

## Oxydes non-stœchiométriques : Organisation structurale, ordre de charge et mobilité de l'oxygène à température modérée

W. Paulus,

Sciences Chimiques de Rennes Université de Rennes 1 - CNRS, - UMR6226,  
Matériaux Inorganiques : Chimie Douce et Réactivité, F-35042 RENNES  
[werner.paulus@univ-rennes1.fr](mailto:werner.paulus@univ-rennes1.fr)

La mobilité de l'oxygène à basse température présente non seulement un enjeu important technologique pour améliorer les performances des piles à combustibles à base de l'oxygène (SOFC) ou la sonde lambda dans les pots catalytiques, mais un « outil » original de synthèse pour des composés métastables et/ou hautement organisés.

Récemment, nous avons synthétisé pour la première fois par *synthèse à basse température*, utilisant la méthode du  $\text{CaH}_2\cdot\text{SrFeO}_2$  [1] ayant une structure de « couches infinies » ou du  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$  [2] qui possède une structure à l'échelle de spin 1D.

Une autre méthode élégante, utilisant la haute mobilité de l'ion oxygène, est l'oxydoréduction électrochimique, qui a déjà été appliquée pour quelques oxydes ayant une structure de type Brownmillerite ou  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . Cette réaction se déroule à température ambiante, et de ce fait l'intercalation de l'oxygène possède un caractère topotactique et elle est généralement réversible.

A titre d'exemple,  $\text{La}_2\text{CoO}_4$  peut être oxydé jusqu'à  $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$ , accompagné d'un ordre structural impliquant une maille de  $4\sqrt{2}a \times 4\sqrt{2}a \times 4c$  par rapport à la maille parente de la phase HTT- $\text{La}_2\text{CoO}_4$  ( $a \times a \times c$ ). Le volume de cette maille monte à environ  $25.000 \text{ \AA}^3$ , et devient comparable à celles qu'on des molécules biologiques. Dans la série  $\text{La}_2\text{CoO}_{4+x}$  on trouve en fonction du transfert de charge, i.e. en  $f(x)$ , plusieurs états d'ordre, entre autre le passage des phases incommensurables vers un ordre commensurable.

L'ordre structural est accompagné de propriétés physiques intéressantes et pour  $\text{La}_2\text{CoO}_{4.25}$ , qui contient équitablement Co(II) et Co(III), un ordre antiferromagnétique en dessous de  $T_N = 36\text{K}$  est observé. Ceci est surprenant du fait que le Co(III) comme  $d^6$  est un ion non-magnétique.

Ces composés ne sont pas seulement intéressants pour leurs propriétés physiques, mais présentent des systèmes clé pour une meilleure compréhension de la conductivité de l'oxygène à température modérée. Nous montrons l'impact de la connaissance de la structure hautement organisées et de la dynamique du réseau [3] pour mieux comprendre les propriétés physiques mais aussi de leur réactivité chimique, notamment la conductivité de l'oxygène.

### Ref. :

[1] Infinite layer iron oxide with a square-planar coordination by low temperature synthesis, Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter, & W. Paulus, *Nature* 450 (2007) 1062-66

[2] Spin-Ladder Iron Oxide:  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ , H. Kageyama, T. Watanabe, Y. Tsujimoto, A. Kitada, Y. Sumida, K. Kanamori, K. Yoshimura, N. Hayashi, S. Muranaka, M. Takano, M. Ceretti, W. Paulus, C. Ritter, and G. André, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 5740-5745 (2008)

[3] Lattice Dynamics to Trigger Low Temperature Oxygen Mobility in Solid Oxide Ion Conductors", W. Paulus, H. Schober, S. Eibl, M. Johnson, T. Berthier, O. Hernandez, M. Ceretti, M. Plazanet, K. Conder, C. Lamberti, *J. Am. Chem. Soc.* (2008) 130 (47) 16080-85