

Proposition de stage d'IUT 2017-2018

Laboratoire: Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay
– Equipe de Chimie Inorganique

Adresse: Université Paris Sud – Bat 420 – Rue du doyen Georges
Poitou – 91405 Orsay

Directeur du laboratoire: David Aitken



Responsable(s) du stage: Amélie BORDAGE / Anne BLEUZEN

Téléphone: 01 69 15 70 55

e-mail: amelie.bordage@u-psud.fr / anne.bleuzen@u-psud.fr

Synthèses et caractérisations d'analogues du Bleu de Prusse MnFe et CuFe

Contexte

Un des défis actuels dans le domaine du stockage de l'information est le renouvellement des matériaux utilisés pour augmenter les vitesses de lecture/d'écriture des données et réduire la taille des bits de stockage. Les Analogues du Bleu de Prusse (ABPs) sont de très bons candidats, car ils peuvent présenter les propriétés adéquates et que celles-ci sont conservées à l'échelle nanométrique et moléculaire. Cependant, ces propriétés sont observées à très basses températures, et une compréhension de la relation entre structure et propriété est nécessaire pour réussir à transférer la propriété à température ambiante. Pour cela, une nouvelle méthode de caractérisation structurale doit être développée, les méthodes « traditionnelles » n'étant pas assez sensibles aux très petites distorsions structurales qui semblent contrôler les propriétés intéressantes.

L'objectif du stage est de donc synthétiser 3 séries d'ABPs, qui serviront de composés-modèles pour développer cette nouvelle méthodologie.

Composés

La formule générale des ABPs concernés ici est $Y_xA_4[B(CN)_6]_{(8+x)/3}.nH_2O$, où A et B sont des métaux de transition de la 1^{ère} série et Y un cation alcalin (Figure 1). Un premier ABP $Ni_4[Fe(CN)_6]_{2.7}$ (appelé NiFe) a déjà été étudié en détail et servira d'ABP de référence.

La première série de composés de référence consiste en la modification de la nature des métaux de transition. Pour le développement de notre méthodologie, cela permettra de faire varier le nombre d'électrons dans les orbitales 3d. Les ions Ni^{2+} seront ainsi substitués par les ions Mn^{2+} (ABP MnFe), et Cu^{2+} (ABP CuFe).

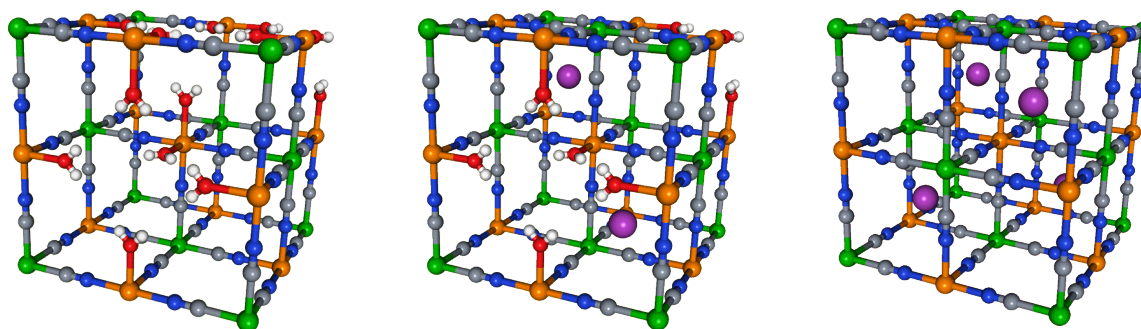


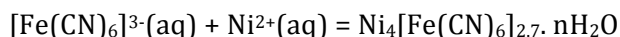
Figure 1. Structure d'un ABP sans cation alcalin (gauche), avec 2 cations alcalins par maille (centre) et 4 cations alcalins par maille (droite). Les boules vertes représentent les ions divalents (Ni, Mn, Cu) et les jaunes les ions trivalents (Fe) ; les boules violettes représentent les cations alcalins (Rb).

La deuxième série de composés de référence consiste en une variation de la quantité d'ions substitués. Les ions Ni^{2+} seront remplacés par différentes quantités de Mn ou Cu pour donner les ABPs trimétalliques $\text{Mn}_x\text{Ni}_{4-x}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2.7}$ et $\text{Cu}_x\text{Ni}_{4-x}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2.7}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$).

La troisième série est une modification de la seconde sphère de coordination des métaux de transition par l'ajout de cations alcalins en quantités variables, ce qui permettra d'entraîner de faibles distorsions structurales de l'ABP. Pour les 2 ABPs bimétalliques (MnFe et CuFe), des ions Rb^+ seront insérés dans la maille de l'ABP (2 ou 4, Figure 1).

Protocole expérimental

Cette synthèse se fait par une addition goutte-à-goutte de 2 précurseurs en solution aqueuse. La réaction (pour l'exemple de l'ABP NiFe) est :



(on se place en excès de Ni ; pour la série 3, le cation alcalin est incorporé dans une des solutions de précurseur).

Le principe de la synthèse est présenté sur la figure 2.

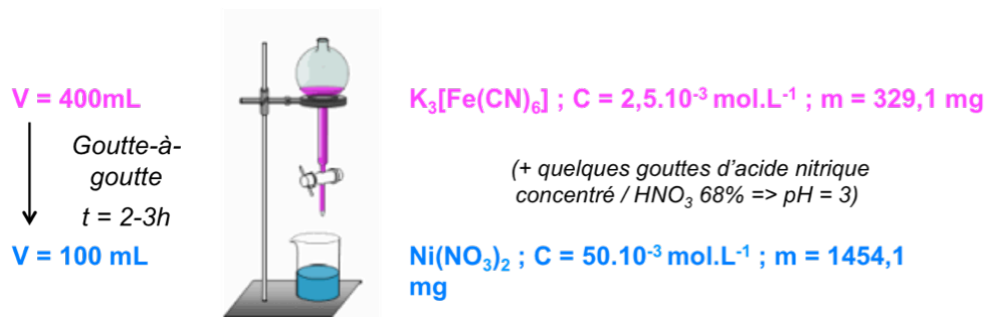


Figure 2. Schéma du montage pour la synthèse d'ABP.

Caractérisation des produits

La caractérisation des produits se fera avec 2 techniques : la diffraction des rayons X sur poudre, qui permettra de déterminer le paramètre de maille, et la spectroscopie infra-rouge, qui permettra de déterminer le degré d'oxydation des 2 métaux de transition.

Pour quantifier le ratio des 2 métaux de transition de la série 2, des analyses par spectroscopie EDX sont aussi envisagées. Elles nécessitent un microscope électronique à balayage et se feront en collaboration avec un ingénieur de recherche de la plate-forme technique de l'ICMMO.

Type de synthèse : Inorganique, en solution aqueuse

Techniques de caractérisation : Diffraction des rayons X sur poudre, spectroscopie infra-rouge