

Avis de Soutenance

Monsieur Khaled ALABD

Physico-Chimie de la Matière Condensée

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

Etude d'intermétalliques électrures de structure type CeScSi : Modification des propriétés par insertion topotactique d'éléments légers (H, O et F) et application comme catalyseurs pour la synthèse de l'ammoniac.

dirigés par Monsieur Etienne GAUDIN et Madame Sophie TENCE

Soutenance prévue le **vendredi 12 mai 2023** à 10h00

Lieu : 87 Avenue du Dr Albert Schweitzer, ICMCB, 33600, Pessac

Salle : amphithéâtre de l'ICMCB

Composition du jury proposé

M. Etienne GAUDIN	Université de Bordeaux	Directeur de thèse
Mme Sophie TENCÉ	ICMCB - CNRS	Co-directrice de thèse
Mme Valerie PAUL-BONCOUR	CNRS-ICMPE	Rapporteuse
M. Mathieu PASTUREL	Institut des Sciences Chimiques de Rennes	Rapporteur
M. Cyril AYMONIER	CNRS - ICMCB	Examineur
M. Fabien CAN	CNRS - IC2MP - Université de Poitiers	Examineur

Mots-clés : intermétalliques, électrures, catalyse de l'ammoniac, insertion d'éléments légers, Hydrogénation, Fluoruration

Résumé :

Ce travail de thèse porte sur la modification des propriétés structurales et physiques d'intermétalliques RScX (R = terre rare, X = Si, Ge) de structure CeScSi par l'insertion d'éléments légers (H, O et F). Cette structure (groupe d'espace I4/mmm) est composée d'une alternance de couches R-R et Sc-Si empilées le long de la direction c avec deux sites interstitiels principaux, les sites tétraédriques R4 et octaédriques Sc4R2. Ces composés sont considérés comme des matériaux électrures car de la densité électronique peut être observée par calcul DFT dans les sites interstitiels avant et pendant l'insertion d'éléments légers. L'insertion d'atomes d'hydrogène, d'oxygène et de fluor a été réalisée par des réactions solides-gaz topotactiques qui préserve la symétrie cristallographique initiale de l'intermétallique hôte. Pour l'intercalation de l'hydrogène, il est possible de remplir complètement ou partiellement les deux sites interstitiels. Le remplissage complet des deux sites conduit à $x=1,5$ pour les hydrures RScSiH_x, comme observé précédemment dans la littérature. Au cours de ce travail, nous avons montré qu'il était possible de moduler la valeur de x dans la plage [0, 2], comme le montrent les expériences de diffraction des neutrons sur les hydrures LaScSiH_{1.5}, CeScSiH_{1.32} et CeScSiH_{1.75}. Ces intermétalliques d'électrures RScX ont également été testés en tant que supports/promoteurs de catalyseurs à base de Ru pour la synthèse

catalytique de l'ammoniac ($3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$). L'insertion d'hydrogène qui se produit pendant la synthèse catalytique de l'ammoniac renforce l'effet promoteur via l'augmentation du caractère électronegatif et empêche l'empoisonnement de la surface du Ru par l'hydrogène. L'insertion topotactique d'atomes d'oxygène et de fluor très électronégatifs a été réalisée pour la première fois dans cette série de composés. L'oxygénation a été réalisée sous air, oxygène pur ou CO_2 à des températures allant de 300 à 350°C et la fluoration sous gaz C_4F_8 à 450°C. Des atomes d'oxygène et de fluor ont été insérés uniquement dans le site octaédrique Sc_4R_2 des siliciures RScSi , conduisant à la formation des phases RScSiO_x ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}$ et Gd) où x est compris entre 0,3 et 0,5 et à $\text{LaScSiF}_{0,3}$. Comme exemple de modulation des propriétés physiques induite par l'oxygénation, on pourra citer la transition d'un état antiferromagnétique à un état ferromagnétique pour les phases PrScSiO_x .