



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Mohamed Khider-Biskra

Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et la Vie

Département des Sciences de la Matière

THESE

Pour Obtenir le Diplôme de Doctorat en Chimie

Option : Chimie inorganique

Présentée Par

Chaima BENBRIKA

Thème :

Synthèse et caractérisation de l'hétérojonction [BIT dopé/ BFT] et son effet sur les propriétés photocatalytiques

Soutenu le : 15/10/2024

Devant le jury composé de :

Mme. Karima BOUNAB	Pr	Université de Biskra	Présidente
Mme. Hayet MENASRA	Pr	Université de Biskra	Rapporteur
Mme. Noura BENBELLAT	Pr	Université de Batna 1	Examinatrice
Mme. Sana ALMI	M.C.A	Université de Biskra	Examinatrice
Mme. Radhia MAZRI	M.C.A	Université de Biskra	Examinatrice

Remerciements

Une thèse ne représente pas seulement un parcours de recherche, mais aussi une opportunité de rencontrer des individus remarquables qui ont joué différents rôles tout au long de ce cheminement. Je souhaite profiter de cette occasion pour exprimer ma profonde gratitude envers tous ceux qui m'ont accompagné, soutenu, et parfois même challengé, durant cette expérience.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude envers mon directeur de thèse *M^{me} Hayet MENASRA Professeur à l'université de Biskra*, pour son soutien indéfectible, son encouragement constant et sa précieuse guidance tout au long de cette aventure de recherche. Sa patience, son expertise et sa disponibilité ont été des piliers essentiels dans la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement les personnes exceptionnelles qui ont contribué à rendre cette thèse possible. Tout d'abord, je suis reconnaissant envers l'Université de Biskra pour avoir fourni un environnement propice à la recherche, ainsi que le laboratoire de Chimie Appliquée (LCA), en particulier l'équipe Céramiques et Verres, pour leur accueil chaleureux et leur soutien tout au long de ce travail.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude envers les membres du jury de soutenance, *M^{me} Karima BOUNAB, Professeur à l'université de Biskra, M^{me} Sana ALMI, Maître de conférences à l'Université de Biskra, M^{me} Radhia MAZRI, Maître de conférences à l'Université de Biskra, M^{me}. Noura BENBELLAT, Professeur à l'université de Batna I*, pour leur temps, leur expertise et leurs précieuses contributions qui ont enrichi cette thèse.

À mes chers collègues doctorants, **Amira SBAIHI** et **Lakhdar SMAILLI**, dont le partage d'idées, les discussions stimulantes et le soutien mutuel ont rendu ce parcours doctoral plus enrichissant et mémorable. Votre amitié et votre camaraderie ont été un réconfort tout au long de ce voyage académique.

Je tiens également à remercier chaleureusement le laboratoire Pédagogique de Chimie du département des Sciences de la Matière, sous la supervision de l'ingénieure *M^{me} Hayet BENMACHICHE*, ainsi que le laboratoire de Chimie Industrielle sous la supervision de *M^{me} Radia NAILI*, pour leur soutien continu et pour avoir mis à ma disposition les ressources nécessaires à la réalisation de ce travail.

Enfin, je souhaite exprimer ma reconnaissance envers ma famille et mes amis pour leur soutien inconditionnel, leur encouragement constant et leur amour qui ont été une source de motivation et de réconfort tout au long de ce parcours.

إهداء

إلى أعر الناس في حياتي، هذه الكلمات المتواضعة مخصصة لكم، بكل الحب والامتنان.
لأبي الحنون، الذي كان دائماً مصدر الإلهام والدعم، لقد أرسلني بحنانه وحكمته إلى طريق النجاح، ولم يتخلى عني في أصعب اللحظات. شكراً لك، أبي، لكل شي.
والى أمي الغالية، رمز العطاء والحنان، لقد كنت دائماً حجر الزاوية في حياتي. شكراً لك على كل لحظة قضيتها معي وعلى كل دعمك اللا مشروط.
والى أخوتي الأعمام: بلال اسيا سناء عمر الفاروق الشفاء صلاح الدين عماد الدين جمال الدين وزوجة اخي امينة الذين كانوا دائماً إخوة وأصدقاء، شكراً لكم، على التشجيع المستمر والوقوف بجانبني في كل المواقف والى صديقاتي الرائعات، اللاتي شاركنني فرحتي وحزني، شكراً لكن على الدعم اللا محدود والصداقة الصادقة. وأخيراً، إلى زملائي في المختبر وزملاء رحلة الدكتوراه، لقد كانت الرحلة معكم مليئة بالتحديات والإنجازات. شكراً لكم على كل الدعم والتشجيع والتعاون.
وشكراً لكل من عرفتهم من قريب أو بعيد، لكل من ساهم في رحلتي بطريقة أو بأخرى، أنا ممتنة لكم جميعاً

الدكتورة بن بريكة شفاء



Résumé

Cette étude porte sur les photocatalyseurs à hétérojonction à base d'Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) et de pérovskites BaTiO_3 (BT) dopées, synthétisés par la méthode des sels fondus. Les analyses ont permis de caractériser la structure cristalline, la composition chimique, ainsi que les propriétés optiques et structurales de chaque matériau et de comprendre les mécanismes photocatalytiques impliqués. Les analyses DRX ont confirmé la structure cristalline orthorhombique de l'Aurivillius BIT dopé et la structure cubique de la pérovskite 8%Fe-BT. L'hétérojonction BIT dopé/8%Fe-BT présente des structures cristallines à la fois orthorhombique et cubique. Les spectres IRTF et Raman ont apporté des informations précieuses sur la composition chimique et les liaisons moléculaires, confirmant les résultats obtenus par DRX. Les observations MEB ont révélé des microstructures en forme de plaques pour le BIT dopé et des particules octaédriques pour la pérovskite 8%Fe-BT, tandis que l'hétérojonction BIT dopé/8%Fe-BT contient des particules octaédriques sur des plaques de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Les analyses EDS ont confirmé la présence des éléments désirés dans chaque échantillon. Les résultats montrent que l'Aurivillius BIT dopé a des bandes interdites entre 2,25 et 2,97 eV, la pérovskite 8%Fe-BT présente une bande interdite de 2,85 eV, et l'hétérojonction BIT dopé/8%Fe-BT a des bandes interdites entre 2,37 et 2,66 eV. Les tests de dégradation photocatalytique indiquent une efficacité de dégradation plus élevée pour l'Aurivillius BIT dopé, et de bonnes performances pour la pérovskite 8%Fe-BT, mais l'hétérojonction BIT dopé/8%Fe-BT montre des propriétés potentiellement limitantes pour ses performances.

Mots clés : Hétérojonction, Energie de gap, Aurivillius BIT, 8%Fe-BT, sels fondus.

Abstract

This study focuses on heterojunction photocatalysts based on Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) and doped perovskites BaTiO_3 (BT), synthesized through the molten salt method. Analyses were conducted to characterize the crystalline structure, chemical composition, as well as the optical and structural properties of each material, and to understand the mechanisms involved in photocatalysis. X-ray diffraction (XRD) analyses confirmed the orthorhombic crystalline structure of the doped Aurivillius BIT and the cubic structure of the 8%Fe-BT perovskite. The doped BIT/ 8%Fe-BT heterojunction presents both orthorhombic and cubic crystalline structures. FTIR and Raman spectroscopy provided valuable insights into the chemical composition and molecular bonds, thereby confirming the results obtained by XRD. SEM observations revealed plate-like microstructures for the doped BIT and octahedral particles for the 8%Fe-BT perovskite, while the doped BIT/ 8%Fe-BT heterojunction contains octahedral particles on $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ plates. EDS analyses confirmed the presence of the desired elements in each sample. The results indicate that the doped Aurivillius BIT has band gaps ranging from 2.25 to 2.97 eV, the 8%Fe-BT perovskite has a band gap of 2.85 eV, and the doped BIT/ 8%Fe-BT heterojunction exhibits band gaps between 2.37 and 2.66 eV. Photocatalytic degradation tests suggest a higher degradation efficiency for the doped Aurivillius BIT and good performance for the 8%Fe-BT perovskite, but the doped BIT/ 8%Fe-BT heterojunction exhibits properties that could potentially limit its performance.

Keywords: heterojunction, band gap, Aurivillius BIT, 8%Fe-BT, molten salts.

المخلص

تتناول هذه الدراسة المحفزات الضوئية ثنائية الوصلة المبنية على $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Aurivillius (BIT) والبيروفسكيت BaTiO_3 (BT) المطعم بـ 8 بالمئة من أيونات الحديد، والتي تم اصطناعها من خلال طريقة الملح المنصهر. تم إجراء تحليلات متعددة لتوصيف البنية البلورية، التركيب الكيميائي، فضلاً عن الخصائص البصرية والهيكلية لكل مادة، وهذا لفهم الآليات الضوئية في عملية التحفيز الضوئي. ثبتت التحليلات بالأشعة السينية (XRD) من كون البنية البلورية مُعيّنة لـ BIT Aurivillius المطعم والبنية المكعبة للبيروفسكيت 8% Fe-BT، بينما وصلة (BIT المطعم / 8% Fe) BT فتشمل كلا البنيتين البلوريتين (معيّنة ومكعبة). قدّم التحليل الطيفي لـ IRTF و RAMAN رؤى قيمة حول التركيب الكيميائي والروابط الجزئية، مؤكدة بذلك النتائج التي تم الوصول إليها عن طريق XRD. كما كشفت الملاحظات بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) عن هياكل دقيقة على شكل صفائح لـ BIT المطعم وجزيئات ثمانية الأوجه للبيروفسكيت 8% Fe-BT، بالمقابل تحوي الوصلة المطعمة BIT/ 8%Fe-BT على جزيئات ثمانية الأوجه متموضعه على صفائح $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ المطعمة. بالإضافة الى هذا، أكدت تحليلات EDS وجود العناصر المطلوبة في كل عينة. تشير النتائج إلى أن BIT Aurivillius المطعم يمتلك طاقة فجوة تتراوح بين 2.25 و 2.97 إلكترون فولت، وللبيروفسكيت 8% Fe-BT طاقة فجوة تبلغ 2.85 إلكترون فولت، وتظهر الوصلة المطعمة BIT/ 8%Fe-BT طاقة فجوة تتراوح بين 2.37 و 2.66 إلكترون فولت. تشير اختبارات التحلل الضوئي إلى كفاءة تحلل أعلى لـ BIT Aurivillius المشوب، وأداء جيد للبيروفسكيت 8% Fe-BT، لكن الوصلة المشوبة BIT/ 8%Fe-BT تظهر خصائص قد تحد من أدائها. تدل اختبارات التحلل الضوئي إلى كفاءة تحلل أعلى لـ BIT Aurivillius المطعم وأداء جيد للبيروفسكيت 8% Fe-BT، لكن الوصلة بينهما (BIT/8%Fe-BT المطعم) تظهر خصائص يمكن أن تحد من أدائها تجاه تفكيك الملوث اللوني Rhodamine-B.

الكلمات المفتاحية : الوصلة الغير متجانسة, فجوة النطاق, الأوريفيلليوس BIT, 8%Fe-BT, الاملاح المنصهرة.

Sommaire

Liste des figures	I
Liste des tableaux	V
Liste des abréviations et symboles	VI
Liste des publications et conférences	VIII
Introduction générale	2

CHAPITRE I : Généralité sur les Photocatalyseurs à hétérojonction

I.1. Introduction	7
I.2. Photocatalyse dans les Procédés d'Oxydation Avancée	7
I.2.1. Photocatalyse : principes et mécanismes	7
I.3. Hétérojonctions des photocatalyseurs	10
I.3.1. Différentes hétérojonctions des Photocatalyseurs	10
I.3.1.1. L'hétérojonction semi-conducteur-semi-conducteur	11
I.3.1.2. L'hétérojonction semi-conducteurs-métal	11
I.3.1.3. L'hétérojonction semi-conducteurs-carbone	12
I.3.1.4. L'hétérojonction multi-composant	13
I.3.2. Méthodes de synthèse et préparation des photocatalyseurs à hétérojonctions	13
I.3.3. Différents types d'hétérojonctions à base d'Aurivillius BIT	13
I.3.3.1. Structure Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	13
I.3.3.2. Nano-composites à hétérojonction BIT-métal	14
I.3.3.3. Nano-composites à hétérojonction BIT-oxyde métallique	15
I.3.3.4. Nano-composites à hétérojonction BIT-carbone	17
I.3.3.5. Nano-composites à hétérojonction BIT- Pyrochlore	19
I.3.3.6. Nano-composites à hétérojonction BIT-pérovskite	20
I.4. Application des photocatalyseurs à hétérojonction	21
I.4.1. Réduction du CO_2	21
I.4.2. Réduction des métaux lourds	23
I.4.3. Production d'hydrogène	25
I.4.4. Propriétés antimicrobiennes	26

SOMMAIRE

I.4.5. Dégradation des colorants	27
I.5. Conclusion	28
Références	29

CHAPITRE II : Méthodologie expérimentale et instrumentation

II.1. Introduction	41
II.2. Synthèse par la méthode des sels fondus	41
II.2.1. Synthèse d'Aurivillius tri-couches Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ dopé et pérovskite 8%Fe -BT	43
II.2.1.1. Synthèse des Composés Aurivillius tri-couches dopé BFT1, BBT2 et BBFT3	44
II.2.1.2. Synthèse de pérovskite 8%Fe-BT	46
II.2.2. Synthèse de composites à hétérojonction entre BIT- dopés et 8%Fe-BT	46
II.3. Méthodes de caractérisation des précurseurs et des composites	47
II.3.1. Analyse par diffraction des rayons X	47
II.3.2. Analyse par spectroscopie Raman	49
II.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	50
II.3.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	51
II.3.5. Spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible (UV-Vis)	53
II.4. Dégradation photocatalytique du colorant	54
II.4.1. Courbe d'étalonnage	54
II.4.2. Cinétique des réactions photocatalytiques	55
II.4.3. Analyse des espèces actives (scavengers)	56
II.5. Conclusion	56
Références	57

CHAPITRE III : L'étude structurale et morphologique de BIT dopé, 8%Fe-BT et le composite BIT dopé / 8%Fe-BT

III.1. Introduction	62
III.2. Aurivillius BIT dopé	63
III.2.1. Analyse DRX de BIT dopé	63
III.2.2. Analyse IRTF de BIT dopé	66
III.3.3. Analyse Raman de BIT dopé	67

III.2.4. Analyse MEB/EDS de BIT dopé	68
III.3. Pérovskite 8%Fe-BT	71
III.3.1. Analyse DRX de 8%Fe-BT	71
III.3.2. Analyse IRTF de 8% Fe-BT	73
III.3.3. Analyse Raman de 8%Fe-BT	73
III.3.4. Analyse MEB/EDS de 8%Fe-BT	75
III.4. L'hétérojonction BIT dopé / 8%Fe-BT	77
III.4.1. Analyse DRX de composite BIT dopé / 8%Fe-BT	77
III.4.2. Analyse IRTF de composite BIT dopé / 8%Fe-BT	83
III.4.3. Analyse Raman de composite BIT dopé / 8%Fe-BT	84
III.4.4. Analyse MEB/EDS de composite BIT dopé / 8%Fe-BT	84
III.5. Conclusion	88
Références	89
<i>CHAPITRE IV : Application à la photocatalyse de BIT dopé, 8%Fe-BT et de composite BIT dopé / 8%Fe-BT</i>	
IV.1. Introduction	95
IV.2. Aurivillius BIT dopé	95
IV.2.1. Spectroscopie UV-visible de l'aurivillius dopé	95
IV.2.2. Tests de dégradation photocatalytique de l'aurivillius BIT dopé	97
IV.2.3. Analyse des espèces actives de l'aurivillius BIT dopé	101
IV.2.4. Mécanisme de la photocatalyse de l'aurivillius BIT dopé	102
IV.3. Pérovskite 8%Fe-BT	105
IV.3.1. Spectroscopie UV-visible de 8%Fe-BT	105
IV.3.2. Tests de dégradation photocatalytique de 8%Fe-BT	105
IV.3.3. Analyse des espèces actives de 8%Fe-BT	107
IV.4. L'hétérojonction BIT dopé / 8%Fe-BT	108
IV.4.1. Spectroscopie UV-visible de L'hétérojonction BIT dopé / 8%Fe-BT	108
IV.4.2. Tests de dégradation photocatalytique de L'hétérojonction BIT dopé / 8%Fe-BT	110

IV.4.3. Mécanisme de la photocatalyse de L'hétérojonction BIT dopé / 8%Fe-BT	112
IV.5. Conclusion	114
Références	115
Conclusion générale	119
Perspectives	122
Annexe	125

Liste des figures

CHAPITRE I : Généralité sur les Photocatalyseurs à hétérojonction

Figure.I.1. Mécanisme photocatalytique pour les applications de remédiation environnementale	8
Figure.I.2. Structure Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	14
Figure.I.3. (a) Images MEB de BIT/Ag, (b) mécanismes possibles de l'activité photocatalytique du composite BIT/Ag et (c) images TEM et HRTEM de BIT/Ag	15
Figure.I.4. Illustration schématique de la séparation et du transfert de charge dans les composites BIT/ 1% CeO_2 sous irradiation lumière	16
Figure. I.5. Illustration schématique de la séparation et du transfert de charges sur la feuille BIT/ Ag_2O	17
Figure.I.6. Illustration schématique de la séparation de charge et du comportement de transfert des porteurs de charge et du mécanisme de réaction photocatalytique sur 3 % en poids de BIT/CQDs	18
Figure.I.7. Illustration schématique des structures de bandes d'énergie pour (a) BIT et g-C 3N_4 séparés et (b) hétérojonction p-n BIT /g-C 3N_4	18
Figure.I.8. (a) Profils de dégradation du OM, en utilisant $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et (b) Représentation schématique des bords de bande de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dopés au Cr	19
Figure.I.9. Transformations de phase dans le titanate de baryum (a) système cristallin cubique ; (b) système tétragonal avec 6 variantes cristallines ; (c) système orthorhombique avec 12 variantes ; (d) système rhomboédrique avec 8 variantes	21
Figure.I.10. (a) Mécanisme possible suggéré de réduction photocatalytique du CO_2 avec H_2O , (b) Alignement des bandes de l'hétérojonction $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{BiVO}_4$	23
Figure.I.11. Diagramme schématique de l'énergie de bande de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ et $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et du processus de transfert de charge proposé pour le	24

LISTE DES FIGURES

	système hybride titanate de bismuth/RhB/Cr (VI) sous irradiation de lumière visible	
Figure.I.12.	Profil de réduction du Cr(VI) (1,5 mg/L) (a) et constante de vitesse correspondante (b) ; profil de dégradation photocatalytique du RhB (5 mg/L) (c) et constante de vitesse correspondante (d) sur Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ pur et hybride Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ / Bi ₂ Ti ₂ O ₇ préparés à différentes températures sous irradiation de lumière visible	24
Figure.I.13.	Illustration schématique de la Formation de plaquettes de Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ / SrTiO ₃ et application à la production de H ₂	25
Figure.I.14.	(a) Taux d'évolution du H ₂ sur les particules photocatalytiques étudiées, (b) Mécanisme plausible d'évolution du H ₂ par photocatalyse	26
Figure.I.15.	Schéma de la stratégie de polarisation ferroélectrique pour le traitement de l'infection des plaies par une membrane de nanofibres sensibles à la lumière de PVDF/BIT/Ti ₃ C ₂ Tx	27

CHAPITRE II : Méthodologie expérimentale et instrumentation

Figure.II.1.	Illustration schématique des principales étapes de la méthode SF pour la synthèse de poudres d'oxyde de pérovskite	42
Figure.II.2.	Illustration des étapes de la synthèse par la méthode des sels fondus pour la feuille nanométrique BFT1	45
Figure.II.3.	Schéma illustrant la préparation par étapes de BaTi _{0,92} Fe _{0,08} O ₃	46
Figure.II.4.	Schéma de préparation des composés Cp1, Cp2 et Cp3	47
Figure.II.5.	Diffractomètre à rayons X PANalytical Empyrean	48
Figure.II.6.	Microscope du Raman RENISHAW	49
Figure.II.7.	Principe du spectre Raman	50
Figure.II.8.	L'instrument de IRTF Perkin Elmer Spectrum Two	51
Figure.II.9.	Thermo Fisher Scientific Quattro ESEM	52
Figure.II.10.	Le spectromètre UV/Vis Perkin Elmer Lambda 35	53
Figure.II.11.	(a) Spectre d'absorption de RhB (b) Courbe d'étalonnage RhB	55

CHAPITRE III : L'étude structurale et morphologique du BIT dopé, 8%Fe-BT et du composite BIT dopé / 8%Fe-BT

LISTE DES FIGURES

Figure.III.1. Diffractogrammes RX de BFT1, BBT2 et BBFT3 calcinés à 850°C	63
Figure.III.2. Diagramme de Williamson-Hall (W-H) de BFT1, BBT2 et BBFT3	65
Figure.III.3. IRTF spectres de BFT1, BBT2 et BBFT3	66
Figure.III.4. Spectres Raman de BFT1, BBT2 et BBFT3	67
Figure.III.5. (a-c) Images MEB de BFT1, BBT2 et BBFT3, respectivement	69
Figure.III.6. (a-c) spectres EDS de BFT1, BBT2 et BBFT3, respectivement	70
Figure.III.7 Diffractogrammes RX de 8%Fe-BT	71
Figure.III.8. Le diagramme de Williamson-Hall (W-H) de 8%Fe-BT	72
Figure.III.9. IRTF spectres de 8%Fe-BT	73
Figure.III.10. Spectres Raman de 8%Fe-BT	74
Figure.III.11. (a) spectre EDS et (b-d) Images MEB avec la taille des grains de 8% Fe-BT	76
Figure.III.12. Diffractogrammes RX de Cp1, Cp2 et Cp3	77
Figure.III.13. (a-c) Les diagrammes de Williamson-Hall (W-H) de Cp1, Cp2 et Cp3, respectivement	78
Figure.III.14. Diagramme de diffraction des rayons X correspondant à l'affinement Rietveld du nanocomposite Cp1 (BFT1/ 8%Fe-BT)	79
Figure.III.15. (a) Structure du (BaTiO ₃) cubique et (b) structure de 8% Fe-BT	81
Figure.III.16. (a) Structure Aurivillius BIT et (b) Structure Aurivillius BIT dopé par 8% Fe	82
Figure.III.17. Spectre IRTF de Cp1, Cp2 et Cp3	83
Figure.III.18. Spectre Raman de Cp1, Cp2 et Cp3	84
Figure.III.19. (a-c) Images MEB de Cp1, Cp2 et Cp3, respectivement	86
Figure.III.20. (a-c) spectres EDS de Cp1, Cp2 et Cp3, respectivement	87

CHAPITRE IV : Application à la photocatalyse de BIT dope, 8%Fe-BT et de composite BIT dopé / 8%Fe-BT

Figure.IV.1. (a) Spectres d'absorption optique et (b) diagramme de Tauc des BFT1, BBT2 et BBFT3	96
Figure.IV.2. Spectres d'absorption des solutions d'Rh-B montrent l'effet de l'addition de (a) BFT1, (b) BBT2 et (c) BBFT3	98

LISTE DES FIGURES

- Figure.IV.3.** (a) Dégradation photocatalytique en fonction du temps d'irradiation, et (b, c) tracés linéaires et constantes de vitesse pour le pseudo-premier ordre de BFT1, BBT2 et BBFT3 **99**
- Figure.IV.4.** Réaction de dééthylation avec position du pic d'intensité maximale (λ_{\max}) du Rh B **100**
- Figure.IV.5.** Efficacité de la photodégradation d'une solution de Rh-B avec différents capteurs **102**
- Figure.IV.6.** Diagramme de la séparation et du transfert de charge de BFT1, BBT2 et BBFT3 **104**
- Figure.IV.7.** (a) Spectres d'absorption optique et (b) diagramme de Tauc de 8%Fe-BT **105**
- Figure.IV.8.** (a) Spectres d'absorption des solutions d'Rh-B (b) Dégradation photocatalytique en fonction du temps d'irradiation, et (c) tracés linéaires et constante de vitesse pour le pseudo-premier ordre de 8%Fe-BT **106**
- Figure.IV.9.** Expériences de piégeage des espèces actives impliquées dans la photodégradation de $\text{BaTi}_{0,92}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_3$ **108**
- Figure.IV.10.** (a) Spectres d'absorption optique et (b) diagramme de Tauc des Cp1, Cp2 et Cp3 **109**
- Figure.IV.11.** Spectres d'absorption des solutions d'Rh-B montrent l'effet de l'addition de (a) Cp1, (b) Cp2 et (c) Cp3 **110**
- Figure.IV.12.** (a) Dégradation photocatalytique en fonction du temps d'irradiation, et (b) tracés linéaires et constantes de vitesse pour le pseudo-premier ordre de Cp1, Cp2 et Cp3 **111**
- Figure.IV.13.** Le mécanisme de photocatalytique des composites Cp1, Cp2 et Cp3 **113**

Liste des tableaux

CHAPITRE I : Généralité sur les Photocatalyseurs à hétérojonction

Tableau.I.1. Liste des photocatalyseurs à hétérojonction avec différents types	11
Tableau.I.2. Réduction photocatalytique du CO ₂ par divers photocatalyseurs	22
Tableau.I.3. La Dégradation photocatalytique de divers colorants par hétérojonction à base de BIT	28

CHAPITRE II : Méthodologie expérimentale et instrumentation

Tableau II.1. Nombre de mole des produits de départ avec les degrés de puretés dans chaque composition	44
--	-----------

CHAPITRE III : L'étude structurale et morphologique du BIT dopé, 8%Fe-BT et du composite BIT dopé / 8%Fe-BT

Tableau.III.1. Les paramètres structuraux de BFT1, BBT2 et BBFT3	64
Tableau.III.2. Paramètres de maille, taille des cristallites (W-H) et facteur de tolérance de la composition à 8 % de Fe-BT	72
Tableau.III.3. Paramètres de maille affinés et groupe d'espace du nanocomposite Cp1 : BFT1/ 8%Fe-BT à l'aide du logiciel GSAS-II	80

CHAPITRE IV : Application à la photocatalyse de BIT dope, 8%Fe-BT et de composite BIT dopé / 8%Fe-BT

Tableau.IV.1. Valeurs d'efficacité de dégradation pour tous les échantillons	101
---	------------

Liste des abréviations et symboles

POA	Procédé d'oxydation avancée
UICPA	Union internationale de chimie pure et appliquée
UV	Ultra-Violet
IR	Infrarouge
SC	semi-conducteur
E_g	Energie de la bande interdite
e⁻	Electron
h⁺	Trou
BV	Bande de Valence
BC	Bande de conduction
·OH	Ion hydroxyle
·O₂⁻	Anion radical superoxyde
H₂O₂	Peroxyde d'hydrogène
BIT	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂
Rh-B	Rhodamine B
SF	Sels fondus
MSS	Méthode solide-solide
BT	BaTiO ₃
BFT1	Bi ₄ Fe _{0.08} Ti _{2.92} O ₁₂
BBT2	Bi _{3.75} Ba _{0.25} Ti ₃ O ₁₂
BBFT3	Bi _{3.75} Ba _{0.25} Fe _{0.08} Ti _{2.92} O ₁₂
8%Fe-BT	BaFe _{0.08} Ti _{0.92} O ₃
Cp1	Composite 1 (Bi ₄ Fe _{0.08} Ti _{2.92} O ₁₂ / BaFe _{0.08} Ti _{0.92} O ₃)
Cp2	Composite 2 (Bi _{3.75} Ba _{0.25} Ti ₃ O ₁₂ / BaFe _{0.08} Ti _{0.92} O ₃)
Cp3	Composite 3 (Bi _{3.75} Ba _{0.25} Fe _{0.08} Ti _{2.92} O ₁₂ / BaFe _{0.08} Ti _{0.92} O ₃)
DRX	Diffraction des rayons X
t	Facteur de tolérance
W-H	Williamson-Hall
D	Taille des cristallites
λ	Longueur d'onde

LISTE DES ABREVIATIONS

Å	Angstrum
θ	Angle de Bragg
FTIR ou IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
A	Absorbance
T	Transmittance
MEB	Microscope électronique à balayage
EDS	Spectroscopie d'énergie dispersée
UV-Vis	ultraviolet-visible

Liste des publications

- ✓ **C. Benbrika**, H. Menasra, A. Kularkar, L. Smaili, and A. Sbaihi, "Enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B using Fe/Ba-doped Bi₄Ti₃O₁₂ nanostructures : Mechanism and performance evaluation," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 184, p. 111702, Jan. 2024, [doi: 10.1016/J.JPCS.2023.111702](https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2023.111702).
- ✓ L. Smaili, H. Menasra, **C. Benbrika**, O. Ben Khetta, Z. Necira, and K. Bounab, "Enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B by (Mg/Ta): doped Bi₄Ti₃O₁₂ catalyst under sunlight irradiation," *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis 2023* 136:6, vol. 136, no. 6, pp. 3257–3269, Sep. 2023, [doi: 10.1007/S11144-023-02485-X](https://doi.org/10.1007/S11144-023-02485-X).
- ✓ Hayet Menasra¹, Karima Bounab², **Chaima Benbrika**³, Lakhdar Smaili⁴, Zelikha Necira⁵, Hana Chacha⁶, "Zinc-Ion Doped 7-Layer Aurivillius Compounds (Bi_{8.75}Zn_{0.25}Ti₇O₂₇): Structural, Morphological, and Optical Characterization," *Tobacco Regulatory Science (TRS)*, 2023, p. 5006-5016.
- ✓ Sbaihi, A., S. Benramache, and **C. Benbrika**. "Synthesis of High Electrical Conductivity of Superconductor NiS Thin Films." *Journal of Nano-& Electronic Physics* 16.1 (2024).
- ✓ NECIRA, Z., MENASRA, H., **BENBRIKA, C.**, BOUNAB, K., ACHOUR, A., MEKLID, A., & Malika, A. (2023). Effect of Lead Oxide Source on the Microstructure and Morphology of Pb (Zr_{0.52}Ti_{0.48}) O₃: A Comparative Study. *NeuroQuantology*, 21(7), 432.
- ✓ Menasra, H., Necira, Z., Bounab, K., **Benbrika, C.**, & Smaili, L. (2023). Influence of the isothermal annealing time on structural morphological, and photocatalytic characters of BiT/ZnWO₄ composite. *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*, 18(4).
- ✓ Malika Abba. Noura Abdessalem, Hayet Menasra, **Chaima Benbrika**, Zelikha Necira, "Structural, Morphological, and Spectroscopic Study of Zn doped Bi_{1.5}Nb_{1.5}CuO₇ Pyrochlore Compounds." *Tobacco Regulatory Science (TRS)* (2023): 193-206.
- ✓ Rehali Hanane, Menasra Hayet, Djebabra Sihem, Aidi Amel, Fedia Bekiri, **Chaima Benbrika**, Khadidja Hamida, "Structural And Morphological Properties Of (Ns. Bc/Zno) Bio-Composite Adsorption." *Tobacco Regulatory Science (TRS)* (2023): 929-949.

- ✓ Fatima, A., Hayet, M., bouabdallah Imane, A., Sana, A., Imane, G., & **Chaima, B.** (2024). Structural and Spectroscopic Insights into Nickel (II) Complexes: Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity. *NeuroQuantology*, 22(1), 23.
- ✓ Fatima, A., Hayet, M., bouabdallah Imane, A., Sana, A., Imane, G., & **Chaima, B.** (2024). Structural and Spectroscopic Insights into Nickel (II) Complexes: Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity. *NeuroQuantology*, 22(1), 23.

Participation aux conférences

- ✓ **CHAIMA BENBRIKA***¹, HAYET MENASRA², LAKHDAR SMAILI³ AND OKBA BENKHETTA⁴, The photocatalytic properties of Iron doped (BT/ BIT) composite. 1st**International** Conference on applied chemistry and renewable energies, 2022. Tebessa, Algeria, oral presentation on google meet. 26-28 November 2022.
- ✓ **Chaima Benbrika***¹, Hayet Menasra² and Lakhdar Smaili³, Effect of iron doping on the Structural, Morphological of BIT Aurivillius. 1st**International** Conference on Materials Sciences and Technology, (MatScience-2022), University of Khenchela - Algeria (poster presentation on physical mode). 2022.
- ✓ **Chaima Benbrika***¹, Hayet Menasra², Amira Sbairi³, Aya Latif⁴, Randa Slatnia⁵. Effects of iron doping on optical properties of BIT Aurivillius. 1st**International** Conference on chemical process and environment. University of Biskra (poster presentation on physical mode) 2023.
- ✓ **Chaima Benbrika**, Hayet Menasra, Lakhdar Smaili, Amira Sbairi. Effects of barium doping on optical and photocatalytic properties of BIT aurivillius. 1st**International** Conference on physico-chemistry, materials sciences & applied mathematics (ICPMSAM'23). University of Skikda (poster presentation on physical mode) 2023.
- ✓ **Chaima Benbrika**, Hayet Menasra, Lakhdar Smaili. Effect of iron doping on photocatalytic properties of BIT Aurivillius. 1ST**NATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS, ENERGY&ENVIRONMENTAL**. University of Biskra (poster presentation on physical mode) 2022.

LISTE DES PUBLICATIONS ET CONFERENCES

- ✓ **Chaima Benbrika**, Hayet Menasra, Lakhdar Smaili, Amira Sbaihi. The photocatalytic properties of Fe, Fe/Ba doped in (BT/ BIT) composite. “2NDNATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS, ENERGY & ENVIRONMENT “FEBRUARY 13-14, 2024. University of biskra (poster presentation on physical mode) 2024.
- ✓ **Chaima Benbrika**, Hayet Menasra, Lakhdar Smaili, Amira Sbaihi. The effect of Fe/Ba doping on the structural and morphological of (BT/ BIT) composite. “2NDNATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS, ENERGY & ENVIRONMENT “FEBRUARY 13-14, 2024. University of biskra (poster presentation on physical mode) 2024.
- ✓ **Chaima Benbrika**, ORGANIZING COMMITTEE MEMBER FOR 2ND NATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS, ENERGY & ENVIRONMENT “FEBRUARY 13-14, 2024. University of biskra.
- ✓ **Chaima Benbrika**. PARTICIPATING FOR **WORKSHOP** CHAIRMAN. 1STNATIONAL WORKSHOP ON Simulation (experimental design), Modeling FTIR Resolution, and UV-VISIBLE by DFT calculation. University of biskra. 2023.
- ✓ **Chaima Benbrika**. ORGANIZING COMMITTEE MEMBER FOR **WORKSHOP** CHAIRMAN. 1STNATIONAL WORKSHOP ON Simulation (experimental design), Modeling FTIR Resolution, and UV-VISIBLE by DFT calculation. University of biskra. 2023.
- ✓ **Chaima Benbrika**, Hayet Menasra, Lakhdar Smaili, Amira Sbaihi. The photocatalytic properties of Fe/Ba doped (BT/ BIT) composite. The 1st**Scientific Days** on Materials and Their Applications (SDMA’2023) December 18-19-2023. University of biskra (poster presentation on physical mode) 2024.

INTRODUCTION

GENERALE



Introduction générale

La recherche sur les matériaux photocatalytiques a été un domaine d'intérêt croissant en raison de leur importance potentielle dans des applications telles que le traitement des polluants et la conversion d'énergie [1], [2]. Les oxydes mixtes et les structures à hétérojonction sont deux catégories de matériaux qui ont attiré une attention particulière en raison de leurs propriétés uniques et de leur capacité à favoriser des réactions photocatalytiques efficaces [3], [4]. Les oxydes mixtes, tels que les pérovskites, présentent des structures cristallines sophistiquées qui leur confèrent des propriétés photocatalytiques intéressantes. Leur capacité à absorber la lumière et à catalyser des réactions chimiques en présence de lumière les rend précieux pour des applications telles que la dégradation des polluants organiques et inorganiques dans l'eau et l'air [5]. Les structures à hétérojonction, qui sont des interfaces entre différents matériaux, offrent un moyen efficace de favoriser la séparation des porteurs de charge photo-induits, augmentant ainsi l'efficacité des réactions photocatalytiques. En combinant des matériaux avec des bandes interdites et des niveaux de Fermi différents, les hétérojonctions peuvent améliorer la séparation des charges et réduire les phénomènes de recombinaison, ce qui est essentiel pour maximiser le rendement des processus photocatalytiques [6]. En explorant ces matériaux et en concevant des structures innovantes, la recherche sur les matériaux photocatalytiques vise à développer des solutions durables pour le traitement de l'environnement et la production d'énergie propre. Les avancées dans ce domaine ouvrent de nouvelles perspectives pour des applications pratiques qui pourraient contribuer à relever les défis environnementaux et énergétiques auxquels nous sommes confrontés aujourd'hui.

Les matériaux à base de pérovskite, tels que le titanate de bismuth ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) et les composites pérovskites dopés, ont été largement explorés pour leurs propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et photocatalytiques [7], [8]. Parmi les divers matériaux en cours d'étude, les composés Aurivillius ont suscité une attention particulière en tant que catégorie très prometteuse de matériaux multiferroïques. Les composés Aurivillius présentent un arrangement en couches bien organisé, composé de couches de structure fluorite avec des ions $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ et des ions halogénures supplémentaires de type pérovskite ou intercalés [9], [10]. Cette structure spécifique génère un champ électrique interne, séparant efficacement les paires électron-trou, ce qui se traduit par une amélioration notable

des performances photocatalytiques [11], [12]. Leur structure cristalline peut être modifiée par dopage, permettant ainsi d'ajuster leurs propriétés physiques et chimiques pour des applications spécifiques [13], [14]. En outre, les matériaux à base de pérovskite ont démontré des propriétés photocatalytiques prometteuses, permettant d'utiliser la lumière pour catalyser des réactions chimiques [5]. Les hétérojonctions, quant à elles, offrent l'avantage d'une séparation efficace des charges photogénérées, ce qui est crucial pour améliorer l'activité photocatalytique des matériaux [6].

Dans ce contexte, ce travail de recherche se concentre sur l'étude des photocatalyseurs à hétérojonction à base d'Aurivillius BIT et de pérovskites dopées. L'objectif est de synthétiser et caractériser des matériaux photocatalytiques innovants, capables de dégrader efficacement les polluants organiques, tout en offrant une stabilité et une reproductibilité accrues. Les différentes stratégies de dopage et de synthèse seront explorées afin de comprendre l'influence des modifications structurelles sur les propriétés photocatalytiques des matériaux.

Cette thèse est structurée en quatre chapitres principaux :

- **Le premier chapitre** offrira un aperçu des principes de la photocatalyse et des hétérojonctions, en mettant l'accent sur les photocatalyseurs à base d'Aurivillius BIT.
- **Le deuxième chapitre** décrira les méthodes de synthèse et de caractérisation des matériaux étudiés.
- **Le troisième chapitre** présentera une analyse détaillée des propriétés structurelles et morphologiques des photocatalyseurs à hétérojonction.
- **Le quatrième chapitre** explorera leurs applications dans la dégradation photocatalytique des polluants.
- La thèse se clôturera par une conclusion générale et des perspectives pour de futurs travaux.

À travers cette recherche, nous visons à approfondir la compréhension des mécanismes régissant l'activité des photocatalyseurs à hétérojonction et à contribuer au développement de solutions efficaces pour les défis environnementaux actuels.

RÉFÉRENCES

- [1] R. He, S. Cao, P. Zhou, J. Yu, Recent advances in visible light Bi-based photocatalysts, *Chinese Journal of Catalysis*. 35 (2014) 989–1007. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60075-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60075-9).
- [2] J.Z. Hassan, A. Raza, U. Qumar, G. Li, Recent advances in engineering strategies of Bi-based photocatalysts for environmental remediation, *Sustainable Materials and Technologies*. 33 (2022) e00478. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2022.e00478>.
- [3] L. Nguyen, H. Nguyen, L. Nguyen, ... A.D.-R., undefined 2023, Efficient and recyclable Nd 3+-doped CoFe 2 O 4 for boosted visible light-driven photocatalytic degradation of Rhodamine B dye, *Pubs.Rsc.OrgLTT Nguyen, HTT Nguyen, LTH Nguyen, ATT Duong, HQ Nguyen, VTM Ngo, NV VuRSC Advances, 2023• pubs.Rsc.Org*. (n.d.). <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2023/ra/d3ra00971h>.
- [4] S.D. Chaudhari, A. Deshpande, A. Kularkar, D. Tandulkar, G. Hippargi, S.S. Rayalu, P. Nagababu, Engineering of heterojunction TiO₂/CaIn₂S₄@rGO novel nanocomposite for rapid photodegradation of toxic contaminants, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 114 (2022) 305–316. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.07.020>.
- [5] S.M. Yakout, Influence of Na and Na/Fe doping on the dielectric constant, ferromagnetic and sunlight photocatalytic properties of BaTiO₃ perovskite, *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 290, 2020, 121517, ISSN 0022-4596, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121517>.
- [6] Y. Chen, Y. Zhou, J. Zhang, J. Li, T. Yao, A. Chen, Z. Chen, Ag bridged Z-scheme AgVO₃/Bi₄Ti₃O₁₂ heterojunction for enhanced antibiotic degradation, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 161 (2022) 110428. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2021.110428>.
- [7] P. Jia, Y. Li, Z. Zheng, Y. Wang, T. Liu, Ferroelectric polarization promotes the excellent CO₂ photoreduction performance of Bi₄Ti₃O₁₂ synthesized by molten salt

- method, J Alloys Compd. 920 (2022) 165880.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165880>.
- [8] A.Z. Simões, B.D. Stojanovic, M.A. Ramirez, A.A. Cavaleiro, E. Longo, J.A. Varela, Lanthanum-doped Bi₄Ti₃O₁₂ prepared by the soft chemical method: Rietveld analysis and piezoelectric properties, Ceram Int. 34 (2008) 257–261.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.09.019>.
- [9] Z. Chen, H. Jiang, W. Jin, C. Shi, Enhanced photocatalytic performance over Bi₄Ti₃O₁₂ nanosheets with controllable size and exposed {0 0 1} facets for Rhodamine B degradation, Appl Catal B. 180 (2016) 698–706.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2015.07.022>.
- [10] T. Liu, Y. Li, Z. Zheng, P. Jia, Y. Wang, Synthesis of Novel Flower-Like Bi₄Ti₃O₁₂/BiOCl Heterojunctions with Excellent Piezoelectric Photocatalytic Performance, (n.d.). <https://doi.org/10.2139/SSRN.4457003>.
- [11] W.F. Yao, X.H. Xu, H. Wang, J.T. Zhou, X.N. Yang, Y. Zhang, S.X. Shang, B.B. Huang, Photocatalytic property of perovskite bismuth titanate, Appl Catal B. 52 (2004) 109–116. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2004.04.002>.
- [12] J. Wang, Y. Shi, H. Sun, W. Shi, F. Guo, Fabrication of Bi₄Ti₃O₁₂/ZnIn₂S₄ S-scheme heterojunction for achieving efficient photocatalytic hydrogen production, J Alloys Compd. 930 (2023) 167450.
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.167450>.
- [13] Y. Noguchi, T. Goto, M. Miyayama, A. Hoshikawa, T. Kamiyama, Ferroelectric distortion and electronic structure in Bi₄Ti₃O₁₂, J Electroceram. 21 (2008) 49–54.
<https://doi.org/10.1007/s10832-007-9083-9>.
- [14] X. Cao, C. Liu, Q. Li, J. Chen, Y. Han, C. Ma, H. Li, Y. Cui, B. Wang, L. Bo, Y. Yuan, The research on photocatalytic oxygen evolution of Bi₄Ti₃O₁₂ microsphere by different Ag-loading content, Mater Lett. 341 (2023) 134219.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134219>.

CHAPITRE I :
Généralité sur les
photocatalyseurs à
hétérojonction



I.1. Introduction

La photocatalyse à hétérojonction représente un domaine de recherche en pleine expansion, offrant des opportunités prometteuses pour le développement de matériaux catalytiques avancés dans divers domaines d'application. Ce chapitre vise à fournir une vue d'ensemble complète des photocatalyseurs à hétérojonction, en explorant leurs principes fondamentaux, leurs mécanismes de réaction, leurs synthèses et leurs diverses applications, notamment les hétérojonctions à base de tri-couches d'Aurivillius.

I.2. Photocatalyse dans les Procédés d'Oxydation Avancée

Le procédé d'oxydation avancée (POA) désigne un groupe de techniques qui utilisent des espèces oxydantes réactives favorables [1] pour oxyder et minéraliser une large gamme de composés chimiques et de contaminants biologiques [2]. Ces procédés comprennent l'oxydation par voie humide, le traitement à l'ozone, les procédés Fenton/photo-Fenton, la photocatalyse par lumière ultraviolette ou visible, le traitement par ultrasons et d'autres méthodologies disponibles pour éliminer de nombreux polluants toxiques non biodégradables [3]. Cette étude adopte la photocatalyse en raison de sa simplicité et de sa rentabilité. Elle ne produit pas de sous-produits nocifs, cible uniquement les polluants et peut simultanément dégrader un large spectre d'autres micropolluants présents dans l'eau.

I.2.1. Photocatalyse : principes et mécanismes

Un catalyseur est une substance qui accélère la vitesse d'une réaction chimique sans être consommée pendant la réaction [4]. En photocatalyse, les électrons photogénérés sont accélérés en présence d'un catalyseur [5]. L'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) décrit la photocatalyse comme une modification de la vitesse ou de l'initiation des réactions chimiques sous irradiation UV, visible ou infrarouge (IR) en présence d'un photocatalyseur qui absorbe la lumière et participe à la transformation chimique des réactifs de la réaction [6]. La lumière excite le photocatalyseur et la vitesse de réaction sans consommer le photocatalyseur [7]. La photocatalyse a une grande variété d'applications allant de l'assainissement de l'environnement au domaine médical et aux processus conduisant à la dégradation de différents polluants tels que les phénols, les alcanes, les alcènes, les aromatiques, les pesticides, les contaminants organiques [7], les métaux lourds [8].

Le processus photocatalytique utilisant des matériaux semi-conducteurs (SC) comporte différentes étapes, comme le montre la **Figure.I.1**. Les photons dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite (E_g) d'un photocatalyseur SC donné sont absorbés, créant des paires électron-trou (e^- , h^+). L'électron (e^-) migre vers le BV, laissant derrière lui un trou complémentaire (h^+) dans le BC. Les e^- et h^+ créés catalysent les réactions d'oxydoréduction à la surface des photocatalyseurs, ce qui entraîne la dégradation des contaminants.

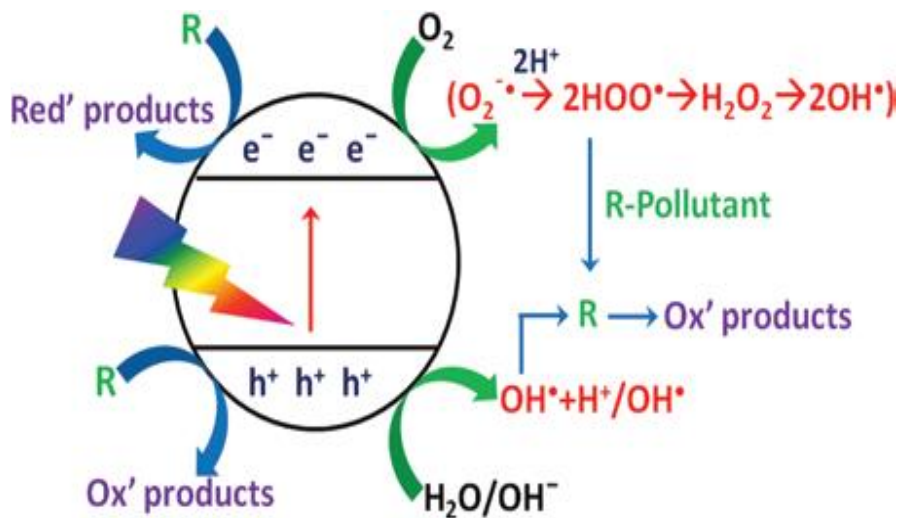


Figure.I.1. Mécanisme photocatalytique pour les applications de remédiation environnementale [9].

Les trous positifs peuvent interagir avec des espèces donneuses d'électrons ou des radicaux OH^- pour former des radicaux hydroxyles ($^{\cdot}OH$), qui appartiennent aux radicaux oxydants, tandis que les électrons réagissent avec l'oxygène pour former des radicaux superoxydes ($O_2^{\cdot-}$), créant potentiellement plusieurs espèces réactives d'oxydation ($^{\cdot}OH$, $^{\cdot}O_2$, H_2O_2 , O_2). Cependant, la principale limitation du processus survient lorsque les porteurs de charge photo-induits se recombinent sans participer aux réactions, c'est-à-dire lorsque leur durée de vie reste négligeable. Plusieurs approches, par exemple le dopage, la formation d'une hétérostructure ou d'une hétérojonction, peuvent être mises en œuvre pour améliorer la durée de vie des porteurs de charge photogénérés et surmonter cette limitation [10, 11].

Les réactions d'oxydoréduction soutenues par un photocatalyseur semi-conducteur SC suivent des réactions dédiées à la dégradation des polluants dans l'eau. Elles comprennent,

Photocatalyseur + photons ($h\nu$) = $e^- + h^+$

$O_2 + e^- = O_2^-$

$H_2O + h^+ = OH^\bullet + H^+$

$OH^\bullet + h^+ = OH^+$

$O_2^- + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$

$2e^- + H_2O_2 = OH^\bullet + OH^\bullet$

Polluant + e^- = produits (réduction)

Polluant + h^+ = produits (oxydation)

Plusieurs facteurs influencent l'efficacité du processus photocatalytique,

- pH
- Concentration initiale du contaminant
- Intensité du rayonnement
- Dosage du catalyseur

Les réactions photocatalytiques peuvent être (i) homogènes ou (ii) hétérogènes, en fonction du milieu utilisé pour les réactions. La photocatalyse homogène se produit lorsque le catalyseur et le réactif sont dans la même phase, par exemple les systèmes ozone et photo-Fenton, alors que la catalyse hétérogène implique différentes phases.

L'effet de ces facteurs sur la réaction photocatalytique est très important. Par exemple, le pH de la solution affecte l'adsorption et la dissociation de la molécule de contaminant sur la surface du catalyseur. Lorsque le pH est supérieur au point isoélectrique du photocatalyseur, sa surface se charge négativement. La réduction du pH peut entraîner la protonation des groupes fonctionnels, ce qui augmente la charge positive de la surface du photocatalyseur. Par conséquent, il peut adsorber davantage de molécules anioniques et vice versa [12].

I.3. Hétérojonctions des photocatalyseurs

Les matériaux nanocomposites font l'objet d'une grande attention dans les applications photocatalytiques en raison de leur séparation de charge améliorée, de leur transfert de charge plus élevé, de leurs sites réactifs séparés, de leur photo-absorption étendue et de leur plus grande photostabilité. Les matériaux appropriés et leurs propriétés structurales et de surface efficaces sont des facteurs déterminants pour les applications photophysiques et photochimiques des photocatalyseurs nanocomposites.

La conception de photocatalyseurs nanocomposites en combinant le photocatalyseur nanostructuré avec des nanomatériaux semi-conducteurs, métalliques ou de carbone permet de surmonter les limites des photocatalyseurs nanostructurés telles que l'absorption limitée de la lumière solaire, la mauvaise séparation des charges, le taux élevé de recombinaison des charges, la faible efficacité du transfert de charge et la photo-corrosion [13, 14]. Par conséquent, le développement de matériaux nanocomposites semble être d'un grand intérêt pour la conception de matériaux photocatalytiques. En particulier, de nombreux systèmes nanocomposites ont été démontrés pour la destruction photocatalytique des antibiotiques [9].

I.3.1. Différentes hétérojonctions des Photocatalyseurs

Ces dernières années, des efforts considérables ont été consacrés à la conception et à la fabrication d'hétérojonctions pour améliorer l'activité photocatalytique [15]. Globalement, il existe quatre catégories typiques de photocatalyseurs à hétérojonction :

- (1) L'hétérojonction semi-conducteur-semiconducteur (abrégée en S-S) ;
- (2) L'hétérojonction semi-conducteur-métal (abrégée en S-M) ;
- (3) L'hétérojonction semi-conducteur-groupe de carbone (abrégée en S-C) (groupe de carbone : carbone activé, nanotubes de carbone (NTC) et graphène) ;
- (4) L'hétérojonction multicomposant.

Le **Tableau I.1.** montre différents hétérojonctions.

Tableau.I.1. Liste des photocatalyseurs à hétérojonction avec différents types.

Types	Préparation	Systèmes d'hétérojonction	Ref
Bi ₂ O ₃ -Bi ₂ WO ₆	Dip-coating- méthode de recuit	Hétérojonction S-S	[16]
WO ₃ -BiVO ₄	Couche par couche dépôt	Hétérojonction S-S	[17]
Ag-AgBr	Un procédé hydrothermal en une étape	Hétérojonction S-M	[18]
Au/TiO ₂	Multicomponent assembly approach	Hétérojonction S-M	[19]
Bi ₂ WO ₆ -graphene	Réaction hydrothermale	Hétérojonction S-C	[20]
CdS-graphene	méthode de solvothermique	Hétérojonction S-C	[21]
AgBr-Ag-Bi ₂ WO ₆	Méthode de dépôt-précipitation	L'hétérojonction multicomposant	[22]
CdS-Au-TiO ₂	Technique photochimique simple	L'hétérojonction multicomposant	[23]

I.3.1.1. L'hétérojonction semi-conducteur-semi-conducteur

La construction d'une hétérojonction semi-conducteur-semiconducteur permet une collecte et une séparation des charges distinctives, contribuant ainsi à améliorer significativement l'efficacité photocatalytique du composite. Ce type de structure offre plusieurs avantages, notamment une séparation de charge potentielle et un transfert de charge supérieur, une durée de vie prolongée des porteurs de charge, des sites actifs distincts et une absorption de la lumière étendue [9]. Habituellement constituée de deux semi-conducteurs différents, l'hétérojonction semi-conducteur-semiconducteur est conçue pour établir une connexion solide grâce à des contacts interfaciaux efficaces. De plus, cette hétérojonction peut être configurée selon deux architectures principales : l'hétérojonction p-n et l'hétérojonction en Z, dans le but d'améliorer les performances photocatalytiques des systèmes composites [24].

I.3.1.2. L'hétérojonction semi-conducteurs-métal

Les hétérojonctions semi-conducteurs-métal sont des structures composées d'un semi-conducteur en contact avec un métal, souvent étudiées en photocatalyse pour leurs

performances améliorées. Cette architecture favorise une séparation plus efficace des charges à l'interface semi-conducteur-métal, grâce à la formation d'une barrière de Schottky [25]. Cette barrière limite la recombinaison des paires électron-trou, augmentant ainsi l'efficacité de la conversion de l'énergie lumineuse en réactions chimiques. De plus, l'intégration de particules métalliques dans la matrice semi-conductrice peut induire un effet de résonance plasmonique de surface, amplifiant l'absorption de la lumière visible et améliorant la réactivité photocatalytique [25, 26]. En conséquence, ces composites semi-conducteurs-métal sont prometteurs pour diverses applications, telles que la dégradation de polluants ou la production d'hydrogène par photocatalyse solaire [18, 19].

I.3.1.3. L'hétérojonction semi-conducteurs-carbone

Les matériaux carbonés, notamment le graphène comme le (GO/RGO), les points quantiques de carbone et les sphères de carbone, sont au cœur de nombreuses recherches en photocatalyse en raison de leurs propriétés exceptionnelles. Le graphène, par exemple, avec sa structure bidimensionnelle en feuille unique, offre une conductivité élevée et une grande surface spécifique, ce qui favorise l'adsorption des espèces réactives et facilite le transfert rapide des électrons [27]. Les points quantiques de carbone, quant à eux, sont des nanocristaux de carbone de taille nanométrique qui présentent des propriétés de bande interdite ajustables, ce qui leur permet de couvrir une large gamme de longueurs d'onde lumineuses, améliorant ainsi l'absorption de la lumière et la génération de paires électron-trou [28]. Enfin, les sphères de carbone, en raison de leur structure tridimensionnelle, offrent une grande stabilité et une surface réactive élevée, ce qui les rend idéales pour servir de support aux catalyseurs [29].

L'association de ces matériaux carbonés avec des semi-conducteurs présente de nombreux avantages synergiques. En combinant les propriétés de séparation efficace des charges et de transfert élevé d'électrons des matériaux carbonés avec les propriétés de génération de paires électron-trou des semi-conducteurs, les composites résultants démontrent souvent des performances photocatalytiques supérieures à celles des matériaux individuels. De plus, la diversité des matériaux carbonés disponibles permet d'adapter les composites en fonction des exigences spécifiques de chaque application, ouvrant ainsi la voie à une nouvelle génération de photocatalyseurs plus efficaces et durables [30, 31].

I.3.1.4. L'hétérojonction multi-composant

L'hétérojonction multi-composant constitue une stratégie prometteuse pour surmonter les limitations des photocatalyseurs à base de semi-conducteurs visibles à large bande interdite. Bien que plusieurs approches aient été développées pour produire une variété de photocatalyseurs visibles à large bande interdite, certains défis persistent, notamment la réponse limitée à la lumière visible. Afin de remédier à ces problèmes, des systèmes d'hétérojonction multicomposants ont été élaborés [23, 32]. Dans ces systèmes, deux ou plusieurs composants actifs dans le spectre visible sont intégrés, ainsi qu'un mécanisme de transfert électronique, permettant ainsi une réponse plus efficace à la lumière visible.

I.3.2. Méthodes de synthèse et préparation des photocatalyseurs à hétérojonctions

Les performances d'un photocatalyseur sont étroitement liées à sa méthode de fabrication, qui peut influencer sa structure, sa composition et ses propriétés catalytiques. Les photocatalyseurs à hétérojonction peuvent être élaborés selon diverses techniques, telles que la transformation de phase [33-35], le dépôt par imprégnation [36, 37], le revêtement par immersion [38], le dépôt en phase liquide [39], la réaction à l'état solide [40], les méthodes hydrothermales ou solvo-thermiques [41, 42], l'électrodéposition [43], l'échange de cations [44], les méthodes sol-gel [45], ou encore la méthode de deux mélanges [46].

Dans la partie suivante, nous aborderons spécifiquement l'hétérojonction à base des composés de type Aurivillius, tels que le $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ abrégé **BIT**, en mettant en évidence leurs caractéristiques et leur potentiel photocatalytique.

I.3.3. Différents types d'hétérojonctions à base d'Aurivillius BIT

I.3.3.1. Structure Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Le titanate de bismuth ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, abrégé **BIT** ou **BTO**), qui appartient à une famille d'oxydes en phase Aurivillius, présente une structure de pérovskite en couches composée de couches de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ et de couches de pseudo-pérovskite $[\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ disposées de manière interchangeable le long de l'axe c (voir la **Figure.I.2.**). L'hybridation de la bande de valence par l'orbite Bi $6s^2$ et l'orbite O $2p$ dans $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ présente une bande interdite étroite de 2,9 eV. L'hybridation de la bande de valence par l'orbite Bi $6s^2$ et l'orbite O $2p$ dans $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ montre une bande interdite étroite de 2,9 eV [47]. L'interaction entre l'orbite Bi $6s^2$ et l'orbite

O $2p$ diminue la régularité de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ avec une plus grande fluidité de charge améliorant la séparation des porteurs photo-induits. La réaction photocatalytique s'effectue entre les couches, ce qui permet de séparer les porteurs photo-induits grâce à la structure en couches unique de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [48].

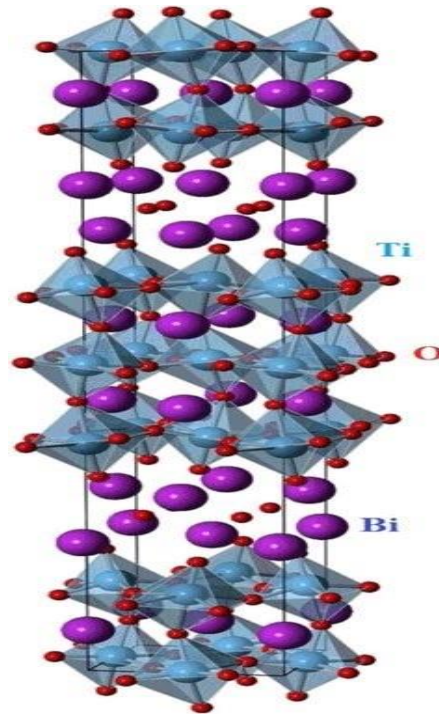


Figure.I.2. Structure Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [49].

I.3.3.2. Nano-composites à hétérojonction BIT-métal

Parmi les diverses nanoparticules métalliques étudiées pour leur potentiel en photocatalyse, l'argent en association avec le composé $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) a suscité un intérêt particulier. Shiping Li et al. [50], ont exploré cette association en se concentrant sur la synthèse de nanoplaquettes de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ présentant des lacunes en oxygène, un aspect crucial pour améliorer les propriétés photocatalytiques. Ils ont ensuite procédé à la préparation de composites hétérojonctionnels $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ag}$ (voir la **Figure. I.3.**) en utilisant une méthode d'imprégnation, comme décrit dans leur étude. Cette méthode permet d'incorporer de manière contrôlée les particules d'argent dans la structure du $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, favorisant ainsi une interface spécifique entre les deux matériaux et permettant des interactions synergiques, essentielles pour améliorer les performances photocatalytiques.

L'étude explore l'activité photocatalytique des nanocomposites $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ag}$ sous irradiation de lumière visible, en utilisant la Rhodamine B et le Rouge Congo comme

réactions modèles. Elle révèle une augmentation significative de l'activité photocatalytique par rapport au $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ pur, avec une multiplication par 6 de la dégradation de la Rhodamine B et une multiplication par 5 de la dégradation du Rouge Congo sous irradiation de lumière visible. La présence de lacunes en oxygène dans les nano-plaquettes de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ et la résonance plasmonique de surface des nanoparticules d'argent ont contribué à l'amélioration des performances photocatalytiques en favorisant la séparation des charges et en facilitant la génération d'espèces réactives de l'oxygène [50].

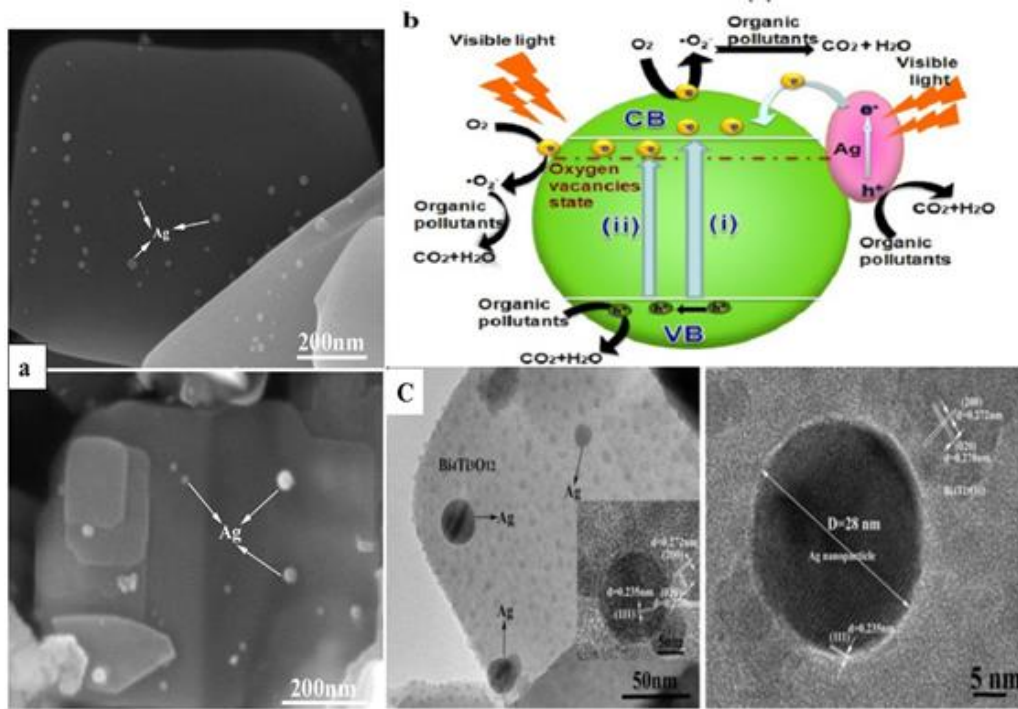


Figure.3. (a) Images MEB de BIT/Ag, (b) mécanismes possibles de l'activité photocatalytique du composite BIT/Ag et (c) images TEM et HRTEM de BIT/Ag [50].

I.3.3.3. Nano-composites à hétérojonction BIT-oxyde métallique

Les hétérojonctions entre l'oxyde métallique et le $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ont été largement étudiées pour diverses applications, le traitement de l'eau [51], et la détection de gaz [52]. Yongbao Liu et al. [53], ont préparé de nouveaux photocatalyseurs composites de type $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} / \text{CeO}_2$ en déposant des nanoparticules de CeO_2 sur les feuilles de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, exposant ainsi les plan hkl [001], formant une structure d'hétérojonction. Ces composites ont été synthétisés par la méthode des sels fondus et la méthode d'imprégnation ionique. Le bisphénol A a été choisi comme polluant modèle pour évaluer l'activité photocatalytique des

composites $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{CeO}_2$ tels que préparés. La **Figure.I.4.** Illustre le mécanisme photocatalytique proposé par Yongbao Liu et al [53].

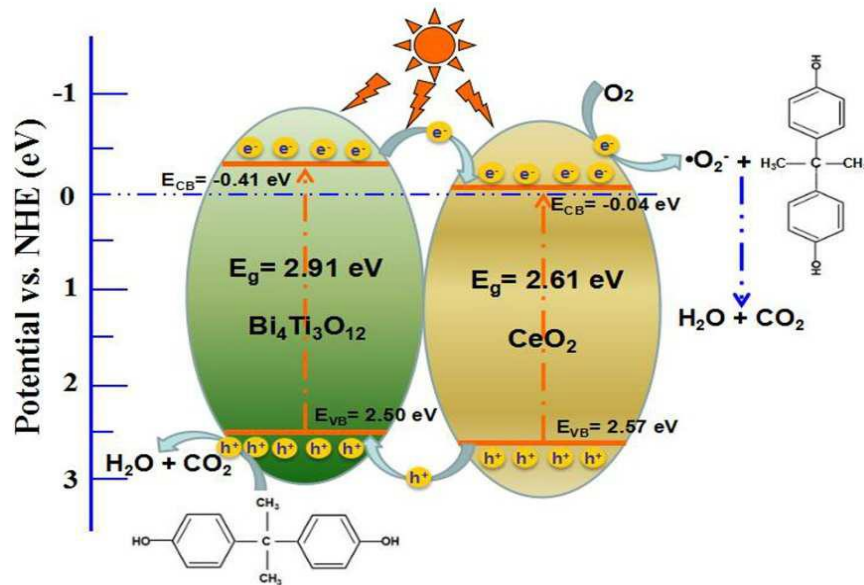


Figure.I.4. Illustration schématique de la séparation et du transfert de charge dans les composites BIT/ 1% CeO_2 sous irradiation lumière [53].

Par contre, Bingtao Shi et al. [54] ont préparé une hétérojonction *p-n* de feuilles nanométriques $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ag}_2\text{O}$ avec des plan hkl [001] exposées, démontrant une nette amélioration de la performance photocatalytique induite par la lumière visible. L'amélioration des performances photocatalytiques pourrait être attribuée aux effets synergiques du champ électrique interne entre les nanofeuilles de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ et l'hétérojonction *p-n* des deux semi-conducteurs (voir la **Figure. I.5.**).

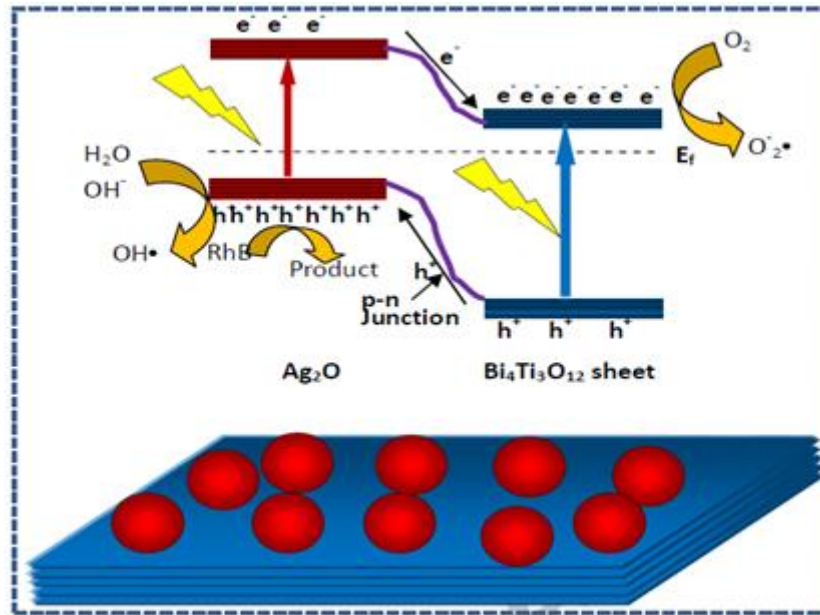


Figure. I.5. Illustration schématique de la séparation et du transfert de charges sur la feuille BIT/Ag₂O [54].

I.3.3.4. Nano-composites à hétérojonction BIT-carbone

Les matériaux carbonés, connus pour leur surface spécifique élevée et leur stabilité, sont largement utilisés comme composants clés dans la fabrication de composites à hétérojonction. Ces composites sont conçus pour améliorer les performances photocatalytiques globales des systèmes [55, 56].

Tao Wang et al. [57] ont préparé pour la première fois de nouveaux points quantiques de carbone (CQD) simples, économiques et écologiques par une méthode hydrothermale utilisant le bambou comme source de carbone. Ils ont ensuite rapporté la fabrication facile de photocatalyseurs à base de nappes de Bi₄Ti₃O₁₂ (BIT)/CQD. Les résultats expérimentaux ont montré que les CQD ont été avec succès couplés aux nanofeuillets de BIT et présentent une excellente activité photocatalytique par rapport au BIT pur. L'amélioration de l'efficacité de la photodégradation a été attribuée à l'extension de la plage d'absorption de la lumière et à l'augmentation du taux de séparation des paires électron-trou. Enfin, un mécanisme photocatalytique possible a été proposé et illustré sur la **Figure.I.6.**

La conception de ces CQD à partir de matières premières naturelles pour le semi-conducteur peut être étendue à d'autres systèmes photocatalytiques.

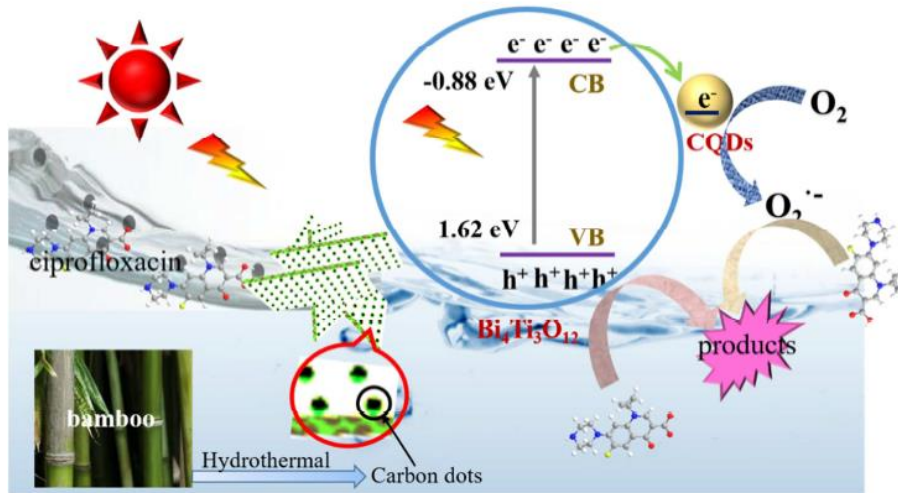


Figure.I.6. Illustration schématique de la séparation de charge et du comportement de transfert des porteurs de charge et du mécanisme de réaction photocatalytique sur 3 % en poids de BIT/CQDs [57].

Le deuxième exemple d'hétérojonction composé carboné et BIT c'est BIT /g-C₃N₄, les structures de bandes qui se chevauchent suggèrent qu'ils peuvent être utilisés pour construire un excellent photocatalyseur à hétérojonction *p-n*.

Ziming Cui et al. [58] ont tenté d'intégrer des nanoparticules de BIT à des nanofeuillets (NS) ou des nanoparticules (NP) de g-C₃N₄ pour former des nanocomposites à hétérostructure BIT /g-C₃N₄. La performance photocatalytique des composites a été évaluée par la dégradation de la rhodamine B (RhB) sous irradiation solaire simulée, et le mécanisme photocatalytique impliqué a été étudié et schématisé sur la **Figure.I.7**.

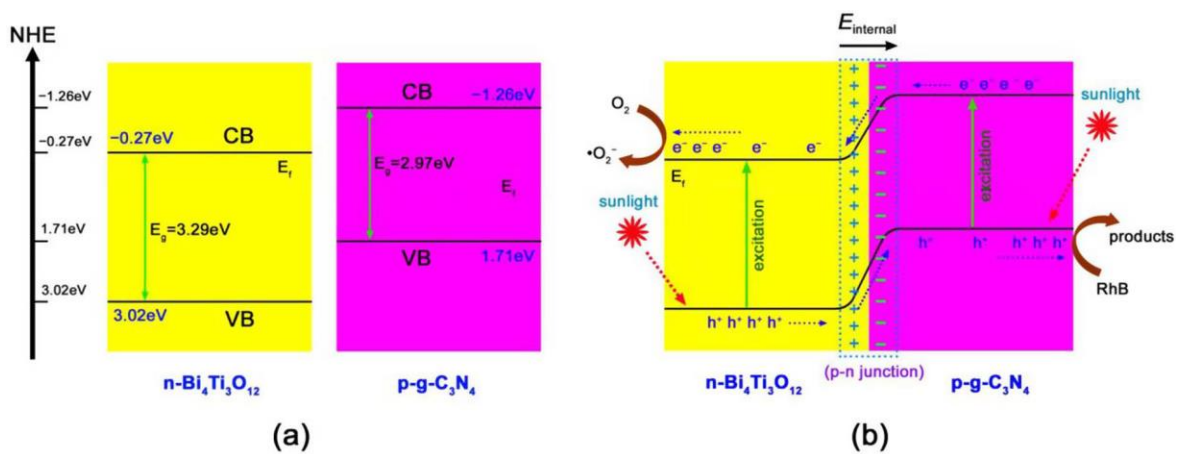


Figure.I.7. Illustration schématique des structures de bandes d'énergie pour (a) BIT et g-C₃N₄ séparés et (b) hétérojonction *p-n* BIT /g-C₃N₄ [58].

I.3.3.5. Nano-composites à hétérojonction BIT- Pyrochlore

L'exemple significatif est fourni par les travaux de Hongfei Shi et al. [59], qui ont exploré les nano-composites à hétérojonction entre $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) et Pyrochlore. Dans leur étude, ils ont synthétisé une série de fibres hétérostructurées à base d'Aurivillius de type (BIT) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dopées au chrome par un procédé d'électrofilage/calcination en une seule étape, simple et économique. Le dopage au chrome a notablement amélioré l'absorption de la lumière par $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ et $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dans les fibres. En augmentant la teneur en chrome, la structure d'hétérojonction $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a été renforcée, favorisant ainsi la séparation des porteurs de charge photogénérés. Les tests photocatalytiques ont révélé que les fibres dopées au chrome $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ainsi préparées présentent une bonne activité photocatalytique pour la photodégradation de l'orange de méthyle (OM) sous irradiation de lumière visible.

La **Figure.I.8.** présente le profil de dégradation du l'orange de méthyle (OM), en utilisant $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et représentation schématique des bords de bande de valence et conduction de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dopés au Cr.

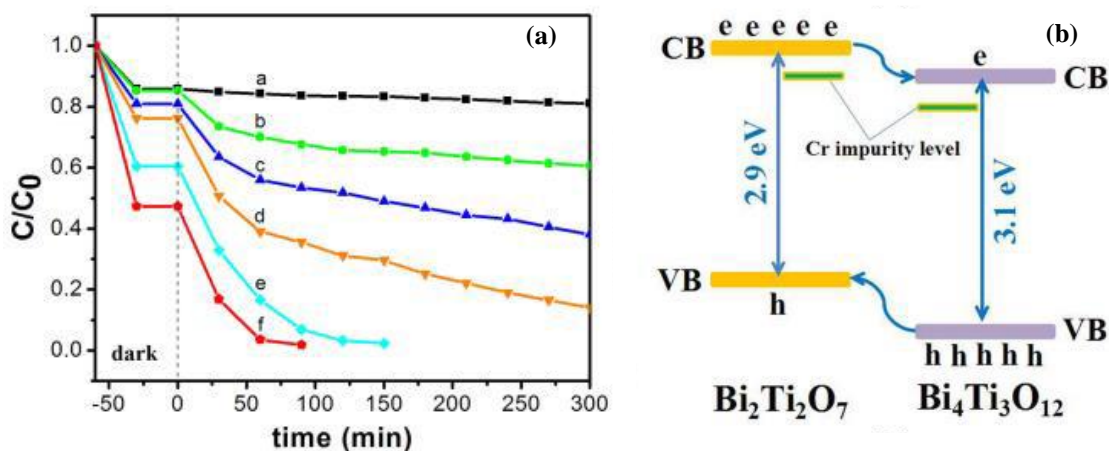


Figure.I.8. (a) Profils de dégradation du OM, en utilisant $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et (b) Représentation schématique des bords de bande de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dopés au Cr [59].

Le deuxième exemple est mené par Yongbao Liu et al. [46], qui ont préparé des photocatalyseurs composites $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ constitués de particules submicroniques de $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et de nanofeuillets de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ avec des plan hkl [001] exposées. Ces composites ont été synthétisés par une méthode de sel fondu en une seule étape. La teneur en $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

des composites $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a été ajustée en fonction du rapport molaire Bi/Ti des matières premières.

I.3.3.6. Nano-composites à hétérojonction BIT-pérovskite

Une étude récente menée par Wei Zhao et al. [60] a exploré l'utilisation du $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ en micro-échelle comme substrat pour la synthèse de microplaquettes composites de type $\text{SrTiO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ par méthode hydrothermique. Cette méthode a permis d'obtenir des microplaquettes composites exploitant à la fois les propriétés photocatalytiques de la structure en couches de la matrice elle-même et le taux de récupération des grains de taille microscopique.

Dans une autre recherche, Yue Jiang et al. [61] ont étudié les effets du rapport de (Bi/Ti) pendant la synthèse hydrothermale sur divers aspects de l'hétérojonction de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$, y compris l'assemblage des phases, la nanostructure, la chimie de surface, la bande interdite et la performance photocatalytique.

Par contre, Shruti Singh et al. [62] ont synthétisé des nanocomposites d'oxydes d'Aurivillius BIT- BaTiO_3 par voie solide et les ont étudiés comme photocatalyseurs et matériaux diélectriques. La formation de nanocomposite BIT-BT (orthorhombique et cubique) a été confirmée, et leur activité photocatalytique a été évaluée par la photodégradation du colorant Rhodamine B. Leur étude a montré que le photocatalyseur dégradait près de 43% du colorant RhB en 60 minutes.

Il est à noter que la structure pérovskite la plus connue est celle du titanate de baryum, BaTiO_3 , qui a été la première céramique ferroélectrique et piézoélectrique développée pour des applications commerciales. Les travaux historiques ont identifié trois étapes fondamentales dans la compréhension de la ferroélectricité et de la piézoélectricité dans le BaTiO_3 , ouvrant ainsi la voie au développement d'une classe entièrement nouvelle de matériaux céramiques ferroélectriques à structure pérovskite [63].

La forme pérovskite de BaTiO_3 présente différentes variantes cristallographiques en fonction de la température. À haute température, elle adopte une structure cubique. À la température de Curie, elle passe à une structure tétragonale ferroélectrique, puis à des phases orthorhombique et rhomboédrique en refroidissant davantage.

Ces variations de structure cristalline sont illustrées dans la **Figure.I.9**. Montrant les transformations de phase dans le titanate de baryum.

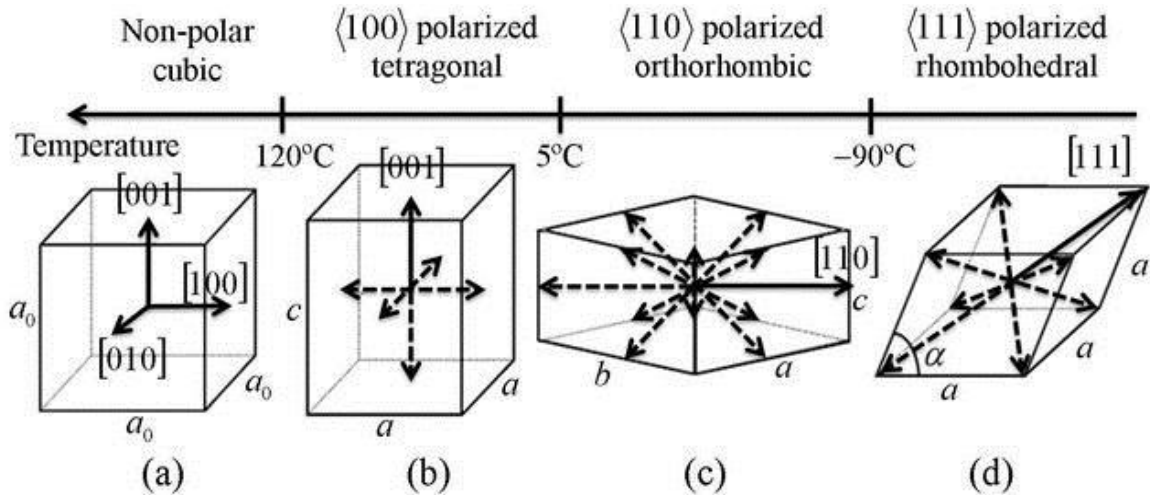


Figure.I.9. Transformations de phase dans le titanate de baryum (a) système cristallin cubique ; (b) système tétragonal avec 6 variantes cristallines ; (c) système orthorhombique avec 12 variantes ; (d) système rhomboédrique avec 8 variantes [64].

I.4. Application des photocatalyseurs à hétérojonction

I.4.1. Réduction du CO₂

La combustion des combustibles fossiles contribue à une augmentation significative des niveaux de CO₂ dans l'atmosphère, un facteur majeur du changement climatique. La conversion photocatalytique du CO₂ représente une approche prometteuse pour réduire ces émissions en transformant le CO₂ en carburants contenant du carbone. Cette méthode écologique utilise différents photocatalyseurs pour convertir le CO₂ en produits tels que le CO, l'acide formique, le méthanol et le méthane. Le **Tableau I.2.** Présente une gamme de combustibles obtenus par conversion photocatalytique du CO₂, utilisant divers systèmes photocatalytiques.

Tableau.I.2. Réduction photocatalytique du CO₂ par divers photocatalyseurs.

Photocatalyseur	Produit final	Rendement en $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$	Référence
g-C₃N₄/FeWO₄	CO	6	[65]
α-Fe₂O₃/g-C₃N₄	CO	27.2	[66]
ZnO/Ag_{1-x}Cu_x/CdS	CO	327.4	[67]
BVO/C/Cu₂O	CO	3.01	[68]
Ag/Pd/TiO₂	CH ₄	79	[69]
In₂O₃ recouvert de carbone	CO/CH ₄	126.6/27.9	[70]
In₂O₃/CeO₂/HATP	CO/CH ₄	32.03/16.94	[71]
MoS₂/TiO₂	CO/CH ₄	269.97/49.93	[72]
MXene/Bi₂WO₆	CH ₄ /CH ₃ OH	1.78/0.44	[73]
TiO₂-MnO_x-Pt	CH ₄ /CH ₃ OH	104/91	[74]

Un composite particulièrement performant pour cette conversion est le Bi₄Ti₃O₁₂/BiVO₄ [75]. Ce composite à hétérojonction a été développé avec succès par une méthode hydrothermale in situ, présentant une activité photocatalytique exceptionnelle pour la réduction du CO₂ avec H₂O en CH₃OH et CO. La structure d'hétérojonction de type II du composite favorise une séparation efficace des porteurs photogénérés, améliorant ainsi la collaboration entre l'oxydation de l'eau sur Bi₄Ti₃O₁₂ et la réduction du CO₂ sur BiVO₄.

Les rendements de CH₃OH et de CO du composite 10%Bi₄Ti₃O₁₂/BiVO₄ sont particulièrement élevés, atteignant respectivement jusqu'à 16,6 et 13,29 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ [75].

Le mécanisme de réduction du CO₂ est illustré dans la **Figure.I.10. (a, b)**.

De plus, l'hétérojonction entre les deux matériaux améliore efficacement le taux de séparation et la durée de vie des porteurs de charge photogénérés, favorisant ainsi l'efficacité globale du processus de conversion photocatalytique du CO₂.

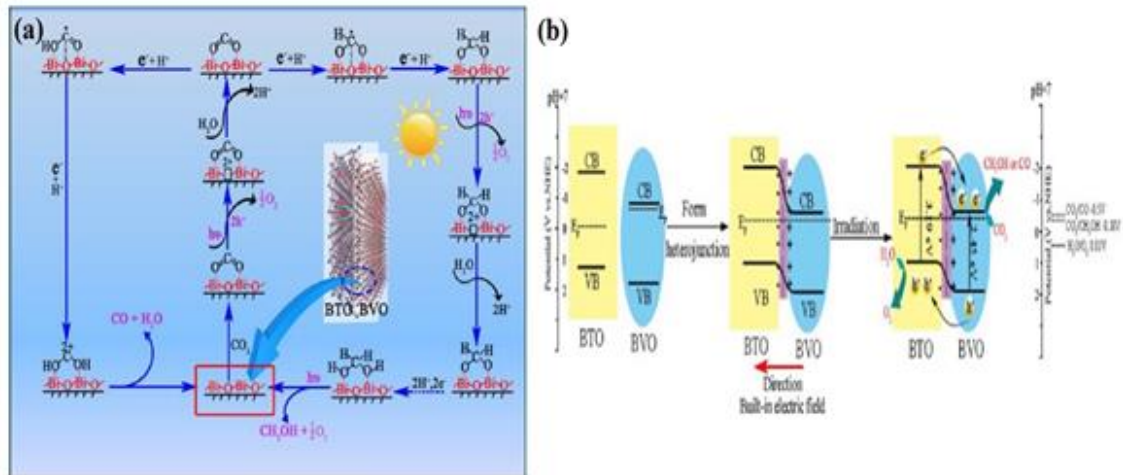


Figure.I.10. (a) Mécanisme possible suggéré de réduction photocatalytique du CO₂ avec H₂O, (b) Alignement des bandes de l'hétérojonction Bi₄Ti₃O₁₂ /BiVO₄ [75].

1.4.2. Réduction des métaux lourds

La contamination de l'eau par des métaux lourds toxiques, tels que le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'argent (Ag) et le cadmium (Cd), provenant principalement de déchets industriels, est une préoccupation majeure en matière de santé environnementale [76]. La réduction de ces métaux toxiques en éléments moins nocifs ou non toxiques par le biais de la photocatalyse offre une approche prometteuse, à la fois écologique et économique, pour remédier à ce problème [77].

Divers photocatalyseurs, comme l'hétérostructure hybride de titanate de bismuth (Bi₄Ti₃O₁₂/Bi₂Ti₂O₇), sont utilisés pour convertir le chrome hexavalent (Cr VI), l'un des métaux lourds les plus toxiques, en une forme moins nocive, le Cr III, par réaction photocatalytique (voir la **Figure.I.11**). Huihui Gan et al. [78] ont développé cette hétérostructure entre Bi₄Ti₃O₁₂ et Bi₂Ti₂O₇ via un processus simple de recuit en une étape en présence de l'éthanol.

Les expériences ont démontré que le composite Bi₄Ti₃O₁₂/Bi₂Ti₂O₇ présente une efficacité remarquable dans l'élimination du Cr(VI) et de la rhodamine B en solution, sous l'effet de la lumière visible selon le mécanisme est illustré sur la **Figure.I.11**. et les résultats photocatalytique de la **Figure.I.12**.

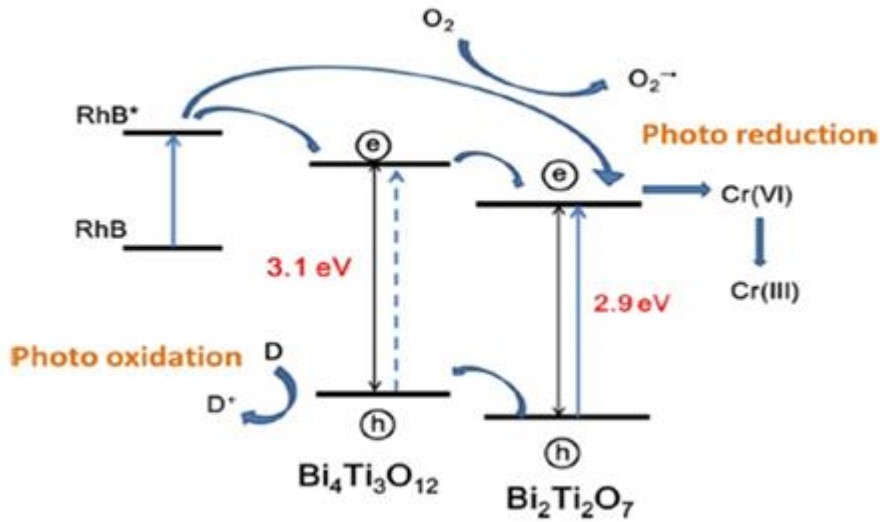


Figure.I.11. Diagramme schématique de l'énergie de bande de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ et $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et du processus de transfert de charge proposé pour le système hybride titanate de bismuth/RhB/Cr (VI) sous irradiation de lumière visible [78].

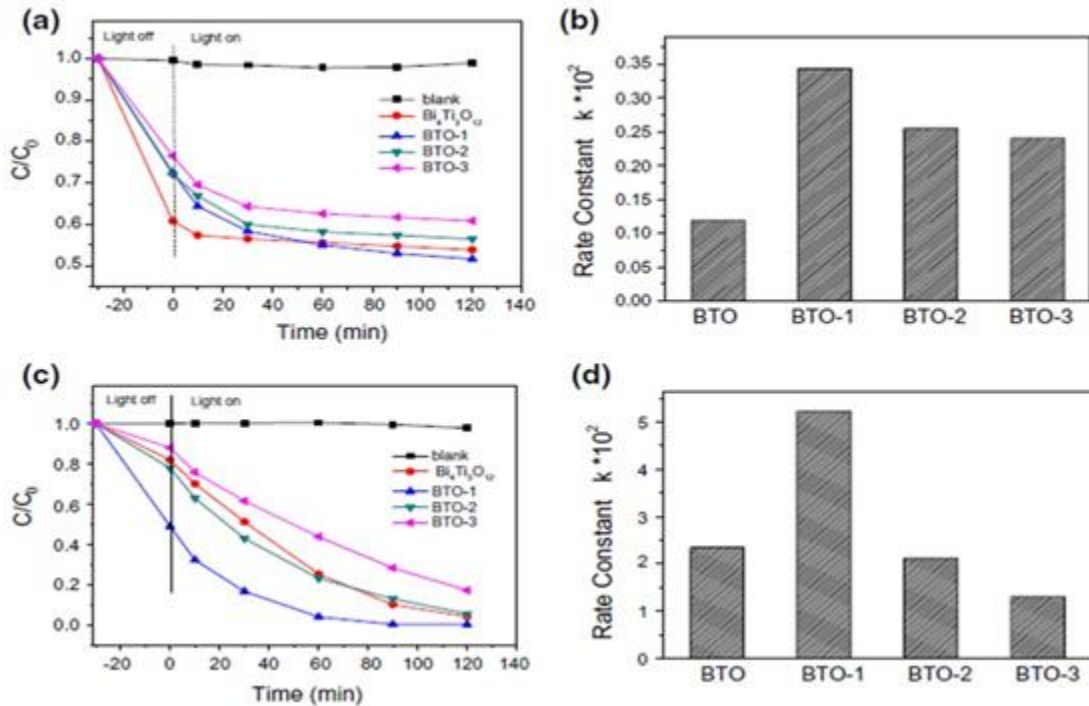


Figure.I.12. Profil de réduction du Cr(VI) (1,5 mg/L) (a) et constante de vitesse correspondante (b) ; profil de dégradation photocatalytique du RhB (5 mg/L) (c) et constante de vitesse correspondante (d) sur $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ pur et hybride $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ préparés à différentes températures sous irradiation de lumière visible [78].

I.4.3. Production d'hydrogène

Le fractionnement photocatalytique de l'eau sous l'effet de la lumière visible représente une méthode écologique, durable et propre pour produire de l'hydrogène, une ressource abondante qui peut alimenter des appareils et des véhicules électriques. Les réactions chimiques qui sous-tendent ce processus sont les suivantes :

- (i) Les molécules d'eau (H_2O) se dissocient en hydrogène (H_2) et en oxygène (O_2) grâce à des réactions de réduction qui se produisent à la surface du photocatalyseur semi-conducteur.
- (ii) Les électrons photo-induits réagissent avec les molécules d'eau, réduisant ainsi H_2O en H_2 , tandis que les trous photo-induits oxydent H_2O en O_2 .

Marjeta Maček Kržmanc et al. [79] ont développé un nouveau matériau photocatalytique à hétérojonction entre $SrTiO_3$ et $Bi_4Ti_3O_{12}$ pour une haute efficacité et durabilité de la production d'hydrogène comme il est schématisé sur la **Figure.I.13**.

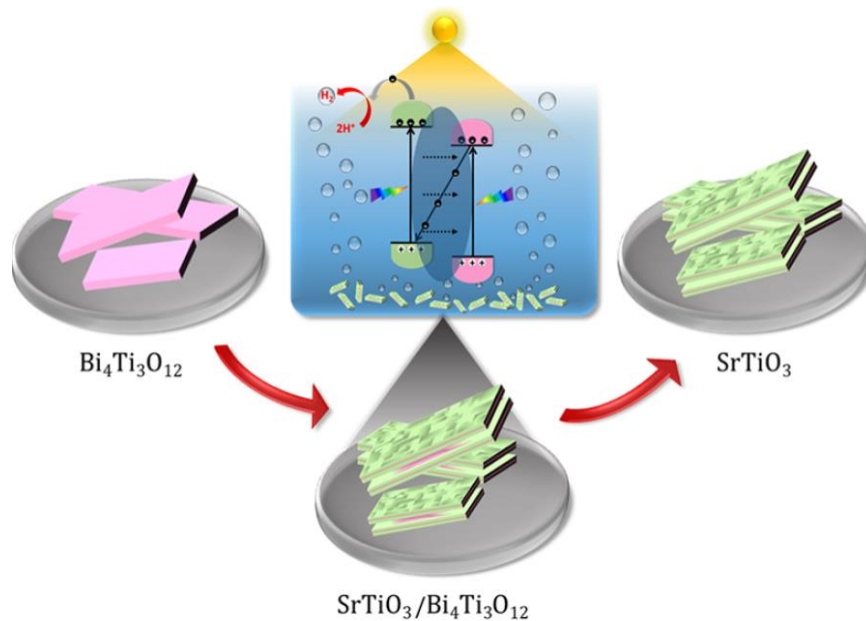


Figure.I.13. Illustration schématique de la Formation de plaquettes de $Bi_4Ti_3O_{12}$ / $SrTiO_3$ et application à la production de H_2 [79].

Le taux de production photocatalytique d'hydrogène par des plaquettes de $Bi_4Ti_3O_{12}$ / $SrTiO_3$ serait 15 fois plus élevé que celui des nanopoudres commerciales de $SrTiO_3$ pur,

avec une efficacité de conversion de l'énergie solaire en hydrogène de 0,19 % (voir la **Figure.I.14**).

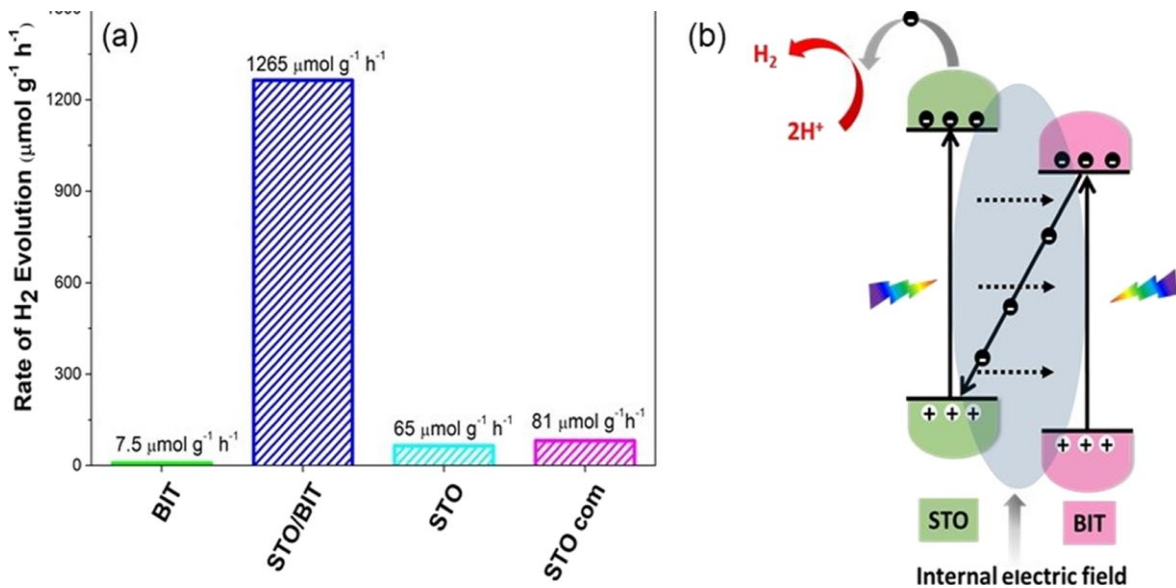


Figure.I.14. (a) Taux d'évolution du H₂ sur les particules photocatalytiques étudiées, (b) Mécanisme plausible d'évolution du H₂ par photocatalyse [79].

I.4.4. Propriétés antimicrobiennes

Une application cruciale de la technologie de photocatalyse réside dans la désinfection de l'eau contaminée, éliminant ainsi les micro-organismes pathogènes tels que les bactéries. Les réactions induites par la photocatalyse sont efficaces pour inactiver des pathogènes courants comme *Escherichia coli* (*E. coli*), *Streptococcus mutans*, *Staphylococcus aureus* et *Porphyromonas gingivalis* [80]. Ces réactions génèrent des espèces hautement réactives qui d'abord endommagent les parois cellulaires des micro-organismes, puis pénètrent à l'intérieur, perturbant la fonction cellulaire et provoquant ultimement leur mort.

Zhiying Wang et al. [81] ont exploré une stratégie innovante en proposant l'utilisation de nanofibres ferroélectriques-photoresponsives pour renforcer la capacité bactéricide photo-excitée et prévenir les infections. Ils ont développé une membrane PVDF/BIT/Ti₃C₂Tx par auto-assemblage et filage électrostatique, intégrant le titanate de bismuth (BIT) et le Ti₃C₂Tx. Cette membrane exploite la polarisation ferroélectrique du BIT, favorisant la séparation des porteurs de charge et créant une jonction Schottky avec le Ti₃C₂Tx. Sous l'effet de la lumière, 20 minutes d'irradiation, l'hétérojonction crée une synergie induit de la production accrue de ROS (espèces réactives de l'oxygène), permettant

à la membrane de tuer efficacement les bactéries pathogènes in vitro et in vivo. (Voir la **Figure.I.15.**)

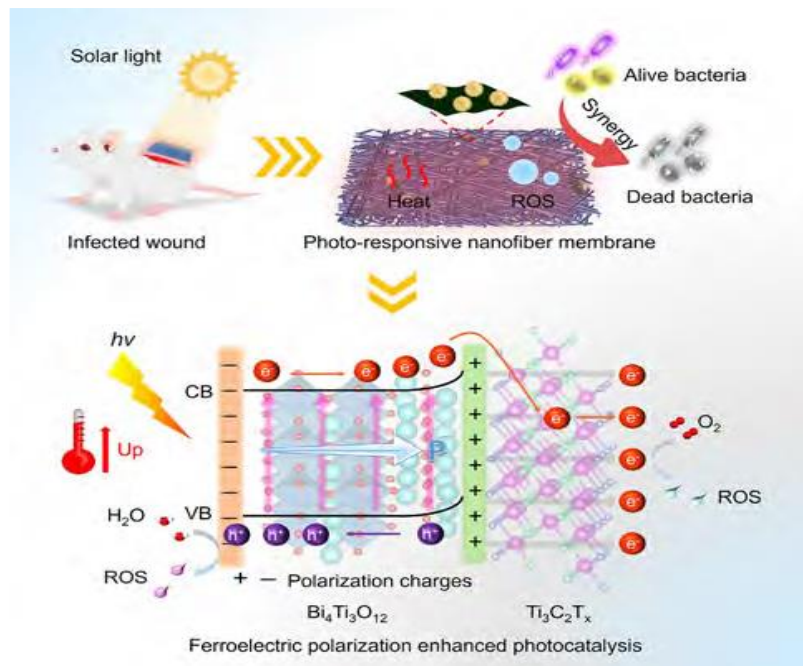


Figure.I.15. Schéma de la stratégie de polarisation ferroélectrique pour le traitement de l'infection des plaies par une membrane de nanofibres sensibles à la lumière de PVDF/BIT/Ti₃C₂T_x [81].

I.4.5. Dégradation des colorants

Le rejet de différents types de colorants dans l'eau par diverses industries, telles que le papier, le textile, l'industrie alimentaire, les cosmétiques et les peintures, constitue une source majeure de pollution. Ces colorants contaminent l'eau et présentent des risques pour l'environnement et la santé. Pour remédier à ce problème, la photocatalyse a émergé comme une solution efficace au cours des dernières décennies. Elle utilise diverses nanostructures photocatalytiques pour dégrader une gamme étendue de colorants, y compris les colorants acides, basiques, directs, pigmentaires, réactifs, et bien d'autres [82].

Un exemple illustrant l'efficacité de la photocatalyse dans la dégradation des colorants est l'utilisation de l'hétérojonction à base de Bi₄Ti₃O₁₂. Cette approche a été appliquée avec succès à la photodégradation de divers colorants tels que le bleu de méthylène, le rouge Congo, la Rhodamine B et ...etc, dans des solutions aqueuses sous irradiation solaire. Les performances de dégradation de ces colorants sont résumées dans le **Tableau I.3.**

Tableau.I.3. La Dégradation photocatalytique de divers colorants par hétérojonction à base de BIT.

Photocatalyseur	Polluant dégradé	Efficacité de la dégradation	Référence
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$	Bleu de méthylène	95 %	[83]
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{S}_3$	Rhodamine B	90 %	[84]
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{I-BiOCl}$	Bleu de méthylène	> 90 %	[85]
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ag}$	Rouge Congo	99 %	[50]
$\text{TiO}_2/ \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{MoS}_2$ cœur/coquille nanofibres	Rhodamine B	87 %	[86]
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ag}/ \text{Ag}_3\text{PO}_4$	Rhodamine B	Complète dégradation	[87]
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ag}_2\text{O}$	Rhodamine B	80 %	[54]

Ces résultats démontrent l'efficacité remarquable des hétérojonctions à base de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dans la dégradation des colorants, offrant ainsi une voie prometteuse pour la dépollution des eaux contaminées par ces substances nocives.

I.5. Conclusion

Ce chapitre a permis de dresser un panorama des photocatalyseurs à hétérojonction, mettant en évidence leur rôle crucial dans le domaine de la catalyse avancée. Nous avons exploré les principes fondamentaux de la photocatalyse, les mécanismes de réaction, les différentes méthodes de synthèse des hétérojonctions, ainsi que leurs applications diverses, allant de la réduction du CO_2 à la dégradation des colorants en passant par la réduction des métaux lourds. Malgré les progrès réalisés, des défis subsistent, notamment en matière de stabilité et d'efficacité des photocatalyseurs, ainsi que de scalabilité des processus de synthèse. Cependant, avec un engagement continu dans la recherche et le développement, les photocatalyseurs à hétérojonction ont le potentiel de jouer un rôle crucial dans la résolution des défis environnementaux et sociétaux auxquels nous sommes confrontés aujourd'hui.

RÉFÉRENCES

- [1] S. YANG, P. WANG, X. YANG, G. WEI, W. ZHANG, L. SHAN, A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation, *Journal of Environmental Sciences* 21 (2009) 1175–1180. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62399-2](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62399-2).
- [2] O. Tsydenova, V. Batoev, A. Batoeva, Solar-Enhanced Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Simultaneous Removal of Pathogens and Chemical Pollutants, *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2015, Vol. 12, Pages 9542-9561 12 (2015) 9542–9561. <https://doi.org/10.3390/IJERPH120809542>.
- [3] M. Antonopoulou, E. Evgenidou, D. Lambropoulou, I. Konstantinou, A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media, *Water Res* 53 (2014) 215–234. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2014.01.028>.
- [4] C. Lettmann, K. Hildenbrand, H. Kisch, W. Macyk, W.F. Maier, Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst, *Appl Catal B* 32 (2001) 215–227. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00141-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00141-2).
- [5] P. Ganguly, A. Breen, S.C. Pillai, S. Panneri, U.S. Hareesh, Recent Advances in Photocatalytic Detoxification of Water, *Nanoscale Materials in Water Purification* (2019) 653–688. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00029-X>.
- [6] S.E. Braslavsky, A.M. Braun, A.E. Cassano, A. V. Emeline, M.I. Litter, L. Palmisano, V.N. Parmon, N. Serpone, Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC recommendations 2011), *Pure and Applied Chemistry* 83 (2011) 931–1014. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-09-09-36>.
- [7] S.C. Ameta, R. Ameta, Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Emerging green chemical technology, *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology* (2018) 1–412.
- [8] S.V. Vargas-Solano, F. Rodríguez-González, M.L. Arenas-Ocampo, R. Martínez-Velarde, S.B. Sujitha, M.P. Jonathan, Heavy metals in the volcanic and peri-urban

- terrain watershed of the River Yautepec, Mexico, *Environ Monit Assess* 191 (2019) 187. <https://doi.org/10.1007/S10661-019-7300-Z>.
- [9] S. Balakumar, V. Keller, M. V. Shankar, Nanostructured Materials for Environmental Applications, *Nanostructured Materials for Environmental Applications* (2021) 1–632. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-72076-6/COVER>.
- [10] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers* 44 (2005) 8269–8285. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8269/XML>.
- [11] Y. Li, W.N. Wang, Z. Zhan, M.H. Woo, C.Y. Wu, P. Biswas, Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on mesoporous silica supported Cu/TiO₂ catalysts, *Appl Catal B* 100 (2010) 386–392. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2010.08.015>.
- [12] D.K. Damodharan, Synthesis and photocatalytic properties of TiO₂/BiVO₄ nanocomposites and heterostructures, (2021). <https://theses.hal.science/tel-03279530> (accessed February 23, 2024).
- [13] C.C. Nguyen, N.N. Vu, T.O. Do, Recent advances in the development of sunlight-driven hollow structure photocatalysts and their applications, *J Mater Chem A Mater* 3 (2015) 18345–18359. <https://doi.org/10.1039/C5TA04326C>.
- [14] C. Xu, P. Ravi Anusuyadevi, C. Aymonier, R. Luque, S. Marre, Nanostructured materials for photocatalysis, *Chem Soc Rev* 48 (2019) 3868–3902. <https://doi.org/10.1039/C9CS00102F>.
- [15] Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec, Graphene-based semiconductor photocatalysts, *Chem Soc Rev* 41 (2012) 782–796. <https://doi.org/10.1039/C1CS15172J>.
- [16] H. Wang, S. Li, L. Zhang, Z. Chen, J. Hu, R. Zou, K. Xu, G. Song, H. Zhao, J. Yang, J. Liu, Surface decoration of Bi₂WO₆ superstructures with Bi₂O₃ nanoparticles: An efficient method to improve visible-light-driven photocatalytic activity, *CrystEngComm* 15 (2013) 9011–9019. <https://doi.org/10.1039/C3CE41447G>.
- [17] S.J. Hong, S. Lee, J.S. Jang, J.S. Lee, Heterojunction BiVO₄/WO₃ electrodes for enhanced photoactivity of water oxidation, *Energy Environ Sci* 4 (2011) 1781–1787. <https://doi.org/10.1039/C0EE00743A>.
- [18] W. Lu, X. Qin, H. Li, A.M. Asiri, A.O. Al-Youbi, X. Sun, One-Step Hydrothermal Synthesis of Ag Nanoparticle Decorated Submicrometer-Scale Spherical AgBr Colloids: A Highly Efficient Visible Light Plasmonic Photocatalyst for Degradation

- of Organic Dyes, Particle & Particle Systems Characterization 30 (2013) 67–71. <https://doi.org/10.1002/PPSC.201200033>.
- [19] H. Li, Z. Bian, J. Zhu, Y. Huo, H. Li, Y. Lu, Mesoporous Au/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity, J Am Chem Soc 129 (2007) 4538–4539. <https://doi.org/10.1021/JA069113U>.
- [20] E. Gao, W. Wang, M. Shang, J. Xu, Synthesis and enhanced photocatalytic performance of graphene-Bi₂WO₆ composite, Physical Chemistry Chemical Physics 13 (2011) 2887–2893. <https://doi.org/10.1039/C0CP01749C>.
- [21] Q. Li, B. Guo, J. Yu, J. Ran, B. Zhang, H. Yan, J.R. Gong, Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production of CdS-cluster-decorated graphene nanosheets, J Am Chem Soc 133 (2011) 10878–10884. <https://doi.org/10.1021/JA2025454>.
- [22] L. Zhang, K. Wong, Z. Chen, C. Jimmy, ... J.Z.-A.C.A., undefined 2009, AgBr-Ag-Bi₂WO₆ nanojunction system: a novel and efficient photocatalyst with double visible-light active components Q1 | Applied Catalysis A: General; H-Index: 224 SJR: Q1 VHB: NA FNEGE: NA CoNRS: NA HCERE: NA CORE: NA CCF: NA BFI: 1 AJG: NA ABDC: NA FT50: NA, Elsevier (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X0900372X>.
- [23] H. Tada, T. Mitsui, T. Kiyonaga, T. Akita, K. Tanaka, All-solid-state Z-scheme in CdS-Au-TiO₂ three-component nanojunction system, Nat Mater 5 (2006) 782–786. <https://doi.org/10.1038/NMAT1734>.
- [24] H. Li, Y. Zhou, W. Tu, J. Ye, Z. Zou, State-of-the-art progress in diverse heterostructured photocatalysts toward promoting photocatalytic performance, Adv Funct Mater 25 (2015) 998–1013. <https://doi.org/10.1002/ADFM.201401636>.
- [25] L.G. Devi, R. Kavitha, A review on plasmonic metal-TiO₂ composite for generation, trapping, storing and dynamic vectorial transfer of photogenerated electrons across the Schottky junction in a photocatalytic system, Appl Surf Sci 360 (2016) 601–622. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.016>.
- [26] P. Wang, B. Huang, Y. Dai, M.H. Whangbo, Plasmonic photocatalysts: harvesting visible light with noble metal nanoparticles, Physical Chemistry Chemical Physics 14 (2012) 9813–9825. <https://doi.org/10.1039/C2CP40823F>.
- [27] X. Li, J. Yu, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, J. Xie, Graphene in Photocatalysis: A Review, Small 12 (2016) 6640–6696. <https://doi.org/10.1002/SMLL.201600382>.

- [28] S. Sharma, A. Umar, S.K. Mehta, A.O. Ibhaddon, S.K. Kansal, Solar light driven photocatalytic degradation of levofloxacin using TiO₂/carbon-dot nanocomposites, *New Journal of Chemistry* 42 (2018) 7445–7456. <https://doi.org/10.1039/C7NJ05118B>.
- [29] H. Wu, X.L. Wu, Z.M. Wang, H. Aoki, S. Kutsuna, K. Jimura, S. Hayashi, Anchoring titanium dioxide on carbon spheres for high-performance visible light photocatalysis, *Appl Catal B* 207 (2017) 255–266. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2017.02.027>.
- [30] N. Syed, J. Huang, Y. Feng, X. Wang, L. Cao, Carbon-Based Nanomaterials via Heterojunction Serving as Photocatalyst, *Front Chem* 7 (2019). <https://doi.org/10.3389/FCHEM.2019.00713>.
- [31] R. Wang, K.Q. Lu, Z.R. Tang, Y.J. Xu, Recent progress in carbon quantum dots: synthesis, properties and applications in photocatalysis, *J Mater Chem A Mater* 5 (2017) 3717–3734. <https://doi.org/10.1039/C6TA08660H>.
- [32] M.R. Elahifard, S. Rahimnejad, S. Haghighi, M.R. Gholami, Apatite-coated Ag/AgBr/TiO₂ visible-light photocatalyst for destruction of bacteria, *J Am Chem Soc* 129 (2007) 9552–9553. <https://doi.org/10.1021/JA072492M>.
- [33] C. Yu, G. Li, S. Kumar, K. Yang, R. Jin, Phase transformation synthesis of novel Ag₂O/Ag₂CO₃ heterostructures with high visible light efficiency in photocatalytic degradation of pollutants, *Advanced Materials* 26 (2014) 892–898. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201304173>.
- [34] C. Yu, K. Yang, Q. Shu, J.C. Yu, F. Cao, X. Li, Preparation of WO₃/ZnO Composite Photocatalyst and Its Photocatalytic Performance, *Chinese Journal of Catalysis* 32 (2011) 555–565. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(10\)60212-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(10)60212-4).
- [35] C. Yu, W. Zhou, J. Yu, F. Cao, X. Li, Thermal stability, microstructure and photocatalytic activity of the bismuth oxybromide photocatalyst, *Chin J Chem* 30 (2012) 721–726. <https://doi.org/10.1002/CJOC.201280018>.
- [36] J. Zhang, Q. Xu, Z. Feng, M. Li, C. Li, Importance of the Relationship between Surface Phases and Photocatalytic Activity of TiO₂, *Angewandte Chemie* 120 (2008) 1790–1793. <https://doi.org/10.1002/ANGE.200704788>.
- [37] K.H. Reddy, S. Martha, K.M. Parida, Fabrication of novel p-BiOI/n-ZnTiO₃ heterojunction for degradation of rhodamine 6G under visible light irradiation, *Inorg Chem* 52 (2013) 6390–6401. <https://doi.org/10.1021/IC400159M>.

- [38] Q.C. Xu, D. V. Wellia, Y.H. Ng, R. Amal, T.T.Y. Tan, Synthesis of porous and visible-light absorbing Bi₂WO₆/TiO₂ heterojunction films with improved photoelectrochemical and photocatalytic performances, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 7419–7428. <https://doi.org/10.1021/JP1090137>.
- [39] S. Chai, G. Zhao, Y.N. Zhang, Y. Wang, F. Nong, M. Li, D. Li, Selective photoelectrocatalytic degradation of recalcitrant contaminant driven by an n-P heterojunction nanoelectrode with molecular recognition ability, *Environ Sci Technol* 46 (2012) 10182–10190. <https://doi.org/10.1021/ES3021342>.
- [40] X. Lin, J. Xing, W. Wang, Z. Shan, F. Xu, F. Huang, Photocatalytic activities of heterojunction semiconductors Bi₂O₃/BaTiO₃: A strategy for the design of efficient combined photocatalysts, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 18288–18293. <https://doi.org/10.1021/JP073955D>.
- [41] Z. He, Y. Shi, C. Gao, L. Wen, J. Chen, S. Song, BiOCl/BiVO₄ p-n heterojunction with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation, *Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014) 389–398. <https://doi.org/10.1021/JP409598S>.
- [42] C. Chang, L. Zhu, S. Wang, ... X.C.-A. applied materials &, undefined 2014, Novel mesoporous graphite carbon nitride/BiOI heterojunction for enhancing photocatalytic performance under visible-light irradiation *ACS applied materials & interfaces*; ACS Publications 6 (2014) 5083–5093. <https://doi.org/10.1021/am5002597>.
- [43] L. Yang, S. Luo, Y. Li, Y. Xiao, Q. Kang, Q. Cai, High efficient photocatalytic degradation of p-nitrophenol on a unique Cu₂O/TiO₂ p-n heterojunction network catalyst, *Environ Sci Technol* 44 (2010) 7641–7646. <https://doi.org/10.1021/ES101711K>.
- [44] J. Zhang, J. Yu, Y. Zhang, Q. Li, J.R. Gong, Visible light photocatalytic H₂-production activity of CuS/ZnS porous nanosheets based on photoinduced interfacial charge transfer, *Nano Lett* 11 (2011) 4774–4779. <https://doi.org/10.1021/NL202587B>.
- [45] H. Huang, D. Li, Q. Lin, W. Zhang, Y. Shao, Y. Chen, M. Sun, X. Fu, Efficient degradation of benzene over LaVO₄/TiO₂ nanocrystalline heterojunction photocatalyst under visible light irradiation, *Environ Sci Technol* 43 (2009) 4164–4168. <https://doi.org/10.1021/ES900393H>.
- [46] Y. Liu, G. Zhu, J. Peng, J. Gao, C. Wang, P. Liu, One-step molten-salt method fabricated Bi₂Ti₂O₇/Bi₄Ti₃O₁₂ composites with enhanced photocatalytic activity,

- Journal of Materials Science: Materials in Electronics 28 (2017) 2172–2182.
<https://doi.org/10.1007/S10854-016-5782-9>.
- [47] D.J. Singh, S.S.A. Seo, H.N. Lee, Optical properties of ferroelectric Bi₄Ti₃O₁₂, Phys Rev B Condens Matter Phys 82 (2010).
<https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.82.180103>.
- [48] X. Meng, Z.Z.-J. of M.C.A. Chemical, undefined 2016, Bismuth-based photocatalytic semiconductors: introduction, challenges and possible approaches1Journal of Molecular Catalysis A: Chemical
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116916302801>.
- [49] S.A. Ivanov, T. Sarkar, E.A. Fortalnova, E.D. Politova, S.Y. Stefanovich, M.G. Safronenko, P. Nordblad, R. Mathieu, Composition dependence of the multifunctional properties of Nd-doped Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 28 (2017) 7692–7707.
<https://doi.org/10.1007/S10854-017-6463-Z>.
- [50] S. Li, X. Bian, J. Gao, G. Zhu, M. Hojamberdiev, C. Wang, X. Wei, Effect of oxygen vacancy and surface plasmon resonance: a photocatalytic activity study on Ag/Bi₄Ti₃O₁₂ nanocomposites, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 28 (2017) 17896–17907. <https://doi.org/10.1007/S10854-017-7731-7>.
- [51] K. Wang, Z. Guan, X. Liang, S. Song, P. Lu, ... C.Z.-U., undefined 2023, Remarkably enhanced catalytic performance in CoO_x/Bi₄Ti₃O₁₂ heterostructures for methyl orange degradation via piezocatalysis and piezo-photocatalysis Q11 Ultrasonics Sonochemistry;
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417723003280>.
- [52] L. Lv, L. Lei, Q. Chen, C. Yin, ... H.F.-A.C.B., undefined 2024, Oxygen vacancies-modified S-scheme heterojunction of Bi-doped La₂Ti₂O₇ and La-doped Bi₄Ti₃O₁₂ to improve the NO gas removal avoiding NO₂ productQ12Applied Catalysis B: Environmental;
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337323011074>.
- [53] Y. Liu, G. Zhu, J. Gao, M. Hojamberdiev, ... H.L.-J. of A. and, undefined 2016, A novel CeO₂/Bi₄Ti₃O₁₂ composite heterojunction structure with an enhanced photocatalytic activity for bisphenol AQ11Journal of Alloys and Compounds;
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838816320874>.

- [54] B. Shi, H. Yin, J. Gong, Q.N.-M. Letters, undefined 2017, A novel pn heterojunction of Ag₂O/Bi₄Ti₃O₁₂ nanosheet with exposed (0 0 1) facets for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity Q21 Materials Letters. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X17307061>
- [55] N. Syed, J. Huang, Y. Feng, X. Wang, L. Cao, Carbon-Based Nanomaterials via Heterojunction Serving as Photocatalyst, Front Chem 7 (2019). <https://doi.org/10.3389/FCHEM.2019.00713/FULL>.
- [56] R. Wang, K. Lu, Z. Tang, Y.X.-J. of M.C. A, undefined 2017, Recent progress in carbon quantum dots: synthesis, properties and applications in photocatalysis Q12 Journal of Materials Chemistry A, Journal of Materials Chemistry A, 2017•pubs.Rsc.Org (n.d.). <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/ta/c6ta08660h>
- [57] T. Wang, X. Liu, C. Ma, Z. Zhu, Y. Liu, Z. Liu, M. Wei, X. Zhao, H. Dong, P. Huo, C. Li, Y. Yan, Bamboo prepared carbon quantum dots (CQDs) for enhancing Bi₃Ti₄O₁₂ nanosheets photocatalytic activity, J Alloys Compd 752 (2018) 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.085>.
- [58] Z. Cui, H. Yang, X. Zhao, Enhanced photocatalytic performance of g-C₃N₄/Bi₄Ti₃O₁₂ heterojunction nanocomposites, Materials Science and Engineering: B 229 (2018) 160–172. <https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2017.12.037>.
- [59] Electrospun Cr-doped Bi₄Ti₃O₁₂/Bi₂Ti₂O₇ Heterostructures Fibers with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Properties - Recherche Google, (n.d.). <https://doi.org/10.1039/C4TA06736C>
- [60] W. Zhao, H. Wang, X. Feng, W. Jiang, D.Z.-M.R. Bulletin, undefined 2015, Hydrothermal synthesis and photocatalytic activities of Bi₄Ti₃O₁₂/SrTiO₃ composite micro-platelets Q11 Materials Research Bulletin <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540815002809>
- [61] Y. Jiang, W. Chen, H. Ma, H. Ren, S. Lim, ... X.L.-J. of, undefined 2021, Effect of Bi/Ti ratio on (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃/Bi₄Ti₃O₁₂ heterojunction formation and photocatalytic performance Q11 Journal of Environmental Chemical Engineering Elsevier <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343721015098>
- [62] S. Singh, A. Kumar, S.K. Pandey, V. Kumar, M.K. Verma, A. Gupta, K.D. Mandal, Synthesis of Bi₄Ti₃O₁₂-BaTiO₃ nanocomposite, manifesting high dielectric and unique magnetic nature applicable in heterogeneous photocatalytic activity for

- degradation of Rhodamine B dye, *Materials Technology* 36 (2021) 476–491. <https://doi.org/10.1080/10667857.2020.1774228>.
- [63] C. Randall, R. Newnham, L.C.-M.R. Institute, undefined 2004, History of the first ferroelectric oxide, BaTiO₃, *Ceramics.Org* CA Randall, RE Newnham, LE CrossMaterials Research Institute, The Pennsylvania State University, 2004•ceramics. Org (n.d.). http://ceramics.org/wp-content/uploads/2009/03/elec_division_member_papers1.pdf
- [64] Y.C. Shu, K. Bhattacharya, Domain patterns and macroscopic behaviour of ferroelectric materials, *Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties* 81 (2001) 2021–2054. <https://doi.org/10.1080/13642810108208556>.
- [65] R. Bhosale, S. Jain, C. Vinod, S.K.-A. applied materials, undefined 2019, Direct Z-Scheme gC₃N₄/FeWO₄ Nanocomposite for Enhanced and Selective Photocatalytic CO₂ Reduction under Visible Light *ACS applied materials & interfaces* NA, ACS Publications 11 (2019) 6174–6183. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b22434>.
- [66] Z. Jiang, W. Wan, H. Li, S. Yuan, H. Zhao, P.K. Wong, A Hierarchical Z-Scheme α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ Hybrid for Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction, *Advanced Materials* 30 (2018). <https://doi.org/10.1002/ADMA.201706108>.
- [67] S. Lingampalli, M. Ayyub, ... G.M.-C.P., undefined 2018, Photocatalytic reduction of CO₂ by employing ZnO/Ag_{1-x}Cu_x/CdS and related heterostructures *Chemical Physics Letters* NA, Elsevier (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261417309867>
- [68] C. Kim, K.M. Cho, A. Al-Saggaf, I. Gereige, H.T. Jung, Z-scheme Photocatalytic CO₂ Conversion on Three-Dimensional BiVO₄/Carbon-Coated Cu₂O Nanowire Arrays under Visible Light, *ACS Catal* 8 (2018) 4170–4177. <https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.8B00003>.
- [69] D. Tan, J. Zhang, J. Shi, S. Li, B. Zhang, X. Tan, F. Zhang, L. Liu, D. Shao, B. Han, Photocatalytic CO₂ Transformation to CH₄ by Ag/Pd Bimetals Supported on N-Doped TiO₂ Nanosheet, *ACS Appl Mater Interfaces* 10 (2018) 24516–24522. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.8B06320>.
- [70] Y.X. Pan, Y. You, S. Xin, Y. Li, G. Fu, Z. Cui, Y.L. Men, F.F. Cao, S.H. Yu, J.B. Goodenough, Photocatalytic CO₂ Reduction by Carbon-Coated Indium-Oxide

- Nanobelts, J Am Chem Soc 139 (2017) 4123–4129.
<https://doi.org/10.1021/JACS.7B00266>.
- [71] J. Guan, H. Wang, J. Li, C. Ma, P.H.-J. of the T.I. of, undefined 2019, Enhanced photocatalytic reduction of CO₂ by fabricating In₂O₃/CeO₂/HATP hybrid multi-junction photocatalystQ11Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Elsevier <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107019301221>
- [72] P. Jia, R. Guo, W. Pan, C. Huang, J. Tang, X.L.-C. and S.A., undefined 2019, The MoS₂/TiO₂ heterojunction composites with enhanced activity for CO₂ photocatalytic reduction under visible light irradiationQ21Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects: NA, Elsevier (n.d.).
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775719302390>
- [73] S. Cao, B. Shen, T. Tong, J. Fu, J. Yu, 2D/2D Heterojunction of Ultrathin MXene/Bi₂WO₆ Nanosheets for Improved Photocatalytic CO₂ Reduction, Adv Funct Mater 28 (2018). <https://doi.org/10.1002/ADFM.201800136>.
- [74] A. Meng, L. Zhang, B. Cheng, J. Yu, TiO₂-MnO_x-Pt Hybrid Multiheterojunction Film Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic CO₂-Reduction Activity, ACS Appl Mater Interfaces 11 (2019) 5581–5589.
<https://doi.org/10.1021/ACSAMI.8B02552>.
- [75] X. Wang, Y. Wang, M. Gao, J. Shen, X. Pu, ... Z.Z.-A.C.B., undefined 2020, BiVO₄/Bi₄Ti₃O₁₂ heterojunction enabling efficient photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O to CH₃OH and COQ12Applied Catalysis B: Environmental: NA, Elsevier (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337320302915>
- [76] S. Guo, G.Z.-R. advances, undefined 2016, Green synthesis of a bifunctional Fe–montmorillonite composite during the Fenton degradation process and its enhanced adsorption and heterogeneous photo Q11RSC advances NA, Pubs.Rsc.OrgS Guo, G Zhang RSC Advances, 2016• pubs.Rsc.Org (n.d.).
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/ra/c5ra25096j>
- [77] M.A. Peraza, F. Ayala-Fierro, D.S. Barber, E. Casarez, L.T. Rael, Effects of micronutrients on metal toxicity, Environ Health Perspect 106 (1998) 203–216.
<https://doi.org/10.1289/EHP.98106S1203>.
- [78] H. Gan, J. Liu, H. Zhang, Y. Qian, H. Jin, K. Zhang, Enhanced photocatalytic removal of hexavalent chromium and organic dye from aqueous solution by hybrid

- bismuth titanate Bi₄Ti₃O₁₂/Bi₂Ti₂O₇, Research on Chemical Intermediates 44 (2018) 2123–2138. <https://doi.org/10.1007/S11164-017-3218-7>.
- [79] M. Maček Kržmanc, N. Daneu, A. Čontala, S. Santra, K.M. Kamal, B. Likozar, M. Spreitzer, SrTiO₃/Bi₄Ti₃O₁₂ Nanoheterostructural Platelets Synthesized by Topotactic Epitaxy as Effective Noble-Metal-Free Photocatalysts for pH-Neutral Hydrogen Evolution, ACS Appl Mater Interfaces 13 (2021) 370–381. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.0C16253>.
- [80] W. Wang, G. Huang, C. Jimmy, P.W.-J. of Environmental, undefined 2015, Advances in photocatalytic disinfection of bacteria: development of photocatalysts and mechanisms Q11 Journal of Environmental Sciences, Elsevier (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074215002247>
- [81] Z. Wang, J. Li, Y. Qiao, X. Liu, Y. Zheng, Z. Li, J. Shen, Y. Zhang, S. Zhu, H. Jiang, Y. Liang, Z. Cui, P.K. Chu, S. Wu, Rapid Ferroelectric-Photoexcited Bacteria-Killing of Bi₄Ti₃O₁₂/Ti₃C₂T_x Nanofiber Membranes, Advanced Fiber Materials 5 (2023) 484–496. <https://doi.org/10.1007/S42765-022-00234-8>.
- [82] M. Nazri, N.S.-M.T. Proceedings, undefined 2020, A short review on photocatalytic toward dye degradation I Materials Today: Proceedings; H-Index: 56 SJR: NA VHB: NA FNEGE: NA CoNRS: NA HCERE: NA CORE: NA CCF: NA BFI: 1 AJG: NA ABDC: NA FT50: NA, Elsevier (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785320390143>
- [83] W. Zhao, N. Liu, H. Wang, Y.Z.-K.E, undefined 2016, Hydrothermal Synthesis of Bi₄Ti₃O₁₂/TiO₂ Composite Q41 Key Engineering Materials; H-Index: 55 SJR: Q4 VHB: NA FNEGE: NA CoNRS: NA HCERE: NA CORE: NA CCF: NA BFI: 1 AJG: NA ABDC: NA FT50: NA, Trans Tech Publ W Zhao, NQ Liu, HX Wang, YB Zhang, SM Zhang, KX Gao, X Chen, ZY Fan Key Engineering Materials, 2016• Trans Tech Publ (n.d.). <https://www.scientific.net/KEM.697.109>
- [84] Y. Liu, M. Zhang, L. Li, X.Z.-C. Communications, undefined 2015, In situ ion exchange synthesis of the Bi₄Ti₃O₁₂/Bi₂S₃ heterostructure with enhanced photocatalytic activity Q21 Catalysis Communications, Elsevier (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736714004737>
- [85] K. Qian, L. Xia, Z. Jiang, W. Wei, L. Chen, J. Xie, In situ chemical transformation synthesis of Bi₄Ti₃O₁₂/I-BiOCl 2D/2D heterojunction systems for water pollution

- treatment and hydrogen production, *Catal Sci Technol* 7 (2017) 3863–3875.
<https://doi.org/10.1039/C7CY01162H>.
- [86] M.J. Chang, W.N. Cui, J. Liu, K. Wang, H.L. Du, L. Qiu, S.M. Fan, Z.M. Luo, Construction of novel TiO₂/Bi₄Ti₃O₁₂/MoS₂ core/shell nanofibers for enhanced visible light photocatalysis, *J Mater Sci Technol* 36 (2020) 97–105.
<https://doi.org/10.1016/J.JMST.2019.06.020>.
- [87] C. Lin, J. Ma, F. Yi, H. Zhang, Y. Qian, K. Zhang, Ag NPs modified plasmonic Z-scheme photocatalyst Bi₄Ti₃O₁₂/Ag/Ag₃PO₄ with improved performance for pollutants removal under visible light irradiation, *Ceram Int* 46 (2020) 14650–14661.
<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2020.02.266>.

CHAPITRE II :
Méthodologie
expérimentale et
instrumentation



II.1. Introduction

Ce chapitre décrit la méthode des sels fondus pour la préparation des nano composites $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$ (BFT1), $\text{Bi}_{3.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BBT2), $\text{Bi}_{3.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Ti}_{2.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$ (BBFT3), $\text{BaTi}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_3$ (8%Fe-BT) et la formation des hétérojonctions BIT dopé/8%Fe-BT. Il présente également les différentes techniques de caractérisations employées (DRX, IRTF, Raman, MEB/EDS, absorption UV-Vis et technique photocatalytique) pour étudier les nanomatériaux synthétisés. De plus, le chapitre aborde certains principes de fonctionnement des techniques et des configurations expérimentales utilisées dans cette étude.

II.2. Synthèse par la méthode des sels fondus

La méthode des "sels fondus" a été étudiée comme l'une des techniques de synthèse les plus simples, écologiques, évolutives, rentables, polyvalentes et généralisables pour fabriquer des nanomatériaux de haute qualité. Cette popularité découle des diverses propriétés favorables des sels fondus, telles que l'absence de toxicité, la rentabilité, la faible pression de vapeur, la facilité d'accès, la capacité thermique élevée, la large gamme électrochimique et la conductivité ionique élevée [1-6].

Les deux principales caractéristiques distinctives de la méthode des sels fondus (SF) sont sa capacité à fonctionner à basse température lors de la formation du produit et son efficacité à produire des particules uniformes. La réactivité accrue de la méthode SF repose sur deux aspects principaux : l'amélioration de la mobilité et de la zone de contact des molécules réactives dans les sels fondus. Cette approche a déjà démontré sa capacité à générer une variété de nanomatériaux aux morphologies diverses [7], [8].

Les produits finaux issus de la méthode SF se forment dans un flux de sels à bas point de fusion, favorisant la dissolution partielle des espèces réactives et facilitant ainsi une diffusion ionique efficace et des réactions chimiques entre les réactifs. Par conséquent, les produits sont formés à des températures relativement plus basses par rapport à la voie conventionnelle de la méthode solide-solide (SS) [9, 10].

De plus, la méthode SF ne nécessite ni instrumentation sophistiquée ni produits chimiques coûteux, ce qui la rend facile à mettre en œuvre dans un laboratoire de chimie

standard. Toutes ces caractéristiques en font une approche tout à fait réalisable pour la synthèse industrielle à grande échelle de nanomatériaux destinés à diverses applications scientifiques et technologiques, grâce à son caractère simple, écologique et économique [1, 3, 7, 11-17].

Les trois étapes distinctes d'un processus SF sont illustrées dans la **Figure.II.1**.

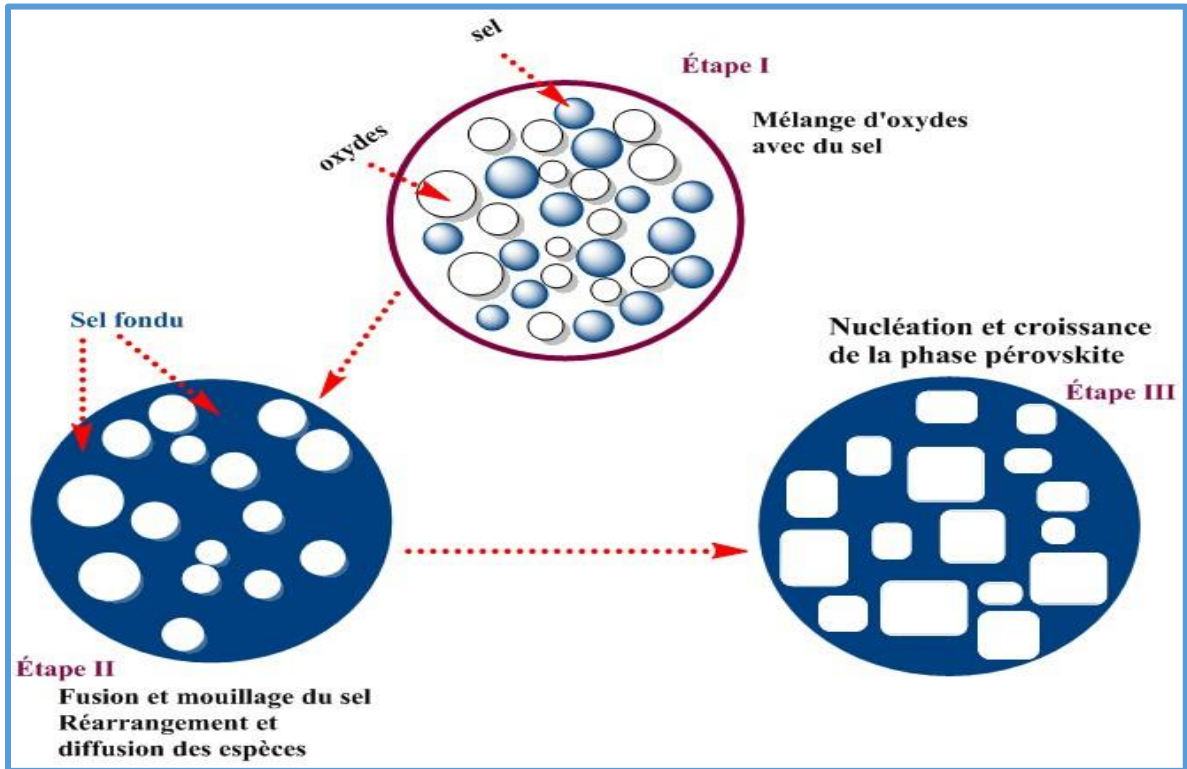


Figure.II.1. Illustration schématique des principales étapes de la méthode SF pour la synthèse de poudres d'oxyde de pérovskite.

Un processus SF est généralement constitué de trois étapes distinctes :

- ✓ La première étape implique le mélange des précurseurs avec un sel, tel que NaNO_3 , KNO_3 , NaCl , KCl , ou avec un mélange eutectique, comme NaCl-KCl , NaOH-KOH et $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$.
- ✓ La deuxième étape consiste à chauffer ce mélange de précurseurs et de sels au-dessus de la température de fusion du sel pour former un flux fondu. À ce stade, divers processus physiques se déroulent dans le sel fondu, incluant la dispersion uniforme des molécules de précurseur, la dissociation, le réarrangement et la diffusion.
- ✓ Ensuite, à l'étape III, la nucléation et la croissance des particules de produit débutent par un processus de précipitation en solution. La croissance des particules peut être régulée par le mûrissement d'Ostwald, où les particules nettement plus petites que la taille critique sont dissoutes dans le sel fondu au profit de la croissance des particules plus grandes. La température et la durée du chauffage jouent un rôle crucial dans le contrôle des caractéristiques finales de la poudre.

Une fois le recuit effectué sur le mélange de précurseur et de sel dans un four, ils sont refroidis lentement et lavés avec de l'eau, le solvant le plus adapté pour le MSF, afin d'éliminer le sel utilisé.

Enfin, contrairement à la MSS qui présente une diffusion lente des réactifs, la méthode SF permet un transport de masse plus rapide lors des réactions à basse température, favorisé dans la phase liquide par la convection et la diffusion [18]. La méthode SS offre également la possibilité d'utiliser des sels qui se dissolvent dans l'eau, simplifiant ainsi la purification des produits finaux [7]. Bien que la méthode SS ne soit pas largement répandue dans la communauté des nanosciences, elle présente plusieurs avantages, notamment sa simplicité, sa fiabilité, son évolutivité, sa généralisation, son respect de l'environnement, sa rentabilité, une température de synthèse relativement basse, et l'absence d'agglomération des nanoparticules avec des surfaces propres, entre autres [1].

II.2.1. Synthèse d'Aurivillius tri-couches $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dopé et pérovskite 8%Fe -

BT

Il est essentiel de comprendre les choix de composition effectués pour la synthèse et la caractérisation des composés Aurivillius tri-couches dopés (de type $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) et des pérovskites dopés (de type BaTiO_3) qui servent de précurseurs pour les composites à hétérojonction à base des deux.

Les compositions sélectionnées pour cette étude, abrégées comme BFT1, BBT2, BBFT3 et 8%Fe-BT ou (BFT), ont été délibérément conçues pour explorer diverses combinaisons des ions de Bi, Ti, Fe et Ba, afin de moduler les propriétés physico-chimiques des matériaux obtenus. Chaque composition a été soigneusement formulée en tenant compte des proportions molaires des précurseurs nécessaires, telles que Bi₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃ et BaCO₃, avec des degrés de pureté spécifiques (>98%), comme indiqué dans le **Tableau II.1**. Cette approche méthodique vise à obtenir des échantillons homogènes et reproductibles, tout en permettant une comparaison précise des performances entre les différentes compositions. La caractérisation détaillée de ces échantillons offre ainsi des informations cruciales sur leur structure, leur morphologie et leurs propriétés fonctionnelles, ouvrant la voie à une meilleure compréhension de leur potentiel d'application dans divers domaines.

Le **Tableau II.1** présente le nombre de moles des produits de départ utilisés dans la synthèse des composés Aurivillius tri-couches dopés et pérovskite dopé, ainsi que leurs abrégés et les degrés de pureté correspondants pour chaque constituant.

Tableau II.1. Nombre de mole des produits de départ avec les degrés de puretés dans chaque composition.

Produits (Pureté (%))	Bi₂O₃ (99,0 %)	TiO₂ (99,0 %)	Fe₂O₃ (98 %)	BaCO₃ (98 %)
Composition/Abrégée	En (mole)	En (mole)	En (mole)	En (mole)
Bi₄Ti_{2.92} Fe_{0.08}O₁₂ /BFT1	1,344 × 10 ⁻²	3,364 × 10 ⁻³	9,3 × 10 ⁻⁵	/
Bi_{3.75}Ba_{0.25}Ti₃O₁₂ /BBT2	1,279 × 10 ⁻²	3,509 × 10 ⁻³	/	7,227 × 10 ⁻⁴
Bi_{3.75}Ba_{0.25} Ti_{2.92} Fe_{0.08}O₁₂ /BBFT3	1,280 × 10 ⁻²	3,417 × 10 ⁻³	9,453 × 10 ⁻⁵	7,193 × 10 ⁻⁴
BaTi_{0.92} Fe_{0.08}O₃ /8%Fe-BT	/	1,892 × 10 ⁻²	1,662 × 10 ⁻³	5,082 × 10 ⁻²

II.2.1.1. Synthèse des Composés Aurivillius tri-couches dopé BFT1, BBT2 et BBFT3

La synthèse des échantillons BFT1, BBT2 et BBFT3 a été réalisée à l'aide de la méthode des sels fondus. Les proportions molaires des précurseurs nécessaires, ainsi que leurs degrés de pureté, sont spécifiées dans le **Tableau II.1**. Dans l'étape suivante, des sels eutectiques (NaCl 99,5 % / KCl 99,0 %) ont été utilisés dans un rapport de poids de 1 : 1, en suivant la même proportion que les combinaisons chimiques précédentes pour chaque

échantillon. Chaque échantillon a ensuite été broyé pendant 4 heures à l'aide d'un mortier en verre. Ensuite, ils ont été calcinés à 850 °C avec une vitesse de chauffage de 2 °C/min dans un four à moufle programmé, en maintenant la même durée pour tous les échantillons. L'étape finale est une étape critique au cours de laquelle nous nous assurons de l'élimination des sels de chlore des composés calcinés grâce à de multiples lavages à l'eau chaude et à la filtration qui s'ensuit. L'absence de chlore dans le mélange calciné a été vérifiée en employant de l'Ag(NO)₃ dans le liquide filtré, jusqu'à ce qu'une couleur transparente apparaisse et que la couleur blanche disparaisse [19].

La **Figure.II.2.** illustre les étapes de la synthèse du sel fondu du composé BFT1 après séchage à 80°C pendant 12 heures.

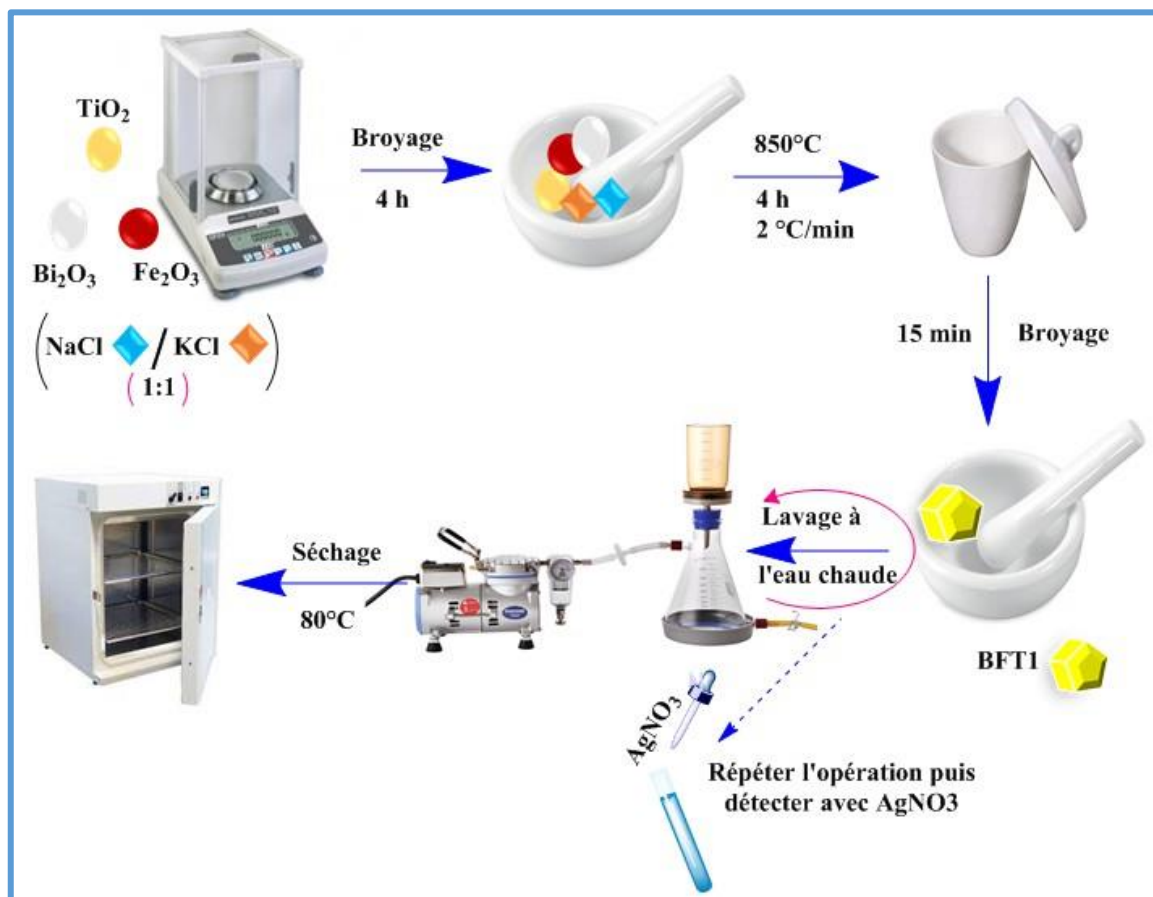


Figure.II.2. Illustration des étapes de la synthèse par la méthode des sels fondus pour la feuille nanométrique BFT1.

II.2.1.2. Synthèse de pérovskite 8%Fe-BT

La méthode des sels fondus a été privilégiée pour la synthèse du composé $BaTi_{0.92}Fe_{0.08}O_3$, abrégé 8%Fe-BT ou (**BFT**), en raison de son coût économique et de sa température de travail plus basse par rapport à d'autres méthodes, ce qui en fait une approche avantageuse [8], [20-22]. Des quantités stœchiométriques de précurseurs de haute pureté, à savoir Fe_2O_3 (98 %), $BaCO_3$ (99,9 %) et TiO_2 (99,9 %), ont été soigneusement mélangées avec un ratio (1:1) de (NaCl : KCl) pendant une durée de 4 heures. Le mélange résultant a ensuite été soumis à une calcination à 900 °C pendant 4 heures, avec une vitesse de chauffage de 2 °C/min. Pour garantir l'élimination complète des sels chlorés, le mélange calciné a été lavé à plusieurs reprises avec de l'eau chaude. La **Figure.II.3.** illustre les différentes étapes de la synthèse du sel fondu du composé 8%Fe-BT.

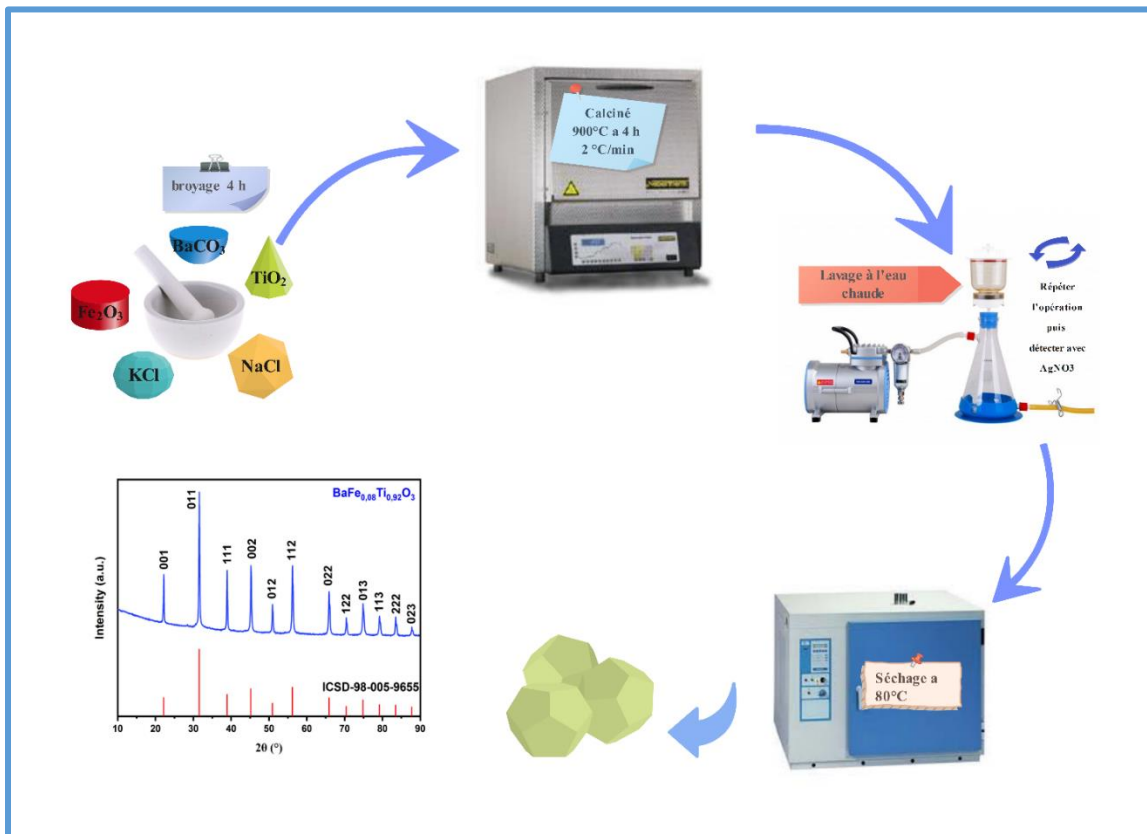


Figure.II.3. Schéma illustrant les étapes de préparation du $BaTi_{0.92}Fe_{0.08}O_3$.

II.2.2. Synthèse de composites à hétérojonction entre BIT- dopés et 8%Fe-BT

Les composés Aurivillius dopés BFT1, BBT2 et BBFT3 ainsi que la pérovskite 8 % Fe-BT ont été synthétisés séparément par la méthodologie des sels fondus, comme

mentionné précédemment. Ces composés servent de réactifs pour préparer les composites à hétérojonction. Les composites BFT1/8 % Fe-BT, BBT2/8 % Fe-BT et BBFT3/ 8 % Fe-BT, abrégés respectivement Cp1, Cp2 et Cp3, ont été formés en utilisant un rapport de masse 1/1, puis broyé dans un mortier pendant 15 minutes [23]. Une fois préparés, les composites sont prêts à être caractérisés et utilisés pour des analyses physiques et chimiques.

La **Figure.II.4.** représente un schéma de préparation des composés Cp1, Cp2 et Cp3.

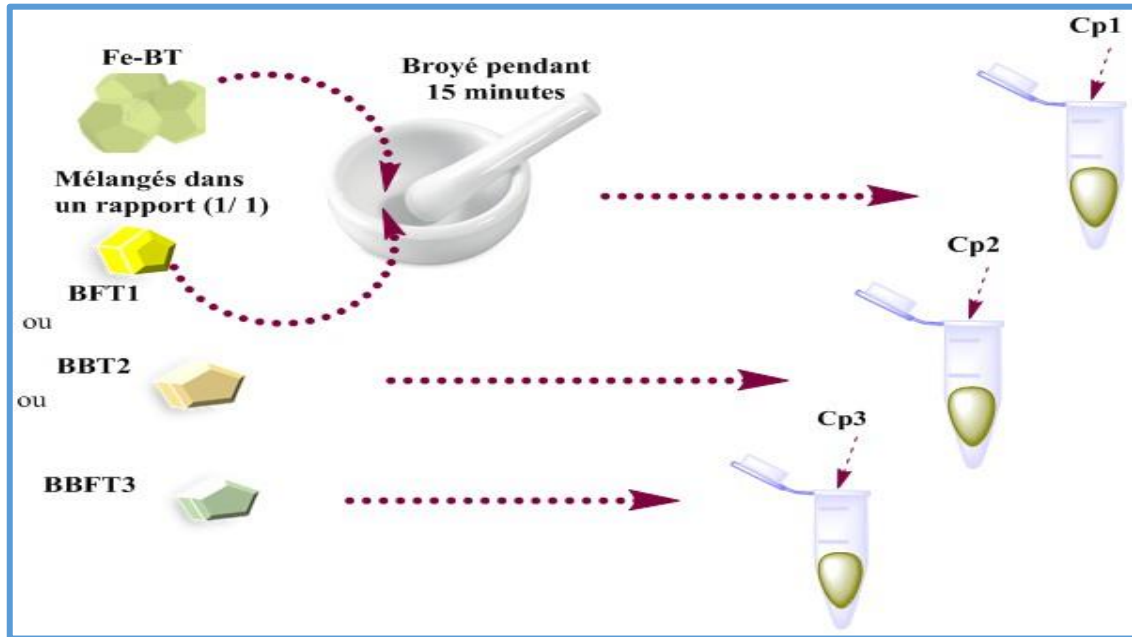


Figure.II.4. Schéma de préparation des composés Cp1, Cp2 et Cp3.

II.3. Méthodes de caractérisation des précurseurs et des composites

II.3.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les caractérisations structurales des échantillons synthétisés ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Malvern Panalytical Empyrean, comme illustré dans la **Figure.II.5.** Ce diffractomètre utilise le rayonnement Cu K α ($\lambda=1.54060\text{\AA}$), avec des réglages de générateur à 40 kV et 40 mA. Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés en fonction de 2θ , couvrant une plage allant de 10° à 90° , avec un pas de $0,0390^\circ$.



Figure.II.5. Diffractomètre à rayons X PANalytical Empyrean.

En utilisant la largeur de la ligne de diffraction (FWHM), nous pouvons estimer la taille (D) des domaines cristallins grâce à l'équation de Williamson-Hall [24] :

$$\beta \cos\theta = k\lambda/D + 4\varepsilon\sin\theta$$

Où :

D est la taille des cristallites,

ε représente la déformation du réseau,

$k = 0,9$ est le facteur de forme,

$\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ est la longueur d'onde des rayons X,

β est la largeur totale du demi-maximum (FWHM), et θ est l'angle de Bragg.

La méthode du tracé Williamson-Hall (W-H) est basée sur l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X (DRX). En mesurant l'élargissement des pics de diffraction, le tracé W-H permet d'extraire des informations sur la taille moyenne des cristallites et la présence d'une déformation du réseau dans le matériau. Ainsi, en traçant le graphique de

$B\cos\theta$ par rapport à $4\sin\theta$, la déformation du réseau ε de l'échantillon peut être obtenue à partir de la pente (gradient), tandis que la taille des cristallites peut être estimée à partir de l'ordonnée à l'origine $k\lambda/D$ [24].

II.3.2. Analyse par spectroscopie Raman

L'analyse Raman est une technique de caractérisation basée sur l'effet Raman, résultant de l'interaction des radiations diffusées inélastiquement par les vibrations moléculaires. Cette analyse a été effectuée à l'aide du microscope Raman de RENISHAW, comme illustré dans la **Figure.II.6**.



Figure.II.6. Microscope du Raman RENISHAW.

La longueur d'onde d'excitation utilisée pour la mesure était de 532 nm, avec une puissance de 10 mW. Une source d'irradiation cohérente, telle qu'un laser, a été utilisée.

Lorsque les molécules absorbent des photons de longueurs d'onde définies, les photons émis peuvent avoir des longueurs d'onde identiques ou différentes, supérieures ou inférieures. Les phonons sont impliqués dans ces processus et expliquent les vibrations moléculaires. L'irradiation entraîne une diffusion, à la fois élastique et inélastique.

Trois types de diffusion différents peuvent se produire. **La Figure.II.7.** ci-dessous illustre les mécanismes de diffusion Rayleigh (élastique) et Raman (inélastique) qui se divise en diffusion Stokes et diffusion anti-Stokes :

1. Diffusion de Stokes
2. Diffusion anti-Stokes
3. Diffusion de Rayleigh

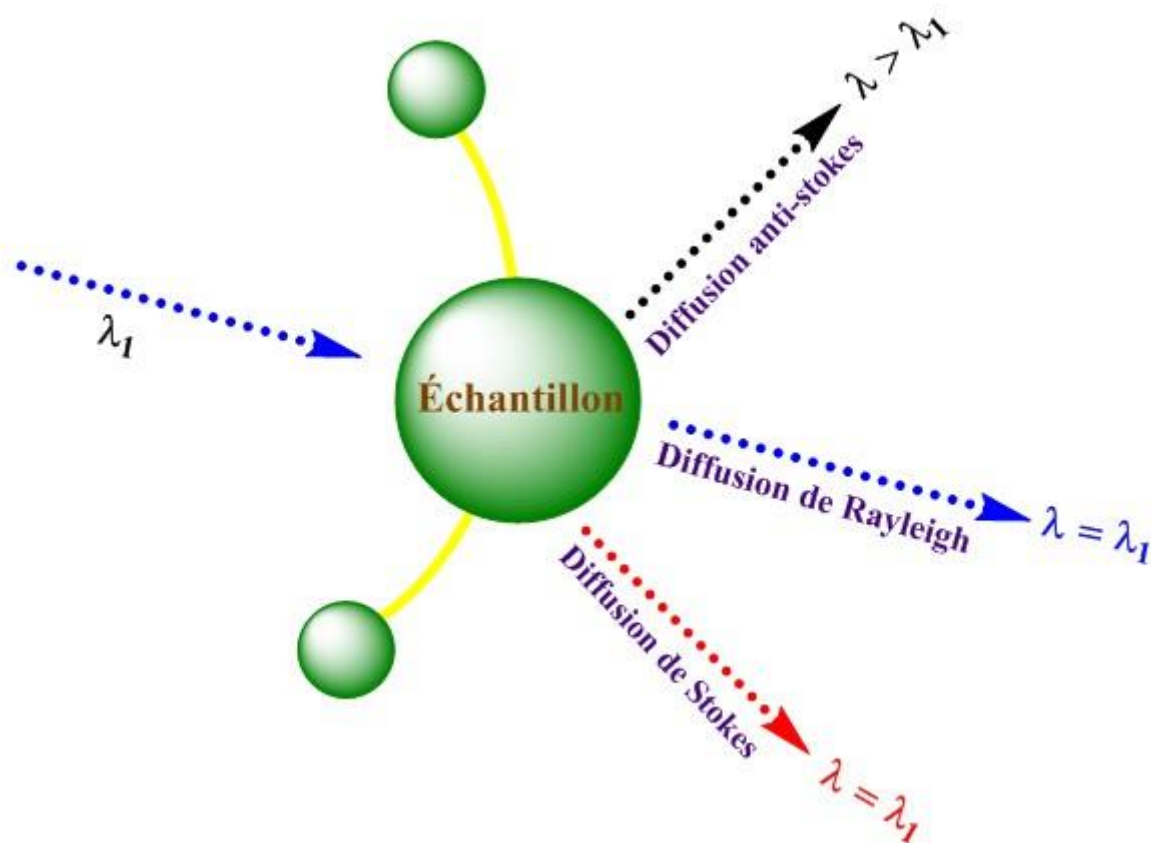


Figure.II.7. Principe du spectre Raman.

Le processus Raman repose sur la diffusion de la source laser cohérente utilisée pour les mesures. Les positions des pics des raies Raman sont déterminées par les énergies vibratoires associées aux liaisons moléculaires. Cette technique permet de caractériser les modes de vibration, de rotation et d'autres fréquences [25, 26].

Les études Raman ont été effectuées sur des échantillons sous forme de poudres ou de granulés. Les propriétés vibrationnelles des échantillons fournissent des informations précieuses sur leurs caractéristiques cristallines, telles que leurs phases et leur qualité cristalline.

II.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est une méthode spectroscopique simple et sensible largement utilisée en chimie organique et inorganique, ainsi que dans la recherche sur les semi-conducteurs. Elle permet de détecter la position (exprimée en nombre d'ondes, cm^{-1}) et l'intensité des bandes d'absorption vibratoire caractéristiques, ce qui facilite l'identification de la composition chimique des échantillons. Les données brutes enregistrées sont ensuite

transformées en spectre de transmittance, $T = I / I_0$, ou d'absorbance $A = -\log(T)$, où I_0 et I représentent respectivement les intensités incidente et transmise par l'échantillon, grâce à une technique de traitement des données appelée transformée de Fourier. Le rayonnement infrarouge traverse le cristal et n'interagit avec l'échantillon qu'à l'interface entre les deux matériaux.

Dans cette thèse, les mesures IRTF ont été effectuées à l'aide de l'instrument PerkinElmer Spectrum Two, comme illustré dans la **Figure.II.8**. Cet instrument permet une analyse simultanée dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} .

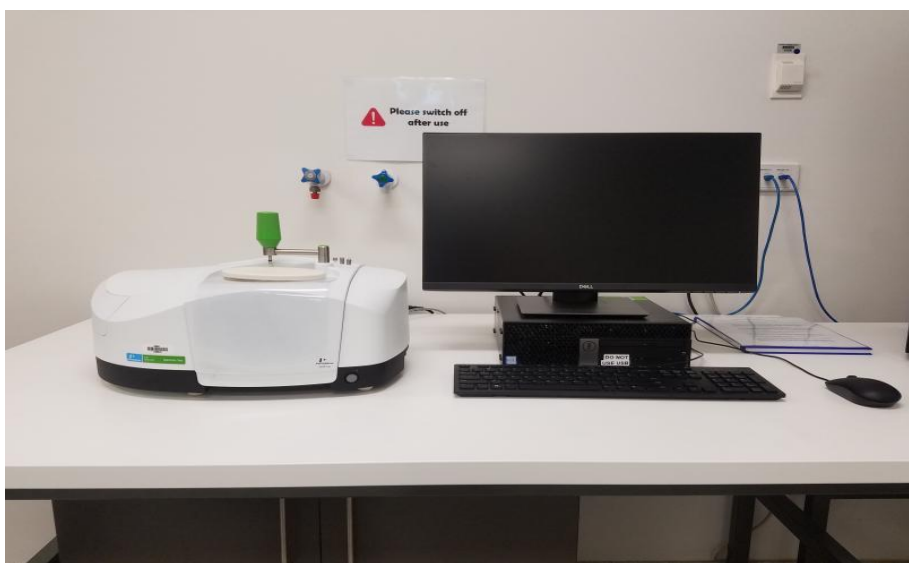


Figure.II.8. L'instrument de IRTF Perkin Elmer Spectrum Two.

II.3.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est un outil essentiel pour l'analyse morphologique et chimique des matériaux sous un faisceau d'électrons à haute énergie. Les électrons, émis par une cathode à émission de champ schottky, sont accélérés grâce à une différence de potentiel entre la cathode et l'anode [27]. La source d'électrons peut être un filament de tungstène ou un canon à émission de champ. Le système entier comprend le trajet du faisceau d'électrons, avec des ouvertures et des lentilles électromagnétiques, pour produire un faisceau d'électrons concentré. Lorsque ce faisceau touche la surface de l'échantillon, des électrons sont éjectés et capturés par le détecteur. Il existe plusieurs types de détecteurs, tels que le détecteur d'électrons secondaires, le détecteur d'électrons rétrodiffusés et le détecteur de rayons X, qui renseignent sur la manière dont les faisceaux

d'électrons interagissent avec la surface de l'échantillon [27]. En mesurant le rendement des électrons secondaires ou rétrodiffusés en fonction de la position du faisceau électronique focalisé, la région superficielle de l'échantillon peut être directement imagée par un balayage rapide [28].

Les images d'électrons secondaires (SEI) fournissent une excellente vue de la topographie de la surface, bien que l'ombrage des électrons émis par les surfaces rugueuses puisse survenir. Quant aux images d'électrons rétrodiffusés, elles peuvent révéler des informations précieuses sur la composition chimique, grâce à la sensibilité de la rétrodiffusion au numéro atomique des atomes cibles. La composition élémentaire peut être mesurée par analyse élémentaire, en utilisant la technique des rayons X à dispersion d'énergie (EDS) du MEB.

Dans cette thèse, toutes les images en vue plane ont été principalement capturées à l'aide du Thermo Fisher Scientific Quattro ESEM, tel que représenté dans la **Figure.II.9**. Les échantillons ont été fixés à l'aide d'un ruban adhésif en carbone sur un porte-échantillon en aluminium spécialement conçu pour une utilisation avec le microscope électronique.



Figure.II.9. Thermo Fisher Scientific Quattro ESEM.

II.3.5. Spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible (UV-Vis)

La spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible (UV-Vis) permet de mesurer l'absorption de photons dans la région ultraviolet-visible par des molécules ou des semi-conducteurs suite à une transition électronique de l'état fondamental à un état excité. Cet outil est largement utilisé en chimie analytique pour caractériser les propriétés optiques et électroniques des matériaux semi-conducteurs [29].

Lorsque des paires électron-trou dans la matrice cristalline du semi-conducteur absorbent des photons correspondant à sa bande interdite (E_g), les électrons sont excités vers la bande de conduction (BC) tandis que les trous chargés positivement demeurent dans la bande de valence (BV) inférieure. Ce processus, appelé photoexcitation, confère aux semi-conducteurs la capacité de stocker et de convertir l'énergie solaire. L'énergie ou la longueur d'onde des photons absorbés peut être modifiée en faisant varier la taille des cristallites, influencée par l'effet de confinement quantique résultant de la très petite taille des cristallites. Cette variation affecte directement le niveau de la bande interdite en fonction de la taille [30-32].

En pratique, ce principe est souvent utilisé pour élargir la bande interdite des semi-conducteurs à bande interdite étroite, comme le silicium, en diminuant la taille des nanocristaux afin d'améliorer la réponse optique sur une large gamme de spectres.

Dans le cadre de cette thèse, les spectres d'absorption UV-Vis ont été collectés à l'aide du spectromètre UV/Vis PerkinElmer Lambda 35, comme illustré dans la **Figure.II.10.** dans des conditions ambiantes, avec une gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm.



Figure.II.10. Le spectromètre UV/Vis Perkin Elmer Lambda 35.

II.4. Dégradation photocatalytique du colorant

Les échantillons synthétisés ont été soumis à un test photocatalytique en utilisant le colorant cationique Rh-B. L'expérience a été réalisée sous irradiation solaire. Une quantité connue de catalyseur (0,1 g) a été ajoutée à 100 ml de Rh-B (pH moyen = 6,24) avec une concentration de 5 mg/L dans une bouteille en verre. Le mélange a été agité dans l'obscurité pendant 30 minutes pour établir l'équilibre d'adsorption et de désorption tout en maintenant une température de 25 °C à l'aide d'un circuit d'eau fermé. Après irradiation solaire, un échantillon de 5 ml de la solution exposée au rayonnement pendant 15 minutes a été prélevé et analysé par spectroscopie UV-visible à une longueur d'onde de 554 nm. L'ensemble de la procédure s'est déroulé en 180 minutes.

L'efficacité de la dégradation a été calculée à l'aide de l'équation **eq.II.1 [33]** :

$$R \% = [1 - (C_t / C_0)] \times 100\% = [1 - (A_t / A_0)] \times 100\% \quad \text{eq.II.1}$$

Dans l'équation, (C_0) représente la concentration initiale de Rh-B et (A_0) représente l'absorbance initiale. (C_t) et (A_t) représentent respectivement la concentration et l'absorbance du Rh-B à l'instant (t) pendant la photocatalyse. La valeur (R) représente l'efficacité de la photodégradation exprimée en pourcentage.

II.4.1. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage est essentielle pour quantifier les contaminants à partir de l'analyse spectrophotométrique. Elle est tracée en fonction de la concentration (sur l'axe des abscisses) par rapport à la réponse obtenue (absorbance, sur l'axe des ordonnées). Un ajustement linéaire est réalisé entre ces deux paramètres (voir la **Figure.II.11. (b)**), où Abs représente l'absorbance, c la concentration (mg/L), et m la pente ajustée, correspondant au coefficient d'extinction molaire de la loi de Beer-Lambert. Le spectre d'absorption de la solution de colorant RhB, avec une concentration de 5 mg/L et sans catalyseur, est représenté dans la **Figure.II.11. (a)**. La longueur d'onde d'absorption maximale est de $\lambda_{\max} = 554$ nm, ce qui en fait le choix central de notre étude.

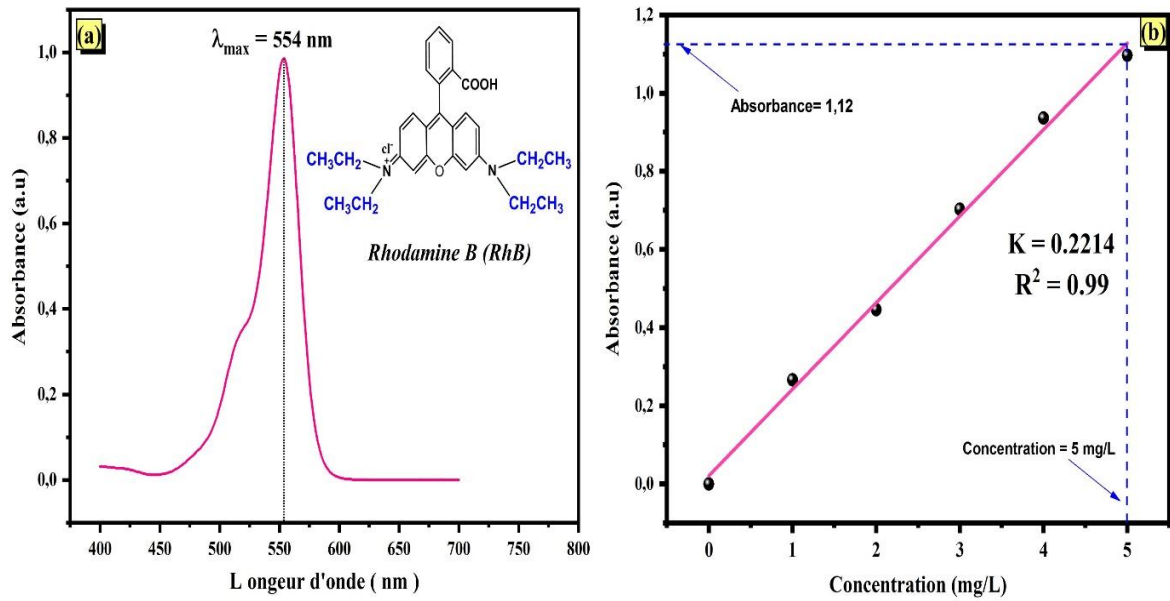


Figure.II.11. (a) Spectre d'absorption de RhB (b) Courbe d'étalonnage RhB.

II.4.2. Cinétique des réactions photocatalytiques

En photocatalyse hétérogène, le processus de réaction est souvent interprété comme étant cinétiquement contrôlé par la diffusion de la poudre initiale dans la phase de solution, suivant le modèle de réaction de type Langmuir-Hinshelwood ou pseudo-premier ordre. L'expression mathématique de ce modèle est la suivante :

$$d[A] = -k dt$$

Si nous considérons qu'initialement, à l'instant $t=0$, la concentration est $[A]=[A_0]$, elle évolue à $[A]_{(t)}$ à l'instant t . Dans le cas d'un processus du premier ordre, la dépendance temporelle de la concentration du réactif est représentée par :

$$[A]_{(t)} = [A_0] \cdot \exp^{-kt}$$

De plus, en traçant le $\ln[A]$ en fonction du temps, nous pouvons déduire la constante de vitesse de réaction (k) à partir de la pente de la courbe

II.4.3. Analyse des espèces actives (scavengers)

Après une excitation de bande à bande, les porteurs de charge photo-induits peuvent migrer vers la surface du semi-conducteur et participer à des réactions d'oxydoréduction en réagissant avec O_2 / H_2O / OH^- existant dans le système pour générer une variété d'espèces actives, telles que l'anion radical superoxyde ($\cdot O_2^-$), le radical hydroxyle ($\cdot OH$), l'oxygène singulet (1O_2), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), connues sous le nom d'espèces réactives de l'oxygène (ROS), qui sont principalement responsables de l'oxydation photocatalytique des colorants organiques en solution aqueuse. Les comportements de ces espèces actives sont de bons indicateurs de la structure de la bande électronique et du mécanisme photocatalytique des photocatalyseurs semi-conducteurs. Les méthodes de détection comprennent la spectroscopie de résonance de spin électronique (ESR), la chimiluminescence, la spectroscopie de masse, et les capteurs.

Dans cette thèse, l'implication de $\cdot O_2^-$, $\cdot OH$, h^+ dans la photodégradation du RhB sous l'effet de la lumière visible a été étudiée en utilisant le nitrate de sodium ($NaNO_3$), de l'isopropanol (IPA) et de l'oxalate de sodium ($C_2Na_2O_4$) comme piègeurs. Dans chaque expérience, 7 mmol de piègeurs ont été ajoutés dans le système photocatalytique qui a ensuite été irradié et a commencé les activités de piégeage sous irradiation de lumière visible.

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, on a décrit les différentes étapes de la synthèse des sels fondus, des méthodes de caractérisation utilisées pour analyser les précurseurs et les composites. Il pourrait également mettre en avant l'importance des différentes techniques expérimentales pour l'avancement de la recherche dans le domaine étudié.

RÉFÉRENCES

- [1] Y. Mao, T. J. Park, F. Zhang, H. Zhou, and S. S. Wong, “Environmentally Friendly Methodologies of Nanostructure Synthesis,” *Small*, vol. 3, no. 7, pp. 1122–1139, Jul. 2007, [doi: 10.1002/SMLL.200700048](https://doi.org/10.1002/SMLL.200700048).
- [2] Y. Mao *et al.*, “Luminescence of nanocrystalline erbium-doped yttria,” *Adv Funct Mater*, vol. 19, no. 5, pp. 748–754, Mar. 2009, [doi: 10.1002/ADFM.200800880](https://doi.org/10.1002/ADFM.200800880)
- [3] J. P. Zuniga, M. Abdou, S. K. Gupta, and Y. Mao, “Molten-Salt Synthesis of Complex Metal Oxide Nanoparticles,” *JoVE (Journal of Visualized Experiments)*, no. 140, p. e58482, Oct. 2018, [doi: 10.3791/58482](https://doi.org/10.3791/58482).
- [4] Z. Lou, M. He, R. Wang, W. Qin, D. Zhao, and C. Chen, “Large-scale synthesis of monodisperse magnesium ferrite via an environmentally friendly molten salt route,” *Inorg Chem*, vol. 53, no. 4, pp. 2053–2057, Feb. 2014, [doi: 10.1021/IC402558T](https://doi.org/10.1021/IC402558T)
- [5] N. V. Plechkova and K. R. Seddon, “Applications of ionic liquids in the chemical industry,” *Chem Soc Rev*, vol. 37, no. 1, pp. 123–150, Dec. 2007, [doi: 10.1039/B006677J](https://doi.org/10.1039/B006677J).
- [6] Y. Mao, X. Guo, J. Y. Huang, K. L. Wang, and J. P. Chang, “Luminescent Nanocrystals with A₂B₂O₇ Composition Synthesized by a Kinetically Modified Molten Salt Method,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 4, pp. 1204–1208, Jan. 2009, [doi: 10.1021/JP807111H](https://doi.org/10.1021/JP807111H).
- [7] X. Liu, N. Fechner, and M. Antonietti, “Salt melt synthesis of ceramics, semiconductors and carbon nanostructures,” *Chem Soc Rev*, vol. 42, no. 21, pp. 8237–8265, Oct. 2013, [doi: 10.1039/C3CS60159E](https://doi.org/10.1039/C3CS60159E).
- [8] S. K. Gupta and Y. Mao, “A review on molten salt synthesis of metal oxide nanomaterials: Status, opportunity, and challenge,” *Prog Mater Sci*, vol. 117, p. 100734, Apr. 2021, [doi: 10.1016/J.PMATSCI.2020.100734](https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2020.100734).
- [9] Z. Huang *et al.*, “Molten salt synthesis of La₂Zr₂O₇ ultrafine powders,” *Ceram Int*, vol. 42, no. 5, pp. 6221–6227, Apr. 2016, [doi: 10.1016/J.CERAMINT.2016.01.004](https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2016.01.004).

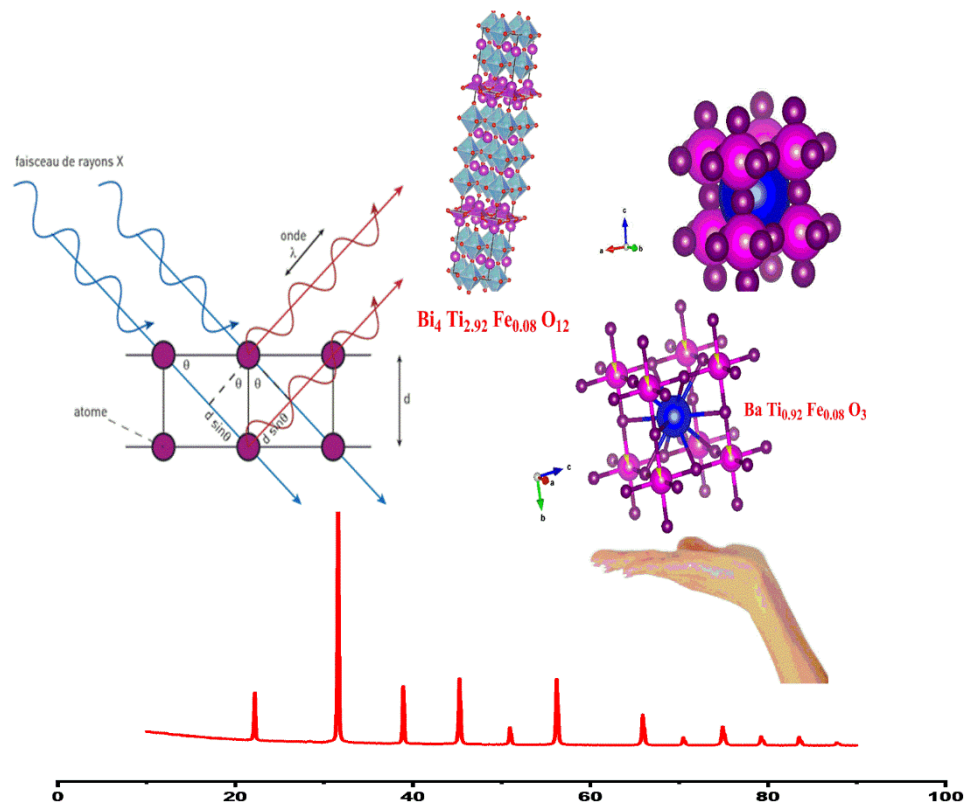
- [10] Y. Yang, Y. Ma, C. Lu, S. Li, and M. Zhu, "Molten salt technique for the synthesis of carbon-based materials for supercapacitors," *Green Chemistry*, vol. 25, no. 24, pp. 10209–10234, Dec. 2023, [doi: 10.1039/D3GC03525E](https://doi.org/10.1039/D3GC03525E).
- [11] M. A. Einarsrud and T. Grande, "1D oxide nanostructures from chemical solutions," *Chem Soc Rev*, vol. 43, no. 7, pp. 2187–2199, Mar. 2014, [doi: 10.1039/C3CS60219B](https://doi.org/10.1039/C3CS60219B).
- [12] L. Li *et al.*, "Wire structure and morphology transformation of niobium oxide and niobates by molten salt synthesis," *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 7, pp. 1207–1213, Apr. 2009, [doi: 10.1021/CM802776G](https://doi.org/10.1021/CM802776G).
- [13] C. K. X. G. H. W. Y. K. L. C. L. Z. W.Z. Wang, "Preparation of Smooth Single-Crystal Mn₃O₄ Nanowires," *Advanced Materials*, vol. 14, no. 11, May 2002.
- [14] C. Y. Xu, Q. Zhang, H. Zhang, L. Zhen, J. Tang, and L. C. Qin, "Synthesis and characterization of single-crystalline alkali titanate nanowires," *J Am Chem Soc*, vol. 127, no. 33, pp. 11584–11585, Aug. 2005, [doi: 10.1021/JA0519841](https://doi.org/10.1021/JA0519841).
- [15] Y. Mao, S. Banerjee, and S. S. Wong, "Large-Scale Synthesis of Single-Crystalline Perovskite Nanostructures," *J Am Chem Soc*, vol. 125, no. 51, pp. 15718–15719, Dec. 2003, [doi: 10.1021/JA038192W](https://doi.org/10.1021/JA038192W).
- [16] A. M. Beyene, C. Baek, W. K. Jung, P. Ragupathy, and D. K. Kim, "Understanding the role of oxygen ion (O²⁻) activity in 1-D crystal growth of rutile TiO₂ in molten salts," *CrystEngComm*, vol. 20, no. 4, pp. 487–495, Jan. 2018, [doi: 10.1039/C7CE01807J](https://doi.org/10.1039/C7CE01807J).
- [17] R. Roper *et al.*, "Molten salt for advanced energy applications: A review," *Ann Nucl Energy*, vol. 169, p. 108924, May 2022, [doi: 10.1016/J.ANUCENE.2021.108924](https://doi.org/10.1016/J.ANUCENE.2021.108924).
- [18] L. Li, J. Deng, J. Chen, and X. Xing, "Topochemical molten salt synthesis for functional perovskite compounds," *Chem Sci*, vol. 7, no. 2, pp. 855–865, Jan. 2016, [doi: 10.1039/C5SC03521J](https://doi.org/10.1039/C5SC03521J).
- [19] H. Menasra, K. Bounab, Z. Necira, A. Meklid, and A. Boutarfaia, "Effect of the Synthesis Route on the Structural, Morphological and Dielectric Properties of Bi₄(Ni_{2/3},Ta_{1/3})_{0.08}Ti_{2.92}O₁₂ Aurivillius Phases," *International Journal of Thin Film Science and Technology*, vol. 9, no. 3, Sep. 2021, Accessed: Mar. 08, 2024. [Online]. Available: <https://digitalcommons.aaru.edu.jo/ijtfst/vol9/iss3/8>

- [20] S. He *et al.*, “Low-temperature molten salt synthesis of MoS₂@CoS₂ heterostructures for efficient hydrogen evolution reaction,” *Chemical Communications*, vol. 56, no. 41, pp. 5548–5551, May 2020, [doi: 10.1039/D0CC01726D](https://doi.org/10.1039/D0CC01726D).
- [21] G. J. Kolb, “Economic evaluation of solar-only and hybrid power towers using molten-salt technology,” *Solar Energy*, vol. 62, no. 1, pp. 51–61, Jan. 1998, [doi: 10.1016/S0038-092X\(97\)00075-3](https://doi.org/10.1016/S0038-092X(97)00075-3).
- [22] S. Li, J. Song, Y. Che, S. Jiao, J. He, and B. Yang, “Advances in Molten Salt Synthesis of Non-oxide Materials,” *Energy & Environmental Materials*, vol. 6, no. 2, p. e12339, Mar. 2023, [doi: 10.1002/EEM2.12339](https://doi.org/10.1002/EEM2.12339).
- [23] Y. Liu, G. Zhu, J. Peng, J. Gao, C. Wang, and P. Liu, “One-step molten-salt method fabricated Bi₂Ti₂O₇/Bi₄Ti₃O₁₂ composites with enhanced photocatalytic activity,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 2, pp. 2172–2182, Jan. 2017, [doi: 10.1007/S10854-016-5782-9](https://doi.org/10.1007/S10854-016-5782-9).
- [24] I. Chérif, Y. O. Dkhil, S. Smaoui, K. Elhadef, M. Ferhi, and S. Ammar, “X-Ray Diffraction Analysis by Modified Scherrer, Williamson–Hall and Size–Strain Plot Methods of ZnO Nanocrystals Synthesized by Oxalate Route: A Potential Antimicrobial Candidate Against Foodborne Pathogens,” *J Clust Sci*, vol. 34, no. 1, pp. 623–638, Jan. 2023, [doi: 10.1007/S10876-022-02248-Z/METRICS](https://doi.org/10.1007/S10876-022-02248-Z/METRICS).
- [25] G. Gouadec and P. Colombari, “Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties,” *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 53, no. 1, pp. 1–56, Mar. 2007, [doi: 10.1016/J.PCRYSGROW.2007.01.001](https://doi.org/10.1016/J.PCRYSGROW.2007.01.001).
- [26] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown, “Introductory Raman Spectroscopy: Second Edition,” *Introductory Raman Spectroscopy: Second Edition*, pp. 1–434, 2003, [doi: 10.1016/B978-0-12-254105-6.X5000-8](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-254105-6.X5000-8).
- [27] L. Reimer, “Scanning Electron Microscopy,” vol. 45, 1998, [doi: 10.1007/978-3-540-38967-5](https://doi.org/10.1007/978-3-540-38967-5).
- [28] L. Pavesi and R. Turan, “Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications,” *Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications*, pp. 1–627, Apr. 2010, [doi: 10.1002/9783527629954](https://doi.org/10.1002/9783527629954).

- [29] P. Xia *et al.*, “Advances in the optical and electronic properties and applications of bismuth-based semiconductor materials,” *J Mater Chem C Mater*, vol. 12, no. 5, pp. 1609–1624, Feb. 2024, [doi: 10.1039/D3TC03329E](https://doi.org/10.1039/D3TC03329E).
- [30] G. D. Scholes, M. Jones, and S. Kumar, “Energetics of Photoinduced Electron-Transfer Reactions Decided by Quantum Confinement,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 37, pp. 13777–13785, Sep. 2007, [doi: 10.1021/JP0754583](https://doi.org/10.1021/JP0754583).
- [31] L. T. Canham, “Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers,” *Appl Phys Lett*, vol. 57, no. 10, pp. 1046–1048, Sep. 1990, [doi: 10.1063/1.103561](https://doi.org/10.1063/1.103561).
- [32] V. Lehmann and U. Gösele, “Porous silicon formation: A quantum wire effect,” *Appl Phys Lett*, vol. 58, no. 8, pp. 856–858, Feb. 1991, [doi: 10.1063/1.104512](https://doi.org/10.1063/1.104512).
- [33] Q. Zhou, L. Zhang, L. Zhang, B. Jiang, and Y. Sun, “In-situ constructed 2D/2D ZnIn₂S₄/Bi₄Ti₃O₁₂ S-scheme heterojunction for degradation of tetracycline: Performance and mechanism insights,” *J Hazard Mater*, vol. 438, p. 129438, Sep. 2022, [doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2022.129438](https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2022.129438).

CHAPITRE III :

L'étude structurale et morphologique du BIT dopé, 8%Fe-BT et du composite BIT dopé / 8%Fe-BT (Résultats et discussion)



III.1. Introduction

L'efficacité des matériaux photocatalytiques dans la dégradation des polluants et la production d'énergie renouvelable dépend fortement de leurs propriétés physico-chimiques. Par conséquent, une caractérisation approfondie est essentielle pour comprendre et optimiser leurs performances. Ce chapitre se concentre sur l'analyse détaillée de trois matériaux photocatalytiques prometteurs : l'Aurivillius BIT dopé, la pérovskite 8%Fe-BT et l'hétérojonction BIT dopé/ 8%Fe-BT.

La section 1 examine l'Aurivillius BIT dopé, un matériau connu pour ses propriétés diélectriques et ferroélectriques, qui a récemment suscité un intérêt en tant que photocatalyseur potentiel. Les analyses DRX, IRTF, Raman et MEB/EDS sont utilisées pour caractériser sa structure cristalline, sa composition chimique et sa morphologie.

La section 2 se concentre sur la pérovskite 8%Fe-BT, un matériau qui a démontré des propriétés photocatalytiques remarquables, notamment en raison de sa bande interdite ajustable et de sa forte absorption de la lumière visible. Les techniques de caractérisation telles que DRX, IRTF, Raman et MEB/EDS sont employées pour élucider ses caractéristiques structurelles et chimiques.

Enfin, la section 3 explore l'hétérojonction BIT dopé/ 8%Fe-BT, un composite innovant combinant les avantages des deux matériaux précédents. L'objectif est de réaliser une synergie entre les propriétés des deux composants pour améliorer l'efficacité photocatalytique. Les analyses DRX, IRTF, Raman et MEB/EDS sont utilisées pour caractériser le composite et comprendre l'interaction entre les deux phases.

À travers ce chapitre, nous visons à établir une compréhension approfondie des propriétés physico-chimiques de ces matériaux photocatalytiques, ce qui est crucial pour leur application future dans le domaine de l'environnement et de l'énergie.

III.2. Aurivillius BIT dopé

III.2.1. Analyse DRX de BIT dopé

Dans cette section, nous présentons les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) des échantillons BIT dopé, à savoir $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$ (BFT1), $\text{Bi}_{3.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BBT2) et $\text{Bi}_{3.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Ti}_{2.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$ (BBFT3). La **Figure.III.1.** illustre les diffractogrammes RX obtenus pour les échantillons BFT1, BBT2 et BBFT3 après calcination à 850 °C. Ces diffractogrammes révèlent une structure cristalline orthorhombique pour tous les échantillons, confirmant ainsi leur appartenance au groupe d'espace Aba_2 .

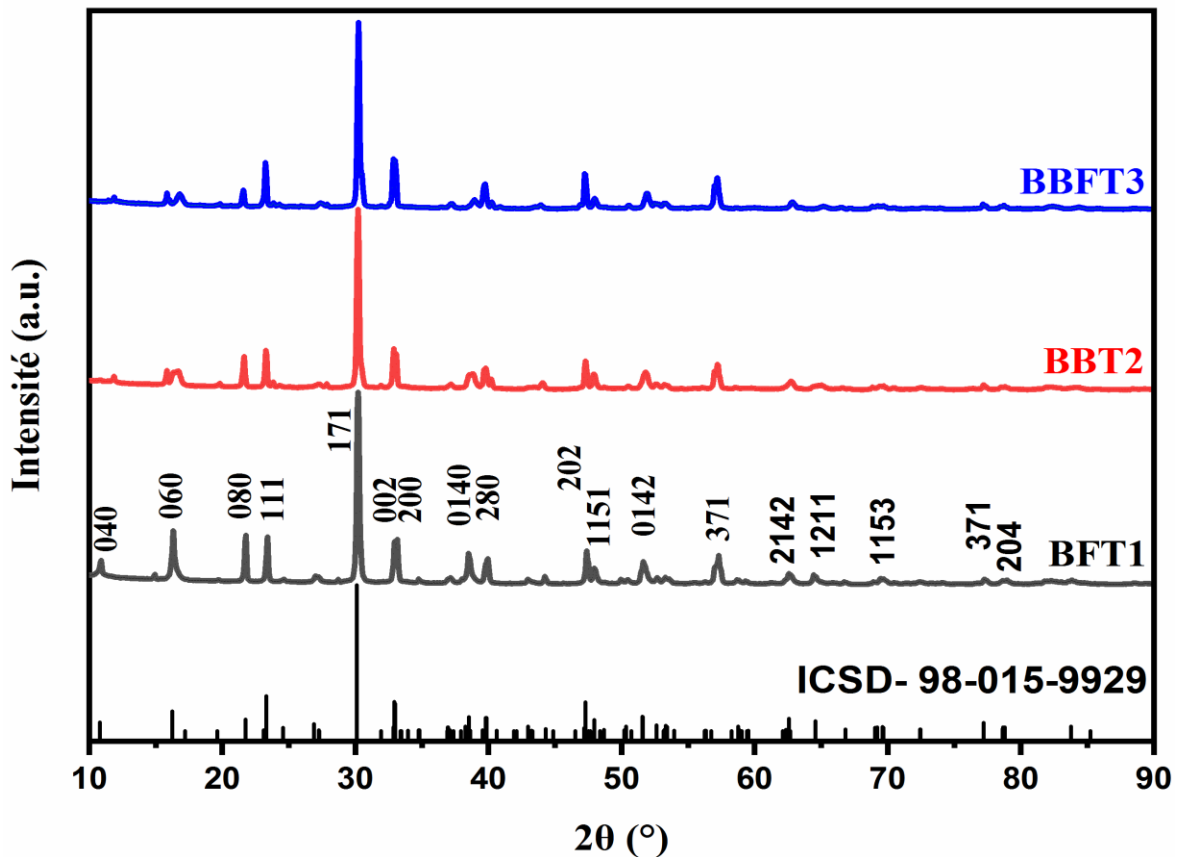


Figure.III.1. Diffractogrammes RX des BFT1, BBT2 et BBFT3 calcinés à 850°C.

Les pics de diffraction de tous les échantillons correspondent parfaitement à ceux de la fichier JCPDS (ICSD-98-015-9929). Cependant, de légères variations du pic le plus élevé (171) de $30,105^\circ$ à $31,185^\circ$, $31,181^\circ$ et $31,219^\circ$ ont été observées pour les échantillons BFT1, BBT2 et BBFT3, respectivement. Ces variations peuvent être attribuées au rayon ionique

des ions de substitution dans la maille cristalline [1, 2]. Plus précisément, les ions Fe³⁺ (0,645 Å) remplacent les ions (Ti⁴⁺ / site B) de BFT1, les ions Ba²⁺ (1,35 Å) remplacent les ions (Bi³⁺ / site A) de BBT2 et les ions Fe³⁺ et Ba²⁺ sont dopés de manière simultanée dans les sites de Ti⁴⁺ et de Bi³⁺ de BBFT3 (voir le **Tableau III.1.**). En outre, le facteur de tolérance (t) est un terme qui permet d'évaluer la stabilité de la structure de la pérovskite à l'aide de l'équation suivante :

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2} * (R_B + R_O)} \quad \text{eq.III.1}$$

Où R_A, R_B et R_O sont les rayons ioniques du site A, du site B et des atomes d'oxygène, respectivement. Les valeurs calculées de (t) sont listées dans le **Tableau III.1.**

Tableau.III.1. Les paramètres structuraux de BFT1, BBT2 et BBFT3.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V (Å ³)	Taille des cristallites W-H (nm)	Facteur de tolérance (t)
BIT (98-015-9929)	5.4260	32.6830	5.4370	964.19
BFT1	5.3998	32.5507	5.4332	954.98	53.96	0.8151
BBT2	5.4166	32.851	5.4460	969.06	26.61	0.8169
BBFT3	5.4224	32.9304	5.4370	970.84	21.90	0.8168

Les résultats du facteur de tolérance, inférieurs à 0,9, indiquent la stabilité de la structure de la pérovskite et la déformation orthorhombique de celle-ci.

Pour déterminer la taille des cristallites (D), la **Figure.III.2** présente le diagramme de Williamson-Hall de tous les échantillons [3], obtenu à l'aide de l'équation suivante :

$$\beta \cos\theta = k \lambda / D + 4\epsilon \sin\theta \quad \text{eq.III.2}$$

Dans cette équation, D représente la taille des cristallites, ε représente la déformation de la maille, k = 0,9 est le facteur de forme, λ = 1,5406 Å est la longueur d'onde des rayons X et β représente la largeur à mi-hauteur.

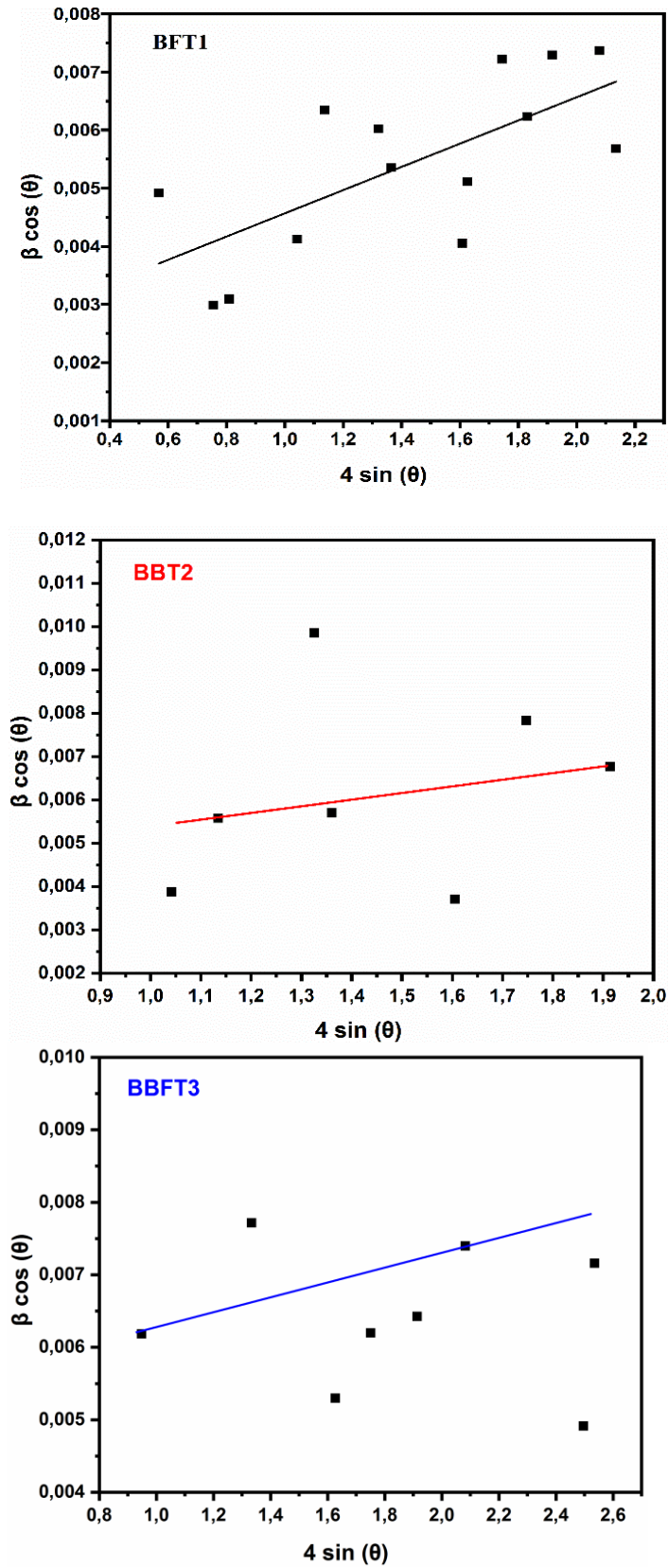


Figure.III.2. Diagramme de Williamson-Hall (W-H) de BFT1, BBT2 et BBFT3.

Il est important de souligner que les valeurs rapportées dans le **Tableau III.1.** démontrent une diminution progressive de la taille des cristallites pour les échantillons BFT1, BBT2 et BBFT3, passant respectivement de 53.96 nm, 26.61 nm à 21.90 nm. Cette tendance à une diminution de la taille des cristallites peut être attribuée à divers facteurs, notamment les conditions de synthèse, la température de calcination [4] et la composition des matériaux nature de dopants [5], et pourrait avoir des implications significatives sur les propriétés physiques et chimiques des matériaux étudiés [6].

III.2.2. Analyse IRTF de BIT dopé

L'analyse par spectroscopie IRTF a permis d'identifier les groupes fonctionnels structuraux et de surface présents dans les échantillons BFT1, BBT2 et BBFT3, dans la gamme de 400-4000 cm^{-1} , comme illustré sur la **Figure.III.3.**

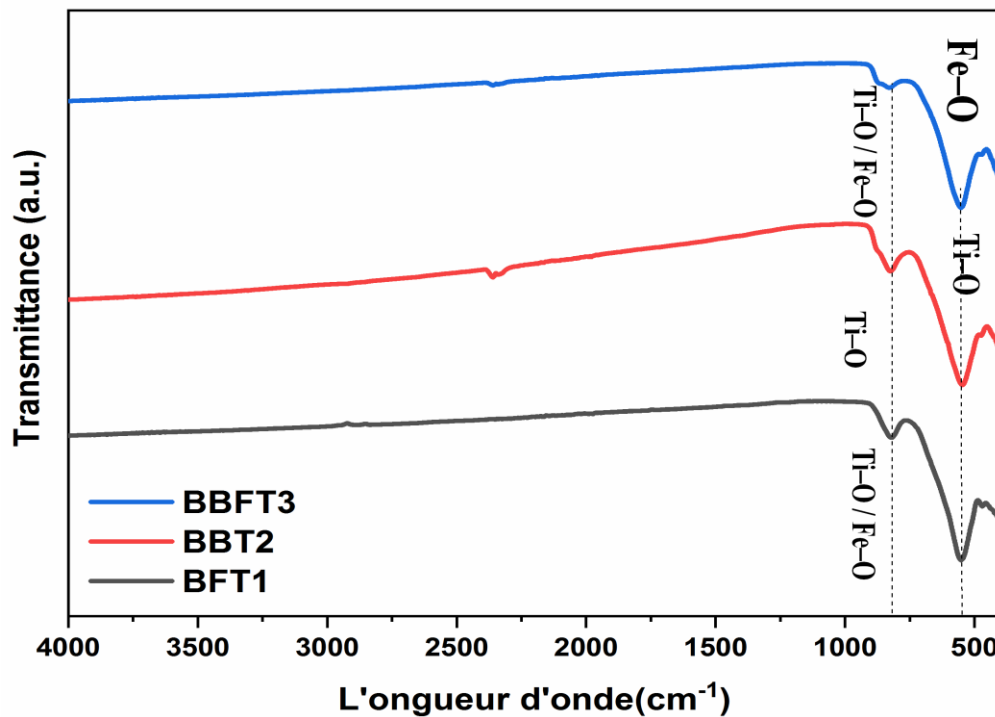


Figure.III.3. IRTF spectres de BFT1, BBT2 et BBFT3.

Les bandes observées à 550 cm^{-1} et 821 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations de flexion des liaisons Fe-O ou Ti-O et aux vibrations des atomes d'oxygène dans l'octaèdre $[\text{TiO}_6]$ (Ti ou Fe) de la structure Aurivillius BIT. De plus, l'absence d'autres pics

dans les spectres infrarouges suggère que les fondants salins n'ont pas subi d'autres réactions et ont été éliminés avec succès, ce qui confirme la pureté des échantillons [7].

III.3.3. Analyse Raman de BIT dopé

Les spectres Raman des échantillons BFT1, BBT2 et BBFT3 ont été mesurés dans la gamme spectrale de 50-1000 cm^{-1} pour étudier l'impact du dopage Ba^{2+} et Fe^{3+} sur les sites A et B dans le réseau d'Aurivillius BIT (voir la **Figure.III.4.**). Le spectre Raman présente des modes à 59, 116, 225, 269, 535 et 848 cm^{-1} , cohérents avec les études Raman précédentes sur le BIT orthorhombique [8, 9].

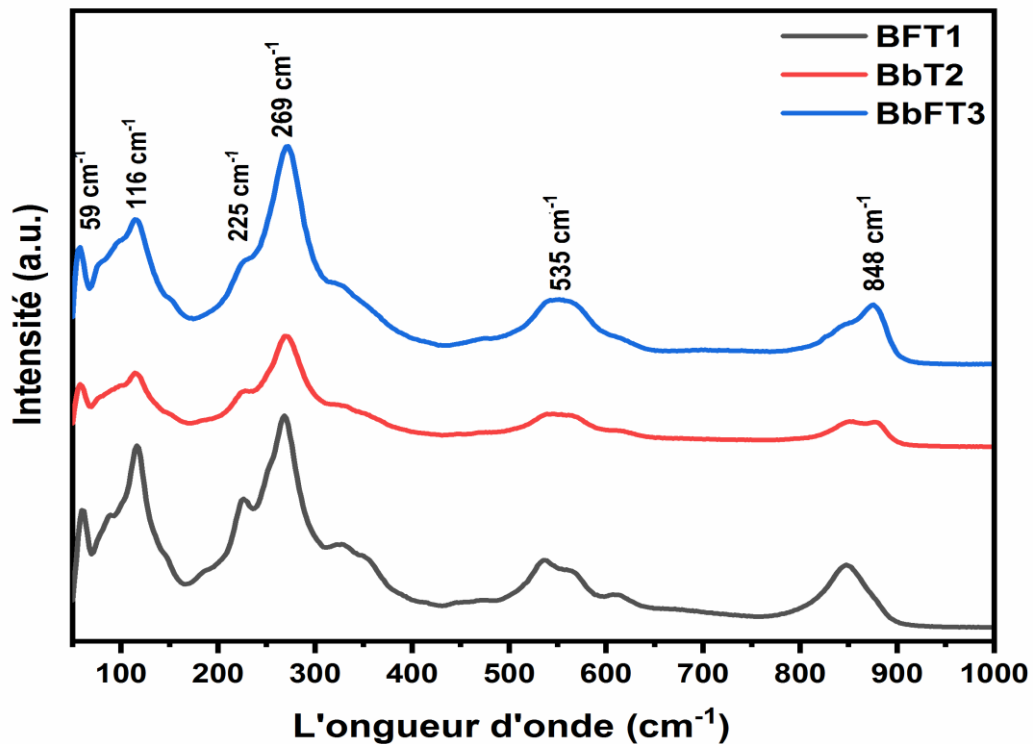


Figure.III.4. Spectres Raman de BFT1, BBT2 et BBFT3.

Le mode à 59 cm^{-1} correspond au déplacement des ions Bi^{3+} dans la couche de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, tandis que le mode à environ 116 cm^{-1} provient des vibrations des cations du site A (Bi^{3+} , Ba^{2+}) dans la structure de la pérovskite. Les vibrations des ions Bi^{3+} dans la couche de pérovskite présentent généralement des bandes Raman à basse fréquence ($<200 \text{ cm}^{-1}$), tandis que les modes à haute fréquence ($>200 \text{ cm}^{-1}$) sont attribués aux modes intrinsèques de l'octaèdre TiO_6 [10, 11].

Les modes de vibration à 225 et 269 cm^{-1} sont associés à la distorsion orthorhombique, précisément les vibrations de torsion et de flexion à angle interne de Ti-O représentant la distorsion de l'octaèdre TiO_6 . En outre, les modes à 535 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'étirement des chaînes octaédriques O-Ti-O entre les couches de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ [12, 13].

En outre, on observe que les deux bandes à 330 et 353 cm^{-1} , ainsi que les deux bandes à 535 et 563 cm^{-1} , tendent à fusionner en un seul pic et disparaissent ensuite lors de la substitution du site A, ce qui indique la distorsion du TiO_6 octaédrique. Ces résultats Raman sont en accord avec les diagrammes de diffraction des rayons X.

Enfin, un faible mode de vibration à 848 cm^{-1} , indiquant le mode de vibration symétrique d'étirement Ti-O (étirement de l'octaèdre le long de l'axe c), est présent. Ce mode de vibration est associé aux vibrations ioniques du site B ($\text{Fe}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$) et influence les vibrations ioniques du site A [14, 15].

III.2.4. Analyse MEB/EDS de BIT dopé

La microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie d'énergie dispersée (EDS) ont été utilisées pour examiner tous les échantillons traités, comme illustré sur la **Figure.III.5. (a)-(c)**. L'analyse a révélé la présence de microstructures en forme de plaque. La taille moyenne de ces structures, déterminée à l'aide du logiciel Image J, variait de 0,8 à 1,4 μm . Cette observation suggère que la synthèse a conduit à la formation de particules de taille micrométrique, ce qui pourrait avoir des implications significatives sur les propriétés physiques et chimiques des échantillons. Par exemple, les microstructures en forme de plaque pourraient augmenter la surface spécifique des échantillons, ce qui pourrait favoriser les réactions chimiques ou les interactions avec d'autres matériaux [16].

De plus, les mesures d'épaisseur pour tous les échantillons ont montré des résultats comparables : 0,125 μm pour BFT1, 0,154 μm pour BBT2 et 0,164 μm pour BBFT3. Ces variations d'épaisseur pourraient être dues à des différences dans la composition des échantillons, et pourraient influencer diverses propriétés telles que la conductivité électrique [17] ou la capacité d'adsorption [18].

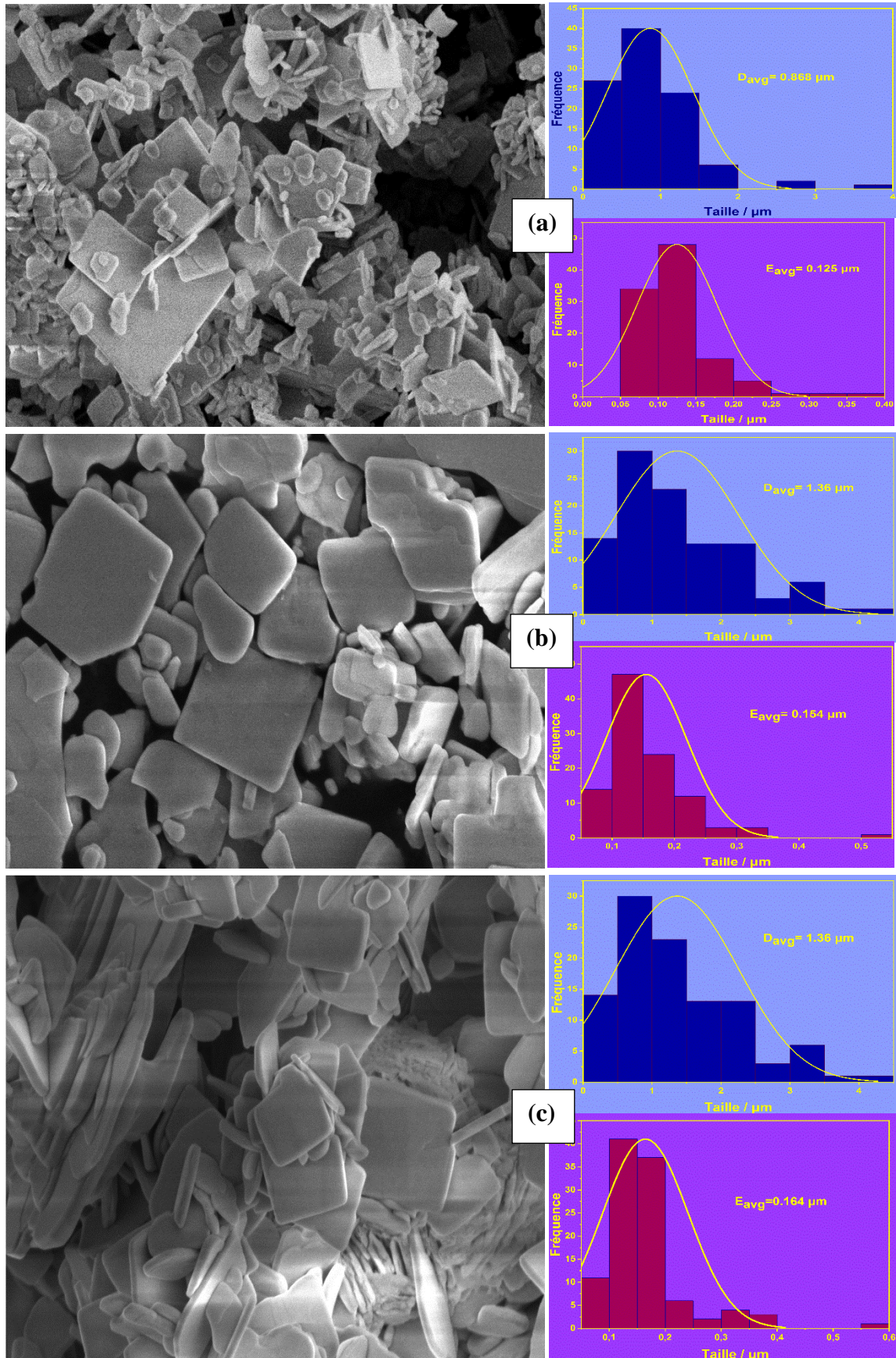


Figure.III.5. (a-c) Images MEB de BFT1, BBT2 et BBFT3, respectivement.

L'analyse EDS (voir la **Figure.III.6.** (a)-(c)) a confirmé les éléments corrects dans chaque échantillon, ce qui corrobore les résultats de la DRX. Ces résultats démontrent l'insertion réussie des ions Fe^{3+} et Ba^{2+} dans la structure du matériau BIT. La présence confirmée de ces éléments est cruciale pour atteindre les propriétés souhaitées des échantillons, telles que leurs propriétés magnétiques ou catalytiques. Ces observations soutiennent également la cohérence entre les différentes techniques d'analyse utilisées dans cette étude, renforçant ainsi la fiabilité de nos résultats.

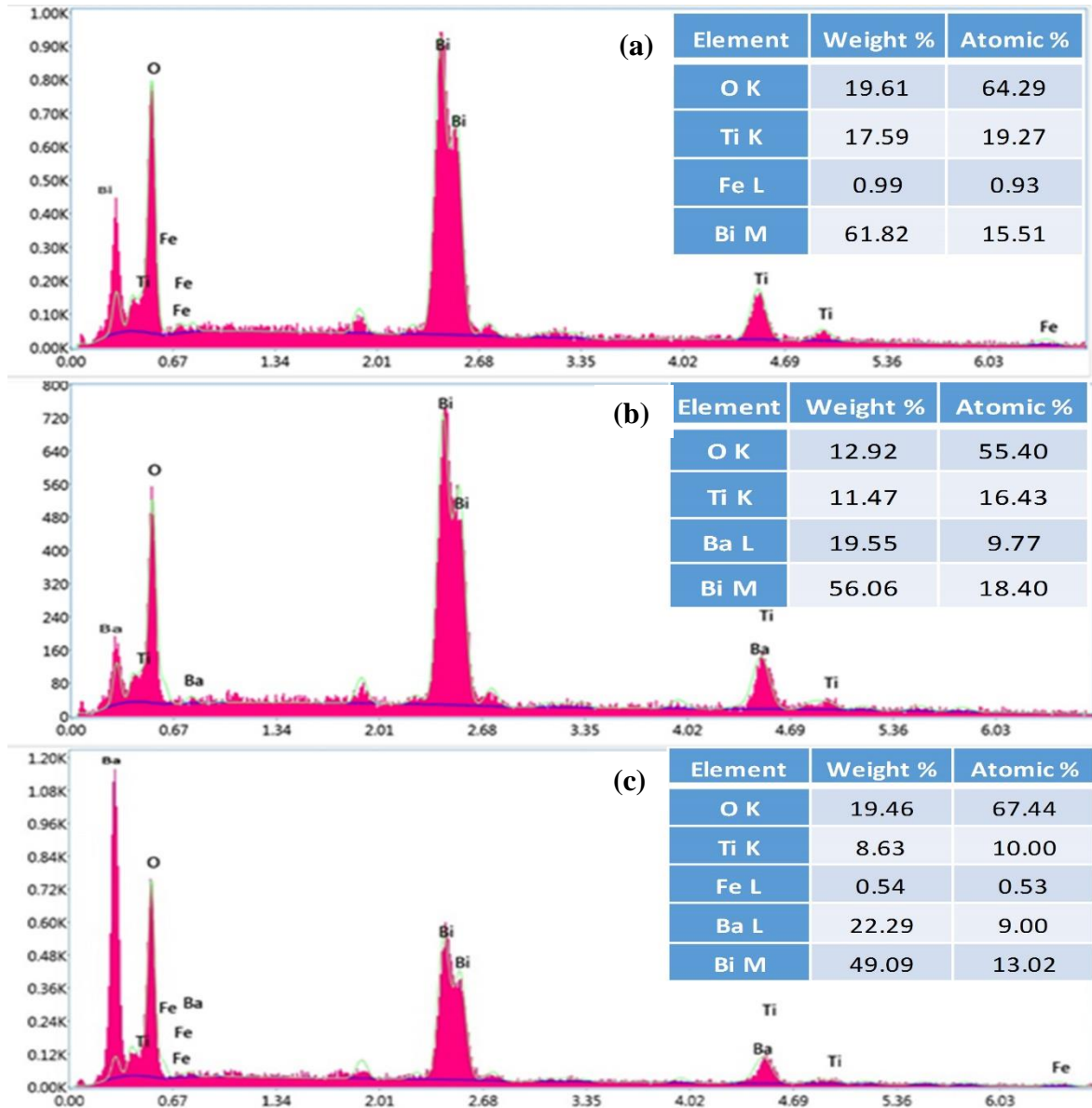


Figure.III.6. (a-c) spectres EDS de BFT1, BBT2 et BBFT3, respectivement.

III.3. Pérovskite 8%Fe-BT

III.3.1. Analyse DRX de 8%Fe-BT

Une analyse de diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée sur l'échantillon de BaTiO₃ dopé à 8% Fe (8% Fe-BT ou BFT) préparé par la méthode des sels fondus et calciné à 850°C. Le diffractogramme DRX obtenu, représenté à la **Fig.III.7**. Montre des pics de diffraction correspondant à la structure cristalline cubique de BaTiO₃ (ICSD no 98-005-9655) avec un groupe d'espace Pm-3m. Notamment, les pics de diffraction pour les plans (001), (011), (111), (002), (012), (112), (022), (122), (013), (113), (222) et (023) de BaTiO₃ cubique ont été observés à des angles 2θ de 22,161°, 31,552°, 38,897°, 45,225°, 50,918°, 65,869°, 70,433°, 74,874°, 79,220° et 83,501°, respectivement. Une comparaison avec le BaTiO₃ non dopé a montré un léger décalage du pic de diffraction le plus élevé (011) de 31,543° à 31,552°, indiquant la présence d'une substitution d'ions (Fe³⁺, 0,645 Å) dans la maille cristalline, remplaçant les ions Ti⁴⁺ (0,69 Å) [19]. La taille des cristallites a été estimée à 73,77 nm par la méthode de Williamson-Hall selon Menasra H. et al. [3] (voir la **Figure.III.8**).

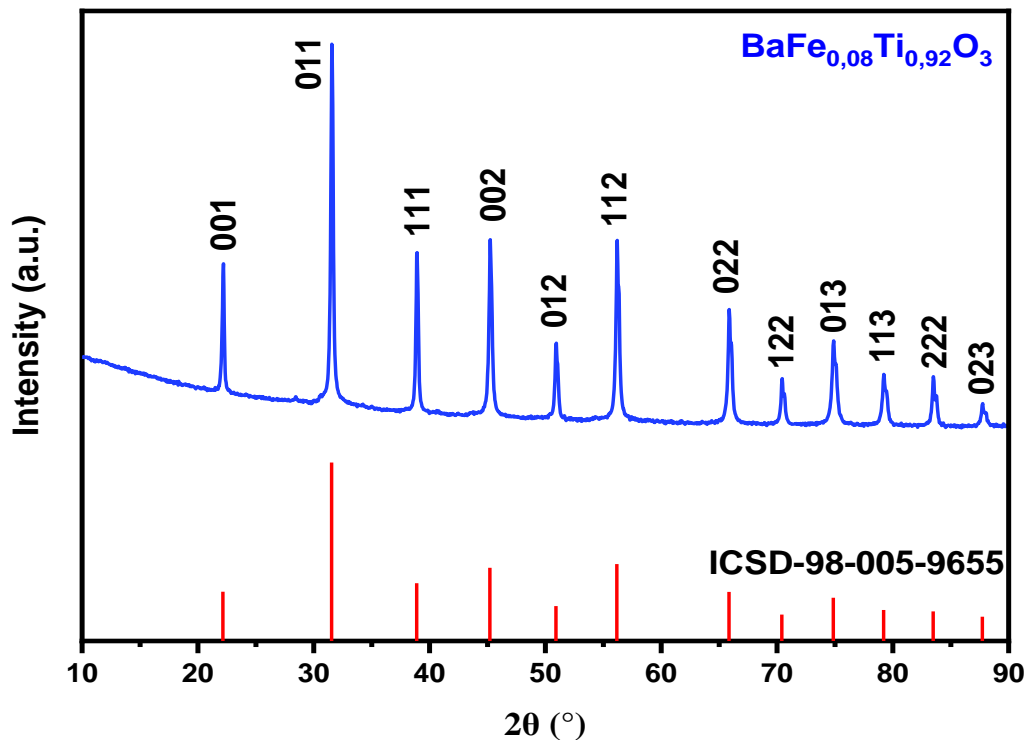


Figure.III.7 Diffractogrammes RX de 8%Fe-BT.

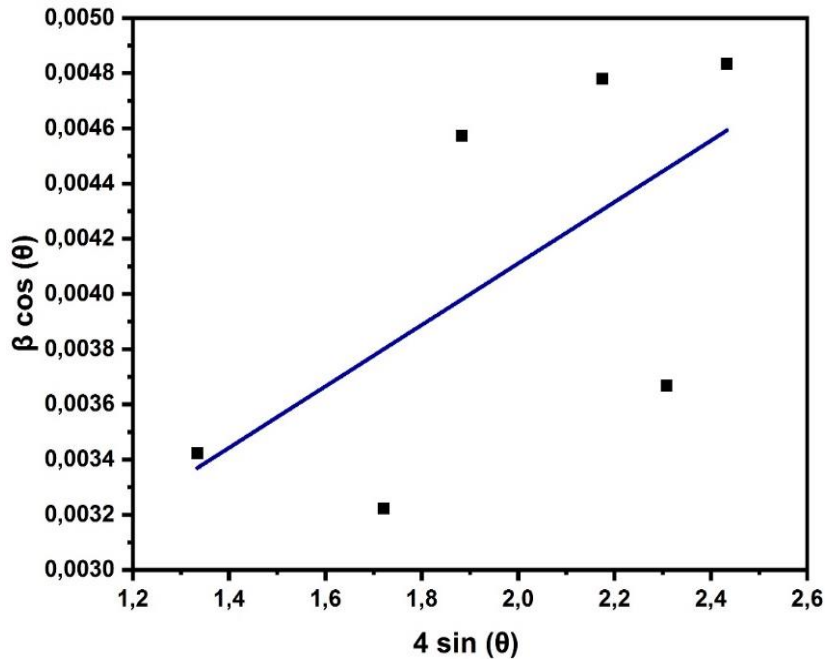


Figure.III.8. Le diagramme de Williamson-Hall (W-H) de 8% Fe-BT.

Le facteur de tolérance, également connu sous le nom de facteur de Goldschmidt, a été calculé comme indiqué dans l'équation (eq.III.1), qui dépend des rayons ioniques des cations (R_A et R_B) et de l'anion d'oxygène (R_O). Le facteur calculé pour la composition 8% Fe-BT a été trouvé à 1,058, ce qui corrobore l'analyse DRX et confirme la présence d'une structure cristalline cubique, comme indiqué dans le **Tableau III.2**.

Tableau.III.2. Paramètres de maille, taille des cristallites (W-H) et facteur de tolérance de la composition de 8 %Fe-BT.

Échantillon	Paramètres du réseau en Å				Taille des cristallites	facteur de tolérance t
	a	b	c	V		
(ICSD no. 98-005-9655)	Å	Å	Å	(Å ³)	W-H (nm)	
	4,0080	4,0080	4,0080	64.38		
8%Fe-BT	4.00876	4.00876	4.00876	64.42	73.77	1.058

III.3.2. Analyse IRTF de 8% Fe-BT

Le spectre IRTF de l'échantillon 8% Fe-BT cubique, présenté à la **Figure.III.9.** met en évidence une bande caractéristique à 494 cm^{-1} correspondant au mode de vibration Ti-O/Fe-O, ainsi qu'un pic à 1440 cm^{-1} attribué au baryum titanate cristallin. Ces résultats IRTF confirment la formation de nanoparticules de BaTiO_3 dopées à 8% de Fe^{3+} et sont en accord avec les valeurs rapportées par A. Madani et al. [20]. Cette observation suggère une incorporation réussie de l'ion Fe dans la structure de BaTiO_3 , ce qui pourrait avoir des implications importantes sur les propriétés physiques et électriques du matériau.

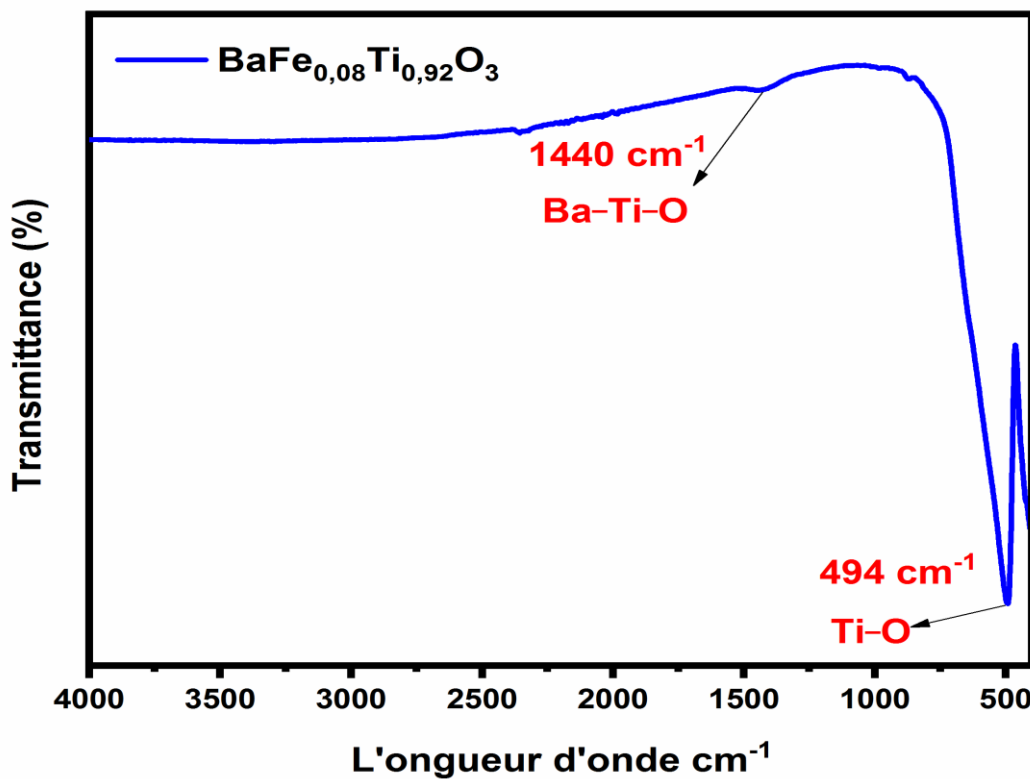


Figure.III.9. IRTF spectres de 8 % Fe-BT.

III.3.3. Analyse Raman de 8%Fe-BT

Dans l'étude de la phase cubique du BaTiO_3 , des modes de vibration de le réseau spécifiques présentant des caractéristiques propres à cette phase ont été identifiés [21]. Le spectre Raman de l'échantillon 8% Fe-BT (la **Figure.III.10.**) révèle des pics distinctifs dans la plage de nombres d'onde de 50 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} . Parmi ces pics, on observe des pics larges à 509 cm^{-1} et 717 cm^{-1} , caractéristiques de la structure cubique bien que présentant

une légère déviation par rapport à la littérature précédente [22-26]. De plus, d'autres pics à 79 cm^{-1} , 189 cm^{-1} , 237 cm^{-1} et 639 cm^{-1} sont également détectés. Il est à noter qu'un pic faible associé à la structure tétragonale, généralement observé dans les études Raman de BaTiO_3 non dopé à 310 cm^{-1} , est observé à une fréquence légèrement décalée de 305 cm^{-1} , confirmant ainsi la nature cubique de notre structure comme déterminé par l'analyse DRX précédente.

Ces résultats soulignent l'importance de l'analyse Raman dans la caractérisation des propriétés structurales des matériaux, en mettant en évidence les modes de vibration spécifiques associés à la phase cristalline du BaTiO_3 dopé à 8% Fe. La légère déviation des fréquences des pics par rapport aux valeurs attendues souligne également l'influence du dopage sur la structure cristalline du matériau.

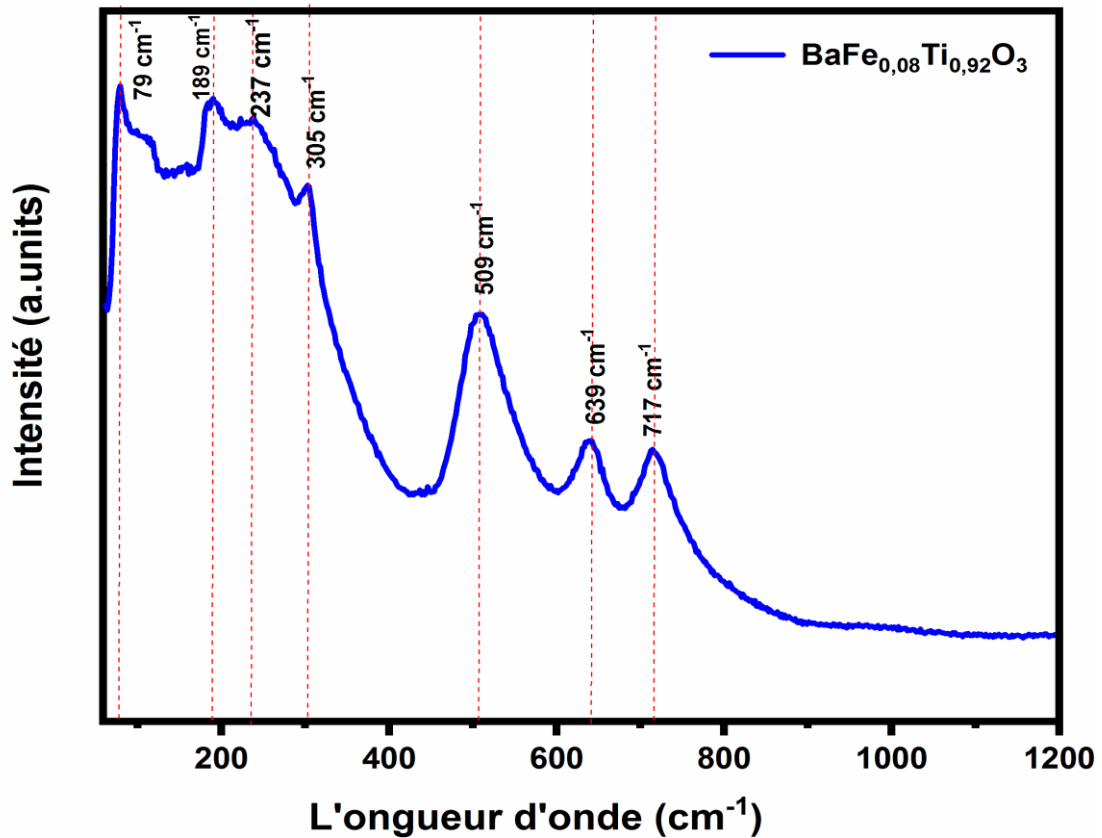


Figure.III.10. Spectres Raman de 8 % Fe-BT.

III.3.4. Analyse MEB/EDS de 8%Fe-BT

Le spectre EDS des nanomatériaux 8% Fe-BT (la **Figure.III.11. (a)**) révèle la présence exclusive des éléments oxygène, baryum, fer et titane dans les matrices du composé formé, confirmant ainsi la haute cristallinité et la pureté de la phase de baryum titanate dopé, en accord avec les résultats de la diffraction des rayons X (DRX). Cette observation renforce la validité des résultats obtenus par DRX et confirme la distribution souhaitée des quatre éléments dans les nanomatériaux étudiés.

La proportion d'oxygène atomique la plus élevée (48.11%) indique une distorsion de la stœchiométrie, phénomène crucial dans l'influence des propriétés structurales, électriques et magnétiques des matériaux synthétisés. Cette violation de la stœchiométrie peut être attribuée à la rupture des liaisons cristallines et chimiques, entraînant la redistribution des éléments dans les matrices d'oxyde et une augmentation de la mobilité des ions oxygène [27].

Les images au microscope électronique à balayage (MEB) de la composition 8% Fe-BT frittée à 950°C (la **Figure.III.11. (b) et (c)**) indiquent que l'introduction de fer dans une matrice régulière (pérovskite) ne modifie pas la texture ou la forme octaédrique résultant de l'utilisation de carbonate de baryum, d'oxyde de titane et d'oxyde de fer comme dopants [28].

De plus, le calcul de la taille des grains à l'aide du logiciel Image J a révélé que la taille des grains est de l'ordre de 0,41 μm , confirmant ainsi que le matériau peut être considéré comme nanométrique selon la définition généralement acceptée (la **Figure.III.11. (d)**) [29].

Ces résultats soulignent l'importance de la méthode de synthèse et de dopage dans la conservation des propriétés structurales du matériau, tout en ouvrant des perspectives intéressantes pour l'ingénierie des matériaux nanométriques présentant des propriétés améliorées pour diverses applications (voir les perspectives).

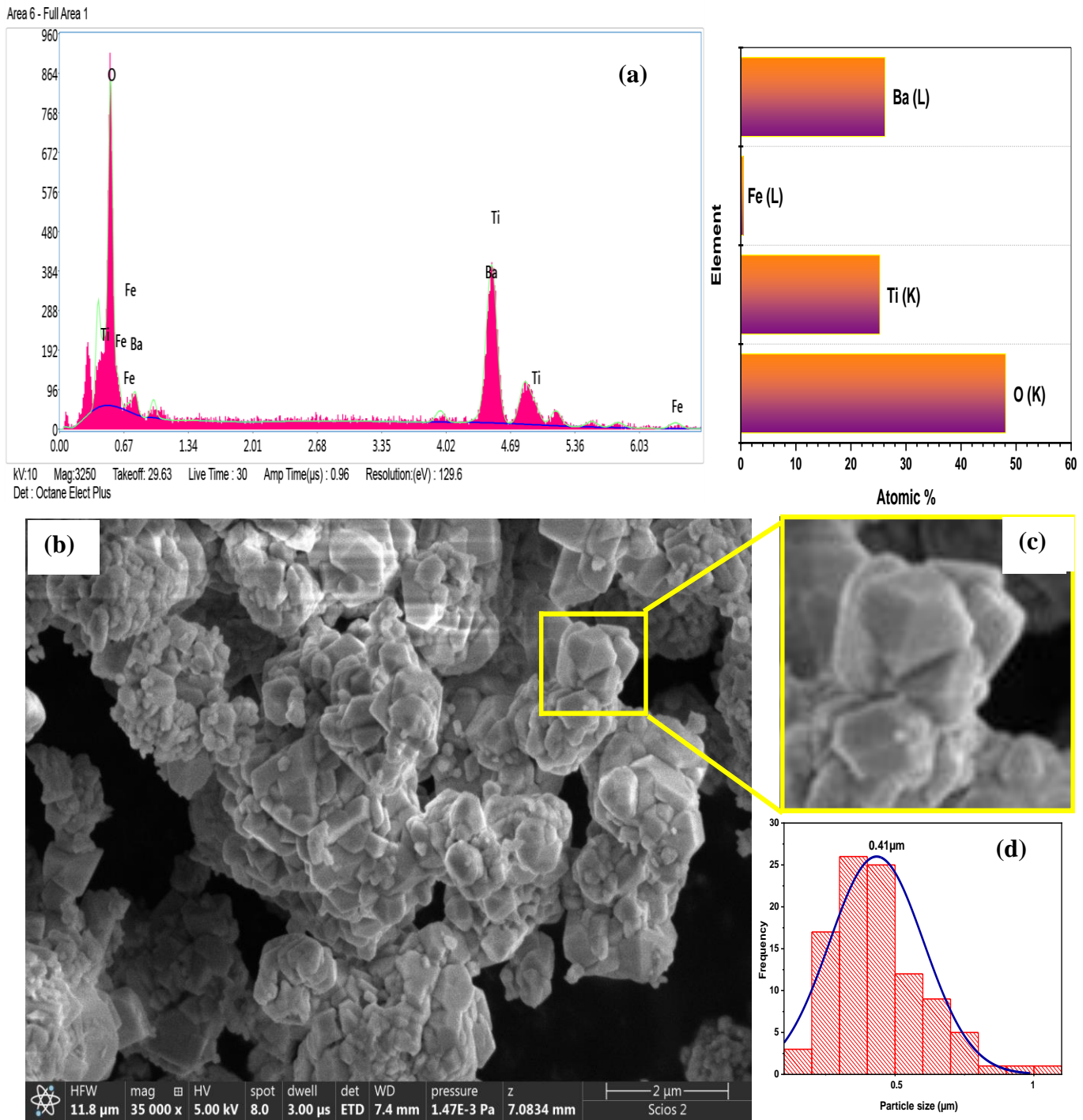


Figure.III.11. (a) spectre EDS et (b-d) Images MEB avec la taille des grains de 8% Fe-BT.

III.4. L'hétérojonction BIT dopé / 8%Fe-BT

III.4.1. Analyse DRX de composite BIT dopé / 8%Fe-BT

La structure cristalline et la pureté de phase de l'échantillon préparé ont été déterminées par DRX. Comme le montre (la **Figure.III.12.**), tous les pics de diffraction des composites (Cp1-Cp3) peuvent être indexés selon les données standard de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ orthorhombique avec groupe d'espace $\text{Aba}2$ (ICSD-98-015-9929) et de BaTiO_3 cubique avec groupe d'espace $\text{Pm-}3\text{m}$ (ICSD no 98-005-9655), ce qui peut indiquer la coexistence des phases $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ et BaTiO_3 dans tous les composites. En prenant le composite Cp1 comme exemple, il y a des pics de diffraction de (171), (002), et (200) qui appartiennent à $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, et un pic de diffraction de (011) qui appartient à BaTiO_3 , comme indiqué dans la **Figure.III.12.**

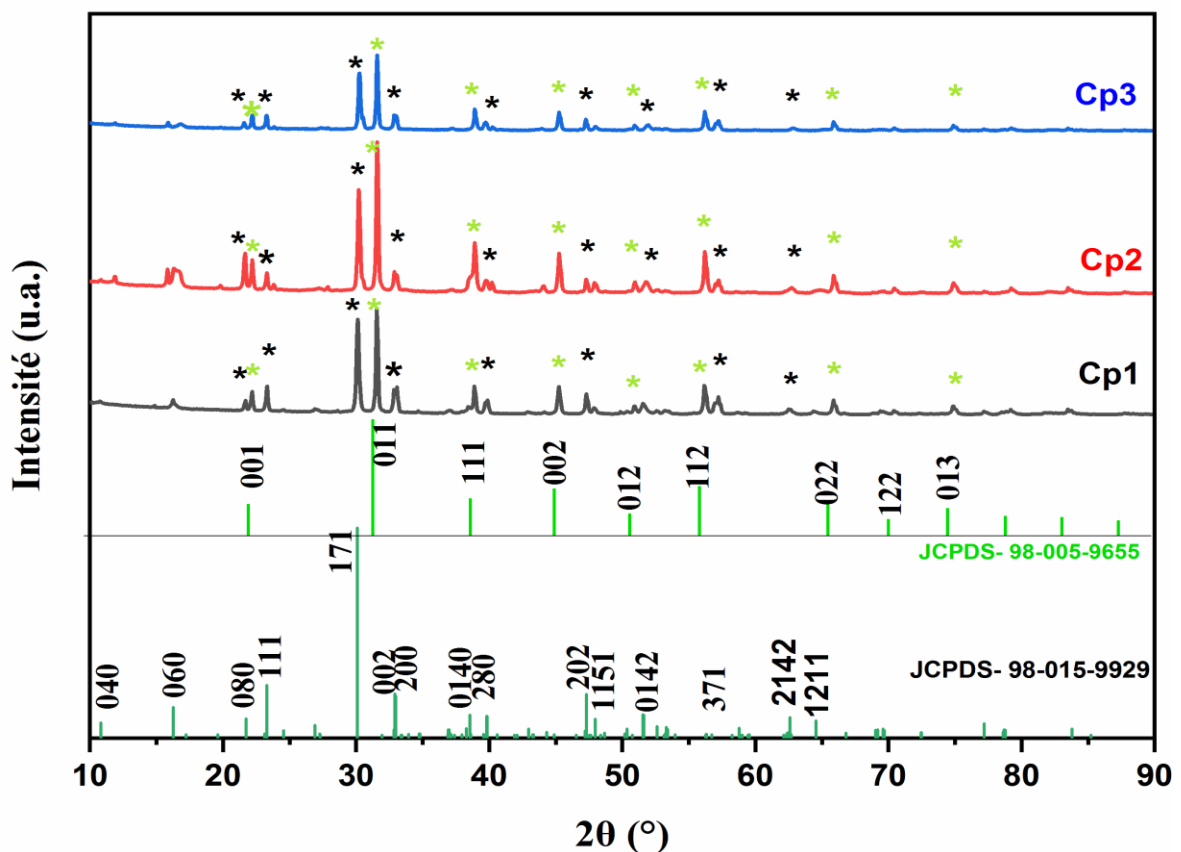


Figure.III.12. Diffractogrammes RX de Cp1, Cp2 et Cp3.

La taille des cristallites a été estimée à 80.16, 80.63 et 81.10 nm de Cp1, Cp2 et Cp3, respectivement (voir la **Figure.III.13.**) par la méthode de Williamson-Hall [3].

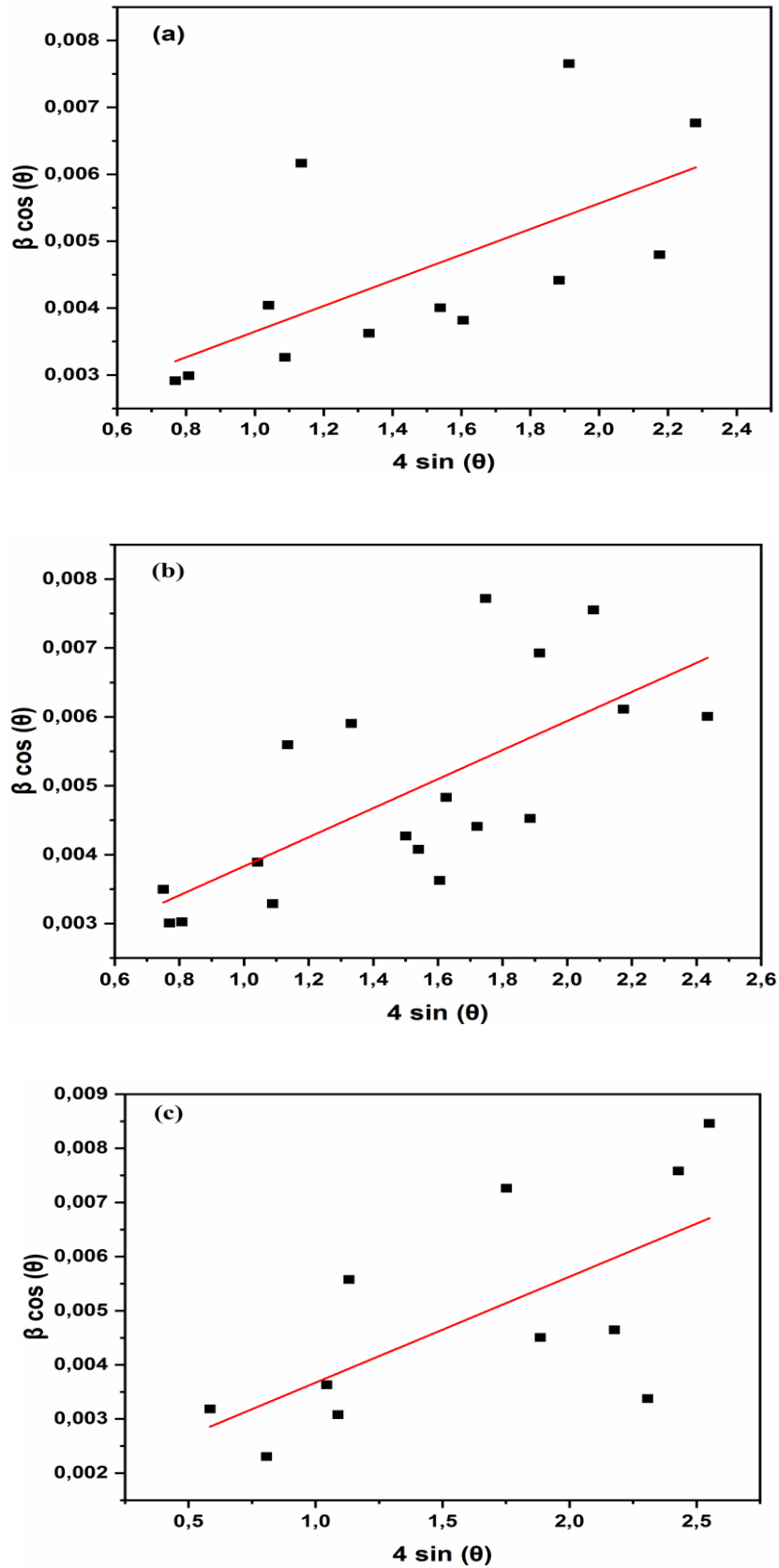


Figure.III.13. (a-c) Les diagrammes de Williamson-Hall (W-H) de Cp1, Cp2 et Cp3, respectivement.

Après avoir combiné de manière égale un mélange de 50/50 de (BIT dopé / 8%Fe-BT) dans tous les composites, nous employons la méthode d'affinement de Rietveld pour valider la proportion de ce mélange avec précision.

L'utilisation du logiciel GSAS-II a permis d'importer les données de diffraction des rayons X (DRX) et les structures de chaque composé étudié. Cette démarche consiste à comparer le modèle expérimental avec un modèle théorique basé sur les structures fournies, dans le but de minimiser les écarts entre ces deux modèles. Les résultats de cette comparaison sont illustrés dans la **Figure.III.14.** et le **Tableau III.3.**, présentant respectivement le diagramme de diffraction des rayons X après affinement de Rietveld pour le composé Cp1 (BFT1/ 8%Fe-BT) et les paramètres des mailles cristallines ainsi que les groupes spatiaux des phases du nanocomposite.

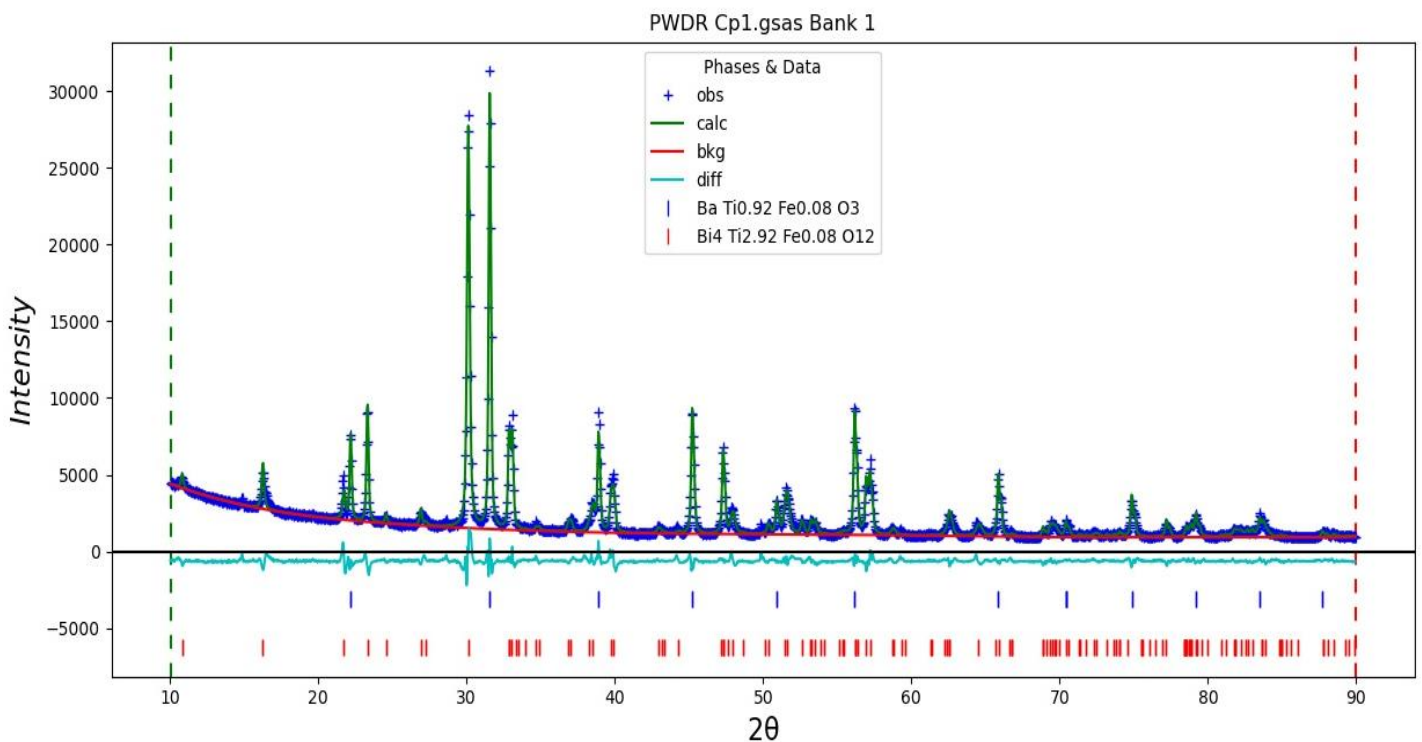


Figure.III.14. Diagramme de diffraction des rayons X correspondant à l'affinement Rietveld du nanocomposite Cp1 (BFT1/ 8%Fe-BT).

Tableau.III.3. Paramètres de maille affinés et groupe d'espace du nanocomposite Cp1 :
BFT1/ 8%Fe-BT à l'aide du logiciel GSAS-II.

Phase	Pourcentage	Structure	Groupe d'espace	Paramètres de maille
Phase 1 : BFT1	496 %	Orthorhombique	Fmmm	a=5.414526, b=5.448241, c=32.703444, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Phase 2 : 8% Fe-BT	504 %	Cubique	Pm-3m	a=b=c=4.007417, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

Pour le composé Cp1, nommé (BFT1/ 8%Fe-BT), le logiciel GSAS-II a permis de distinguer deux phases principales :

- **Phase 1** : $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.08}\text{Ti}_{2.92}\text{O}_{12}$, caractérisée par une structure orthorhombique et un groupe spatial Fmmm, avec des dimensions de maille de (a=5.414526, b=5.448241, c=32.703444) et une densité de 8.0796 g/cm³. Le facteur RF, représentant l'écart entre les modèles théorique et expérimental, est de 4.26%.
- **Phase 2** : $\text{BaFe}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_3$, présentant une structure cubique avec le groupe spatial Pm-3m, des dimensions de maille identiques a=b=c=4.007417 et une densité de 6.0342 g/cm³. Le facteur RF pour cette phase est de 1.52%.

Le logiciel a estimé les proportions des deux phases à 49,6% pour $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$ et 50,4% pour $\text{BaTi}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_3$, indiquant une distribution presque égale, ce qui souligne l'équivalence des proportions des deux phases au sein du matériau. Néanmoins, la proximité de ces valeurs à 50% ne permet pas de conclure à une dominance de l'une ou l'autre phase, la différence étant de seulement 1%.

Les structures des composés étudiés sont également visualisées dans la **Figure.III.15.** et la **Figure.III.16.**, où sont représentées les structures cubiques de BaTiO_3 et 8% Fe-BT, ainsi que les structures Aurivillius BIT et BIT dopé à 8% de Fe, confirmant l'adéquation entre le modèle et les phases observées pour les deux matériaux $\text{BaTi}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_3$ et $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{12}$.

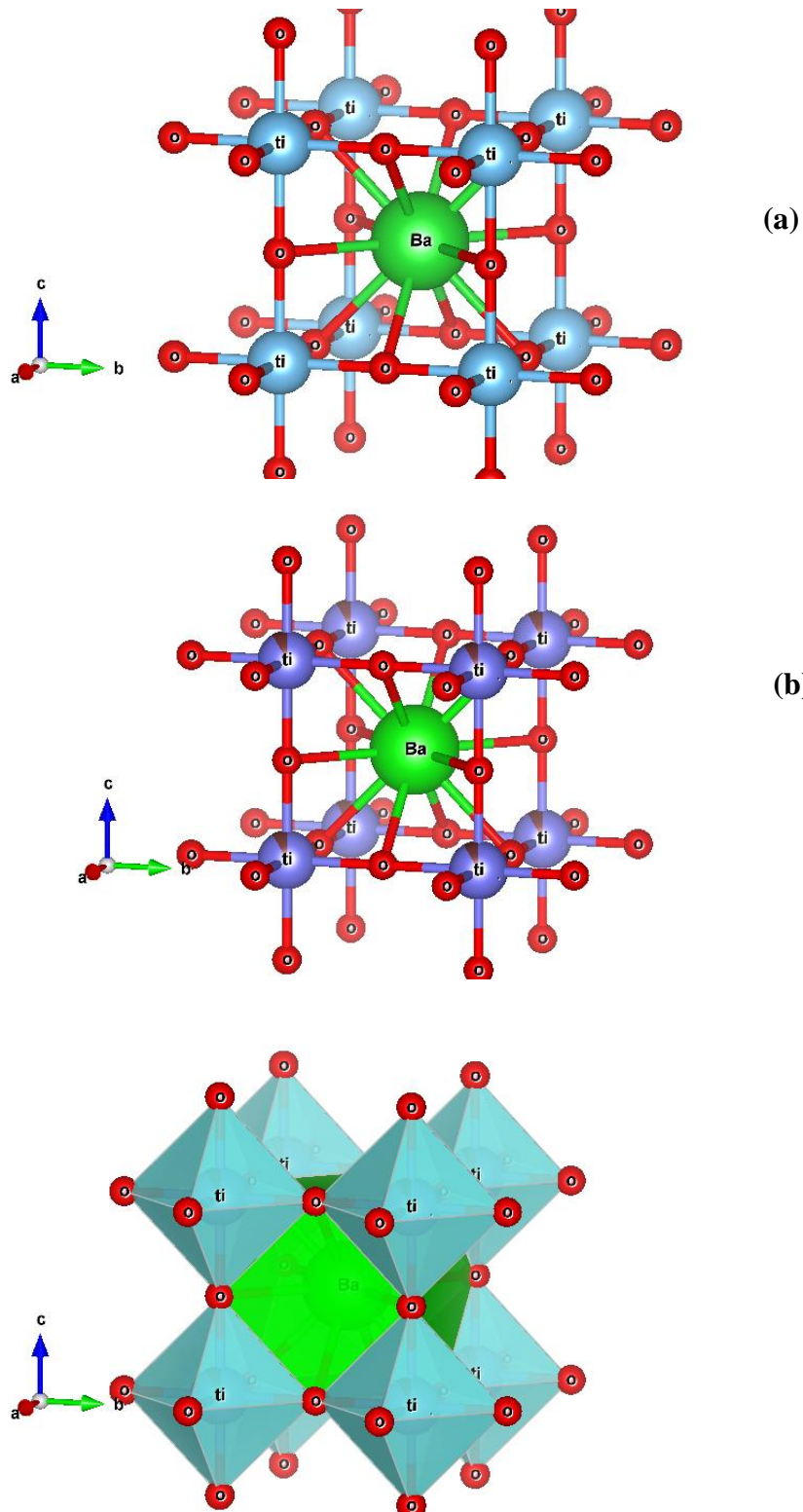
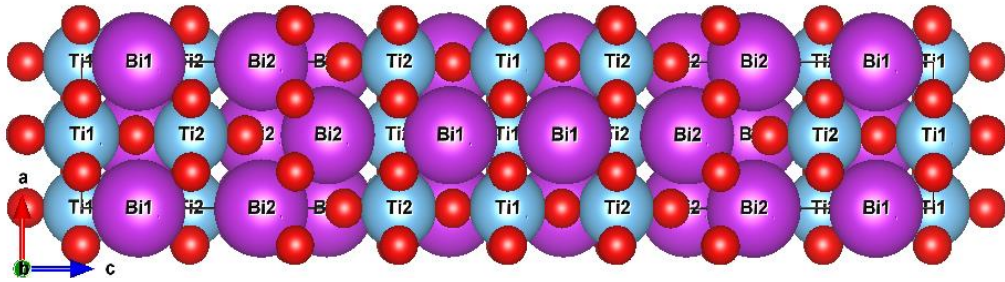


Figure.III.15. (a) Structure du (BaTiO_3) cubique et (b) structure de 8% Fe-BT.

(a)



(b)

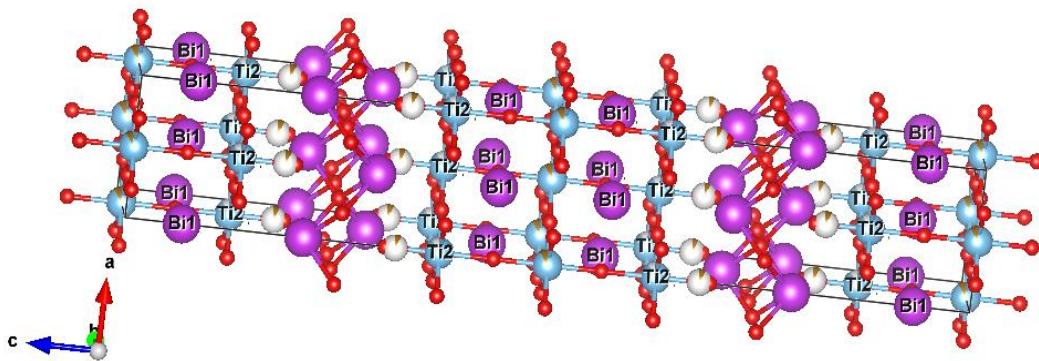
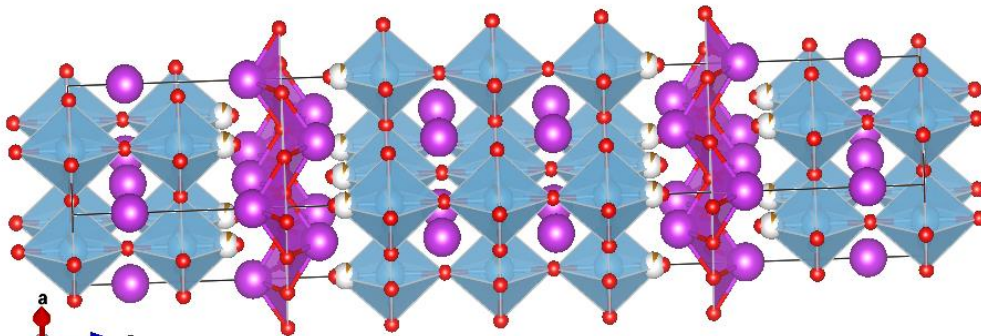
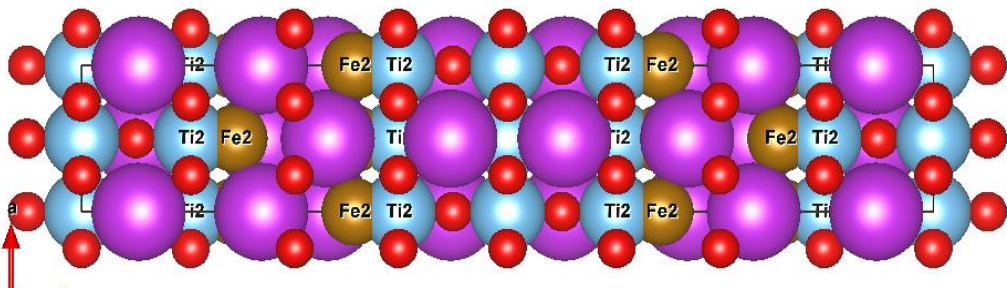


Figure.III.16. (a) Structure Aurivillius BIT et (b) Structure Aurivillius BIT dopé par 8% Fe.

III.4.2. Analyse IRTF de composite BIT dopé / 8%Fe-BT

La **Figure.III.17.** présente les spectres IRTF des composites (BIT dopé / 8%Fe-BT), enregistrés dans la gamme de fréquences de 400 à 4000 cm^{-1} . Les bandes à 821 et 550 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons d'oxyde métallique. Le pic situé autour de 550 cm^{-1} résulte de la vibration des liaisons Fe-O ou Ti-O, tandis qu'une autre bande à 821 cm^{-1} confirme les vibrations des atomes d'oxygène dans l'octaèdre $[\text{TiO}_6]$ (Ti ou Fe) de la structure Aurivillius BIT.

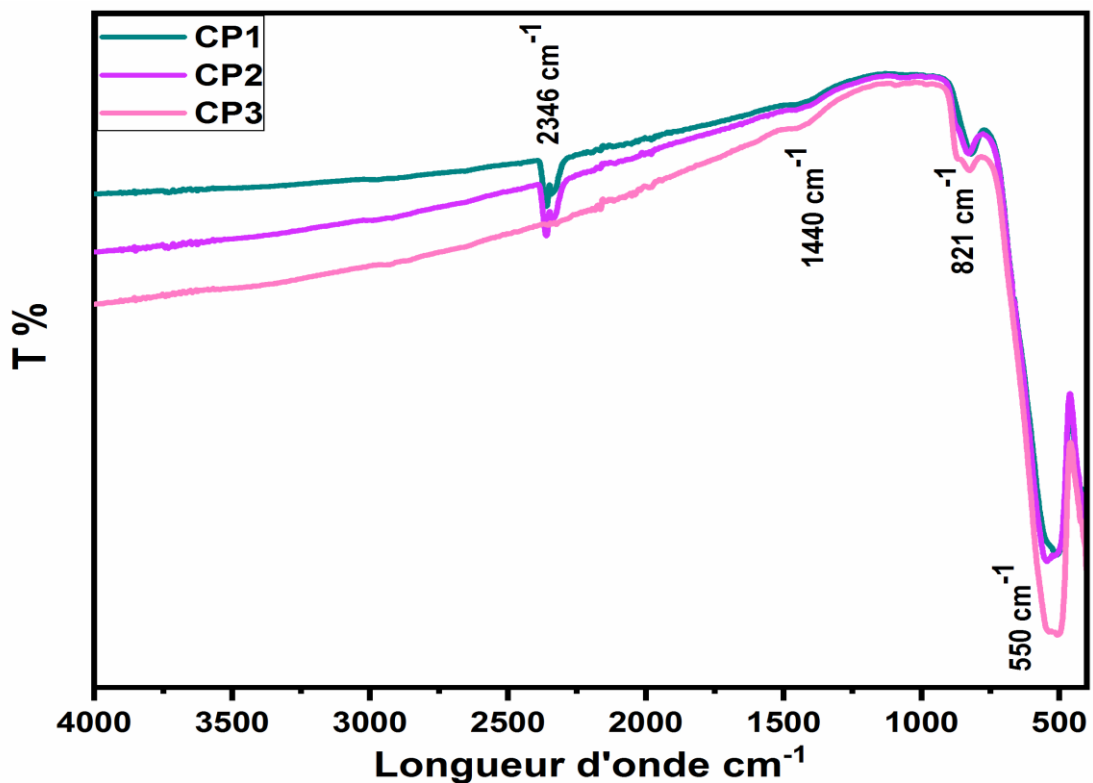


Figure.III.17. Spectre IRTF de Cp1, Cp2 et Cp3.

Les pics observés à 1440 cm^{-1} sont liés aux liaisons métal-oxygène-métal [30], et représentent le pic caractéristique du BaTiO_3 . Un pic à 2346 cm^{-1} associé à la bande C=O sur la surface des pastilles des composites 1 et 2, confirme que la chambre de traitement thermique était riche en CO_2 . L'ensemble des pics observés dans les spectres FTIR confirme la formation du composite (BIT dopé / 8%Fe-BT).

III.4.3. Analyse Raman de composite BIT dopé / 8%Fe-BT

Des informations complémentaires sur la structure et la composition des composites 8%Fe-BT/-BIT dopé ont été obtenues grâce à des mesures de spectres Raman réalisées sur tous les échantillons. Les échantillons Cp1, Cp2, et Cp3 ont montré les bandes Raman typiques du BaTiO₃ cubique, avec des pics à 509 et 717 cm⁻¹ [31], ainsi que d'autres modes à 59, 116, 225, 269, 535 et 848 cm⁻¹. Ces résultats sont cohérents avec les études Raman antérieures sur le BIT orthorhombique [8, 9]. Tous les pics observés dans les spectres RAMAN confirment la formation de composites (BIT dopé / 8%Fe-BT) avec des structures cubiques et orthorhombiques (la **Figure.III.18.**).

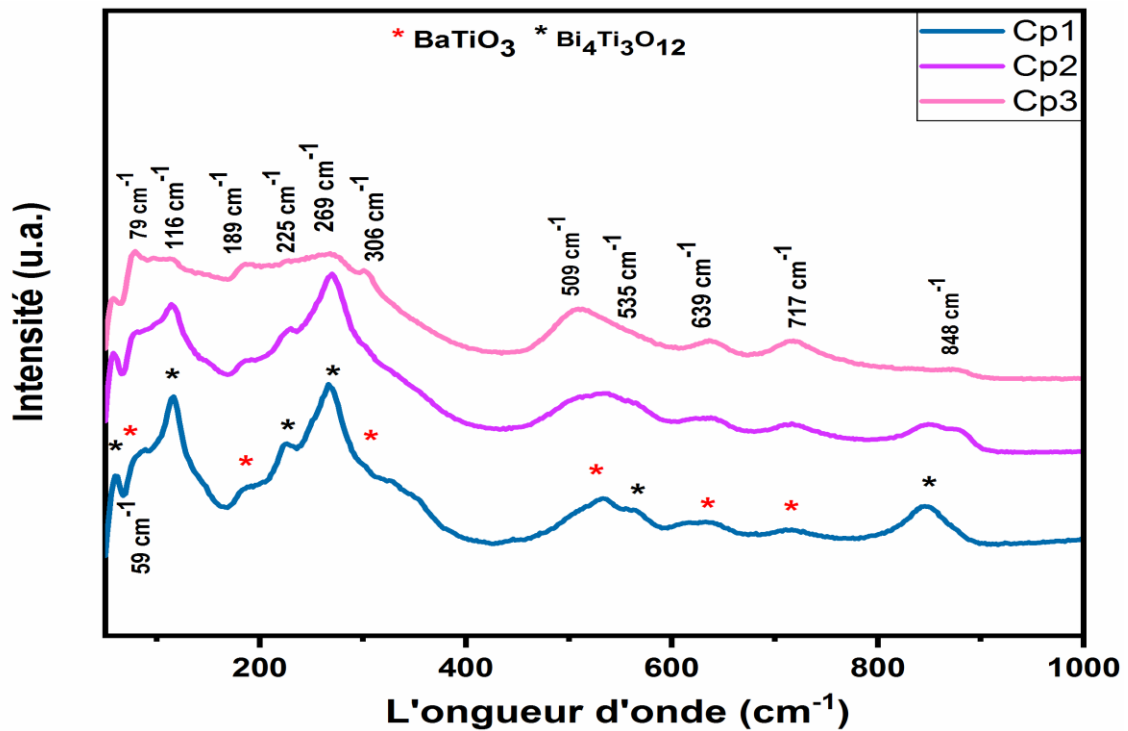


Figure.III.18. Spectre Raman de Cp1, Cp2 et Cp3.

III.4.4. Analyse MEB/EDS de composite BIT dopé / 8%Fe-BT

L'analyse MEB/EDS a été conduite pour examiner les morphologies et les compositions chimiques des échantillons préparés. La **Figure.III.19. (a-c)** montre une morphologie de surface hétérogène dans le nano composite (BIT dopé / 8%Fe-BT), caractérisée par la présence de particules de type octaèdre sur les feuilles de Bi₄Ti₃O₁₂. Cette

observation indique une distribution bimodale de la taille des grains, avec des grains plus petits dispersés parmi des grains plus gros, dont la taille varie entre 0.4 et 0.8 μm [32].

La taille moyenne des grains des nanocomposites (BIT dopé / 8%Fe-BT) a également été calculée, révélant des valeurs de 0.494 μm , 0.506 μm , et 0.742 μm pour Cp1, Cp2, et Cp3, respectivement. Cette taille moyenne des grains augmente avec le changement de dopage dans les différents sites.

En ce qui concerne l'analyse EDS, la **Fig.III.20. (a-c)** illustre les spectres EDS du nano composite (BIT dopé / 8%Fe-BT), révélant la présence des éléments constitutifs des deux structures composantes, à savoir Ba, Bi, Ti, Fe et O, dans les nano composites Cp1, Cp2 et Cp3.

Cette analyse fournit une compréhension détaillée des caractéristiques morphologiques et des compositions chimiques des échantillons étudiés, enrichissant ainsi notre connaissance de leur structure et composition.

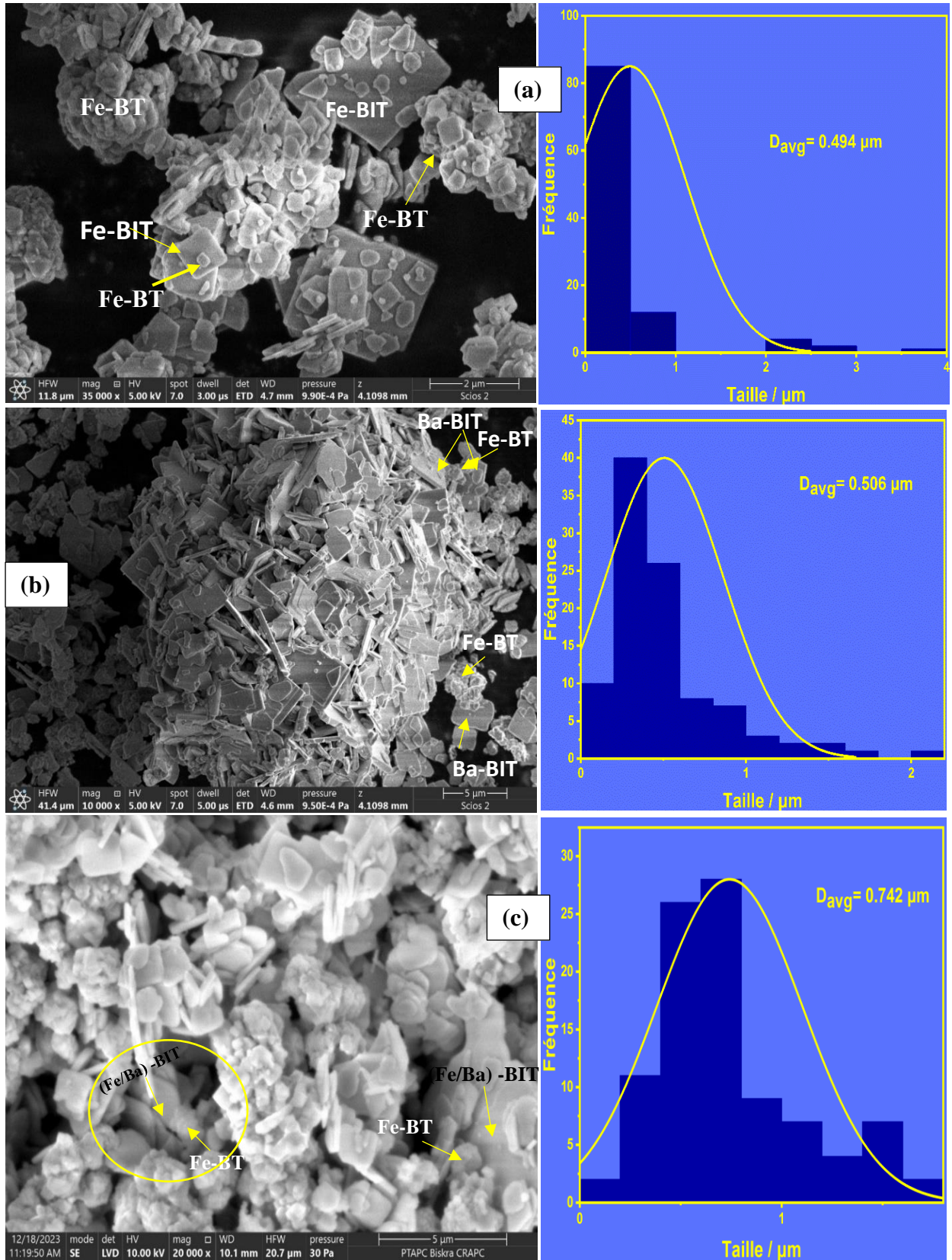


Figure.III.19. (a-c) Images MEB de Cp1, Cp2 et Cp3, respectivement.

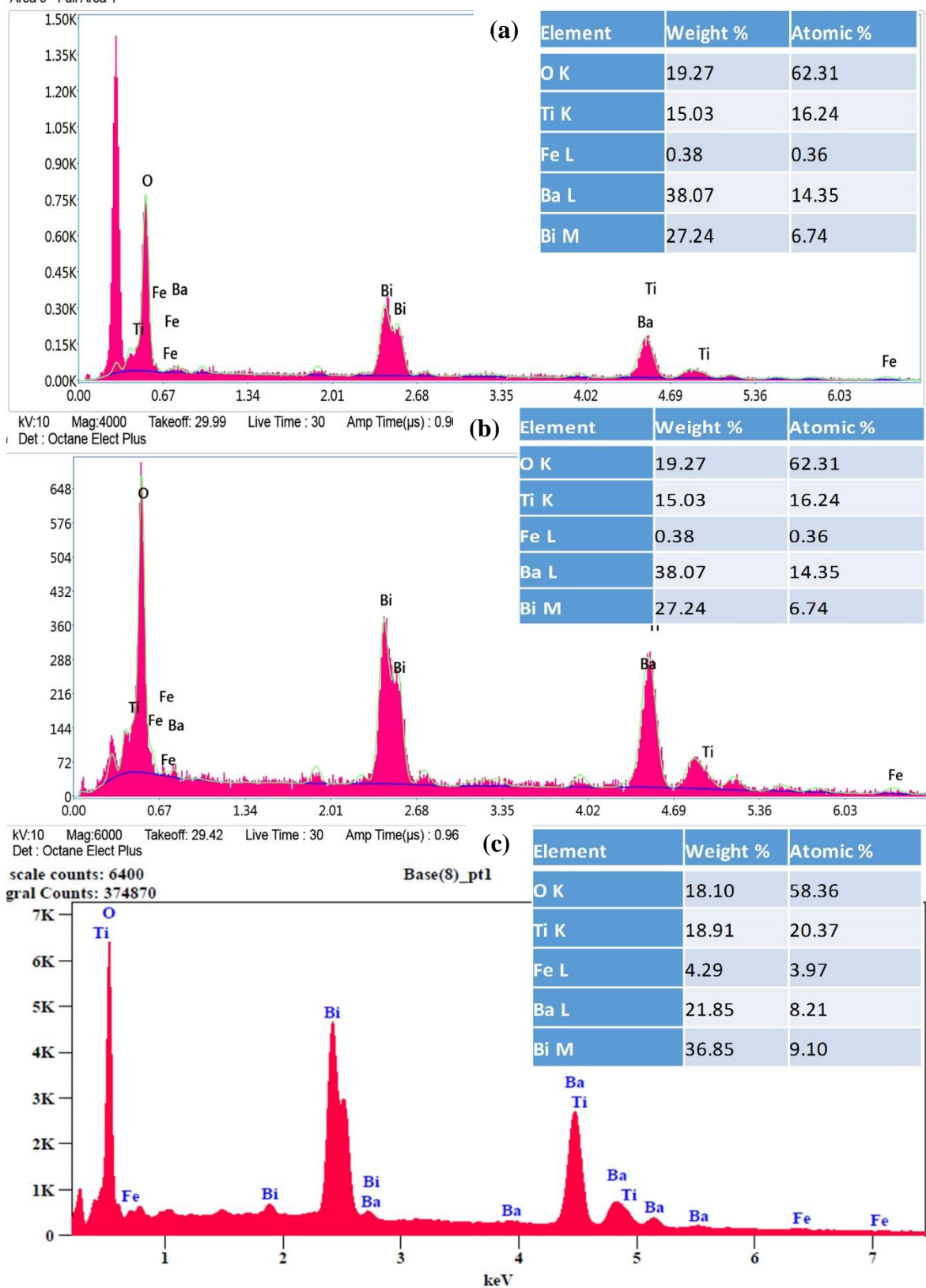


Figure.III.20. (a-c) spectres EDS de Cp1, Cp2 et Cp3, respectivement.

III.5. Conclusion

Nous avons réussi à caractériser en détail les matériaux photocatalytiques étudiés : l'Aurivillius BIT dopé, la pérovskite 8%Fe-BT et l'hétérojonction BIT dopé / 8%Fe-BT. Les analyses DRX ont confirmé la structure cristalline orthorhombique d'aurivilluis et cubique pour la pérovskite 8%Fe-BT, tandis que l'hétérojonction BIT dopé / 8%Fe-BT a une structure cristalline orthorhombique et cubique. Les spectres IRTF et Raman ont fourni des informations précieuses sur la composition chimique et les liaisons moléculaires, confirmant ainsi les résultats obtenus par la DRX. De plus, les observations MEB, ont révélé des microstructures en forme de plaques bien formées pour le BIT dopé et des particules de type octaèdre pour la pérovskite 8%Fe-BT, tandis que l'hétérojonction BIT dopé / 8%Fe-BT a contient des particules de type octaèdre sur les feuilles de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. et accompagnées des analyses EDS, confirmant la présence des éléments désirés dans chaque échantillon.

Ces caractérisations approfondies sont essentielles pour comprendre les propriétés intrinsèques des matériaux et leur potentiel en tant que photocatalyseurs. Les résultats obtenus serviront de base solide pour les études ultérieures visant à optimiser leur performance photocatalytique et à explorer de nouvelles applications dans le domaine de la dépollution et de la production d'énergie propre. L'intégration de ces matériaux avancés dans les systèmes photocatalytiques promet d'ouvrir de nouvelles voies pour une gestion environnementale durable et efficace.

RÉFÉRENCES

- [1] R. He, S. Cao, P. Zhou, and J. Yu, "Recent advances in visible light Bi-based photocatalysts," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 35, no. 7, pp. 989–1007, Jul. 2014, [doi: 10.1016/S1872-2067\(14\)60075-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60075-9).
- [2] J. Z. Hassan, A. Raza, U. Kumar, and G. Li, "Recent advances in engineering strategies of Bi-based photocatalysts for environmental remediation," *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 33, p. e00478, Sep. 2022, [doi: 10.1016/j.susmat.2022.e00478](https://doi.org/10.1016/j.susmat.2022.e00478).
- [3] H. Menasra, K. Bounab, Z. Necira, A. Meklid, and A. Boutarfaia, "Effect of the Synthesis Route on the Structural, Morphological and Dielectric Properties of Bi₄(Ni_{2/3},Ta_{1/3})_{0.08}Ti_{2.92}O₁₂ Aurivillius Phases," *International Journal of Thin Film Science and Technology*, vol. 9, no. 3, Sep. 2021, Accessed: Mar. 08, 2024. [Online]. Available: <https://digitalcommons.aaru.edu.jo/ijtfst/vol9/iss3/8>
- [4] A. H. Shah and M. A. Rather, "Effect of calcination temperature on the crystallite size, particle size and zeta potential of TiO₂ nanoparticles synthesized via polyol-mediated method," *Mater Today Proc*, vol. 44, pp. 482–488, Jan. 2021, [doi: 10.1016/J.MATPR.2020.10.199](https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.10.199).
- [5] O. B.-A. P. Polonica, undefined A., and undefined 2019, "The Effects of Mn Doping on the Structural and Optical Properties of ZnO.Q41Acta Physica Polonica, A.; H-Index: 41 SJR: Q4 VHB: NA FNEGE: NA CoNRS: NA HCERE: NA CORE: NA CCF: NA BFI: 1 AJG: NA ABDC: NA FT50: NA," *przyrbwn.icm.edu.plO BilgiliActa Physica Polonica, A., 2019•przyrbwn.icm.edu.pl*, Accessed: Mar. 16, 2024. [Online]. Available: <http://przyrbwn.icm.edu.pl/APP/PDF/136/app136z3p12.pdf>
- [6] A. A. Ahmad, L. A. Alakhras, Q. M. Al-Bataineh, and A. Telfah, "Impact of metal doping on the physical characteristics of anatase titanium dioxide (TiO₂) films," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 34, no. 20, pp. 1–12, Jul. 2023, [doi: 10.1007/S10854-023-10948-Z/FIGURES/9](https://doi.org/10.1007/S10854-023-10948-Z/FIGURES/9).

- [7] T. P. Wendari, Zulhadjri, M. Ikhran, and Emriadi, "Compositional-induced structural transformation and relaxor ferroelectric behavior in Sr/Nb-modified Bi₄Ti₃O₁₂ Aurivillius ceramics," *Ceram Int*, vol. 48, no. 20, pp. 30598–30605, Oct. 2022, [doi: 10.1016/J.CERAMINT.2022.07.003](https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2022.07.003).
- [8] S. Kojima and S. Shimada, "Soft mode spectroscopy of bismuth titanate single crystals," *Physica B Condens Matter*, vol. 219–220, pp. 617–619, Apr. 1996, [doi: 10.1016/0921-4526\(95\)00830-6](https://doi.org/10.1016/0921-4526(95)00830-6).
- [9] P. R. Graves, G. Hua, S. Myhra, and J. G. Thompson, "The Raman Modes of the Aurivillius Phases: Temperature and Polarization Dependence," *J Solid State Chem*, vol. 114, no. 1, pp. 112–122, Jan. 1995, [doi: 10.1006/jssc.1995.1017](https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1017).
- [10] C. Lavado and M. G. Stachiotti, "Fe³⁺/Nb⁵⁺ co-doping effects on the properties of Aurivillius Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics," *J Alloys Compd*, vol. 731, pp. 914–919, Jan. 2018, [doi: 10.1016/j.jallcom.2017.10.112](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.112).
- [11] J. Paul, S. Bhardwaj, K. K. Sharma, R. K. Kotnala, and R. Kumar, "Room temperature multiferroic behaviour and magnetoelectric coupling in Sm/Fe modified Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics synthesized by solid state reaction method," *J Alloys Compd*, vol. 634, pp. 58–64, Jun. 2015, [doi: 10.1016/j.jallcom.2015.01.259](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.259).
- [12] E. V. Ramana *et al.*, "Effect of samarium and vanadium co-doping on structure, ferroelectric and photocatalytic properties of bismuth titanate," *RSC Adv*, vol. 7, no. 16, pp. 9680–9692, 2017, [doi: 10.1039/C7RA00021A](https://doi.org/10.1039/C7RA00021A).
- [13] J. Paul, S. Bhardwaj, K. K. Sharma, R. K. Kotnala, and R. Kumar, "Room temperature multiferroic properties and magnetoelectric coupling in Sm and Ni substituted Bi_{4-x}Sm_xTi_{3-x}Ni_xO_{12±δ} ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.07$) ceramics," *J Appl Phys*, vol. 115, no. 20, May 2014, [doi: 10.1063/1.4880159](https://doi.org/10.1063/1.4880159).
- [14] S. Kojima, R. Imaizumi, S. Hamazaki, and M. Takashige, "Raman Scattering Study of Bismuth Layer-Structure Ferroelectrics," *Jpn J Appl Phys*, vol. 33, no. 9S, p. 5559, Sep. 1994, [doi: 10.1143/JJAP.33.5559](https://doi.org/10.1143/JJAP.33.5559).
- [15] S. Kojima, S. Hamazaki, M. Tsukioka, and M. Takashige, "Raman scattering study of phase transitions of Ba₂NaNb_{5(1-x)}Ta_{5x}O₁₅," *Ferroelectrics*, vol. 152, no. 1, pp. 295–300, Feb. 1994, [doi: 10.1080/00150199408017636](https://doi.org/10.1080/00150199408017636).

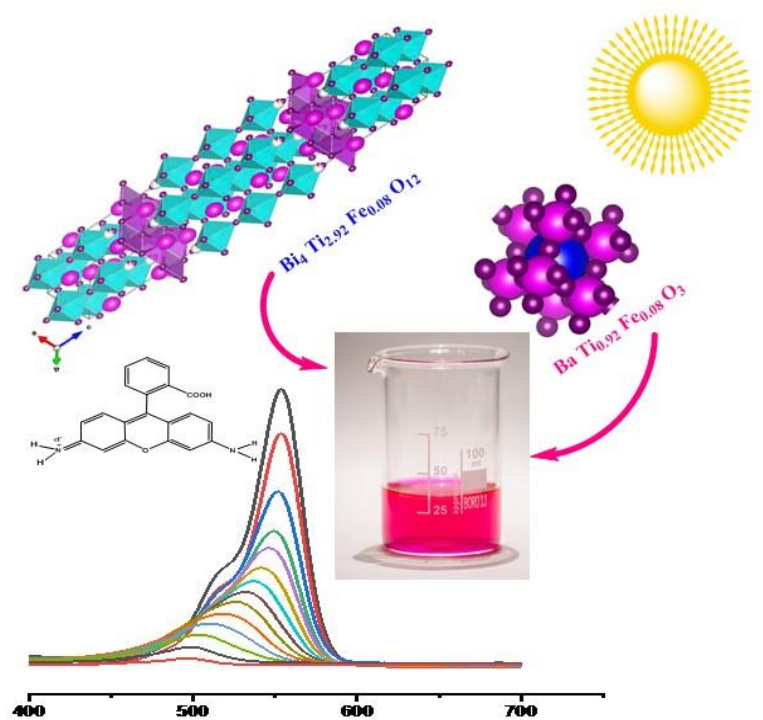
- [16] B. D. Stojanović, C. O. Paiva-Santos, M. Cilense, Č. Jovalekić, and Z. Ž. Lazarević, “Structure study of Bi₄Ti₃O₁₂ produced via mechanochemically assisted synthesis,” *Mater Res Bull*, vol. 43, no. 7, pp. 1743–1753, Jul. 2008, [doi: 10.1016/J.MATERRESBULL.2007.07.007](https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2007.07.007).
- [17] S. C. Brown, C. Robert, V. Koutsos, and D. Ray, “Methods of modifying through-thickness electrical conductivity of CFRP for use in structural health monitoring, and its effect on mechanical properties – A review,” *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 133, p. 105885, Jun. 2020, [doi: 10.1016/J.COMPOSITESA.2020.105885](https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESA.2020.105885).
- [18] W. Hu *et al.*, “Effects of different substrates on the adsorption behavior of supported-adsorbents: A case study of MoS₂ for Ag⁺ adsorption,” *Environ Res*, vol. 214, p. 113969, Nov. 2022, [doi: 10.1016/J.ENVRES.2022.113969](https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2022.113969).
- [19] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, Sep. 1976, [doi: 10.1107/S0567739476001551](https://doi.org/10.1107/S0567739476001551).
- [20] A. Madani, M. Alghamdi, B. Alamri, and S. Althobaiti, “Structural and optical properties of Sb–BaTiO₃ and Y– BaTiO₃ doped ceramics prepared by solid-state reaction,” *Opt Mater (Amst)*, vol. 137, p. 113480, Mar. 2023, [doi: 10.1016/J.OPTMAT.2023.113480](https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2023.113480).
- [21] J. L. Parsons and L. Rimai, “Raman spectrum of BaTiO₃,” *Solid State Commun*, vol. 5, no. 5, pp. 423–427, May 1967, [doi: 10.1016/0038-1098\(67\)90790-9](https://doi.org/10.1016/0038-1098(67)90790-9).
- [22] X. Wu, Z. Chen, and Z. Cui, “Low temperature synthesis of cubic BaTiO₃ nanoparticles,” 8th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, IEEE NEMS 2013, pp. 399–402, 2013, [doi: 10.1109/NEMS.2013.6559759](https://doi.org/10.1109/NEMS.2013.6559759).
- [23] X. Wang, Y. Fan, G. Luo, R. Tu, Q. Shen, and L. Zhang, “Effect of yttrium (Y) substitution on the structure and dielectric properties of BaTiO₃,” *Ceram Int*, vol. 49, no. 6, pp. 9042–9051, Mar. 2023, [doi: 10.1016/J.CERAMINT.2022.11.060](https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2022.11.060).
- [24] M. Wang, K. Xue, K. Zhang, and L. Li, “Dielectric properties of BaTiO₃-based ceramics are tuned by defect dipoles and oxygen vacancies under a reducing

- atmosphere,” *Ceram Int*, vol. 48, no. 15, pp. 22212–22220, Aug. 2022, [doi: 10.1016/J.CERAMINT.2022.04.223](https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2022.04.223).
- [25] K. C. Verma, V. Gupta, J. Kaur, and R. K. Kotnala, “Raman spectra, photoluminescence, magnetism and magnetoelectric coupling in pure and Fe doped BaTiO₃ nanostructures,” *J Alloys Compd*, vol. 578, pp. 5–11, Nov. 2013, [doi: 10.1016/J.JALLCOM.2013.05.025](https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2013.05.025).
- [26] Z. Wang *et al.*, “Defect evolution and effect on structure and electric properties of A/B site Sm doped BaTiO₃ sintered in different atmospheres,” *J Alloys Compd*, vol. 945, p. 169211, Jun. 2023, [doi: 10.1016/J.JALLCOM.2023.169211](https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2023.169211).
- [27] R. Khan *et al.*, “Influence of oxygen vacancies on the structural, dielectric, and magnetic properties of (Mn, Co) co-doped ZnO nanostructures,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, no. 12, pp. 9785–9795, Jun. 2018, [doi: 10.1007/S10854-018-9018-Z/METRICS](https://doi.org/10.1007/S10854-018-9018-Z/METRICS).
- [28] P. P. Khirade, S. D. Birajdar, A. V. Raut, and K. M. Jadhav, “Multiferroic iron doped BaTiO₃ nanoceramics synthesized by sol-gel auto combustion: Influence of iron on physical properties,” *Ceram Int*, vol. 42, no. 10, pp. 12441–12451, Aug. 2016, [doi: 10.1016/J.CERAMINT.2016.05.021](https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2016.05.021).
- [29] M. Tihtih *et al.*, “Role of A-site (Sr), B-site (Y), and A, B sites (Sr, Y) substitution in lead-free BaTiO₃ ceramic compounds: Structural, optical, microstructure, mechanical, and thermal conductivity properties,” *Ceram Int*, vol. 49, no. 2, pp. 1947–1959, Jan. 2023, [doi: 10.1016/J.CERAMINT.2022.09.160](https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2022.09.160).
- [30] G. J. Kolb, “Economic evaluation of solar-only and hybrid power towers using molten-salt technology,” *Solar Energy*, vol. 62, no. 1, pp. 51–61, Jan. 1998, [doi: 10.1016/S0038-092X\(97\)00075-3](https://doi.org/10.1016/S0038-092X(97)00075-3).
- [31] D. Han, D. Lu, and F. Meng, “Dielectric and photoluminescence properties of fine-grained BaTiO₃ ceramics co-doped with amphoteric Sm and valence-variable Cr,” *RSC Adv*, vol. 9, no. 8, pp. 4469–4479, Jan. 2019, [doi: 10.1039/C8RA09326A](https://doi.org/10.1039/C8RA09326A).
- [32] S. Singh *et al.*, “Synthesis of Bi₄Ti₃O₁₂-BaTiO₃ nanocomposite, manifesting high dielectric and unique magnetic nature applicable in heterogeneous photocatalytic

activity for degradation of Rhodamine B dye,” *Materials Technology*, vol. 36, no. 8, pp. 476–491, Jul. 2021, [doi: 10.1080/10667857.2020.1774228](https://doi.org/10.1080/10667857.2020.1774228).

CHAPITRE IV :

Application à la photocatalyse de BIT dopé, 8%Fe-BT et de composite BIT dopé/ 8%Fe-BT



IV.1. Introduction

La photocatalyse est un processus prometteur pour la dégradation des polluants organiques et la production d'hydrogène à partir de l'eau, utilisant la lumière comme source d'énergie. Ce chapitre se concentre sur l'évaluation de l'efficacité photocatalytique de trois matériaux : l'Aurivillius BIT dopé, la pérovskite 8%Fe-BT et l'hétérojonction BIT dopé/ 8%Fe-BT. Chaque matériau est caractérisé par des techniques spectroscopiques et des tests de dégradation photocatalytique, afin de comprendre leurs mécanismes d'action et d'identifier les espèces actives impliquées. L'objectif est de déterminer le potentiel de ces matériaux dans des applications environnementales et énergétiques.

IV.2. Aurivillius BIT dopé

IV.2.1. Spectroscopie UV-visible de l'aurivillius dopé

La **Figure.IV.1. (a)** représente les spectres d'absorbance UV-visible des poudres BFT1, BBT2 et BBFT3 dans la gamme de 200 à 800 nm, ce qui donne un aperçu de leurs caractéristiques optiques. Ce qui donne un aperçu de leurs caractéristiques optiques. Pour calculer la bande interdite du les aurivillius dopés, un diagramme de Tauc a été construit à l'aide de **eq.IV.1** suivante [1]:

$$(ah\nu)^n = A (h\nu - E_g)^* \quad \text{eq.IV.1}$$

Dans l'équation, $(ah\nu)^n$ représente les coefficients d'absorption, ν représente la fréquence du photon et h est la constante de Planck. La bande interdite optique (E_g) et le paramètre A sont des constantes qui dépendent des propriétés physico-chimiques du matériau. L'exposant (n) a une valeur de $1/2$ pour une transition indirecte. L'ordonnée à l'origine linéaire des courbes approchant l'axe des x ($h\nu$) a été déterminée pour obtenir la valeur de E_g (voir la **Figure.IV.1. (b)**).

Sur la base des calculs, les bandes interdites de BFT1, BBT2 et BBFT3 sont respectivement de 2,25 eV, 2,78 eV et 2,97 eV.

Il est intéressant de noter qu'un 8% de dopage en ions Fe^{3+} sur le site B entraîne une réduction de la bande interdite, comme le montre la valeur d' E_g de 2,25 eV obtenue pour

BFT1. Ce résultat est en accord avec les études antérieures [2]. Par ailleurs, le bismuth titanate ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) présente une bande interdite relativement étroite de 2,84 eV. La méthode de préparation par sels fondus [3], suggère que le dopage ionique peut contribuer à la réduction de la largeur de la bande interdite. De plus, les valeurs d' E_g calculées pour tous les échantillons sont en cohérence avec celles rapportées dans les travaux précédents sur le BIT [1-5].

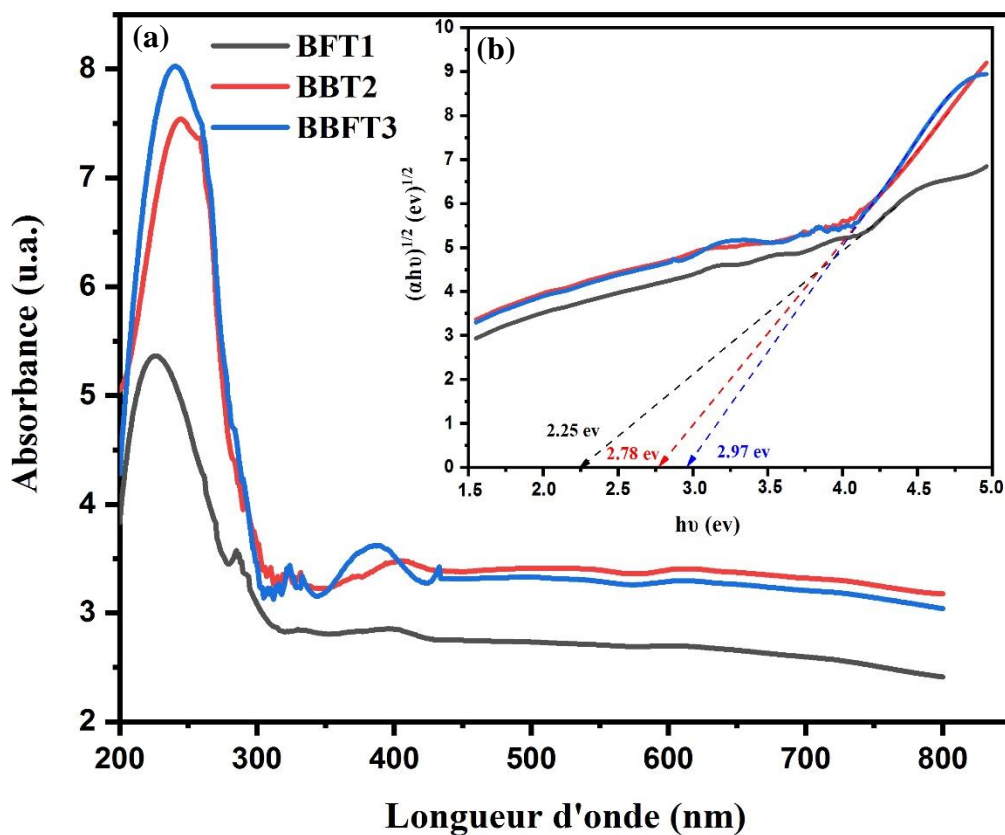


Figure.IV.1. (a) Spectres d'absorption optique et (b) diagramme de Tauc des BFT1, BBT2 et BBFT3.

IV.2.2. Tests de dégradation photocatalytique de l'aurivillius BIT dopé

L'activité photocatalytique des échantillons BFT1, BBT2 et BBFT3 a été évaluée en mesurant la dégradation du Rh-B dans une solution aqueuse ([Rh-B] 0 = 5 mg/L, catalyseur m = 0,1 g, pH moyen = 6,24). Avant l'expérience de dégradation photocatalytique, l'adsorption du Rh-B sur les échantillons a été déterminée en mesurant la concentration de Rh-B après un temps de contact de 30 minutes dans l'obscurité.

Les courbes de dégradation de BFT1, BBT2 et BBFT3 pendant la photocatalyse sous la lumière du soleil sont présentées dans la **Figure.IV.2. (a)-(c)**. En l'espace de 180 minutes, le BFT1 et le BBT2 ont présenté des taux de dégradation élevés de 97,11 % et 96,75 %, respectivement. Cependant, le taux de dégradation du BBFT3 était significativement plus faible (54 %) pendant la même période. Les valeurs de la constante de vitesse pour les échantillons, sont calculées en utilisant **eq.IV.2** suivantes [6] :

$$-\ln [C/C_0] = kt \quad \text{eq.IV.2}$$

Indiquant une cinétique de pseudo-premier ordre, ont été déterminées comme étant 0,02677 min⁻¹ pour le BFT1, 0,02597 min⁻¹ pour le BBT2, et 0,00527 min⁻¹ pour le BBFT3 (la **Figure.IV.3. (a)-(c)**). Le profil de dégradation montre qu'après 180 min, les nanofeuillets BIT purs ont des activités photocatalytiques de 95% [7]. Les nanofeuillets de BIT dopés au Fe/Ba ont un taux de recombinaison électron-trou réduit, ce qui contribue à améliorer l'activité photocatalytique.

En outre, le pic d'absorption du colorant Rh-B s'est progressivement déplacé vers des longueurs d'onde plus courtes au fur et à mesure que le temps de photocatalyse augmentait. À 180 minutes, la hauteur a atteint 496 nm pour BFT1 et BBT2, tandis que pour BBFT3, elle est passée à 540 nm. Parallèlement, l'intensité du pic d'absorption à 554 nm, correspondant au colorant Rh-B, a progressivement diminué. Ce déplacement hypsochrome du pic d'absorption est attribué au mécanisme de dééthylation séquentielle du colorant au cours de la dégradation [8, 9].

La **Figure.IV.4**. illustre le pic d'intensité maximale de la réaction de dééthylation (λ_{\max}) [10].

En outre, la **Figure.IV.3. (a)** montre que BFT1 et BBT2 présentent des efficacités de dégradation plus élevées que BBFT3. La dégradation du Rh-B se produit par des mécanismes de N-dééthylation ou de clivage du chromophore. Alors que la décoloration se

produit rapidement après le clivage du chromophore, le processus de dééthylation progressive empêche le Rh-B de se dégrader complètement ou de changer de couleur [10].

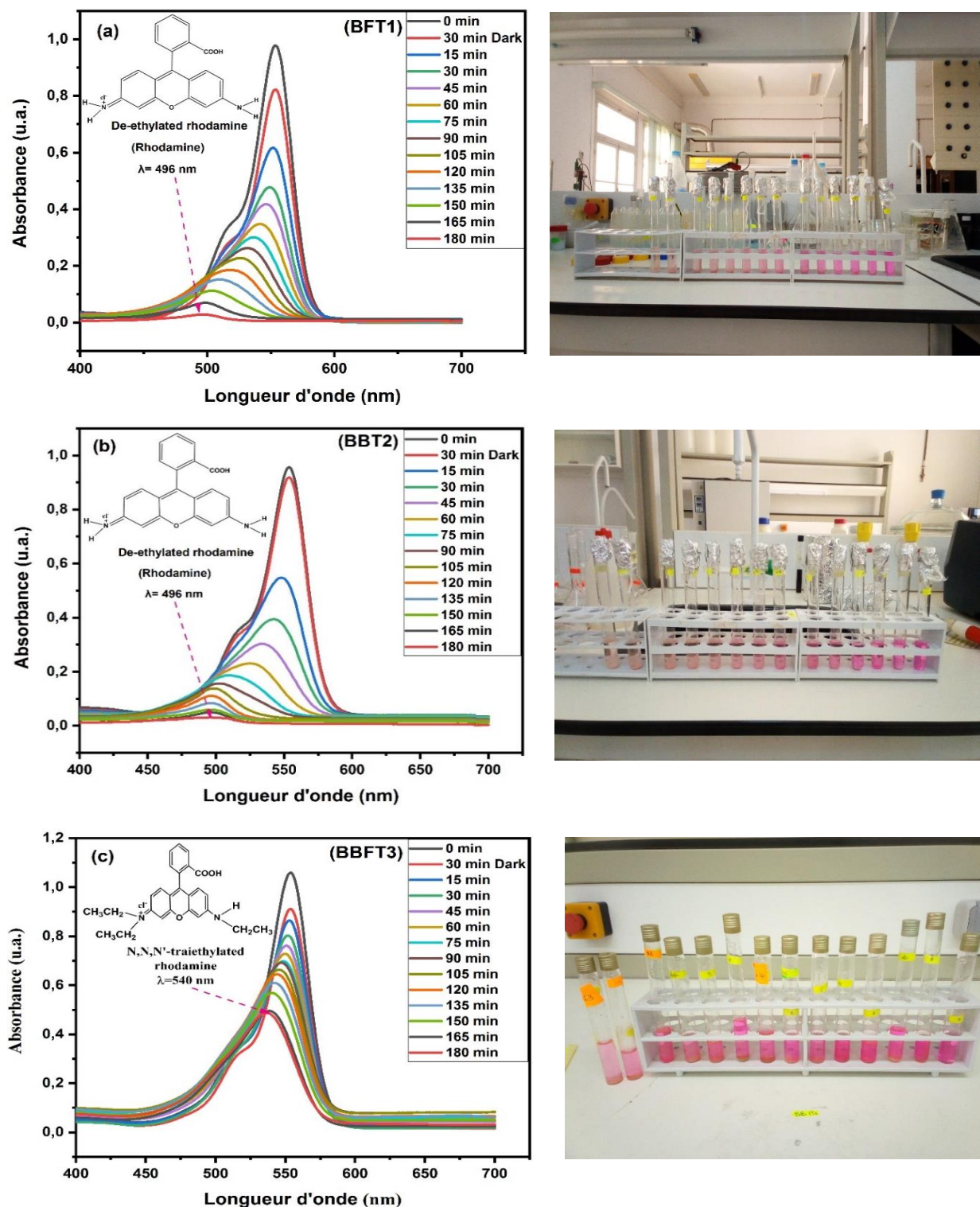


Figure.IV.2. Spectres d'absorption des solutions d'Rh-B montrent l'effet de l'addition de (a) BFT1, (b) BBT2 et (c) BBFT3.

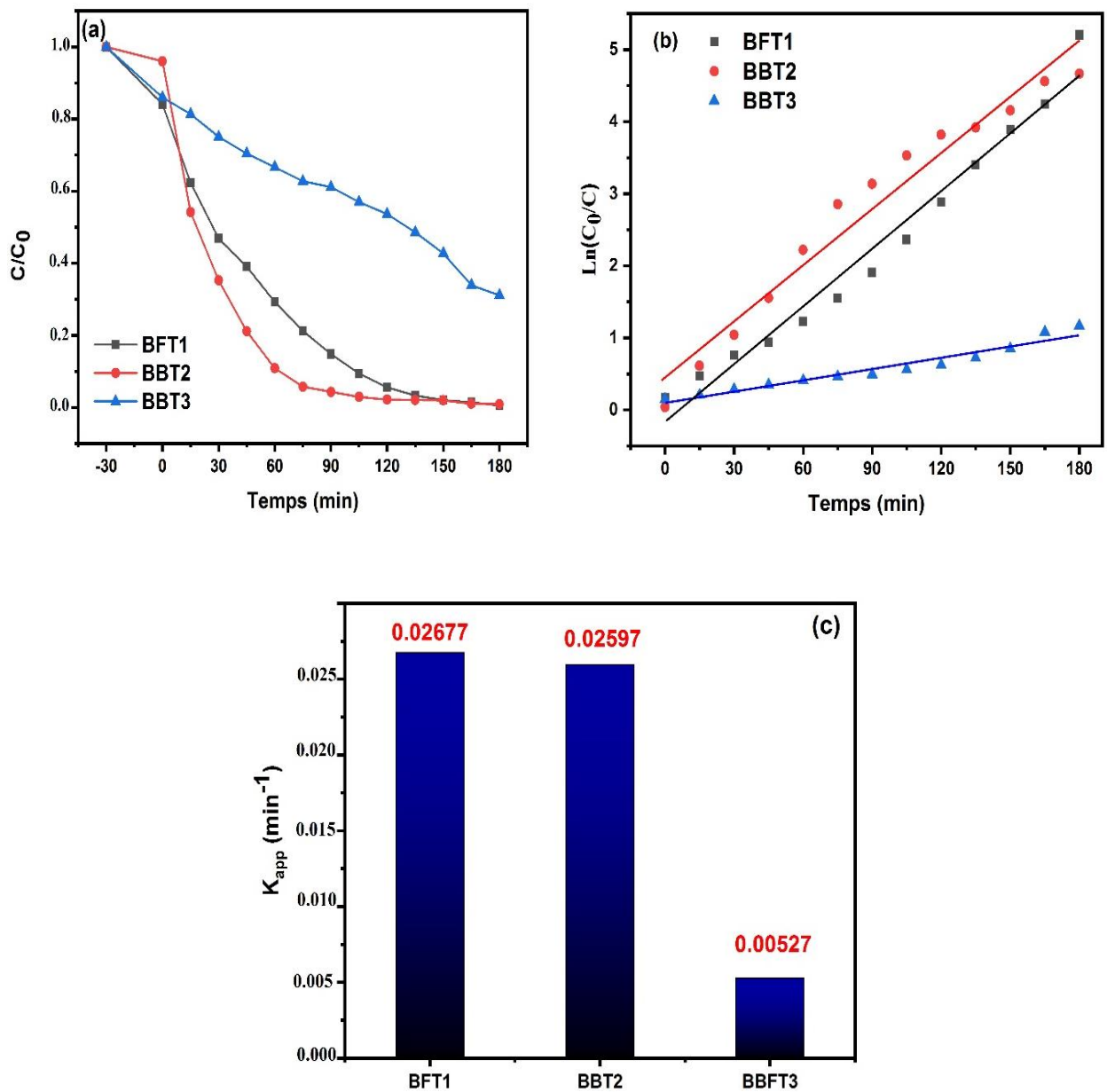


Figure.IV.3. (a) Dégradation photocatalytique en fonction du temps d'irradiation, et (b, c) tracés linéaires et constantes de vitesse pour le pseudo-premier ordre de BFT1, BBT2 et BBFT3.

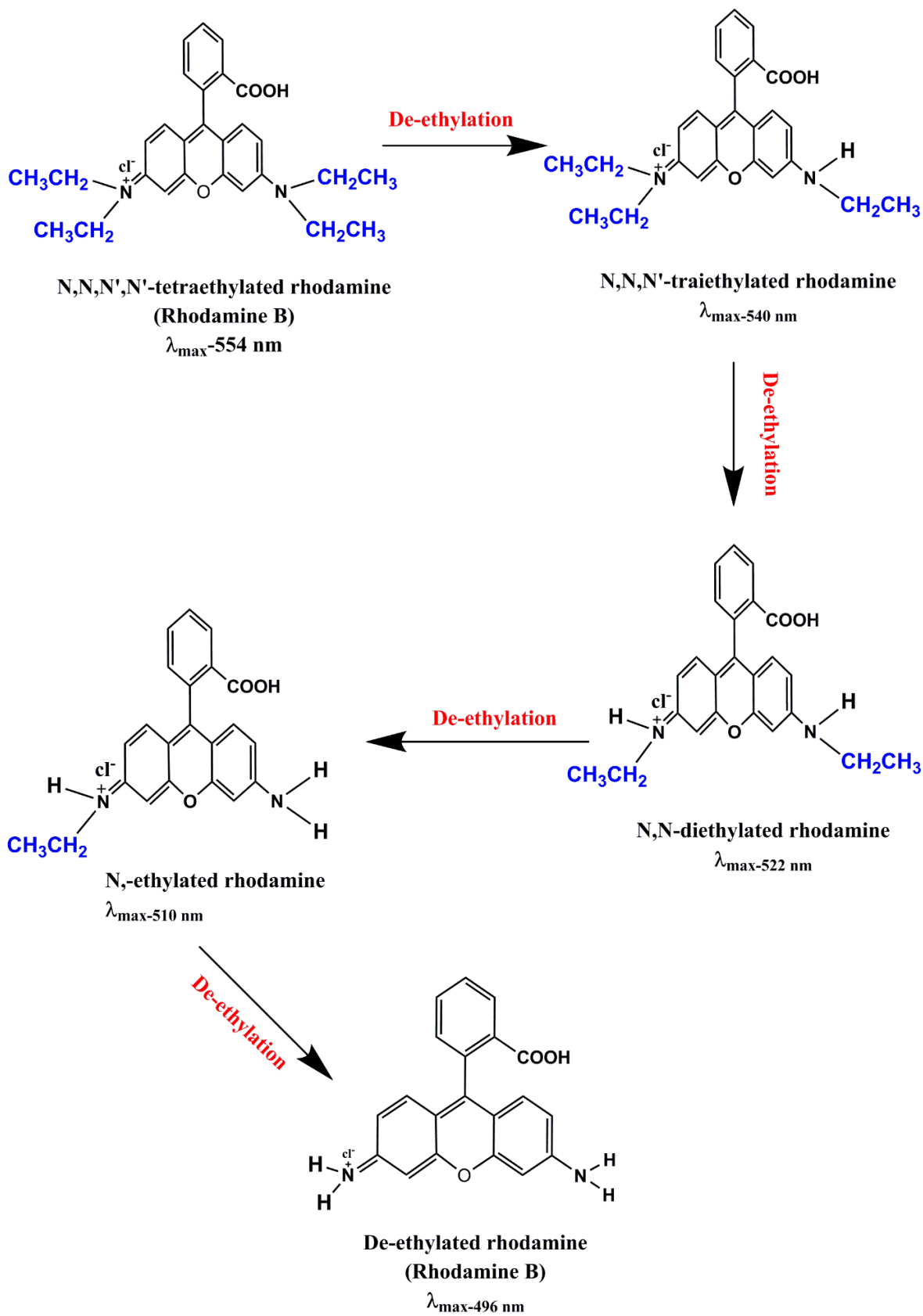


Figure.IV.4. Réaction de déthylation avec position du pic d'intensité maximale (λ_{max}) du Rh B.

IV.2.3. Analyse des espèces actives de l'aurivillius BIT dopé

Pour étudier l'implication de $\cdot\text{O}_2^-$, h^+ et $\cdot\text{OH}$ dans la réaction photocatalytique, on a utilisé des piègeurs tels que le nitrate de sodium (NaNO_3), l'oxalate de sodium ($\text{C}_2\text{Na}_2\text{O}_4$) et l'isopropanol (IPA). La **Figure.IV.5.** Montre le taux de dégradation du Rh-B sur 180 minutes, à la fois avec et sans piègeurs, en présence des photocatalyseurs BFT1, BBT2 et BBFT3 sous la lumière directe du soleil. Les valeurs d'efficacité de dégradation pour tous les échantillons sont résumées dans (le **Tableau.IV.1.**).

L'ajout de nitrate de sodium (7 mmol) et d'isopropanol (7 mmol) a eu un impact minime sur l'efficacité de la dégradation du Rh-B, ce qui indique que les espèces radicalaires $\cdot\text{O}_2^-$ et $\cdot\text{OH}$ ont une influence négligeable sur la réaction photocatalytique et l'inhibition de la dégradation du Rh-B. En revanche, l'introduction d'oxalate de sodium (7 mmol) a considérablement entravé le processus de dégradation dans tous les échantillons. Inversement, l'introduction d'oxalate de sodium (7 mmol) a considérablement entravé le processus de dégradation dans tous les échantillons, ce qui suggère que l'espèce h^+ joue un rôle vital dans la photocatalyse et agit comme l'espèce réactive responsable du processus de dégradation.

Tableau.IV.1. Valeurs d'efficacité de dégradation pour tous les échantillons.

	BFT1 (%)	BBT2 (%)	BBFT3 (%)
No	97.11 %	96.75 %	54 %
Scavenger			
C₂Na₂O₄	6.73 %	22.26 %	11.56 %
IPA	88.65 %	84.53 %	45.83 %
NaNO₃	73.53 %	96.45 %	48.23 %

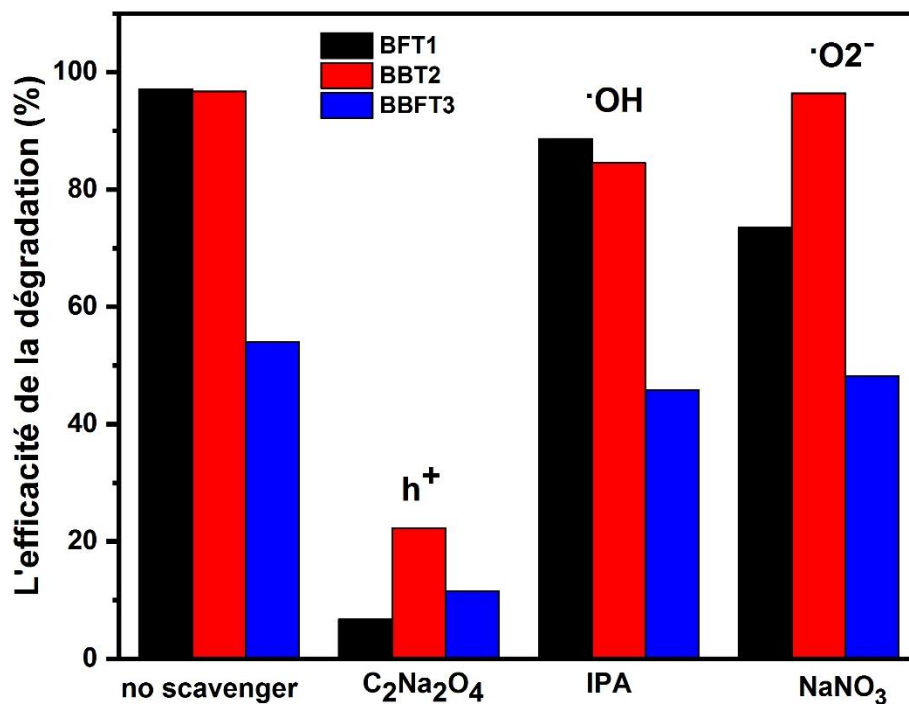


Figure.IV.5. Efficacité de la photodégradation d'une solution de Rh-B avec différents capteurs.

IV.2.4. Mécanisme de la photocatalyse de l'aurivillius BIT dopé

L'efficacité de dégradation de la Rhodamine B (Rh-B) sous la lumière directe du soleil a été observée sur une durée de 180 minutes. BFT1 et BBT2 ont présenté des taux de dégradation significativement élevés, atteignant respectivement 97,11% et 96,75%. En revanche, BBFT3 a démontré un taux de dégradation plus bas de 54% pendant la même période. Ces résultats mettent en évidence l'influence substantielle de la composition du catalyseur et du dopage sur la performance photocatalytique. L'efficacité de dégradation du colorant Rh-B par les photocatalyseurs dopés BIT (Fe/Ba) a été comparée à divers autres matériaux à base de Bi₄Ti₃O₁₂ [7, 11]. De manière remarquable, nos photocatalyseurs BIT dopés (Fe/Ba) synthétisés ont obtenu une dégradation du colorant plus significative en 180 minutes que ce qui avait été précédemment rapporté.

Les mesures de l'énergie de bande interdite (E_g) indiquent que BFT1, BBT2 et BBFT3 possèdent des bandes interdites de 2,25 eV, 2,78 eV et 2,97 eV respectivement. La réduction observée de la bande interdite suite au dopage Fe³⁺ au site B implique une amélioration de la performance photocatalytique, car cela facilite une meilleure séparation et utilisation des charges induites par la lumière visible.

L'étude d'analyse des espèces actives impliquant du nitrate de sodium (NaNO_3), de l'oxalate de sodium ($\text{C}_2\text{Na}_2\text{O}_4$) et de l'isopropanol (IPA) a donné des résultats significatifs concernant le mécanisme photocatalytique. L'inclusion de nitrate de sodium (NaNO_3) et d'alcool isopropylique (IPA) a eu un impact minimal sur l'efficacité de dégradation, suggérant que l'implication des espèces radicalaires $\cdot\text{O}_2^-$ et $\cdot\text{OH}$ dans le mécanisme de dégradation était insignifiante. En revanche, l'introduction de ($\text{C}_2\text{Na}_2\text{O}_4$) a eu un effet inhibiteur notable sur le processus de dégradation, soulignant le rôle essentiel joué par les trous photo-générés (h^+) en tant qu'espèces actives responsables de la dégradation de la Rh-B. De plus, le phénomène observé du déplacement du pic d'absorption de la Rh-B vers des longueurs d'onde plus courtes pendant le processus photocatalytique suggère le processus de dééthylation séquentiel. Cette observation implique que le mécanisme de dégradation englobe à la fois la déméthylation N et le clivage du chromophore.

Une analyse approfondie des résultats montre que le processus de dégradation photocatalytique de la Rhodamine B (Rh-B) illustré dans la **Figure.IV.6.** implique une séquence d'étapes complexes. Initialement, les catalyseurs absorbent des photons possédant des énergies plus élevées que la bande interdite du matériau. Cette absorption entraîne l'excitation des électrons (e^-) de la bande de valence (VB) des échantillons BFT1, BBT2 et BBFT3, les propulsant vers la bande de conduction (CB) tout en générant des trous dans la VB. Notamment, les trous dans la VB de ces échantillons présentent des durées de vie prolongées, ce qui améliore leur participation dans les réactions photocatalytiques suivantes.

Simultanément, les électrons photo-générés (e^-) dans la CB, localisés à la surface du catalyseur, contribuent aux réactions vitales de réduction et d'oxydation. Cette migration électronique aide à la création d'espèces $\cdot\text{O}_2^-$ et de radicaux $\cdot\text{OH}$. Les trous, quant à eux, oxydent les molécules d'eau, entraînant la formation de radicaux hydroxyle. Ces espèces hautement réactives ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$) ont un effet d'oxydation direct sur les molécules de Rh-B dans la solution, conduisant finalement à la formation d'eau (H_2O) et de dioxyde de carbone (CO_2) comme produits finaux. Cette cascade complexe d'événements peut être résumée comme suit :



Cette élucidation exhaustive souligne la nature complexe du mécanisme de transfert de charge, mettant en lumière les processus sous-jacents responsables de la dégradation

photocatalytique efficace de la Rh-B. Les porteurs de charge positifs photo-générés (h^+) sont importants dans le mécanisme de dégradation, tandis que la participation des radicaux $\cdot O_2^-$ et $\cdot OH$ est relativement insignifiante. L'efficacité photocatalytique supérieure de BFT1 et BBT2 peut être attribuée à leurs énergies de bande interdite avantageuses, à une séparation efficace des charges et à l'utilisation de la lumière visible.

En résumé, la dégradation de la Rh-B par les catalyseurs BFT1, BBT2 et BBFT3 se produit à travers un mécanisme photocatalytique qui repose principalement sur la génération et l'utilisation des trous photo-générés (h^+), avec une implication minimale des radicaux $\cdot O_2^-$ et $\cdot OH$. L'efficacité de dégradation est influencée par divers facteurs, notamment l'énergie de la bande interdite, la présence d'éléments de dopage et la vitesse à laquelle les porteurs de charge photo-générés sont incorporés. Les résultats ci-dessus améliorent la compréhension du processus photocatalytique et offrent des perspectives significatives pour faire progresser des photocatalyseurs hautement efficaces dans les applications de remédiation environnementale.

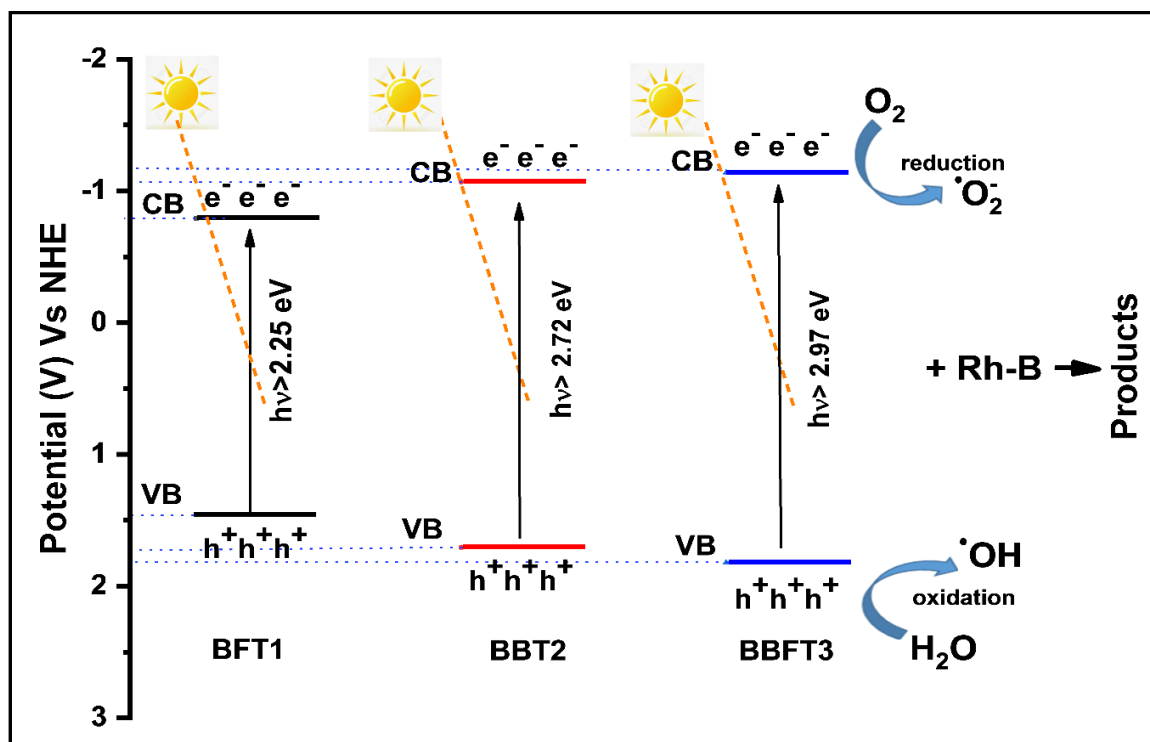


Figure.IV.6. Diagramme de la séparation et du transfert de charge de BFT1, BBT2 et BBFT3.

IV.3. Pérovskite 8%Fe-BT

IV.3.1. Spectroscopie UV-visible de 8%Fe-BT

La mesure de la bande interdite est illustrée dans la **Figure.IV.7. (a)**. En tant que catalyseur potentiel, BaTiO_3 a fait l'objet de peu de rapports, ce qui peut être dû à sa large bande interdite (3,2 eV) [12]. Pour réduire la bande interdite de BaTiO_3 , le dopage d'ions tels que $\text{BaFe}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$ (8%Fe-BT ou BFT) est une méthode. Nous avons déterminé la bande interdite optique de $\text{BaFe}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$ en utilisant le modèle de transition indirect (tracé de Tauc) **eq.IV.1**. Nous avons estimé que la bande interdite énergétique de $\text{BaFe}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$ était de 2,85 eV (voir la **Figure.IV.7. (b)**).

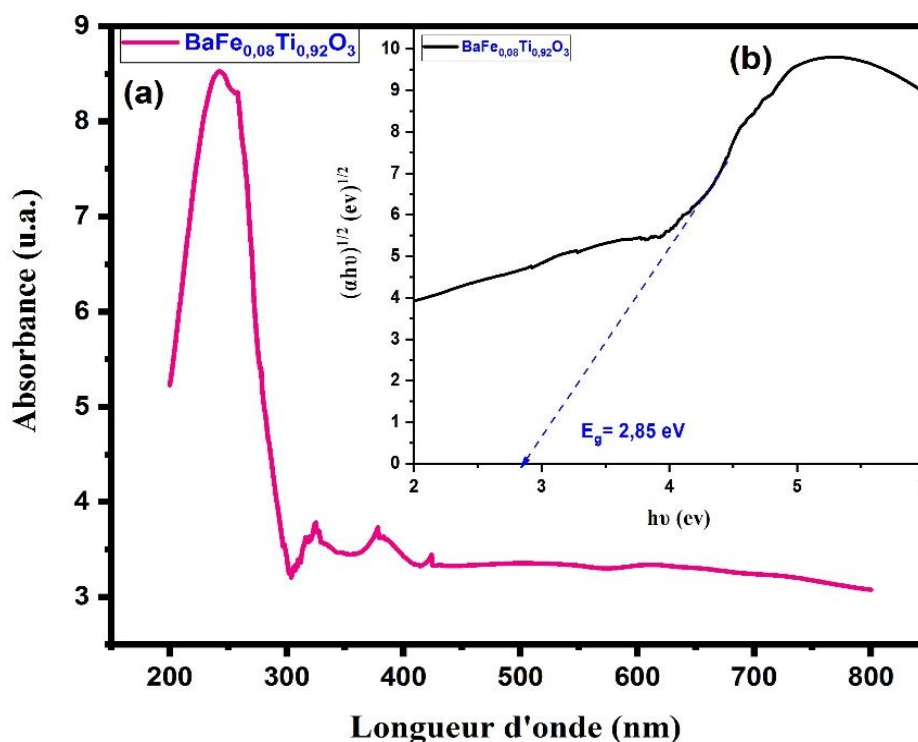


Figure.IV.7. (a) Spectres d'absorption optique et (b) diagramme de Tauc de 8%Fe-BT.

IV.3.2. Tests de dégradation photocatalytique de 8%Fe-BT

L'efficacité de la photodégradation de la rhodamine B (Rh-B) sous irradiation solaire avec $\text{BaTi}_{0,92}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_3$ comme catalyseur est illustrée dans la **Figure.IV.8. (a)-(b)**. On a observé que $\text{BaTi}_{0,92}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_3$ dégradait la rhodamine B de 6,30 % après 30 minutes d'adsorption dans l'obscurité et de 67 % après 180 minutes de photocatalyse sous irradiation solaire. Alors que dans les expériences précédentes, l'efficacité de décomposition était de 13 % en présence de BaTiO_3 pur et lorsqu'il était dopé à l'azote, il est possible d'obtenir jusqu'à

50 % en utilisant la méthode des sels fondus [13]. L'efficacité de la dégradation peut être déterminée à l'aide de eq.IV.2 [6] :

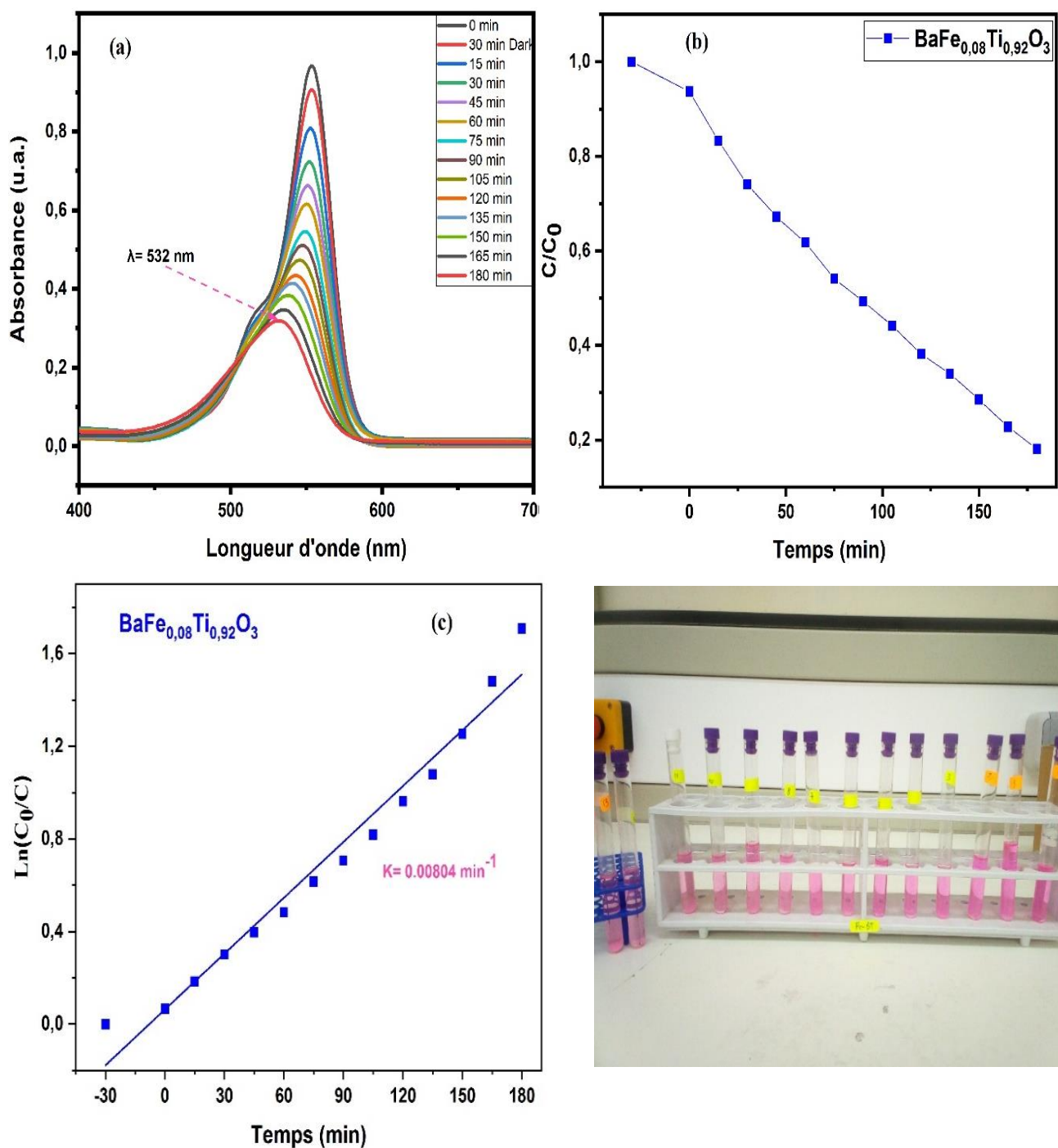


Figure.IV.8. (a) Spectres d'absorption des solutions d'Rh-B (b) Dégradation photocatalytique en fonction du temps d'irradiation, et (c) tracés linéaires et constante de vitesse pour le pseudo-premier ordre de 8% Fe-BT.

La cinétique du pseudo-premier ordre de $\text{BaTi}_{0,92}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_3$ a été déterminée comme suit $K= 0,00804 \text{ min}^{-1}$, comme le montre la **Figure.IV.8. (c)** Selon des rapports antérieurs [10],[14], le pic d'absorption maximal de la rhodamine B à 554 nm s'est déplacé vers une longueur d'onde plus courte de 532 nm en raison de la N-dééthylation étape par étape. On en conclut que le dopage de BaTiO_3 avec du Fe^{3+} peut augmenter son activité photocatalytique. Néanmoins, la valeur de la décomposition de la rhodamine B en présence du catalyseur préparé peut s'expliquer par le fait qu'il y a un nombre limité de sites actifs, c'est-à-dire que le système est instable et génère de l'oxyde de fer, le système est instable et génère des vides d'oxygène qui agissent comme des pièges à porteurs de charge, diminuant ainsi l'activité photocatalytique de charge, diminuant ainsi la performance photocatalytique [15].

IV.3.3. Analyse des espèces actives de 8%Fe-BT

Divers piègeurs de radicaux ont été utilisés pour détecter les radicaux réactifs produits pendant la photodégradation afin de déterminer ses mécanismes. L'isopropanol (IPA), l'oxalate de sodium ($\text{C}_2\text{Na}_2\text{O}_4$) et le nitrate de sodium (NaNO_3) ont été choisis comme piègeurs de radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$, piègeurs de trous h^+ et piègeurs de radicaux superoxydes $\cdot\text{O}_2^-$, respectivement. La **Figure.IV.9.** illustre les courbes de dégradation photocatalytique du RhB avec et sans piègeurs par $\text{BaFe}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$. Les efficacités de dégradation du Rh-B sont de 4,21%, 19,87% et 35,55% après l'ajout de (IPA), (NaNO_3) et ($\text{C}_2\text{Na}_2\text{O}_4$), respectivement, dans les 180 minutes suivant l'ajout de (IPA), (NaNO_3) et ($\text{C}_2\text{Na}_2\text{O}_4$). L'étude démontre que $\cdot\text{O}_2^-$ et $\cdot\text{OH}$ sont les substances actives les plus importantes dans la dégradation photocatalytique du RhB par $\text{BaFe}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$.

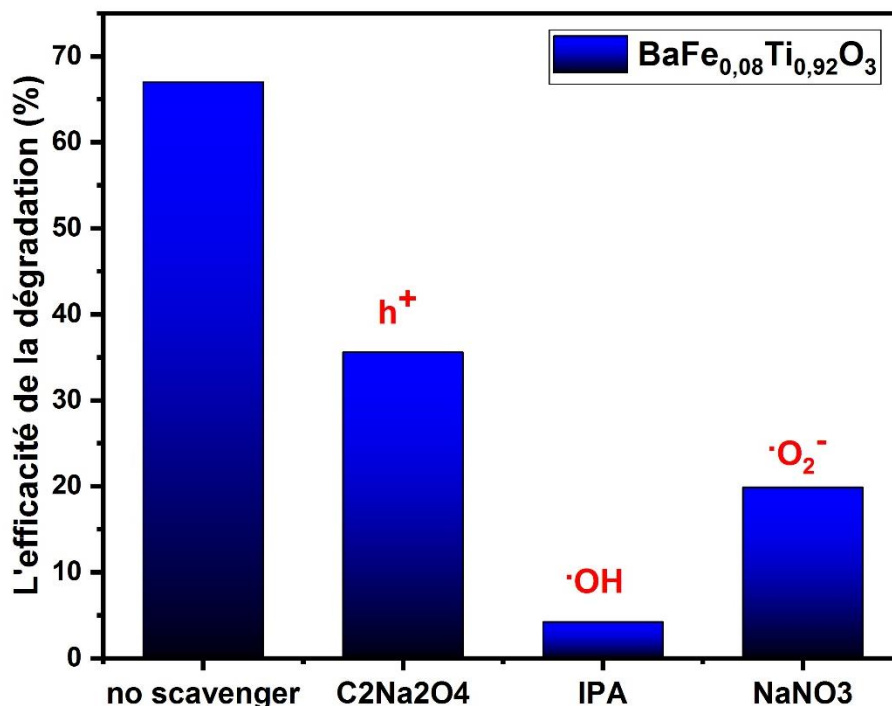


Figure.IV.9. Expériences de piégeage des espèces actives impliquées dans la photodégradation de $BaTi_{0,92}Fe_{0,08}O_3$.

IV.4. L'hétérojonction BIT dopé / 8%Fe-BT

IV.4.1. Spectroscopie UV-visible de L'hétérojonction BIT dopé / 8%Fe-BT

Dans la **Figure.IV.10.** Présentée, nous observons les spectres d'absorption UV-visible de trois composites à base de la structure Aurivillius BIT (bismuth titanate) dopée, qui sont nommés BFT1/ 8%Fe-BT (Cp1), BBT2/ 8%Fe-BT (Cp2) et BBFT3/ 8%Fe-BT (Cp3). Ces composites sont modifiés avec la pérovskite BT (baryum titanate) dopée par 8% de Fe. Les spectres montrent des absorptions distinctes pour chaque composite, ce qui indique une interaction entre les couches de BIT et de BT dopé au Fe, ainsi qu'une modification des propriétés optiques par le dopage au fer.

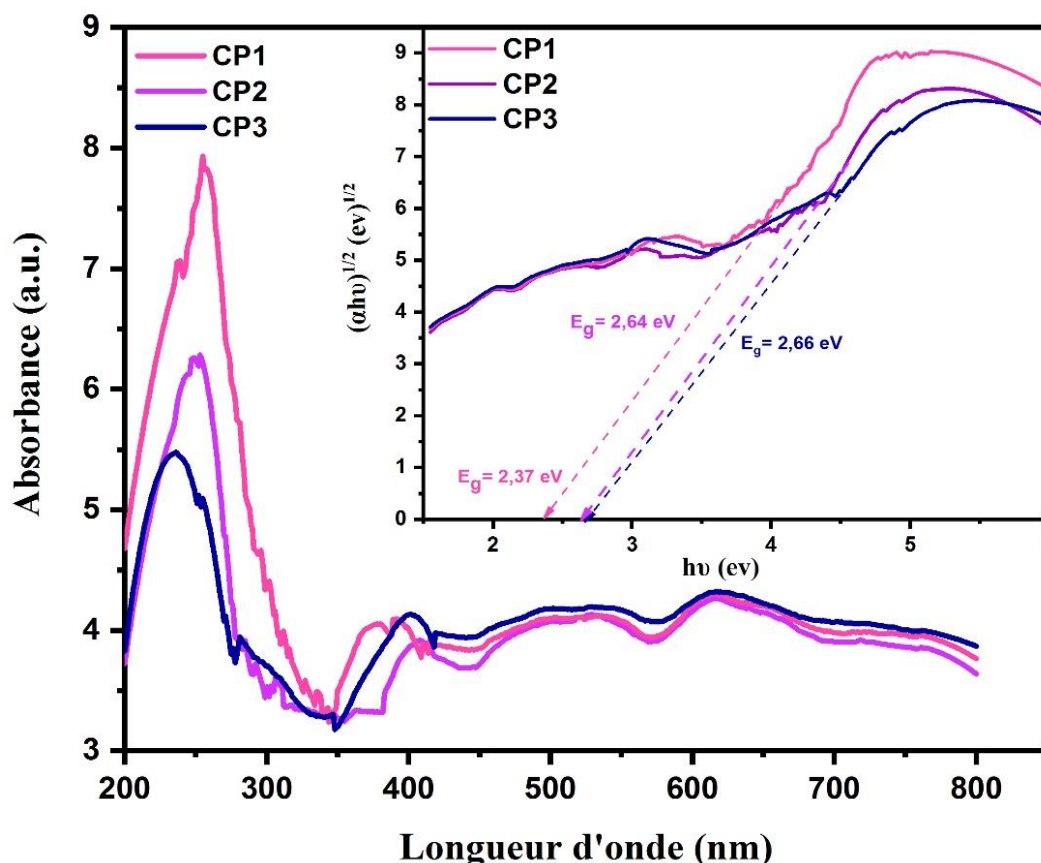


Figure.IV.10. (a) Spectres d'absorption optique et (b) diagramme de Tauc des Cp1, Cp2 et Cp3.

Le graphique montre que le composite Cp1 a la plus grande absorption, suivie de Cp2 et Cp3, ce qui suggère une possible corrélation entre le type du dopant et l'absorption optique. Les pics d'absorption décalent vers des longueurs d'onde plus longues (rouge) de Cp1 à Cp3, ce qui pourrait être attribué à un effet de la taille des particules ou à des changements de bande interdite induits par le dopage [16].

Dans le petit encart à droite, nous avons le tracé de $(\alpha hv)^{1/2}$ en fonction de l'énergie photonique hv , qui est couramment utilisé pour déterminer l'énergie de bande interdite (E_g) des matériaux semi-conducteurs. Les intersections des extrapolations linéaires avec l'axe des abscisses indiquent les énergies de bande interdite pour les trois composites **eq.IV.1[1]**. On constate que le composite Cp1 a l'énergie de bande interdite la plus faible ($E_g = 2.37$ eV), tandis que Cp2 et Cp3 ont des énergies de bande interdite légèrement plus élevées (2.64 eV et 2.66 eV, respectivement). Ces résultats suggèrent que le dopage au Fe influence significativement les propriétés optiques de la matrice Aurivillius [2, 17].

IV.4.2. Tests de dégradation photocatalytique de L'hétérojonction BIT dopé / 8%Fe-BT

Dans les **Figure.IV.11. (a)-(c)**, nous observons les spectres d'absorbance du Rh-B en fonction du temps et de la longueur d'onde pour chaque composite. L'efficacité de la photodégradation du Rhodamine B (Rh-B) sous irradiation solaire en utilisant le catalyseur composite (8%Fe-BT/ BIT dopé). Il a été observé que les catalyseurs BFT1/ 8%Fe-BT (Cp1), BBT2/ 8%Fe-BT (Cp2) et BBFT3/ 8%Fe-BT (Cp3) dégradent successivement le Rhodamine B de 57.22%, 56%, et 30.86% après 180 minutes de photocatalyse sous irradiation solaire. Le profil de dégradation montre que le composite pur BIT/BT a une activité photocatalytique de 43 % [18].

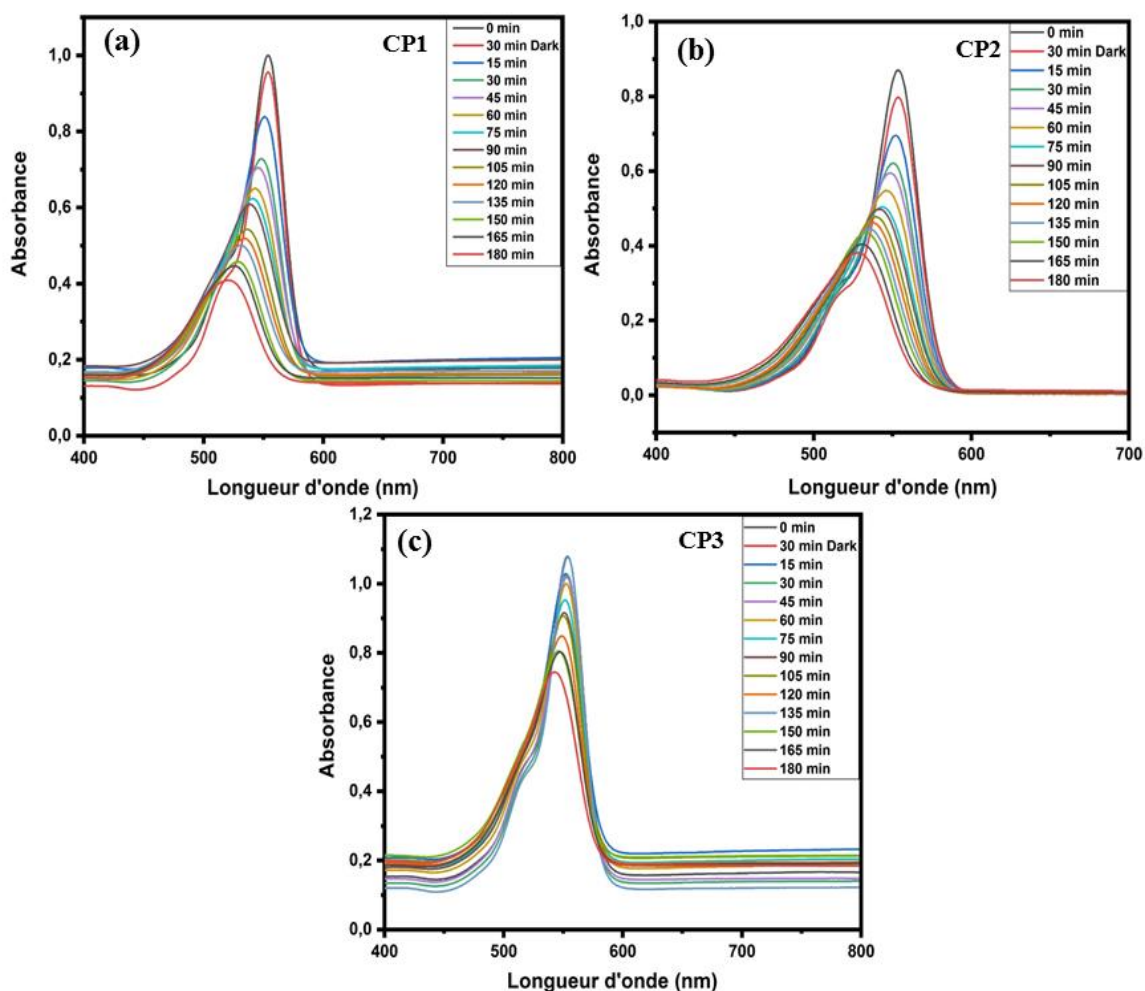


Figure.IV.11. Spectres d'absorption des solutions d'Rh-B montrent l'effet de l'addition de (a) Cp1, (b) Cp2 et (c) Cp3.

La Figure.IV.12. (a) illustre la réduction relative de la concentration du colorant (C/C_0) en fonction du temps pour chaque composite. Nous constatons que Cp1 et Cp2 montrent une cinétique de dégradation plus rapide que Cp3.

La Figure.IV.12. (b) présente le modèle cinétique de premier ordre en appliquant le logarithme naturel de C/C_0 contre le temps $-\ln [C_t/C_0] = kt$ [6]. Les pentes des droites représentent la constante de vitesse de réaction (K), où nous observons que Cp1 possède la constante de vitesse la plus élevée ($K = 0,00847 \text{ min}^{-1}$), suivie par Cp2 ($K = 0,00778 \text{ min}^{-1}$) et Cp3 ($K = 0,00243 \text{ min}^{-1}$). Cela confirme que Cp1 présente la plus grande activité photocatalytique parmi les composites testés.

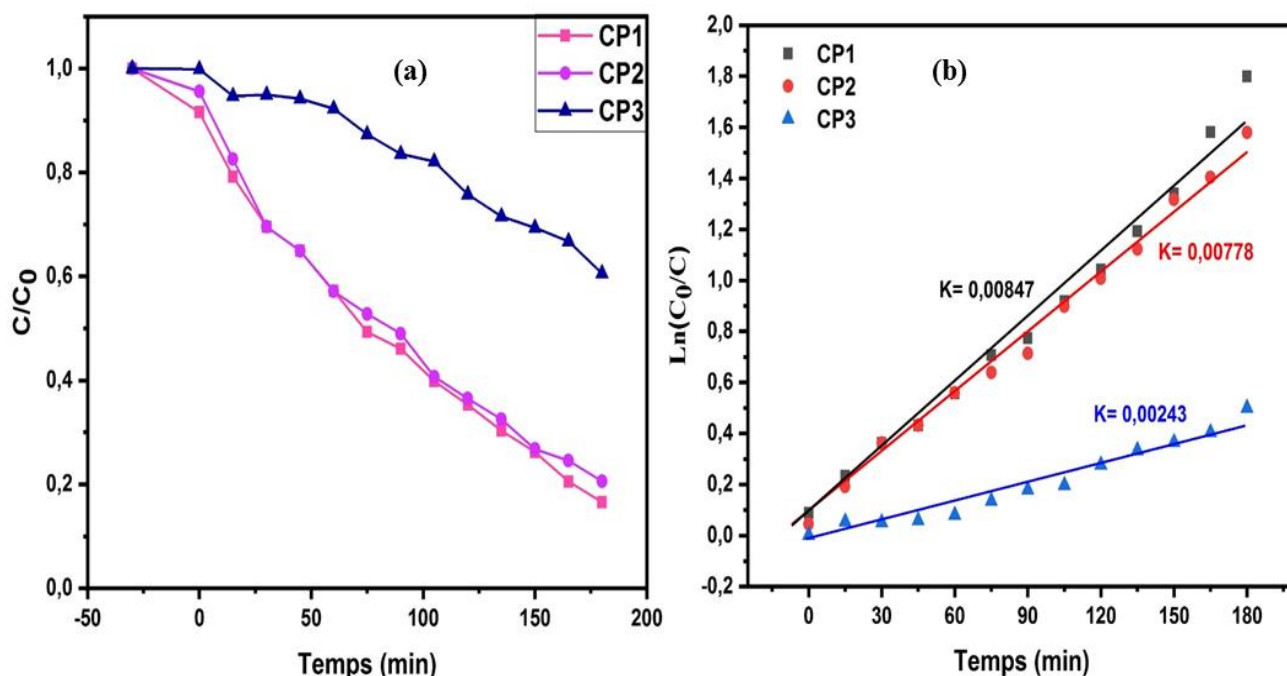


Figure.IV.12. (a) Dégradation photocatalytique en fonction du temps d'irradiation, et (b) tracés linéaires et constantes de vitesse pour le pseudo-premier ordre de Cp1, Cp2 et Cp3.

Cette performance supérieure de Cp1 pourrait être due à une meilleure séparation des charges photogénérées ou à une plus grande surface de réaction disponible. La présence de fer dans la structure de BFT1 pourrait également jouer un rôle en agissant comme un piège à électrons, réduisant la recombinaison électron-trou et augmentant ainsi l'efficacité de la réaction photocatalytique.

IV.4.3. Mécanisme de la photocatalyse de L'hétérojonction BIT dopé / 8%Fe-BT

Le mécanisme de photocatalyse des composites Cp1, Cp2 et Cp3 peut être discerné à travers l'analyse du schéma énergétique. Sous l'effet de l'irradiation solaire, les électrons (e^-) dans la bande de valence (VB) de chaque semi-conducteur sont excités vers la bande de conduction (CB), laissant derrière eux des trous (h^+) dans la VB. La paire électron-trou ainsi générée possède un potentiel redox qui peut initier la dégradation des polluants [19].

D'après la démonstration ci-dessus, Cp1 comparé à Cp2 et Cp3 présente une activité photocatalytique élevée pour la photodégradation du Rh-B sous irradiation solaire, et les mécanismes possibles pour l'amélioration de l'activité photocatalytique de Cp1, Cp2 et Cp3 sont illustrés à la **Figure.IV.13**. Qui confirme, les résultats des images MEB qui montre une augmentation de la taille des grains de Cp1 à Cp3, ainsi que des structures fortement agglomérées dans Cp2 et Cp3.

L'introduction de dopage dans le BIT et le BT augmente significativement l'efficacité de la photodégradation, en comparaison avec le BIT et le BT purs, tandis que la formation de composites BFT1/ 8%Fe-BT (Cp1), BBT2/ 8%Fe-BT (Cp2) et BBFT3/ 8%Fe-BT (Cp3) diminue la photoactivité (effet antagoniste). Pour le photocatalyseur à hétérojonction Cp1 (voir la **Figure.IV.13. (a)**), la bande de conduction (CB) et la bande de valence (VB) du semi-conducteur 8%Fe-BT sont respectivement plus élevées et plus basses que les bandes correspondantes du semi-conducteur BFT1 [20]. Par conséquent, sous irradiation lumineuse, les électrons et les trous s'accumuleront aux niveaux CB et VB du semi-conducteur BFT1, respectivement. Étant donné que les électrons et les trous s'accumulent sur le même semi-conducteur, les paires électron-trou ne peuvent pas être séparées efficacement pour le photocatalyseur à hétérojonction Cp1. En outre, une réaction d'oxydoréduction a lieu sur le semi-conducteur ayant le potentiel d'oxydoréduction le plus faible, ce qui réduit considérablement la capacité d'oxydoréduction du photocatalyseur à hétérojonction [21].

Pour le photocatalyseur à hétérojonction Cp2 (voir la **Figure.IV.13. (b)**), les niveaux CB et VB du semi-conducteur 8%Fe-BT sont plus élevés que les niveaux correspondants du semi-conducteur BBT2. Ainsi, les électrons photogénérés seront transférés vers le semi-conducteur BBT2, tandis que les trous photogénérés migreront vers le semi-conducteur Fe-BT sous l'irradiation solaire, ce qui entraînera une séparation spatiale des paires électron-

trou [22], [23], [24]. Comme pour l'hétérojonction Cp1, la capacité redox du photocatalyseur à hétérojonction Cp2 sera également réduite car la réaction de réduction et la réaction d'oxydation ont lieu sur le semi-conducteur BBT2 avec un potentiel de réduction plus faible et sur le semi-conducteur 8%Fe-BT avec un potentiel d'oxydation plus faible, respectivement [21]. BBT2 (E_g de 2.72 eV) et 8%Fe-BT (E_g de 2.85 eV) interagissent, mais avec une légère différence d'énergie de bande interdite, ce qui pourrait expliquer une cinétique de réaction légèrement plus lente par rapport à Cp1, comme observé dans les résultats de dégradation du Rh-B.

Pour le photocatalyseur à hétérojonction Cp3 (voir la **Figure.IV.13. (c)**), le même mécanisme que pour le Cp2, l'interaction entre BBFT3 (E_g de 2.97 eV) et 8%Fe-BT (E_g de 2.85 eV) montre une correspondance moins favorable pour la séparation des charges que dans Cp1 et Cp2, ce qui est cohérent avec la constante de vitesse de réaction plus faible trouvée pour ce composite, Cela est dû à la structure fortement agglomérée.

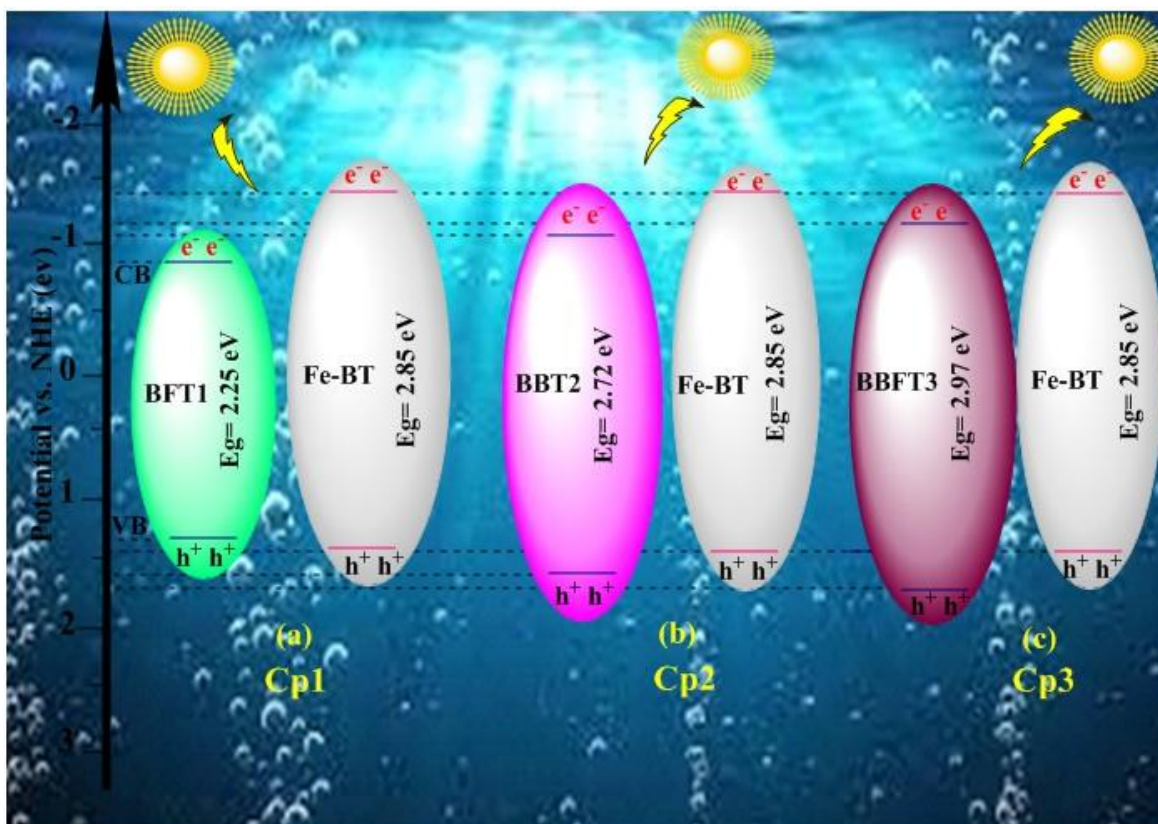


Figure.IV.13. Le mécanisme de photocatalytique des composites Cp1, Cp2 et Cp3.

IV.5. Conclusion

Ce chapitre a présenté une étude approfondie de l'efficacité photocatalytique de l'Aurivillius BIT dopé, de la pérovskite 8%Fe-BT et de l'hétérojonction BIT dopé/ 8%Fe-BT. Les analyses spectroscopiques ont révélé des propriétés optiques et structurales distinctes pour chaque matériau. La détermination de l'énergie de bande interdite (E_g) à travers les spectres d'absorbance UV-visible a montré que l'Aurivillius BIT dopé possédait des bandes interdites entre 2,25 et 2,97 eV, tandis que la pérovskite 8%Fe-BT présentait une bande interdite de 2,85 eV. Quant à l'hétérojonction BIT dopé/ 8%Fe-BT, elle a montré des bandes interdites entre 2,37 et 2,66 eV. Les tests de dégradation photocatalytique ont mis en évidence leur potentiel dans la dégradation des polluants organiques, avec des efficacités de dégradation plus élevées pour l'Aurivillius BIT dopé, et de bonnes valeurs pour la pérovskite 8%Fe-BT. En revanche, l'hétérojonction BIT dopé/ 8%Fe-BT a présenté des propriétés antagoniques, limitant potentiellement ses performances. Les mécanismes photocatalytiques ont été élucidés, mettant en lumière l'importance des espèces actives générées sous irradiation lumineuse. Ces résultats ouvrent des perspectives prometteuses pour l'utilisation de ces matériaux dans des applications environnementales et énergétiques, notamment dans le traitement des eaux usées et la production d'énergie propre. Des travaux futurs pourraient explorer l'optimisation de ces matériaux et l'intégration de systèmes photocatalytiques plus complexes pour améliorer leur efficacité et leur applicabilité.

RÉFÉRENCES

- [1] Y. Chen *et al.*, “Ag bridged Z-scheme AgVO₃/Bi₄Ti₃O₁₂ heterojunction for enhanced antibiotic degradation,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 161, p. 110428, Feb. 2022, [doi: 10.1016/j.jpics.2021.110428](https://doi.org/10.1016/j.jpics.2021.110428).
- [2] Y. Liu *et al.*, “Enhanced photocatalytic activity of Bi₄Ti₃O₁₂ nanosheets by Fe³⁺-doping and the addition of Au nanoparticles: Photodegradation of Phenol and bisphenol A,” *Appl Catal B*, vol. 200, pp. 72–82, Jan. 2017, [doi: 10.1016/j.apcatb.2016.06.069](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.069).
- [3] Z. Xie, X. Tang, J. Shi, Y. Wang, G. Yuan, and J.-M. Liu, “Excellent piezophotocatalytic performance of Bi₄Ti₃O₁₂ nanoplates synthesized by molten-salt method,” *Nano Energy*, vol. 98, p. 107247, Jul. 2022, [doi: 10.1016/j.nanoen.2022.107247](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107247).
- [4] P. Jia, Y. Li, Z. Zheng, Y. Wang, and T. Liu, “Ferroelectric polarization promotes the excellent CO₂ photoreduction performance of Bi₄Ti₃O₁₂ synthesized by molten salt method,” *J Alloys Compd*, vol. 920, p. 165880, Nov. 2022, [doi: 10.1016/j.jallcom.2022.165880](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165880).
- [5] L. Smaili, H. Menasra, C. Benbrika, O. Ben Khetta, Z. Necira, and K. Bounab, “Enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B by (Mg/Ta): doped Bi₄Ti₃O₁₂ catalyst under sunlight irradiation,” *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 2023 136:6, vol. 136, no. 6, pp. 3257–3269, Sep. 2023, [doi: 10.1007/S11144-023-02485-X](https://doi.org/10.1007/S11144-023-02485-X).
- [6] Q. Zhou, L. Zhang, L. Zhang, B. Jiang, and Y. Sun, “In-situ constructed 2D/2D ZnIn₂S₄/Bi₄Ti₃O₁₂ S-scheme heterojunction for degradation of tetracycline: Performance and mechanism insights,” *J Hazard Mater*, vol. 438, p. 129438, Sep. 2022, [doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2022.129438](https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2022.129438).
- [7] K. Qian, Z. Jiang, H. Shi, W. Wei, C. Zhu, and J. Xie, “Constructing mesoporous Bi₄Ti₃O₁₂ with enhanced visible light photocatalytic activity,” *Mater Lett*, vol. 183, pp. 303–306, Nov. 2016, [doi: 10.1016/J.MATLET.2016.07.121](https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2016.07.121).
- [8] X. Li and J. Ye, “Photocatalytic Degradation of Rhodamine B over Pb₃Nb₄O₁₃/Fumed SiO₂ Composite under Visible Light Irradiation,” *The Journal of Physical*

- Chemistry C*, vol. 111, no. 35, pp. 13109–13116, Sep. 2007, [doi: 10.1021/jp072752m](https://doi.org/10.1021/jp072752m).
- [9] P. Qu, J. Zhao, T. Shen, and H. Hidaka, “TiO₂-assisted photodegradation of dyes: A study of two competitive primary processes in the degradation of RB in an aqueous TiO₂ colloidal solution,” *J Mol Catal A Chem*, vol. 129, no. 2–3, pp. 257–268, Mar. 1998, [doi: 10.1016/S1381-1169\(97\)00185-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(97)00185-4).
- [10] D. Kaur *et al.*, “SnSe/SnO₂ nanocomposites: novel material for photocatalytic degradation of industrial waste dyes,” *Adv Compos Hybrid Mater*, vol. 2, no. 4, pp. 763–776, Dec. 2019, [doi: 10.1007/S42114-019-00130-7/METRICS](https://doi.org/10.1007/S42114-019-00130-7/METRICS).
- [11] D. Gu, Y. Qin, Y. Wen, T. Li, L. Qin, H.J. Seo, Electronic structure and optical properties of V-doped Bi₄Ti₃O₁₂ nanoparticles, *J Alloys Compd.* 695 (2017) 2224–2231. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2016.11.071>.
- [12] S. H. Wemple, “Polarization Fluctuations and the Optical-Absorption Edge in BaTiO₃,” *Phys Rev B*, vol. 2, no. 7, p. 2679, Oct. 1970, [doi: 10.1103/PhysRevB.2.2679](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.2679).
- [13] J. Cao, Y. Ji, C. Tian, and Z. Yi, “Synthesis and enhancement of visible light activities of nitrogen-doped BaTiO₃,” *J Alloys Compd*, vol. 615, pp. 243–248, Dec. 2014, [doi: 10.1016/J.JALLCOM.2014.07.008](https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2014.07.008).
- [14] K. Yu, S. Yang, H. He, C. Sun, C. Gu, and Y. Ju, “Visible Light-Driven Photocatalytic Degradation of Rhodamine B over NaBiO₃: Pathways and Mechanism,” *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, no. 37, pp. 10024–10032, Sep. 2009, [doi: 10.1021/JP905173E](https://doi.org/10.1021/JP905173E).
- [15] I. C. Amaechi *et al.*, “Ultrafast microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic behaviour of ferroelectric Fe³⁺-doped BaTiO₃ nanoparticles under simulated sunlight,” *Catal Today*, vol. 360, pp. 90–98, Jan. 2021, [doi: 10.1016/J.CATTOD.2019.07.021](https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2019.07.021).
- [16] H. K. Mallick, Y. Zhang, J. Pradhan, M. P. K. Sahoo, and A. K. Pattanaik, “Influence of particle size and defects on the optical, magnetic and electronic properties of Al doped SnO₂ nanoparticles,” *J Alloys Compd*, vol. 854, p. 156067, Feb. 2021, [doi: 10.1016/J.JALLCOM.2020.156067](https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.156067).
- [17] C. Benbrika, H. Menasra, A. Kularkar, L. Smaili, and A. Sbaihi, “Enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B using Fe/Ba-doped Bi₄Ti₃O₁₂ nanostructures : Mechanism and performance evaluation,” *Journal of Physics and*

- Chemistry of Solids, vol. 184, p. 111702, Jan. 2024, [doi: 10.1016/J.JPCS.2023.111702](https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2023.111702).
- [18] S. Singh et al., “Synthesis of Bi₄Ti₃O₁₂-BaTiO₃ nanocomposite, manifesting high dielectric and unique magnetic nature applicable in heterogeneous photocatalytic activity for degradation of Rhodamine B dye,” *Materials Technology*, vol. 36, no. 8, pp. 476–491, Jul. 2021, [doi: 10.1080/10667857.2020.1774228](https://doi.org/10.1080/10667857.2020.1774228).
- [19] H. Menasra, Z. Necira, K. Bounab, C. Benbrika, and L. Smaili, “Influence of the isothermal annealing time on structural morphological, and photocatalytic characters of BiT/ZnWO₄ composite,” *Dig J Nanomater Biostruct*, vol. 18, no. 4, pp. 1315–1325, [doi: 10.15251/DJNB.2023.184.1315](https://doi.org/10.15251/DJNB.2023.184.1315).
- [20] H. Zhou, Y. Qu, T. Zeid, and X. Duan, “Towards highly efficient photocatalysts using semiconductor nanoarchitectures,” *Energy Environ Sci*, vol. 5, no. 5, pp. 6732–6743, Apr. 2012, [doi: 10.1039/C2EE03447F](https://doi.org/10.1039/C2EE03447F).
- [21] J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh, and A. A. Al-Ghamdi, “Heterojunction Photocatalysts,” *Advanced Materials*, vol. 29, no. 20, p. 1601694, May 2017, [doi: 10.1002/ADMA.201601694](https://doi.org/10.1002/ADMA.201601694).
- [22] R. Marschall, “Photocatalysis: Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity (Adv. Funct. Mater. 17/2014),” *Adv Funct Mater*, vol. 24, no. 17, pp. 2420–2420, May 2014, [doi: 10.1002/ADFM.201470108](https://doi.org/10.1002/ADFM.201470108).
- [23] S. J. A. Moniz, S. A. Shevlin, D. J. Martin, Z. X. Guo, and J. Tang, “Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting – a critical review,” *Energy Environ Sci*, vol. 8, no. 3, pp. 731–759, Mar. 2015, [doi: 10.1039/C4EE03271C](https://doi.org/10.1039/C4EE03271C).
- [24] H. Wang et al., “Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances,” *Chem Soc Rev*, vol. 43, no. 15, pp. 5234–5244, Jul. 2014, [doi: 10.1039/C4CS00126E](https://doi.org/10.1039/C4CS00126E).

CONCLUSION

GENERALE



Cette recherche s'est concentrée sur l'élaboration et la caractérisation de photocatalyseurs à hétérojonction innovants, comprenant les matériaux Aurivillius BIT dopés par le fer (Fe), le baryum (Ba) et leur combinaison, ainsi que la pérovskite 8% Fe-BT, utilisée comme précurseur pour la synthèse des composites BFT1/8%Fe-BT (Cp1), BBT2/8%Fe-BT (Cp2) et BBFT3/8%Fe-BT (Cp3).

Chaque matériau a été synthétisé avec précision par la méthode des sels fondus et a subi des traitements thermiques spécifiques à 850 °C et 900 °C pour optimiser ses propriétés photocatalytiques.

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont confirmé les structures cristallines orthorhombiques des matériaux Aurivillius et cubiques pour la pérovskite 8% Fe-BT, ainsi que pour les composites, ce qui a été validé par Rietveld, offrant une base solide pour une compréhension approfondie des phases et des tailles de cristallites.

De plus, les spectres IRTF et Raman ont fourni des informations précieuses sur la composition chimique et les liaisons moléculaires, confirmant les modifications induites par le dopage. Cette caractérisation structurale est complétée par l'observation des morphologies via microscope électronique à balayage (MEB), qui a révélé des microstructures distinctives : des plaques pour les Aurivillius dopés et des particules octaédriques pour la pérovskite.

L'analyse par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS) a également confirmé la présence des éléments désirés dans chaque échantillon, démontrant la précision de la synthèse et du dopage.

Ces propriétés structurales et morphologiques influencent directement les propriétés optiques des matériaux, comme en témoignent les mesures d'absorption UV-Vis. Ces mesures ont révélé que tous les matériaux agissent comme des semi-conducteurs avec des énergies de bande interdite bien adaptées pour une activation efficace sous lumière visible. Notamment, les bandes interdites de BFT1, BBT2 et BBFT3 étaient respectivement de 2,25 eV, 2,78 eV et 2,97 eV. Le dopage en Fe³⁺ au site B a entraîné une réduction de ces énergies, suggérant une amélioration des performances photocatalytiques.

Similairement, l'introduction de 8% d'ions Fe dans la pérovskite BT a réduit l'énergie de bande interdite à 2,85 eV, augmentant ainsi la capacité de l'échantillon 8%Fe-BT à absorber

CONCLUSION GÉNÉRALE

la lumière visible. Les énergies de bande interdite des composites issus, tels que Cp1, étaient de 2,37 eV, tandis que celles de Cp2 et Cp3 étaient de 2,64 eV et 2,66 eV respectivement.

Ces résultats illustrent comment le dopage en Fe modifie significativement les caractéristiques optiques de la matrice d'Aurivillius. En outre, l'activité photocatalytique des hétérojonctions nano-composites BIT dopé/8%Fe-BT a été évaluée par la photodégradation du colorant Rhodamine B, révélant des interactions complexes entre les composants. Les mécanismes sous-jacents de la photocatalyse ont été clarifiés grâce à cette étude.

Les tests photocatalytiques ont montré une efficacité remarquable dans la dégradation des polluants organiques sous irradiation solaire, soulignant le potentiel des matériaux pour des applications environnementales. Par exemple, BFT1 a atteint un taux de dégradation de 97,11 % pour le Rh-B et BBT2 a atteint 96,75 %. L'introduction de Ba²⁺ au site A et de Fe³⁺ au site B a encore amélioré ces performances, entraînant une séparation de charge accrue et une meilleure utilisation de la lumière visible. La pérovskite 8%Fe-BT a également montré de bonnes performances, avec un taux de dégradation de Rh-B d'environ 67% en 180 minutes sous irradiation solaire simulée. Les hétérojonctions telles que (Cp1), (Cp2) et (Cp3) ont été particulièrement efficaces, surpassant les hétérojonctions pures avec des taux de dégradation respectifs de 57.22%, 56% et 30.86%.

Les mécanismes photocatalytiques impliqués ont été principalement attribués à l'activité des trous photo-générés (h⁺) et des radicaux oxygénés, facilitant efficacement la transformation des polluants en composés moins nocifs. Cette interprétation a été renforcée par le déplacement hypsochromique observé dans le pic d'absorption de Rh-B, indiquant la dééthylation séquentielle pendant la dégradation.

L'ensemble de ces résultats ouvre des perspectives encourageantes pour l'application de ces substances dans le traitement des eaux usées et la génération d'énergie propre. Pour améliorer davantage leur efficacité et leur applicabilité, il sera bénéfique de poursuivre l'optimisation de ces matériaux et d'explorer l'intégration dans des systèmes photocatalytiques plus complexes, en vue de maximiser les interactions synergiques entre différents semi-conducteurs.

PERSPECTIVES



L'utilisation de matériaux magnétiques, en particulier les nanoparticules magnétiques, présente l'avantage de la filtration magnétique dans la séparation des solides du liquide et est plus efficace pour les processus de traitement de l'eau.

Le titanate de baryum (BaTiO_3), en tant que composé à structure pérovskite important et typique, a été étudié en détail depuis des années pour son large usage dans les condensateurs céramiques multicouches, les capteurs chimiques et les mémoires non volatiles. Récemment, l'induction de ferromagnétisme dans ce matériau à structure pérovskite non magnétique a attiré une attention considérable en raison de l'ajout de fonctionnalités de spin au cristal hôte, ce qui conduit à des matériaux multifonctionnels.

En lumière de cette étude, les propriétés magnétiques du $\text{BaFe}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_3$ ont été étudiées.

La caractérisation magnétique de l'échantillon a été réalisée à température ambiante en utilisant un VSM avec un champ magnétique appliqué maximal de 16 kOe. La **Fig.1.** montre la magnétisation en fonction du champ appliqué pour le nano-céramique préparée contenant 8% de Fe-BT. La boucle M-H révèle un ferromagnétisme dilué dans l'échantillon dopé à 8% de fer, avec une faible coercivité et une aimantation rémanente faible. La valeur de la magnétisation de saturation (M_s) est de 0,2351 emu/g, la valeur de la coercivité (H_c) est de 235,5 Oe, et l'aimantation rémanente (M_r) est faible, mesurant 0,0226 emu/g.

Tableau.1. Les propriétés magnétiques de $\text{BaTi}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_3$.

Échantillon	M_s (emu/ g)	M_r (emu/ g)	H_c (Oe)	M_r/M_s	K	μ_i
$\text{BaTi}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_3$	0.2351	0.0226	235.5	0.0960	57.6729	0.0692

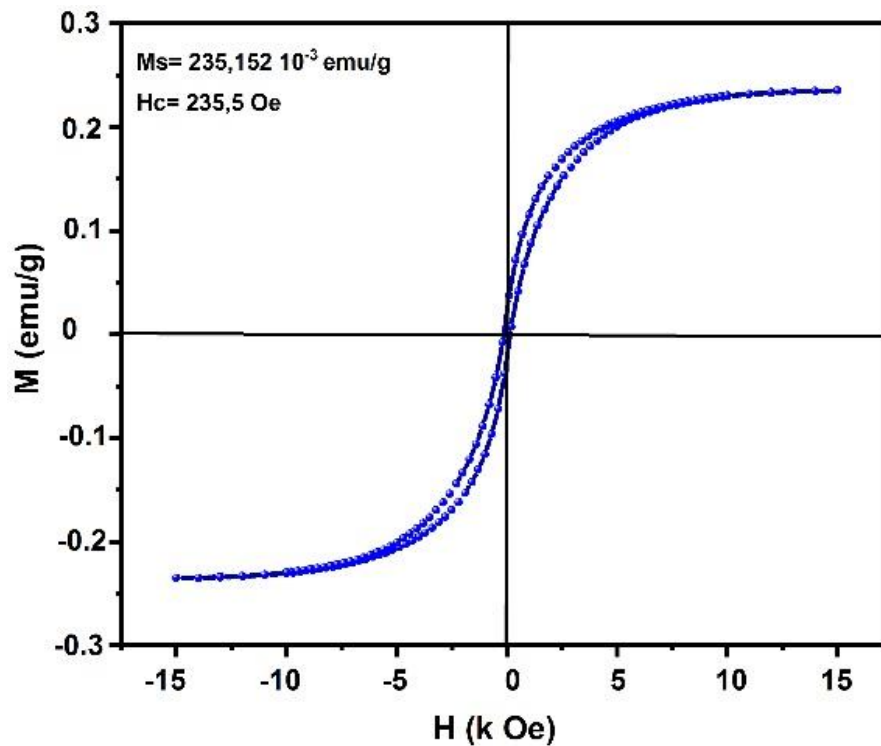


Fig.1. Courbe d'hystérésis ferromagnétique de BaTi_{0.92}Fe_{0.08}O₃.

Au vu des résultats obtenus exposés dans cette conclusion, nous proposons comme perspectives pour un futur travail sur :

- Amélioration des propriétés photocatalytiques des hétérojonctions basées sur BIT aurivillius et pérovskite.
- Le type de matériaux magnétique.
- Les propriétés magnétiques des hétérojonctions à base de BIT aurivillius.
- Étude sur les matériaux magnétiques pour l'élimination des polluants de l'eau

ANNEXE



Name and formula

Reference code: 98-015-9929

Compound name: Tetrabismuth Trititanate
Common name: Tetrabismuth Trititanate

Chemical formula: $\text{Bi}_4\text{O}_{12}\text{Ti}_3$

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: A b a 2
Space group number: 41

a (Å): 5,4260
b (Å): 32,6830
c (Å): 5,4370
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 8,07
Volume of cell (10⁶ pm³): 964,19
Z: 4,00

RIR: 13,02

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 01/08/2008
Modification Date: 30/12/1899
Original ICSD space group: B2CB. At least one temperature factor missing in the paper.. No R value given in the paper.

Structure type: Bi4Ti3O12. Structure calculated theoretically. Standard deviation missing in cell constants

Pressure in MPa: 0
Structure type: Bi4Ti3O12
Recording date: 8/1/2008
ANX formula: A3B4X12
Z: 4
Calculated density: 8.07
Pearson code: oS76
Wyckoff code: b9 a
Structure TIDY: TRANS b,c,a origin 0 0 .53380
Structure TIDY: REMARK Transformed from setting B 2 c b.
Publication title: Phase stability in ferroelectric bismuth titanate: a first-principles study
ICSD collection code: 159929
Structure: Bi4Ti3O12

Chemical Name: Tetrabismuth Trititanate
 Second Chemical Formula: Bi₄ (Ti₃ O₁₂)

References

Structure: Auluck, S.; Prasad, R.; Garg, A.; Shrinagar, A., *Acta Crystallographica A* (39,1983-), **64**, 368 - 375, (2008)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	2	0	16,34150	5,404	0,7
2	0	4	0	8,17075	10,819	5,9
3	0	6	0	5,44717	16,259	13,5
4	1	2	0	5,14955	17,206	0,2
5	1	4	0	4,52010	19,624	0,2
6	0	8	0	4,08537	21,736	7,9
7	1	6	0	3,84422	23,118	0,6
8	1	1	1	3,81440	23,301	24,0
9	1	3	1	3,62215	24,557	2,3
10	1	5	1	3,31136	26,903	4,8
11	0	10	0	3,26830	27,264	0,7
12	1	8	0	3,26371	27,303	0,2
13	1	7	1	2,96609	30,105	100,0
14	1	10	0	2,79965	31,941	0,0
15	0	12	0	2,72358	32,858	2,6
16	0	0	2	2,71850	32,921	20,0
17	2	0	0	2,71300	32,990	18,7
18	0	2	2	2,68165	33,387	0,1
19	2	2	0	2,67637	33,454	0,1
20	1	9	1	2,63868	33,947	0,4
21	0	4	2	2,57948	34,750	0,7
22	2	4	0	2,57478	34,816	0,6
23	1	12	0	2,43414	36,897	0,2
24	0	6	2	2,43241	36,925	2,7
25	2	6	0	2,42847	36,987	2,7
26	2	1	1	2,42089	37,107	0,5
27	1	2	2	2,40407	37,376	0,0
28	2	3	1	2,36945	37,943	0,2
29	1	11	1	2,35004	38,268	3,2
30	0	14	0	2,33450	38,533	9,7
31	1	4	2	2,32963	38,617	0,4
32	2	5	1	2,27569	39,570	0,5
33	0	8	2	2,26323	39,797	9,1
34	2	8	0	2,26005	39,855	9,1
35	1	6	2	2,21958	40,614	0,3
36	2	7	1	2,15383	41,911	0,1
37	1	14	0	2,14444	42,103	0,0
38	1	13	1	2,10348	42,963	3,1
39	0	10	2	2,09001	43,254	0,3
40	1	8	2	2,08881	43,280	0,1
41	2	10	0	2,08750	43,309	0,2
42	0	16	0	2,04269	44,308	1,5
43	2	9	1	2,01816	44,876	0,2
44	1	10	2	1,95033	46,527	0,0
45	0	12	2	1,92406	47,200	2,1
46	2	12	0	1,92211	47,251	2,0
47	2	0	2	1,92032	47,298	19,8
48	1	16	0	1,91171	47,524	0,0
49	2	2	2	1,90720	47,643	0,1

ANNEXE

50	1	15	1	1,89513	47,966	7,8
51	2	11	1	1,87988	48,379	0,1
52	2	4	2	1,86939	48,669	1,0
53	0	18	0	1,81572	50,205	0,7
54	1	12	2	1,81343	50,273	0,1
55	2	6	2	1,81108	50,343	3,1
56	3	2	0	1,79769	50,744	0,1
57	0	14	2	1,77108	51,562	9,9
58	2	14	0	1,76956	51,610	9,7
59	3	4	0	1,76592	51,724	0,4
60	2	13	1	1,74633	52,348	0,6
61	2	8	2	1,73791	52,621	4,1
62	1	18	0	1,72187	53,149	0,0
63	1	17	1	1,71917	53,239	0,9
64	1	1	3	1,71661	53,325	3,8
65	3	1	1	1,71384	53,418	2,8
66	1	3	3	1,69797	53,957	0,3
67	3	3	1	1,69529	54,050	0,2
68	1	14	2	1,68366	54,454	0,0
69	1	5	3	1,66246	55,207	0,7
70	3	5	1	1,65994	55,298	0,6
71	2	10	2	1,65568	55,452	0,4
72	3	8	0	1,65384	55,519	0,2
73	0	20	0	1,63415	56,247	0,1
74	0	16	2	1,63305	56,289	0,4
75	2	16	0	1,63186	56,334	0,4
76	2	15	1	1,62151	56,725	0,2
77	1	7	3	1,61313	57,047	15,8
78	3	7	1	1,61083	57,136	16,1
79	3	10	0	1,58251	58,256	0,0
80	1	19	1	1,56989	58,769	3,3
81	2	12	2	1,56944	58,788	1,4
82	1	20	0	1,56473	58,982	0,1
83	1	16	2	1,56376	59,022	0,0
84	1	9	3	1,55370	59,443	0,1
85	3	9	1	1,55165	59,530	0,3
86	0	18	2	1,50990	61,350	0,6
87	2	18	0	1,50896	61,392	0,6
88	2	17	1	1,50714	61,474	0,0
89	3	12	0	1,50670	61,494	0,0
90	2	1	3	1,50541	61,553	0,2
91	3	2	2	1,49949	61,822	0,2
92	2	3	3	1,49280	62,130	0,0
93	1	11	3	1,48791	62,357	0,8
94	3	11	1	1,48610	62,441	0,5
95	0	22	0	1,48559	62,465	1,3
96	2	14	2	1,48304	62,585	8,6
97	3	4	2	1,48090	62,686	0,2
98	2	5	3	1,46849	63,276	0,0
99	1	18	2	1,45463	63,950	0,0
100	3	6	2	1,45140	64,109	0,3
101	1	21	1	1,44240	64,557	6,9
102	2	7	3	1,43416	64,974	0,0
103	1	22	0	1,43286	65,040	0,0
104	3	14	0	1,42977	65,198	0,0
105	1	13	3	1,41900	65,755	0,8
106	3	13	1	1,41743	65,837	0,8
107	3	8	2	1,41291	66,075	0,2
108	2	19	1	1,40352	66,574	0,0
109	0	20	2	1,40058	66,732	0,2
110	2	20	0	1,39982	66,773	0,2

ANNEXE

111	2	16	2	1,39913	66,810	1,1
112	2	9	3	1,39192	67,203	0,0
113	3	10	2	1,36766	68,558	0,1
114	0	24	0	1,36179	68,895	0,1
115	0	0	4	1,35925	69,042	2,4
116	4	0	0	1,35650	69,202	2,6
117	1	20	2	1,35613	69,224	0,0
118	0	2	4	1,35457	69,315	0,1
119	3	16	0	1,35413	69,340	0,1
120	4	2	0	1,35185	69,474	0,0
121	1	15	3	1,34955	69,609	3,0
122	3	15	1	1,34821	69,689	2,3
123	2	11	3	1,34401	69,938	0,1
124	0	4	4	1,34082	70,129	0,2
125	4	4	0	1,33818	70,288	0,1
126	1	23	1	1,33271	70,620	0,8
127	1	24	0	1,32083	71,351	0,0
128	2	18	2	1,31934	71,444	0,8
129	0	6	4	1,31881	71,477	0,6
130	3	12	2	1,31783	71,538	0,0
131	4	6	0	1,31630	71,634	0,5
132	4	1	1	1,31509	71,711	0,4
133	1	2	4	1,31424	71,764	0,1
134	2	21	1	1,31019	72,020	0,1
135	4	3	1	1,30665	72,246	0,0
136	0	22	2	1,30363	72,440	1,3
137	2	22	0	1,30303	72,479	1,2
138	1	4	4	1,30167	72,567	0,0
139	2	13	3	1,29258	73,160	0,2
140	4	5	1	1,29026	73,312	0,1
141	0	8	4	1,28974	73,347	1,1
142	4	8	0	1,28739	73,503	0,5
143	1	17	3	1,28145	73,900	0,2
144	3	17	1	1,28029	73,978	0,2
145	3	1	3	1,27923	74,049	1,4
146	3	3	3	1,27147	74,578	0,1
147	1	22	2	1,26756	74,847	0,1
148	4	7	1	1,26679	74,901	0,0
149	3	14	2	1,26542	74,995	0,0
150	0	26	0	1,25704	75,583	0,6
151	3	5	3	1,25635	75,632	0,2
152	0	10	4	1,25504	75,725	0,1
153	1	8	4	1,25478	75,743	0,0
154	4	10	0	1,25287	75,879	0,0
155	2	20	2	1,24452	76,479	0,1
156	2	15	3	1,23943	76,850	0,0
157	1	25	1	1,23759	76,986	0,8
158	4	9	1	1,23739	77,001	0,1
159	3	7	3	1,23464	77,204	5,6
160	2	23	1	1,22635	77,824	0,0
161	1	26	0	1,22461	77,956	0,0
162	1	10	4	1,22276	78,096	0,0
163	0	24	2	1,21757	78,493	0,0
164	2	24	0	1,21707	78,531	0,0
165	0	12	4	1,21620	78,598	0,2
166	1	19	3	1,21592	78,619	1,4
167	2	0	4	1,21526	78,671	2,7
168	3	19	1	1,21493	78,696	1,3
169	4	12	0	1,21423	78,750	0,2
170	4	0	2	1,21378	78,785	2,5
171	3	20	0	1,21254	78,882	0,0

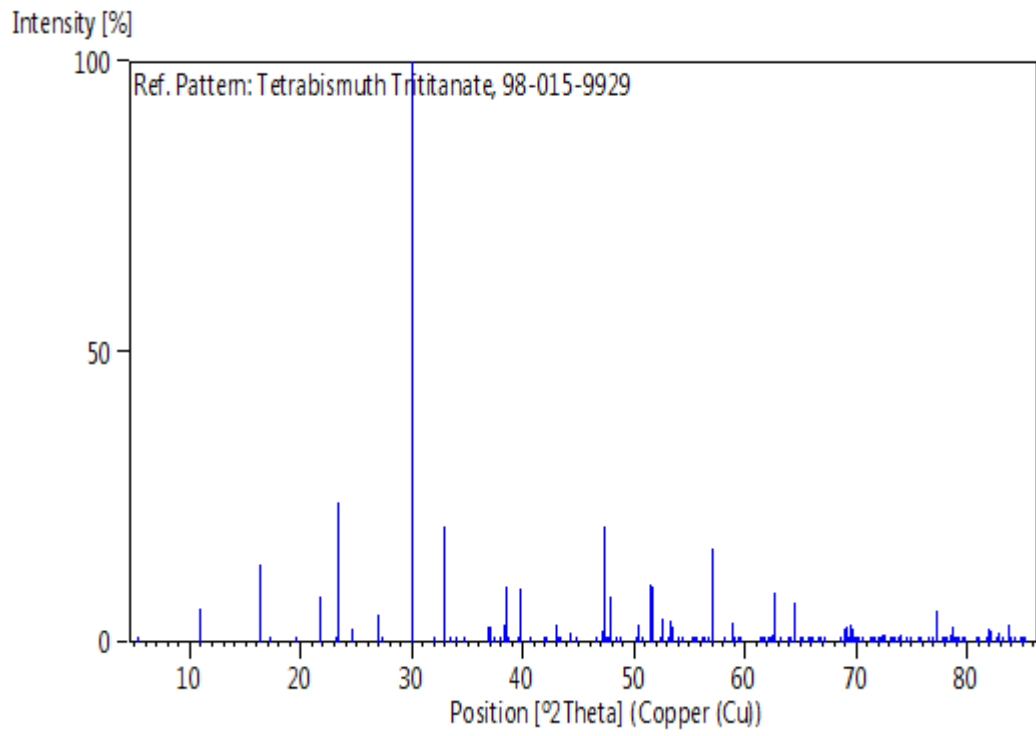
ANNEXE

172	3	16	2	1,21209	78,917	0,1
173	2	2	4	1,21191	78,930	0,0
174	4	2	2	1,21045	79,044	0,0
175	3	9	3	1,20738	79,284	0,1
176	4	11	1	1,20337	79,601	0,1
177	2	4	4	1,20203	79,708	0,2
178	4	4	2	1,20061	79,821	0,1
179	1	24	2	1,18802	80,840	0,0
180	1	12	4	1,18676	80,944	0,0
181	2	6	4	1,18610	80,999	0,6
182	4	6	2	1,18473	81,112	0,6
183	3	11	3	1,17572	81,866	0,3
184	2	22	2	1,17502	81,925	2,4
185	0	14	4	1,17465	81,956	1,9
186	4	14	0	1,17287	82,107	1,9
187	0	28	0	1,16725	82,589	0,5
188	4	13	1	1,16603	82,694	0,5
189	2	8	4	1,16481	82,799	1,7
190	4	8	2	1,16351	82,912	1,5
191	3	18	2	1,15909	83,299	0,1
192	1	27	1	1,15450	83,705	0,0
193	1	21	3	1,15372	83,774	3,1
194	3	21	1	1,15288	83,849	2,9
195	2	25	1	1,15102	84,015	0,0
196	1	14	4	1,14805	84,283	0,0
197	3	22	0	1,14799	84,289	0,1
198	1	28	0	1,14114	84,912	0,0
199	0	26	2	1,14096	84,929	0,7
200	3	13	3	1,14082	84,942	0,3
201	2	26	0	1,14056	84,966	0,7
202	2	10	4	1,13906	85,104	0,1
203	4	10	2	1,13785	85,216	0,1

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0,30590	0,37450	0,32860	0,5000	1,0000	8b
2	O2	O	0,28010	0,11020	0,24730	0,5000	1,0000	8b
3	O3	O	0,05740	0,18210	0,00970	0,5000	1,0000	8b
4	O4	O	0,42260	0,44090	0,04510	0,5000	1,0000	8b
5	O5	O	0,25360	0,25110	0,22840	0,5000	1,0000	8b
6	O6	O	0,24800	0,01070	0,27350	0,5000	1,0000	8b
7	TI1	Ti	0,49610	0,37160	0,01100	0,5000	1,0000	8b
8	TI2	Ti	0,00000	0,00000	0,00000	0,5000	1,0000	4a
9	BI1	Bi	0,01910	0,21100	0,46600	0,5000	1,0000	8b
10	BI2	Bi	0,00410	0,06620	0,46620	0,5000	1,0000	8b

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 98-005-9655

Compound name: Barium Titanium Iron Oxide (1/0.93/0.07/3)
 Common name: Barium Titanium Iron Oxide (1/0.93/0.07/3)

Chemical formula: $\text{Ba}_1\text{Fe}_{0.074}\text{O}_3\text{Ti}_{0.926}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: $P m \bar{3} m$
 Space group number: 221

a (Å): 4,0080
 b (Å): 4,0080
 c (Å): 4,0080
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 6,03
 Volume of cell (10⁶ pm³): 64,38
 Z: 1,00

RIR: 11,76

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
 Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 01/04/2005
 Modification Date: 01/08/2007
 Original ICSD space group: PM3-M
 Refinement B yielded: Ti.925 Fe.075 O3, otherwise same data. Refinement A. Deviation of the charge sum from zero tolerable.

Structure type: CaTiO3. Temperature factors available. Synchrotron radiation (powder). Rietveld profile refinement applied

Structure type: CaTiO3
 Recording date: 4/1/2005
 Modification date: 8/1/2007
 ANX formula: ABX3
 Z: 1
 Calculated density: 6.03
 R value: 0.024
 Pearson code: cP5
 Wyckoff code: c b a
 Structure TIDY: TRANS Origin 1/2 1/2 1/2
 Publication title: X-ray structural determination of a multilayered magnetic dielectric ceramic Ba42 Ti51 Fe20 O174 in the Ba O-Ti O2-Fe2 O3 system

ICSD collection code: 59655
 Structure: CaTiO3
 Chemical Name: Barium Titanium Iron Oxide (1/0.93/0.07/3)
 Second Chemical Formula: Ba Ti0.926 Fe0.074 O3

References

Structure: Dooryhee, E.;Hodeau, J.L.;Carbonio, R.E.;Nassif, V.M., *Journal of Solid State Chemistry*, **166**, 400 - 414, (2002)

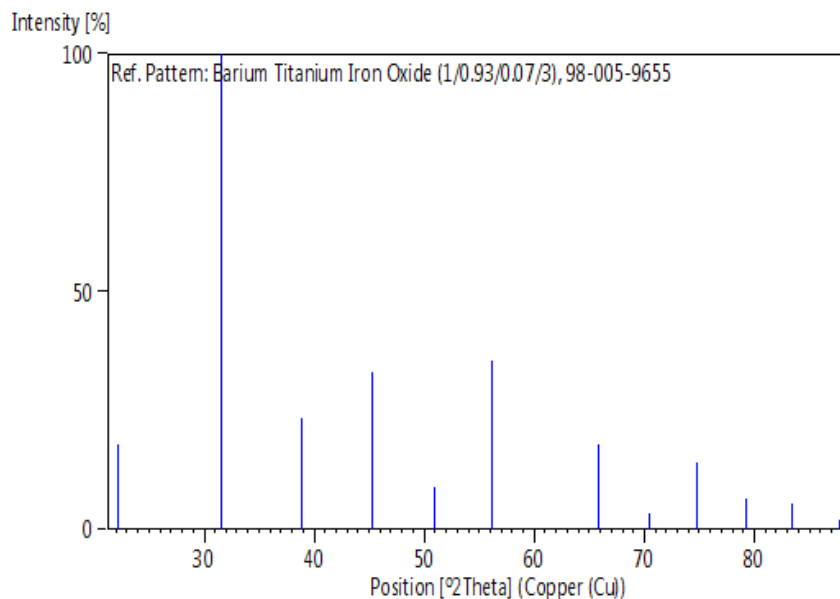
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	1	4,00800	22,161	18,0
2	0	1	1	2,83408	31,543	100,0
3	1	1	1	2,31402	38,888	23,4
4	0	0	2	2,00400	45,211	33,1
5	0	1	2	1,79243	50,904	8,8
6	1	1	2	1,63626	56,168	35,5
7	0	2	2	1,41704	65,858	17,9
8	1	2	2	1,33600	70,420	3,5
9	0	1	3	1,26744	74,855	14,1
10	1	1	3	1,20846	79,200	6,4
11	2	2	2	1,15701	83,483	5,5
12	0	2	3	1,11162	87,729	2,1

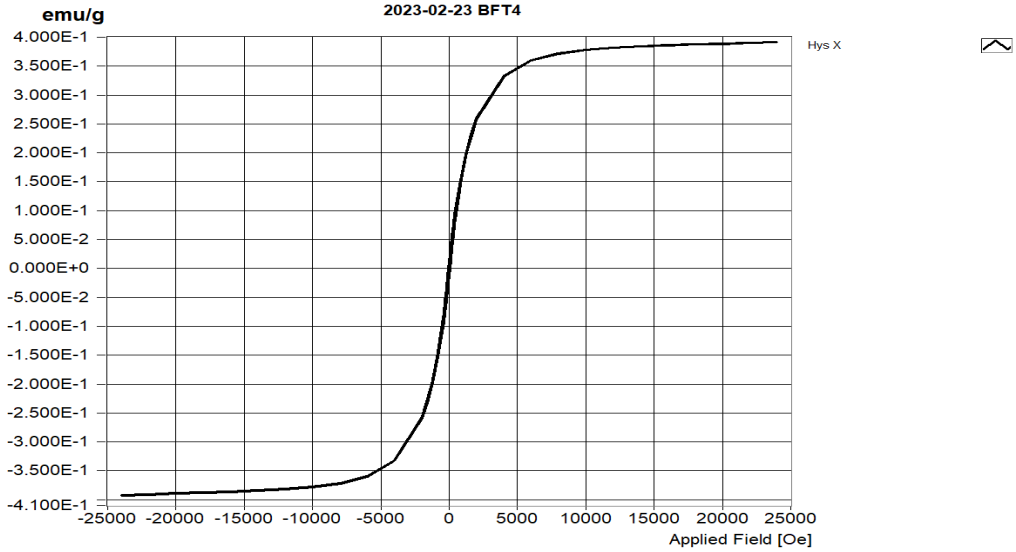
Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0,50000	0,00000	0,00000	0,8700	1,0000	3d
2	TI1	Ti	0,00000	0,00000	0,00000	0,6100	0,9260	1a
3	FE1	Fe	0,00000	0,00000	0,00000	0,6100	0,0740	1a
4	BA1	Ba	0,50000	0,50000	0,50000	0,6600	1,0000	1b

Stick Pattern

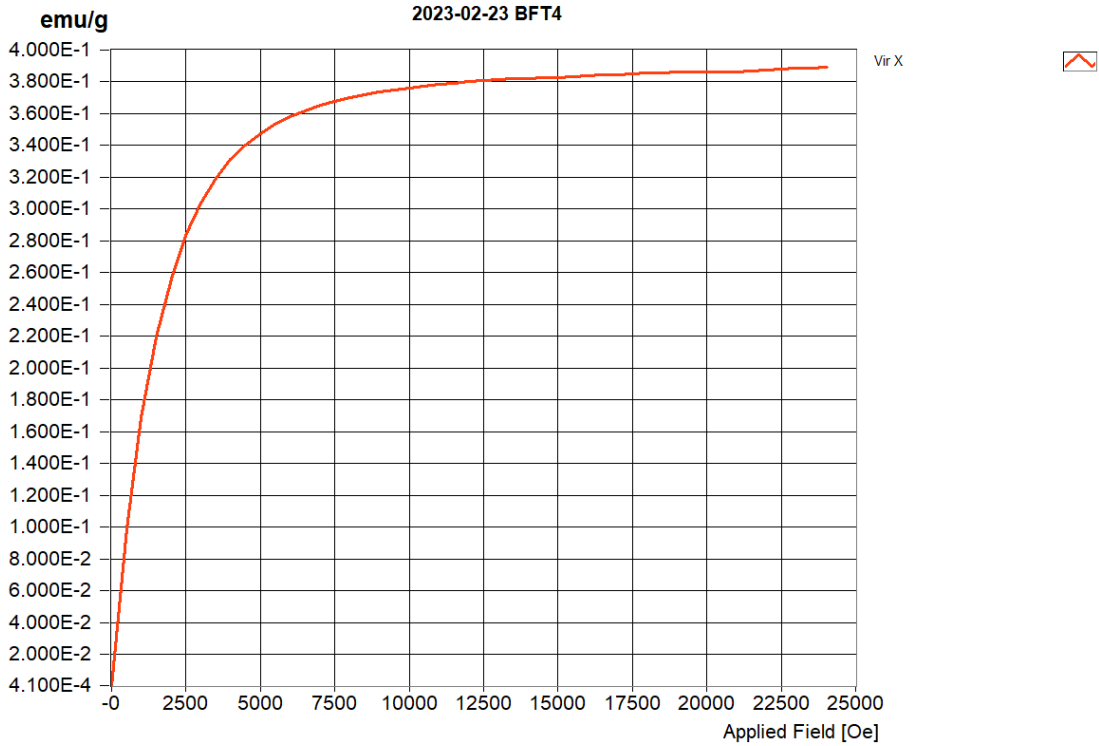


ANNEXE



System ID: EZ9: Customer Name: University of Algeria SO : 501442 SN 20170930, Date Started: October 16 , 2017
 Date and time of last calibration: Monday, January 30, 2023 12:21:08
 Operator: TAIBI
 Sample name: 2023-02-23 BFT4
 Quartz Powder Cup
 test
 Data filename: c:\vsm-N\TAIBI\data\2023-02-23BFT4\2023-02-23BFT4-Hys-a000-RT-01_VHD
 Start of measurement: 11:00:54, Thursday, February 23, 2023
 Field Angle: -0.00 [deg]
 Total measurement time: 00:07:30

Parameters	Up	Down	Average	Parameter 'definition'
Hysteresis Loop				
Hc Oe	45.486	-48.279	46.882	Coercive Field: Field at which M/H changes sign
Mr emu/g	-11.224E-3	11.904E-3	11.564E-3	Remanent Magnetization: M at H=0
S	0.029	0.030	0.029	Squareness: Mr/Ms
S*	0.063	0.057	0.060	1-(Mr/Hc)/(1/slope at Hc)
meability-SI-SlopeH2H3 [H]	1.260E-6	NaN	NaN	ability calculated from Slope H2H3 in SI (H/m) requires correct Volume in sample
Hc offset Oe	45.49	-48.28	-1.40	(Hc upward curve + Hc Downward curve)/2
Ms emu/g	391.733E-3	-392.639E-3	392.186E-3	Saturation Magnetization: maximum M measured
M at H max emu/g	391.733E-3	-391.731E-3	391.732E-3	M at the maximum field
HMax Oe	23999.776	-23999.362	23999.569	Maximum H measured
Mmax/Hmax emu/g/Oe	16.322E-6	16.360E-6	16.341E-6	Max M Measured / Max H measured
M/Ms at H1 [%]	-14.27	14.41	-14.34	M/Ms [%] at H = -200.00 [Oe]
M/Ms at H2 [%]	24.26	-24.12	24.19	M/Ms [%] at H = 500.00 [Oe]
M/Ms at H3 [%]	42.55	-42.42	42.48	M/Ms [%] at H = 1000.00 [Oe]
Slope at Hc emu/g/Oe	0.000	0.000	0.000	Slope at Hc
Slope emu/g/Oe	23.241E-6	23.218E-6	23.230E-6	Slope of linear interpolation of all data points
Slope H1H2 emu/g/Oe	225.583E-6	204.464E-6	215.023E-6	Slope of linear interpolation of all data points between H1 and H2
Slope H1H3 emu/g/Oe	196.845E-6	184.014E-6	190.429E-6	Slope of linear interpolation of all data points between H1 and H3
Slope H2H3 emu/g/Oe	150.887E-6	NaN	NaN	Slope of linear interpolation of all data points between H2 and H3
CGS-Susceptibility [unitless]	32.373E-6	32.340E-6	32.356E-6	ibility calculated from Slope in CGS (unitless) requires correct Volume in sample
Y-SI-Susceptibility [unitless]	406.807E-6	406.394E-6	406.600E-6	ptibility calculated from Slope in SI (unitless) requires correct Volume in sample
meability-CGS-Slope [unitless]	1.000E+0	1.000E+0	1.000E+0	ability calculated from Slope in CGS (unitless) requires correct Volume in sample
Permeability-SI-Slope [H/m]	1.257E-6	1.257E-6	1.257E-6	meability calculated from Slope in SI (H/m) requires correct Volume in sample
ability-CGS-SlopeH1H2 [unitless]	1.004E+0	1.004E+0	1.004E+0	ty calculated from Slope H1H2 in CGS (unitless) requires correct Volume in sample
ability-SI-SlopeH1H2 [H/m]	1.262E-6	1.261E-6	1.261E-6	ability calculated from Slope H1H2 in SI (H/m) requires correct Volume in sample
ability-CGS-SlopeH1H3 [unitless]	1.003E+0	1.003E+0	1.003E+0	ty calculated from Slope H1H3 in CGS (unitless) requires correct Volume in sample
meability-SI-SlopeH1H3 [H/m]	1.261E-6	1.261E-6	1.261E-6	ability calculated from Slope H1H3 in SI (H/m) requires correct Volume in sample
ability-CGS-SlopeH2H3 [unitless]	1.003E+0	NaN	NaN	ty calculated from Slope H2H3 in CGS (unitless) requires correct Volume in sample
Hk Oe	1636.243	-1641.478	1638.861	Anisotropy field calculated from intersection of slope at Hc and Ms
Hs Oe	8244.98	-8648.54	8446.76	Saturation field, field at which M reaches 0.95 Ms
Hn Oe	-8261.70	8070.46	8166.08	Nucleation field, field where M starts to drop from saturation (M=0.95 Ms)
H1 Oe	22.75	-24.15	23.45	Field where M(H1) = 0.5 Mr
H2 Oe	68.22	-72.40	70.31	Field where M(H2) = -0.5 Mr
dH Oe	46.46	48.25	46.86	H1-H2, where M(H1) = 0.5 Mr and M(H2) = -0.5 Mr
dH_95 Oe	16506.68	-16719.00	280.68	Hs-Hn
SFD	0.97	1.03	1.00	Switching field distribution: dH/Hc, where Hd is the field between 0.5 Mr and -0.5 Mr
SFD_95	362.90	346.30	5.99	dH_95/Hc
SH75 emu/g/Oe	-0.00			Hysloop slope between H=0 (M=Mr) and M at H=0.75 Hc
dH_d Oe	1860.89	1858.98	1859.93	Width at half height of the derivative of the Hys loop
dH_d95 Oe	still has to be implemented	still has to be implemented	still has to be implemented	Width between 0.05% and 95% points on derivative of the Hys loop
SFD_d	36.95	36.85	36.90	dH_d/Hc_d
SFD_d95	-105.50	-102.84	-1.24	dH_d95/Hc_d
S*_d	1.93			1-(Mr/Hc_d)/(1/slope at Hc_d)
Area Oe * emu/g	77.922E+0			Area enclosed by the hysteresis loop
BHmax MGsOe	576.154E+0	576.154E+0	576.154E+0	Maximum energy loss of the hysteresis loop
BHmax_2nd_Q MGsOe	0.000E+0	0.000E+0	0.000E+0	imum energy loss of the hysteresis loop in the 2nd and 4th quadrant of the hys
Perm_90% emu/g/Oe	11.684E-6			Permeability at 90% of Ms
Perm_max emu/g/Oe	246.871E-6			Maximum permeability
H-Mmin Oe	47.93	-52.26	50.10	Angular corrected coercive field, where M reaches a minimum
M min emu/g	12.261E-3	12.256E-3	12.259E-3	Minimum Total Magnetization vector length
Hcp Oe	-9124.37	-9524.15	199.89	Coercivity of the pinned layer
Hex Oe	-9124.37	-9524.15	-9324.26	Exchange field
Msp emu/g	-358.991E-3	-392.639E-3	16.824E-3	Ms of pinned layer
Hcf Oe	112.62	19.11	46.75	Coercivity of the free layer
Hilc Oe	112.62	19.11	65.86	Inter layer coupling
Maf emu/g	391.733E-3	-358.991E-3	375.362E-3	Ms of the free layer
Hcf	1241.49	1173.56	33.97	Coercivity of the free layer
Msf	Ms of the free layer			
Ms-emu	this parameter is always			
tplus	on positive side of loop			
tminus	NaN	NaN	NaN	Thickness on negative side of loop [NiFeA]



System ID: EZ9: Customer Name: University of Algeria SO : 501442 SN 20170930, Date Started: October 16 , 2017
 Date and time of last calibration: Monday, January 30, 2023 12:21:08
 Operator: TAIBI
 Sample name: 2023-02-23 BFT4
 Quartz Powder Cup
 test
 Data filename: c:\vsm-M\TAIBI\data\2023-02-23BFT4\2023-02-23BFT4-VIR-a000-RT.VVD
 Start of measurement: 11:21:07, Thursday, February 23, 2023
 AC demagnetization factor: 0.90 []
 Field Angle: -0.00 [deg]
 AC demagnetization: 24000.00 [Oe]
 Total measurement time: 00:04:06

Parameters

	Upward Part	Downward part	Average	Parameter 'definition'
Virgin Curve				Virgin Curve Parameters
Hc' Oe	1253.996		1253.996	'Coercive field' of virgin curve: H at M=0.5 Ms
Ms				Saturation Magnetization: maximum M measured
Hs' Oe	7952.448		7952.448	Saturation field for the virgin curve, field at which M(H) reaches 0.95 Ms
Area_vir Oe * emu/g	8413.945		8413.945	Area under the virgin curve
Perm_0 emu/Oe	4.721E-6		4.721E-6	Initial permeability
M/Ms at H3 [%]	0.111		0.111	M/Ms [%] at H = 0.00 [Oe]
Ms emu/g	3.892E-1		3.892E-1	Saturation Magnetization: maximum M measured
M at H max emu/g	3.892E-1		3.892E-1	M at the maximum field
M/Ms at H1 [%]	0.11		0.11	M/Ms [%] at H = 0.00 [Oe]
M/Ms at H2 [%]	0.11		0.11	M/Ms [%] at H = 0.00 [



MicroSense EasyVSM Software Version EasyVSM 20171114-01