

# PROPOSITION DE PROJET DOCTORAL

## RENTÉE OCTOBRE 2024

**Sorbonne Université**

Laboratoire MONARIS UMR -SU CNRS 8233

Directeur de Thèse Pr. Christophe PETIT

### **Nanoalliages à Haute Entropie, Synthèses et Propriétés**

La synthèse de nanocristaux (NCx) métalliques de composition et caractéristiques structurales contrôlées (taille, forme, structure cristalline) a fait l'objet de nombreuses études au cours de ces dernières décennies. L'émergence de ces nanomatériaux a permis de mettre en évidence de nouvelles propriétés physicochimiques (spectroscopique, électronique, magnétique et optique), et par voie de conséquence de les valoriser dans de nombreuses applications (catalyse, biomédecine, nanoélectronique etc...). Afin d'optimiser leurs performances, il est désormais nécessaire de synthétiser des NCx toujours plus complexes. Ces dernières années ont vu le développement de la synthèse de nano-alliages dont les propriétés peuvent être contrôlées non seulement en fonction de la taille et de la forme, mais aussi de la composition ou de la structure (cœur/coquille, Janus, alliage ordonné ou désordonné..).

Récemment les alliages à haute entropie (HEA) sont devenus une classe de matériau très étudiés, tant dans le domaine de la science fondamentale que dans celui de la science appliquée des matériaux. En effet, en raison de l'entropie de mélange élevé, ces alliages, qui contiennent en général 4 à 6 éléments en proportion presque équiatomique, présentent des propriétés mécaniques, électromagnétiques et électrochimiques originales. Cependant, la recherche s'est principalement concentrée sur les HEA massifs, ignorant les nanoparticules d'HEA (High Entropy NanoAlloys, HENA), en raison de l'absence de méthode de synthèse fiable, simple et évolutives pour les nanoparticules d'HEA.

Le développement de méthodes de synthèse permettant de contrôler avec précision la composition élémentaire, la taille des particules et la structure atomique reste encore un défi et pourrait donner naissance à un nouveau répertoire de nanostructures dotées de fonctionnalités sans précédent, notamment pour des applications mécaniques, catalytiques ou pour le stockage/transport de l'hydrogène décarboné. Ainsi des HENA composés des six métaux du groupe du platine ont montré une forte efficacité pour l'oxydation électrochimique du méthanol ou pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER). Ces études suggèrent une relation non linéaire entre la composition et les propriétés : en d'autres termes, les propriétés des HENA ne sont pas simplement liées aux propriétés des mono-métaux qui les composent. En raison des différentes configurations des atomes voisins, chaque atome dans les HENA a un caractère différent, ce qui constitue la différence intrinsèque entre les HENA et les alliages conventionnels. Il faut donc révéler les propriétés électroniques et structurales de ces nouveaux nanomatériaux, ce qui constitue l'un des plus grands défis de la recherche sur les HENA. Par ailleurs il est important d'étudier la stabilité de ces nano-objets, par essence métastables, en fonction du mode de synthèse, du temps, des conditions réactionnelles et des applications envisagées

Ce projet s'intègre dans les problématiques abordées au laboratoire MONARIS (de la Molécule aux Nano-Objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopies, UMR 8233 SU-CNRS) et plus précisément au sein de l'équipe NARCOS (NAnomatériaux et matériaux nanostructurés : Réactivité, Caractérisation et spectrOscopiesS)

#### Objectifs.

Nous étudierons le processus de nucléation/croissance, en phase liquide, des nano-alliages à haute entropie puis nous étudierons leurs caractéristiques et leurs propriétés, en partant de l'expertise du laboratoire sur la synthèse et la caractérisation de nano-alliages tel que PdPt, CoNi, ZnPt. L'ambition est de proposer des protocoles de synthèse innovants et à bas coût permettant de contrôler la taille, la forme et la composition ainsi que les assemblages à 2D et 3D de ces nanoparticules. Les HENA ciblés sont des HENA de complexité croissante (CoNiCu, CoNiPt, CoZnPt et AuCoNi) pour aller vers AuCuNiCo et/ou CuNiPtCoAu. Ces systèmes, qui ont fait

l'objet de quelques études, sont basés sur des éléments individuels cristallisant tous dans une structure cubique à faces centrées. Ce qui présente de nombreux avantages pour établir une approche de recherche robuste, étape par étape, afin d'obtenir une synthèse parfaitement contrôlée.

Nous étudierons ensuite les propriétés physico-chimiques de ces HENA, notamment plasmoniques pour les HENA comportant des éléments tels que Au et Cu mais aussi les propriétés magnétiques pour ceux à base de Co et Ni. D'un point de vue mécanique, de tels nanocristaux vibrent selon des modes et à des fréquences qui dépendent de divers paramètres (taille, forme, cristallinité, environnement) comme cela a été étudié au laboratoire pour des composés mono ou bi-métalliques. Nous utiliserons donc, en collaboration avec Hervé Portalès au sein de l'équipe NARCOS, la spectroscopie Brillouin pour analyser l'évolution des signatures vibrationnelles en fonction de la longueur d'onde d'excitation et des paramètres structuraux des nanoalliages et donc remonter à certaines de leurs propriétés mécaniques, encore peu étudiées pour les HENA. Ces études expérimentales seront couplées à des études théoriques du diagramme de phase de ces HENA dans le cadre de l'IRN Nanoalloys. Ces études devraient permettre de mettre en évidence d'éventuelles ségrégations au sein des HENA et d'analyser ces comportements en fonction du temps, informations indispensables pour envisager leurs utilisations.

Contact

[christophe.petit@sorbonne-universite.fr](mailto:christophe.petit@sorbonne-universite.fr)

Tel : 01 44 27 29 06