

Ecole Doctorale: SMRE

Laboratoire : Unité de catalyse  
et Chimie du Solide

Discipline : Chimie  
Spécialité : Molécules et Matière condensée

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : Mihaela Luciana IORGULESCU

N° d'ordre : 40767

**JURY :**

***Directeur de Thèse : MENTRE Olivier***

***Rapporteurs : DARRIET Jacques, PAULUS Werner***

***Membres : COLIS Silviu, ROUSSEL Pascal, TANCRET Nathalie***

**TITRE DE LA THESE :**

Oxo-halogénures de cobalt : compréhension de l'influence des substitutions cationiques et anioniques.

**RESUME :**

Ce travail a consisté en la synthèse, l'étude structurale et les caractérisations physico-chimiques de systèmes dérivés des polytypes 6H et 10H des perovskites hexagonales de formule  $BaMX_{0.2-x}O_{3-\delta}$  ( $M=Co, Fe, Mn; X=F, Cl, Br$ ). En premier lieu, la compréhension des polytypes stables en fonction de la substitution sur les sites M et X disponibles dans la structure a été entreprise via des analyses de la sous-stœchiométrie du réseau anionique. Il apparaît que la réduction du métal s'accompagne de la stabilisation de polytypes incluant des oligomères triples d'octaèdres reliés par les faces, tandis qu'une oxydation aura tendance à stabiliser des structures à sous-unités plus longues, de type tétramériques, hexamériques (composé inédit mis en évidence pendant ce travail) ou autres. Nous avons ainsi pu distinguer les effets privilégiés des métaux : cobalt (redox versatile dépendant des conditions de synthèse), fer (effet réducteur) et manganèse (effet oxydant) par des analyses structurales fines. Bien sûr les interactions métal-métal modulables influent sur les propriétés électroniques et magnétiques de ces solides. A ces effets redox, s'ajoutent des effets stériques, qui varient suivant la nature de l'anion X, conduisant à une sous-stœchiométrie sur l'halogène et à une délocalisation spatiale variable dépendant du rayon ionique. Cet effet a été analysé en détail dans les systèmes chimiques  $6H-Ba_6Co_6(Cl_{1-y}F_y)O_{16-\delta}$  et  $10H-Ba_5Co_5(Cl_{1-y}F_y)O_{13-\delta}$  en prenant soin de systématiser la compréhension des relations structures-redox-propriétés. Finalement l'ensemble du travail réalisé sur ces phases conduit à un certain nombre de composés inédits éventuellement associés à des structures originales (cas de  $nH-Ba_8Mn_6Co_2ClO_{22-\delta}$ ) ou inattendue (cas du composé  $10H-Ba_5Co_4Pt_1BrO_{13-\delta}$ , exemple rare de feuillet  $[BaOBr]$  dans les pérovskites hexagonales). En essence, il apparaît après notre étude qu'une généralisation du comportement structural de ces composés peut être proposée, à la base d'une anticipation plausible des propriétés physico-chimiques dans ce système chimique particulièrement complexe. Finalement, l'insertion, non volontaire dans un premier temps, de groupements carbonates ( $CO_3^{2-}$ ) dans différents types structuraux a également été étudiée. Notamment, dans des structures de type  $2H-BaCoO_3$ , elle a conduit à une série de composés montrant une mise en ordre originale des colonnes d'octaèdres de cobalt et des groupements carbonates.

**Soutenance le 31 Janvier 2012 à 13/30 Heures, dans l'amphi Migeon à Polytech'Lille**