
• Nom et prénom : ESSALIM Rachida

• Titre de thèse :

Synthèse, caractérisation et propriétés physico-chimiques de phases BIMEVOX

(ME : Fe et (Cu, Al))

Résumé :

Ce travail porte sur l'étude des solutions solides $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11-\delta}\square_{1+\delta}$ (BIMEVOX), obtenues par des substitutions simple et double du vanadium par Fe et (Cu, Al). La caractérisation de ces matériaux par spectroscopie d'impédance complexe, analyse thermique différentielle, spectroscopie infra-rouge, étude magnétique et spectroscopie Mössbauer a permis de corrélérer le comportement de ces matériaux à leurs propriétés-structurales.

La solution solide $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$ existe pour $0,0 \leq x \leq 0,9$. Un ordre magnétique s'établit pour des températures légèrement inférieures à la température ambiante pour une partie d'ions fer qui s'explique par l'intercroissance de deux types de domaines avec des microstructures différentes.

Dans le cas de la solution solide $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2-x}\text{Al}_x\text{O}_{10,7+x/2}$, la conductivité électrique subit une légère amélioration par rapport au composé $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$. La meilleure conductivité est obtenue pour le composé $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_{10,725}$ ($\sigma \approx 10^{-1} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)

La solution solide $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_{x/2}\text{Al}_{x/2}\text{O}_{11-5x/4}$ s'étend sur un large domaine de composition ($0,0 \leq x \leq 0,6$) qui correspond en majorité à la forme désordonnée γ ($0,2 \leq x \leq 0,6$). La conductivité la plus élevée ($\sigma \approx 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) a été obtenue pour le composé $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,1}\text{Al}_{0,1}\text{O}_{10,75}$.

L'étude de la réactivité chimique de Bi_2O_3 , $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ et de quelques BIMEVOX vis-à-vis d'une solution d'hypochlorite de sodium à 80°C , montre la formation d'une phase de type pyrochlore dans le cas de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ suite à la désintercalation des couches pérovskites. Pour Bi_2O_3 , une phase de type fluorine a été obtenue dont la formation s'explique par une distribution statistique d'ions Bi^{3+} et Bi^{5+} sur les sites cationiques de la structure fluorine. Dans les deux phases, fluorine et pyrochlore, le taux du bismuth (V) est proche de 50% et le degré d'oxydation moyen du bismuth est (+4).

Mots clés : Matériaux BIMEVOX, Conducteurs ioniques, Propriétés thermiques.