



**Nom et Prénom : FERRAA SOUMYA**

**Date de soutenance : 22/06/2023**

**Directeur de Thèse : GUEDIRA TAOUIQ**

**Sujet de Thèse :**

**Nouveaux phosphovanadates du système Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> -BaO.**

**Synthèse, études physico-chimiques et applications**

**Résumé :**

L'étude du système Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nous a permis de délimiter les domaines d'existence des phases cristallisées pour trois diagrammes à 800°C. Pour les deux diagrammes Bi<sub>17</sub>V<sub>3</sub>O<sub>33</sub>-( $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+BaBi<sub>8</sub>O<sub>13</sub>)-Bi<sub>17</sub>P<sub>3</sub>O<sub>33</sub> et Bi<sub>7</sub>VO<sub>13</sub>-( $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + BaBi<sub>8</sub>O<sub>13</sub>)-Bi<sub>7</sub>PO<sub>13</sub> nous avons pu observer trois solutions solides: une de symétrie cubique à faces centrées de type fluorine, elle est isotype à  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la solution solide de symétrie cubique de type sillénite, isotype à  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la troisième solution solide est de type monoclinique surstructure de phase  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, isotype à Bi<sub>17</sub>P<sub>3</sub>O<sub>33</sub> pour le diagramme ternaire, et isotype à Bi<sub>7</sub>PO<sub>13</sub> pour le deuxième diagramme. Pour le troisième diagramme BI<sub>13</sub>VO<sub>22</sub>-( $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + BABi<sub>8</sub>O<sub>13</sub>)-BI<sub>13</sub>PO<sub>22</sub> NOUS OBSERVONS une seule solution solide de symétrie cubique de type sillénite. Les tests catalytiques réalisés sur les compositions Bi<sub>17</sub>Ba<sub>0,45</sub>V<sub>2,1-x</sub>P<sub>x</sub>O<sub>31,2</sub> ( $0,15 \leq x \leq 0,45$ ), montrent qu'ils sont des catalyseurs efficaces pour la synthèse de la biscoumarine avec d'excellents rendements dans des temps de réaction très courts. Les tests photocatalytiques de ces compositions montrent qu'ils agissent comme des photocatalyseurs efficaces pour la dégradation du colorant rhodamine B. De nouveaux verres de métaphosphovanadates et ultaphosphovanadates de compositions (0,25-0,5y)Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-yBaO- (0,75-0,5y)(0,5P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,5V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) avec  $0 \leq y \leq 0,30$ , et (0,30-y)Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-yBaO-0,70(0,5P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,5V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) respectivement, sont synthétisés et élaborés à l'aide des moyens classiques à partir de la fusion de poudres. Ces composés vitreux sont caractérisés par différentes méthodes d'analyses à savoir la diffraction des rayons X (DRX), les mesures de la densité  $\rho$ , l'analyse thermique différentielle (ATD), l'infrarouge à transforme de Fourier (FTIR), le Raman, la spectroscopie électronique à balayage (MEB) couplée à (EDS). Les résultats de notre étude soulignent que les verres métaphosphovanadates montrent une bonne activité photocatalytique pour la décoloration de la solution du colorant RhB sous illumination UV. Les tests de l'inhibition par les verres métaphosphovanadates de compositions (0,25-0,5y) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-yBaO-(0,75-0,5y) (0,5P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,5V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) avec ( $0 \leq y \leq 0,3$ ) montrent que ces verres agissent comme des inhibiteurs de corrosion efficaces pour l'acier doux en solution HCl 1M, avec une valeur maximale d'environ 98% à 100 ppm pour le composé y=0,1.

Mots clés: solution solide, sillénite, fluorine, biscoumarine, photocatalyse, colorant RhB, corrosion.

**Abstract:**

The study of the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system allowed us to delimit the domains of existence of the crystallized phases for three diagrams at 800°C. For the two diagrams Bi<sub>17</sub>V<sub>3</sub>O<sub>33</sub>-( $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + BaBi<sub>8</sub>O<sub>13</sub>)-Bi<sub>17</sub>P<sub>3</sub>O<sub>33</sub> and Bi<sub>7</sub>VO<sub>13</sub>-( $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + BaBi<sub>8</sub>O<sub>13</sub>)-Bi<sub>7</sub>PO<sub>13</sub> we could observe solid solutions: one of face-centered cubic symmetry of fluorite type, it is isotype to  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the solid solution of cubic symmetry of sillénite type, isotype to  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the third solid solution is of monoclinic type  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase superstructure, isotype to Bi<sub>17</sub>P<sub>3</sub>O<sub>33</sub> for the first diagram, and isotype to Bi<sub>7</sub>PO<sub>13</sub> for the second diagram. For the third diagram Bi<sub>13</sub>VO<sub>22</sub>-( $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + BaBi<sub>8</sub>O<sub>13</sub>)-Bi<sub>13</sub>PO<sub>22</sub> we observe a single solid solution of cubic symmetry of sillénite type. Catalytic tests performed on the compositions Bi<sub>17</sub>Ba<sub>0,45</sub>V<sub>2,1-x</sub>P<sub>x</sub>O<sub>31,2</sub> ( $0,15 \leq x \leq 0,45$ ), show that they are effective catalysts for the synthesis of biscoumarin with excellent yields in very short reaction times . Photocatalytic tests of these compositions show that they act as effective photocatalysts for the degradation of rhodamine B dye. New metaphosphovanadate and ultaphosphovanadate glasses of compositions (0,25-0,5y)Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-yBaO- (0,75- 0,5y)(0,5P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,5V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) with  $0 \leq y \leq 0,30$ , and (0,30-y)Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-yBaO-0,70(0,5P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,5V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), respectively, are synthesized and prepared by conventional means from powder melting. These glassy compounds are characterized by different analytical methods namely X-ray diffraction ,  $\rho$ -density measurements, differential thermal analysis (DTA), Fourier transform infrared (FTIR), Raman, scanning electron



spectroscopy (SEM) coupled with (EDS). The results of our study underline that metaphosphovanadate glasses show good photocatalytic activity for the decoloration of RhB dye solution under UV illumination. Inhibition tests by metaphosphovanadate glasses of compositions  $(0,25-0,5y)Bi_2O_3-yBaO-(0,75-0,5y)(0,5P_2O_5-0,5V_2O_5)$  with  $(0 \leq y \leq 0,3)$  show that these glasses act as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution, with a maximum value of about 98% at 100 ppm for the compound  $y=0,1$ .

Keywords: solid solution, sillenite, fluorite, biscoumarin, photocatalysis, RhB dye, corrosion