 Université de Santander, Bucaramanga, Colombie

Dans la quête de nouveaux matériaux à propriétés remarquables, la modification topotactique de phases connues constitue une voie alternative intéressante pour stabiliser de nouveaux composés inaccessibles par les méthodes de synthèse classiques et potentiellement associés à des propriétés originales.

Ces changements structuraux subtils ou plus marqués visent en particulier le sous-réseau anionique. Ainsi peuvent être élaborées des structures dont le centre redox combine des environnements et états de valence inaccessibles par les voies de synthèse standards. La littérature recèle quelques exemples marquants reportés ces dernières années, tel que le composé SrFeO_2 , obtenu par réduction de SrFeO_3 , qui présente des couches infinies de Fe^{2+} en géométrie plan carré¹. On peut citer également la pérovskite hexagonale réduite $4\text{H-BaMn}^{2+}\text{O}_{2+x}$ à centre Mn^{2+} dans une géométrie inusuelle² ou encore LaNi^+O_2 avec Ni^{1+} en géométrie plan carré³. Ces modifications structurales en réduction (topotactique) s'accompagnent de changements drastiques des propriétés physiques (gap, couplages magnétiques...). Au-delà d'une simple réduction, la substitution anionique d'oxydes pour former des composés à anions mixtes (par fluoration, sulfuration...) ou une chimie exploratoire de ces systèmes, représentent des voies prometteuses peu exploitées. Les opportunités de découvrir de nouveaux matériaux tout en diversifiant plus encore leurs caractéristiques chimiques et physiques sont considérables. Notons qu'un certain contrôle de la structure et des propriétés semble possible dans ces systèmes notamment dans des phases 2D avec ségrégation anionique par entité structurale. Une chimie des blocs pour imaginer de nouvelles structures en ciblant des propriétés particulières a pu ainsi être établie avec des combinaisons d'anions variées⁴.

Dans cette communication, nous montrerons quelques exemples de chimie topotactique visant le réseau anionique ainsi que des exemples d'exploration de nouveaux systèmes à anions mixtes. Ainsi, le composé $\text{YMn}^{2+}\text{O}_{2.5}$ obtenu par réduction topotactique du composé multiferroïque $\text{YMn}^{3+}\text{O}_3$ présente une « séparation de phase microscopique » révélatrice de l'extrême adaptation des cations après la perte massive d'oxygène. Une étude plus étendue sur les phases LnMnO_{3-x} sera présentée. Quelques travaux récents et des stratégies de synthèse dans des systèmes à anions mixtes seront également abordés, avec notamment l'élaboration d'oxysulfures dans le système A-M-M'-S-O (A= Alcalino-terreux ; M, M'= métal de transition).

¹ Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter, W. Paulus, *Nature* 2007, 450, 1062-1065.

² J. Hadermann, A. M. Abakumov, J. J. Adkin, M. A. Hayward, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 10598-10604.

³ M. A. Hayward, M. A. Green, M. J. Rosseinsky, J. Sloan, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 8843-8854

⁴ L. Cario, H. Kabbour and A. Meerschaut, *Chem. Mater.* (2005). 17, 234-236. H. Kabbour, L. Cario, F. Boucher, *Journal of Materials Chemistry*, (2005) 15, 3525-3531.