



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE**



**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique**

**Université Mohamed Kheider-Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département chimie industrielle**

THESE

**Pour Obtenir le Diplôme de
Doctorat en : Sciences et génie de l'environnement
Option : Génie des procédés de l'environnement**

Présentée Par : OUNIS AMINA

Thème :

**Elaboration et caractérisation d'un matériau composite à base de BIT
Aurivillius**

Soutenu le : 22/06/2025

Devant le jury composé de :

Mme Adaika Kalthoum	MCA	Université de Biskra	Président
Mme Menasra Hayet	Pr	Université de Biskra	Rapporteur
Mme Noura Benbellat	Pr	Université de Batna	Examineur
Mme Sriti Fatima Zohra	MCA	Université de Biskra	Examineur
Mme Djebabra Sihem	MCA	Université de Biskra	Examineur

REMERCIEMENT

قبل كل شيء، الحمد لله الذي وفقني لإتمام هذا العمل ومنحني الارادة والمثابرة طوال مسيرتي البحثية

Ce travail résulte d'une collaboration étroite entre plusieurs institutions à savoir :

- *Le laboratoire de chimie appliquée et pédagogique de chimie, de l'Université de Mohamed Kheider à Biskra, en Algérie.*
- *Le laboratoire des matériaux de l'Université d'Istanbul, en Turquie*

*Je tiens à exprimer ma sincère gratitude et mes remerciements les plus chaleureux à mon directeur de thèse, **Pr. Menasra Hayet**, Professeur à l'Université Mohamed Kheider de Biskra. Sa direction experte et son dévouement ont été essentiels pour mener à bien ce travail. Je suis reconnaissante pour sa bienveillance constante, son écoute attentive, ses conseils précieux, sa disponibilité et sa gentillesse tout au long de mon parcours doctoral. Ses conseils ont été décisifs pour atteindre cette étape cruciale de ma vie académique.*

*Mes sincères remerciements à **Mme. Adaika Kaltoum**, Professeure à l'Université de Biskra, pour avoir présidé le jury de cette thèse. Je suis également reconnaissant envers **Mme. Noura Benbellat**, Professeure à l'Université de Batna, pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Ainsi que je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à **Mme Sriti Fatima Zohra** et **Mme Djebabra Sihem** maitre de conférences à l'Université de Biskra, pour avoir accepté a examiner de ce travail.*

*Mes sincères remerciements pour mon oncle **Pr. OUNIS ABDELHAFID**, Professeur à l'Université de Biskra pour leur soutien continu, Je suis vraiment reconnaissante pour ses efforts, que j'apprécie énormément.*

*Je tiens également à remercier chaleureusement **Mme Hayet BENMACHICHE** docteur en Chimie du département des Sciences de la Matière, pour leur soutien continu, je tiens à lui exprimer un grand merci pour son accompagnement.*

*Je suis profondément reconnaissant envers **Dr. Ksouri Ahlem**, et je tiens à lui exprimer un grand merci pour son accompagnement sans faille tout au long de ma thèse. Sa générosité en partageant ses connaissances avec moi a été d'une aide inestimable.*

DÉDICACE

Je dédie cette thèse de doctorat :

➤ *À mes chers parents,*

Vous êtes ma lumière, mon refuge et ma plus grande source de force. Votre amour inconditionnel et votre soutien indéfectible ont été les piliers sur lesquels j'ai construit ce parcours. Je vous suis infiniment reconnaissante pour tout ce que vous m'avez donné.

➤ *À mon mari Mohamed Amine*

➤ *À mon frère adoré, Mekki,*

➤ *À mes chères sœurs, Leila, Fatima et Meriem,*

Vous êtes bien plus que des sœurs, vous êtes mes amies, mes repères et mes confidentes. Ce chemin aurait été bien plus difficile sans vous.

➤ *À mes précieux trésors, Noursine, Céline, Moumen et Youcef.*

Votre joie et votre innocence sont une source constante d'inspiration. Que ce travail soit un exemple pour vous, pour croire en vos rêves.

➤ *A toute la famille Ounis, Benziane, Gouicem Notamment ma tante Nora et mon oncle Karim.*

➤ *À Ahlem, une amie d'exception,*

Ton amitié sincère, ton soutien indéfectible et ta bienveillance m'ont accompagnée à chaque étape de ce parcours. Merci pour chaque mot d'encouragement, chaque moment de complicité et chaque éclat de rire partagé. Cette réussite est aussi la tienne

Résumé

Cette recherche porte sur la synthèse et la caractérisation de matériaux composites à base de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Aurivillius triple couche dopé avec des cations, tels que l'indium et le tantale, avec un pourcentage de 8 %. L'objectif principal est de déterminer l'effet du dopage cationique et des hétérojonctions sur la structure, la morphologie et les propriétés photocatalytiques des photocatalyseurs à base de BIT synthétisés par la méthode des sels fondus. Des analyses ont été menées pour caractériser les propriétés structurales, morphologiques et optiques des échantillons, telles que la diffraction des rayons X, l'infrarouge à transformée de Fourier, la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage, l'analyse de surface BET, UV-VIS et photoluminescence PL. Les résultats obtenus indiquent que le dopage cationique et les matériaux composites à base de triple couche Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ améliorent l'efficacité photocatalytique pour la décomposition d'un polluant organique tel que la Rhodamine B sous l'influence de l'irradiation UV, avec des taux de dégradation atteignant 97,63% en 180 min., avec une cinétique de réaction de premier ordre, ce qui en fait des photocatalyseurs très efficaces pour des applications telles que la dégradation des polluants et la purification de l'eau.

Mots-clés : Photocatalyse, Rhodamine B, Sels fondus, Dopage, Aurivillius (BIT).

Abstract

This research focuses on the synthesis and characterization of composite materials based on triple-layer $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) Aurivillius doped with various cations, such as indium and tantalum, with a percentage of 8%. The main objective is to determine the effect of doping and heterojunctions on the structure, morphology and photocatalytic properties of BIT-based photocatalysts synthesized by the molten salt method. Analyses were conducted to characterize the structural, morphological and optical properties of the samples, such as X-ray diffraction, Fourier transform infrared, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, BET surface analysis, UV-VIS and PL photoluminescence. The obtained results indicate that cationic doping and composite materials based on triple layer Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ improve the photocatalytic efficiency for the decomposition of an organic pollutant such as Rhodamine B under the influence of UV irradiation, with degradation rates reaching 97.63% en 180 min, with first-order reaction kinetics, making them highly efficient photocatalysts for applications such as pollutant degradation and water purification.

Keywords : Photocatalysis, Rhodamine B, Molten salts, Doping, Aurivillius (BIT).

المخلص

تهدف هذه الدراسة الى تصنيع وتوصيف مواد مركبة، المبنية على طبقة ثلاثية من الاوريفيلوس ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) (BIT) المطعمة بكاتيونات مختلفة، مثل الإنديوم (In^{3+}) والتنتالوم (Ta^{5+}) بنسبة 8%.

الهدف الرئيسي هو تحديد تأثير التطعيم الكاتيوني والمواد المركبة ثنائية الوصلة على بنية وشكل وخصائص التحفيز الضوئي للمحفزات الضوئية القائمة على (BIT) والتي تم تصنيعها بطريقة الملح المنصهر. تشمل التحليلات التي تم إجراؤها حيود الأشعة السينية، التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء، وتقنية رامان، والمجهر الإلكتروني الماسح، وتحليل سطح BET والخصائص البصرية؛ الأشعة فوق البنفسجية والمرئية والضوء المرئي.

تشير النتائج التي تم الحصول عليها إلى ان التطعيم الكاتيوني والمواد المركبة ثنائية الوصلة المبنية على طبقة ثلاثية من Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ تعمل على تحسين كفاءة التحفيز الضوئي، من أجل تفكيك ملوث عضوي مثل رودامين ب تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية لتصل معدلات التحلل إلى 97.63% في 180 دقيقة، مع حركية التفاعل من الدرجة الأولى، مما يجعلها محفزات ضوئية عالية الكفاءة لتطبيقات مثل تحلل الملوثات وتنقية المياه.

الكلمات المفتاحية: التحفيز الضوئي، رودامين ب، الأملاح المنصهرة، التطعيم، الاوريفيلوس (BIT).

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1
Références bibliographiques	4

Chapitre I : Etude bibliographique

Partie 1 : Généralité sur les précurseurs des matériaux étudiés

I.1.1. Introduction	7
I.1.2. Généralité sur le dioxyde de titane TiO_2 et l'oxyde de Bismuth Bi_2O_3	8
I.1.3. Les titanates de bismuth (BIT).....	9
I.1.3.1. Structure cristalline de Aurivillius $Bi_4Ti_3O_{12}$	9
I.1.3.2 Les Propriétés de $Bi_4Ti_3O_{12}$ Aurivillius.....	10
I.1.4. Les techniques d'élaboration.....	11
I.1.4.1. Technique céramique classique.....	11
I.1.4.2. Technique sol-gel	11
I.1.4.3. Technique hydrothermale	12
I.1.4.4 Technique de co-précipitation.....	13
I.1.4.5. Technique de sels fondus.....	13
I.1.5. Le titanate de bismuth sodique $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$	13
I.1.6. Le tungstate de zinc $ZnWO_4$	14

Partie 2 : Photocatalyse et composites à base de BIT Aurivillius

I.2.1. Introduction	16
I.2.2. La photocatalyse hétérogène.....	16
I.2.2.1. Principe	16
I.2.2.2. Le mécanisme du photocatalyse	16
I.2.2.3. Stratégies pour améliorer les activités photocatalytiques.....	17
I.2.3. Présentation des matériaux composites.....	18

I.2.4. Différents types de photocatalyseurs à hétérojonction.....	19
I.2.4.1. Composites à hétérojonction en schéma Z	21
I.2.4.2. Jonction Schottky.....	21
I.2.5. Les Différents types photocatalyseurs composites à base de BIT	22
Conclusion	24
Références bibliographiques.....	25

Chapitre II : Techniques Expérimentales

II.1. Introduction	33
II.2. Choix des matériaux.....	33
II.2.1. Produits et réactifs chimiques.....	33
II.2.2. Matières premières.....	34
II.3. Méthode d'élaboration des sels fondus (SF)	34
II.3.1. Définition.....	34
II.3.2. Les étapes de la méthode sels fondus.....	35
II.3.2.1. Pesée, mélange et broyage.....	35
II.3.2.2. Calcination.....	36
II.3.2.3. Lavage et séchage	36
II.3.2.4. Frittage	36
II.3.3. Synthèse des composites à hétérojonction.....	36
II.4. Caractérisations structurales et morphologiques	37
II.4.1. Technique de diffraction des rayons X et affinement Rietveld.....	37
II.4.2. Le microscope électronique à balayage (MEB)	39
II.4.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	40
II.4.4. Spectroscopie Raman.....	41
II.4.5. Spectrophotométrie UV-Visible	41
II.4.5.1. Caractérisation optique par l'énergie de gap (Eg)	42
II.4.6. La technique Brunauer-Emmet-Teller (BET).....	42
II.4.7. Analyse par photoluminescence PL.....	44
II.5. L'efficacité de la photocatalyse des matériaux élaborés.....	45
II.5.1. Le colorant Rhodamine B (RhB).....	45
II.5.2. Procédure d'essais de la photocatalyse.....	47

Conclusion.....	49
Références bibliographiques	50

Chapitre III : Etude structurale et morphologique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

III.1. Introduction.....	53
III.2. Caractérisation du 8%(Ta/In) -BIT.....	53
III.2.1. La stabilité du matériau BIT dopés	53
III.2.2. Diffraction des rayons X	54
III.2.3. Spectroscopie infrarouge IR.....	56
III.2.4. Caractérisation morphologique et microanalyse.....	57
III.2.5. Caractérisation du BIT dopé par spectroscopie Raman	59
III.2.6. L'analyse Brunauer-Emmet-Teller (BET) de 8% (Ta/In)-BIT	60
III.3. Caractérisation du photocatalyseur ZnWO ₄	61
III.3.1. Synthèse de ZnWO ₄	61
III.3.2. Diffraction des rayons X.....	61
III.3.3. Spectroscopie infrarouge IR.....	62
III.3.4. Analyse de surface spécifique par Brunauer-Emmet-Teller (BET).....	63
III.3.5. Microscope électronique à balayage (MEB) et l'énergie dispersive (EDX).....	65
III.3.6. Spectroscopie Raman.....	66
III.4. Elaboration et caractérisation du BNT dopé (Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ dopé) dans le site B	67
III.4.1. Synthèse de BNT dopée.....	67
III.4.2. La stabilité du BNT dopée dans le site B.....	68
III.4.3. Diffraction des rayons X	68
III.4.4. Spectroscopie infrarouge IR.....	70
III.4.5. Microscope électronique à balayage (MEB) et l'énergie dispersive (EDX).....	71
III.4.6. Spectroscopie Raman.....	72
III.5. Caractérisation des composites à base de BIT Aurivillius	73
III.5.1. Caractérisation structurel et morphologique de composite 8%(Ta/In) -BIT /ZnWO ₄	73
III.5.1.1. Diffraction des rayons X de 8%(Ta/In) -BIT /ZnWO ₄	73
III.5.1.2. Spectroscopie infrarouge IR	76
III.5.1.3. Microscope électronique à balayage (MEB) et l'énergie dispersive (EDX).....	77
III.5.1.4. Spectroscopie Raman.....	79

III.5.1.5. L'analyse de surface spécifique par Brunauer-Emmet-Teller (BET).....	80
III.5.2. Caractérisation structurale et morphologique de BIT/BNT.....	81
III.5.2.1. Diffraction des rayons X.....	81
III.5.2.2. Spectroscopie infrarouge IR.....	83
III.5.2.3. Microscope électronique à balayage (MEB) et l'énergie dispersive (EDX).....	83
Conclusion.....	86
Références bibliographiques.....	87

Chapitre IV : Étude photocatalytique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

IV.1. Introduction.....	92
IV.2. Étude photocatalytique des précurseurs.....	92
IV.2.1. Photocatalyse du BIT dopé au Ta et In (8%(Ta/In)-BIT).....	92
IV.2.1.1. Caractérisation optique du 8%(Ta/In)-BIT.....	92
IV.2.1.2. Photodégradation du colorant Rhodamine B (RhB) par le 8%(Ta/In)-BIT.....	93
IV.2.1.3. Cinétique de la dégradation du RhB par le 8%(Ta/In)-BIT.....	96
IV.2.1.4. Détermination des piègeurs (scavengers) de la photodégradation du RhB par 8%(Ta/In)-BIT.....	97
IV.2.1.5. Mécanisme de dégradation du RhB par le 8%(Ta/In)-BIT.....	98
IV.2.2. Photocatalyse du ZnWO ₄	100
IV.2.2.1. Caractérisation optique du ZnWO ₄	100
IV.2.2.2. Photodégradation du colorant RhB par le ZnWO ₄	101
IV.2.2.3. Cinétique de la dégradation du RhB par le ZnWO ₄	103
IV.2.2.4. Détermination des piègeurs (scavengers) de la photodégradation du RhB par le ZnWO ₄	104
IV.2.2.5. Mécanisme de dégradation du RhB par le ZnWO ₄	105
IV.2.3. Photocatalyse du (Bi _{0,5} , Na _{0,5})Ti _{0,9} (Ta _{0,5} , In _{0,5}) _{0,1} O ₃	106
IV.2.3.1. Caractérisation optique du (Bi _{0,5} , Na _{0,5})Ti _{0,9} (Ta _{0,5} , In _{0,5}) _{0,1} O ₃	106
IV.2.3.2. Photodégradation du colorant RhB par le BNT dopé.....	106
IV.2.3.3. Cinétique de la dégradation du RhB par 10%(Ta/In)-BNT.....	108
IV.3. Étude photocatalytique de composite.....	108
IV.3.1. Photocatalyse de 8%(Ta/In)-BIT/ZnWO ₄	109
IV.3.1.1. Caractérisation optique de 8%(Ta/In)-BIT/ZnWO ₄	109

IV.3.1.2. Photodégradation du colorant RhB en présence de 8%(Ta/In)-BIT/ZnWO ₄	111
IV.3.1.3. Cinétique de la dégradation du RhB en présence de 8%(Ta/In)-BIT/ZnWO ₄	112
IV.3.1.4. Détermination des piègeurs (scavengers) de la photodégradation de RhB par le composite 8%(Ta/In)-BIT/ZnWO ₄	113
IV.3.1.5. Mécanisme de dégradation du RhB par le composite 8%(Ta/In)-BIT/ZnWO ₄	114
IV.3.2 Photocatalyse du Bi _{4.5} Na _{0.5} Ti ₄ O ₁₅ dopé formé par la combinaison de BIT/BNT.....	115
IV.3.2.1. Caractérisation optique du Bi _{4.5} Na _{0.5} Ti ₄ O ₁₅ dopé.....	115
IV.3.2.2. Photodégradation du colorant RhB par Bi _{4.5} Na _{0.5} Ti ₄ O ₁₅ dopé.....	116
IV.3.2.3. Cinétique de la dégradation du RhB par Bi _{4.5} Na _{0.5} Ti ₄ O ₁₅ dopé.....	117
IV.3.2.4. Mécanisme photocatalytique de Bi _{4.5} Na _{0.5} Ti ₄ O ₁₅ dopé.....	118
Conclusion	120
Références bibliographiques	122
Conclusion générale et Perspectives	126
Annexe	133

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1 : Structures cristallines de type Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (a) tétragonal, (b) monoclinique, (c) orthorhombique

Figure I.2 : Principe de la photocatalyse hétérogène

Figure I.3 : Illustration schématique des trois différents types de photocatalyseurs à hétérojonction à séparation de paires électron-trou.

Chapitre II

Figure II.1 : Les étapes de la synthèse (SF)

Figure II.2 : Synthèse des composites.

Figure II.3 : Principe de diffraction des rayons X.

Figure II.4 : (a) la courbe d'étalonnage du RhB, (b) le spectre d'absorption λ_{max} de RhB

Chapitre III

Figure III.1 : (a) Diagramme de diffraction des rayons X de 8%(Ta/In)-BIT, (b) affinement de Rietveld de la diffraction des rayons X pour l'échantillon de 8 % (Ta/In)-BIT

Figure III.2 : Spectre FTIR de 8 % (Ta/In)-BIT

Figure III.3 : (a) Image MEB de 8 % (Ta/In)-BIT préparée par la méthode du sels fondus à 800 °C, (b) l'histogramme de distribution illustre les tailles moyennes des grains, (c) l'histogramme de distribution illustre l'épaisseur moyenne

Figure III.4 : Spectres EDX et pourcentages atomiques obtenus sur l'échantillon de 8%(Ta/In)-BIT calciné à 800 °C

Figure III.5 : Spectre Raman de 8%(Ta/In)-BIT

Figure III.6 : (a) Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 avec, (b) courbe de distribution de la taille des pores pour 8%(Ta/In)-BIT

Figure III.7 : Diagramme de diffraction des rayons X (DRX) de ZnWO_4 .

Figure III.8 : Spectre FTIR de ZnWO_4 .

Figure III.9 : (a) Isothermes d'adsorption-désorption, (b) courbe de distribution de la taille des pores pour ZnWO_4

Figure III.10 : (a) Image MEB de ZnWO ₄ préparée par (SF), (b) histogramme de distribution de la taille moyenne des grains, (c) EDX et pourcentages atomiques obtenus de ZnWO ₄ .
Figure III.11 : Spectre Raman de ZnWO ₄
Figure III.12. (a) Diagramme de diffraction des rayons x pour BNT dopé à différentes concentrations, (b) Diagramme de diffraction des rayons X de 10%(Ta/In)-BNT
Figure III.13 : Spectre FTIR de 10%(Ta/In)-BNT
Figure III.14 : (a) Image MEB de 10%(Ta/In)-BNT, (b) distribution de la taille des grains, (c) spectre EDX de 10%(Ta/In)-BNT
Figure III.15 : Spectre Raman de 10%(Ta/In)-BNT
Figure III.16 : (a) Diagramme de diffraction des rayons X de 8%(Ta/In)-BIT, ZnWO ₄ et de composite 8%(Ta/In)-BIT/ ZnWO ₄ , (b) affinement de Rietveld pour le composite 8%(Ta/In)-BIT/ ZnWO ₄ .
Figure III.17 : FTIR de composite 8% (Ta/In)-BIT/ZnWO ₄ .
Figure III.18 : (a) Image MEB de 8% (Ta/In)-BIT/ZnWO ₄ , (b) distribution de la taille des grains, (c) spectre EDX de 8% (Ta/In)-BIT/ZnWO ₄ .
Figure III.19 : Spectre Raman de 8% (Ta/In)-BIT, ZnWO ₄ et 8% (Ta/In)-BIT/ZnWO ₄
Figure III.20 : (a) Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ , (b) courbe de distribution de la taille des pores du composite 8% (Ta/In)-BIT/ ZnWO ₄ .
Figure III.21 : Diagramme de diffraction des rayons X de BIT /BNT
Figure III.22 : Spectre FTIR de BIT /BNT
Figure III.23 : (a) Image MEB de BIT/BNT, (b) distribution de la taille des grains, (c) spectre EDX de BIT/BNT.

Chapitre IV

Figure IV.1 : (a) Spectre d'absorption de 8 % (Ta/In)-BIT (b) les tracés de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie (hv)
Figure IV.2 : (a) Spectre d'absorption du RhB montre l'effet de l'ajout de 8%(Ta/In) -BIT (b) photodégradation % du RhB en fonction du temps d'irradiation.
Figure.IV.3 : Les étapes de dégradation du RhB par la réaction de dééthylation
Figure IV.4 : Analyse de la cinétique expérimentale et du pseudo-premier ordre non linéaire pour la dégradation du RhB.

Figure IV.5 : Effet des espèces de piégeage actives (scavengers) sur la dégradation du RhB par le photocatalyseur 8%(Ta/In)-BIT.
Figure IV.6 : Mécanisme photocatalytique de 8%(Ta/In)-BIT pour la dégradation du RhB
Figure IV.7 : (a) Spectre d'absorption de $ZnWO_4$ (b) les tracés de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) pour $ZnWO_4$
Figure IV.8 : (a) Spectre d'absorption du RhB en présence du $ZnWO_4$ (b) photodégradation % du RhB en fonction du temps.
Figure IV.9 : Cinétique expérimentale et du pseudo-premier ordre non linéaire pour la dégradation du RhB par l'échantillon $ZnWO_4$.
Figure IV.10 : (a) Photodégradation de RhB sans et avec les agents de piégeage, (b) effet des espèces de piégeage actives (scavengers) sur la dégradation du RhB par le photocatalyseur $ZnWO_4$.
Figure IV.11 : (a) Spectre d'absorption UV-Visible de 10%(Ta/In)-BNT, (b) la bande interdite de 10%(Ta/In)-BNT.
Figure IV.12 : (a) Spectre d'absorption du RhB en présence de 10%(Ta/In)-BNT, (b) photodégradation % du RhB en présence de 10%(Ta/In)-BNT.
Figure IV.13 : Cinétique de dégradation du RhB par 10%(Ta/In)-BNT.
Figure IV.14 : (a) Spectre d'absorption UV-Visible de BIT/ $ZnWO_4$, (b) la bande interdite (E_g) du composite BIT/ $ZnWO_4$.
Figure IV.15 : Spectres de photoluminescence pour les échantillons BIT, $ZnWO_4$ et le composite BIT/ $ZnWO_4$.
Figure IV.16 : (a) Spectre d'absorption du RhB en présence du BIT/ $ZnWO_4$, (b) photodégradation % du RhB en présence des échantillons BIT, ZW, BIT/ZW.
Figure IV.17 : Cinétique de dégradation du colorant RhB par le composite 8%(Ta/In)-BIT/ $ZnWO_4$
Figure IV.18 : Effet des espèces de piégeage actives (scavengers) sur la dégradation du RhB par le composite 8%(Ta/In)-BIT/ $ZnWO_4$.
Figure IV.19 : Mécanisme photocatalytique pour la dégradation du RhB par le composite 8%(Ta/In)-BIT/ $ZnWO_4$
Figure IV.20 : (a) Spectre d'absorption UV-Visible de $Bi_{4.5}Na_{0.5}Ti_4O_{15}$, (b) la bande interdite de $Bi_{4.5}Na_{0.5}Ti_4O_{15}$ dopé.
Figure IV.21 : (a) Spectre d'absorption du RhB en présence de $Bi_{4.5}Na_{0.5}Ti_4O_{15}$ dopé, (b) photodégradation % du RhB en présence de $Bi_{4.5}Na_{0.5}Ti_4O_{15}$ dopé.

Figure IV.22 : Cinétique de dégradation du colorant RhB par $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dopé.

Figure IV.23 : Mécanisme photocatalytique pour la dégradation du RhB par $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dopé.

LISTES DES TABLEAUX

Chapitre II

Tableau II.1 : Les compositions chimiques des matériaux étudiés

Tableau II.2 : Les caractéristiques des matières premières utilisés

Tableau II.3 : Caractéristiques physico-chimiques du RhB

Chapitre III

Tableau III.1 : Paramètres structuraux affinés obtenus à partir du l'affinement de Rietveld pour l'échantillon 8% (Ta/In)-BIT

Tableau III.2 : Surface spécifique, volume et diamètre de pore de photocatalyseur 8% (Ta/In)-BIT mésoporeux.

Tableau III.3 : Les paramètres structuraux de l'échantillon ZnWO₄

Tableau III.4 : La surface spécifique, volume des pores et diamètre des pores pour ZnWO₄.

Tableau III.5 : Les valeurs de facteur de tolérance

Tableau III.6 : Les paramètres structuraux pour la composition (Bi_{0.5}Na_{0.5})Ti_(1-x)(Ta_{0.5}In_{0.5})_xO₃ dopé à différents concentrations (x= 0.04, 0.06, 0.08, 0.1).

Tableau III.7 : Les paramètres structuraux affinés obtenus à partir du l'affinement de Rietveld

Tableau III.8 : La surface spécifique, volume des pores et diamètre des pores pour 8% (Ta/In)-BIT/ZnWO₄.

Tableau III.9 : Les paramètres structuraux du Bi_{4.5}Na_{0.5}Ti₄O₁₅

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Comparaison des études photocatalyse pour dégrader des colorants avec des matériaux à base de Bi₄Ti₃O₁₂ dopés dans le site B et/ou A.

Tableau IV.2 : Les valeurs de taux de dégradation du RhB par le catalyseur (Ta/In)-BIT avant et après les tests d'extinction qu'ont été effectués par divers piègeurs.

Tableau IV.3 : Les valeurs de taux de dégradation du RhB par le catalyseur ZnWO₄ avant et après les tests d'extinction qu'ont été effectués par divers piègeurs.

Tableau IV.4 : Paramètres constants de la cinétique des réactions photocatalyse.

Tableau IV.5 : Les constantes de vitesse et les valeurs de R^2 des échantillons BIT dopé, BNT dopé et $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dopé.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

UV	Ultra-Violet
IR	Infrarouge
BET	Brunauer-Emmitt-Teller
E_g	Energie de la bande interdite
BV	Bande de Valence
BC	Bande de conduction
BIT	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂
Rh-B	Rhodamine B
SF	Sels fondus
MSS	Méthode solide-solide
BNT	(Bi _{0,5} , Na _{0,5})Ti _{0,9} (Ta _{0,5} , In _{0,5}) _{0,1} O ₃
DRX	Diffraction des rayons X
MEB	Microscope électronique à balayage
EDS	Spectroscopie d'énergie dispersée
UV-Vis	Ultraviolet-visible
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
A	Absorbance
T	Transmittance
PL	Photoluminescence

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Le développement des industries modernes a entraîné de nombreuses améliorations et commodités technologiques. Cependant, ces industries modernes ont également créé des problèmes environnementaux sans précédent tels que la production de déchets, le changement climatique, l'épuisement des ressources naturelles, la pollution agricole, la pollution de l'air et de l'eau [1].

la photocatalyse est considérée comme l'une des technologies prometteuses dans le traitement des polluants et la conversion d'énergie [2, 3]. Les semi-conducteurs à base d'oxyde de bismuth (par exemple, Bi_2O_3 , CuBi_2O_4 , Bi_2WO_6 , BiFeO_3) et les semi-conducteurs à base d'oxyde de titane (par exemple, TiO_2 , SrTiO_3 , CaTiO_3) sont connus comme deux classes importantes de photocatalyseurs, présentant de puissantes capacités de décomposition photocatalytique de divers colorants organiques en substances inorganiques inoffensives [4].

Le titanate de bismuth ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, BIT) est particulièrement intéressant car il contient simultanément des éléments Bi et Ti, on fait l'objet d'une étude approfondie en raison de leurs caractéristiques piézoélectriques [5-7] et photocatalytiques [8].

Ils ont particulièrement attiré l'attention comme une classe de matériaux photocatalytiques extrêmement stimulante. Le titanate de bismuth ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) est l'un des photocatalyseurs les plus remarquables, car sa structure en couches alternées unique, couche de type fluorite $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ et couches de type pérovskite $[\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}]^{2-}$, ces couches alternées peuvent former un champ électrique interne qui facilite la séparation des paires électron-trou [9], bénéfique pour améliorer le taux de séparation des porteurs photo-induits et par conséquent son activité photocatalytique [10,11], il a donc de bonnes perspectives d'application pour la dégradation photocatalytique [12].

Cependant, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ a une bande interdite énorme (3,7 eV) et un taux élevé de recombinaison de paires électrons-trous photo-générées [13], des efforts de recherche approfondis ont été dirigés vers la modification du $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dans le but d'améliorer ses performances photocatalytiques en ajoutant des ions métalliques de transition dopants dans le site A ou B afin d'accélérer la division des porteurs produits par la photosynthèse et d'optimiser efficacement la capacité photocatalytique [14]. Selon un certain nombre de résultats expérimentaux [15-18], la capacité photocatalytique du $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dopé au métal est supérieure

à celle du BIT pure, ou en faisant interagir le $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ avec un autre semi-conducteur pour former des nanocomposites hétérostructures pour favoriser la séparation des paires électron-trou, visant à améliorer les performances photocatalytiques [19].

Pour favoriser la séparation des paires électron-trou et ainsi améliorer la propriété photocatalytique du BIT, de nombreux travaux récents ont été consacrés à la construction de composites hétérostructurés à partir de BIT et d'autres semi-conducteurs, tels que $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ [20], $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ [21], $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [22], $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ [13]

Les hétérojonctions, de leur côté, présentent l'atout d'une séparation efficace des charges générées par la lumière, un élément essentiel pour optimiser l'activité photocatalytique des matériaux.

L'étude des matériaux photocatalytiques a pour objectif de créer des solutions écologiques pour le traitement environnemental. Les progrès réalisés dans ce secteur offrent des possibilités exceptionnelles pour des applications concrètes qui pourraient aider à surmonter les enjeux environnementaux et énergétiques auxquels nous sommes confrontés actuellement.

Dans cette thèse, notre travail de recherche est focalisé sur l'étude d'un matériau composite photocatalyseur à base de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) dopé. Pour accomplir cela, nous avons synthétisé et caractérisé des matériaux photocatalyseurs dopés susceptibles de décomposer les polluants organiques afin de former des nanocomposites hétérostructurés à base de BIT dopé, et d'approuver comment les altérations structurales issu par le dopage et la construction hétérostructure des nanocomposites affectent les propriétés photocatalytiques des matériaux.

Cette thèse s'articule sur quatre chapitres je cite :

Le premier chapitre présente une généralité sur les Aurivillius BIT ainsi un aperçu sur les matériaux choisis dotés de propriétés indépendantes afin de créer des composites à base de BIT.

Le deuxième chapitre donne un rapport détaillé de la méthode de synthèse employée pour les différents catalyseurs créés en vue d'applications de photocatalyse, de plus, nous montrons une compilation des outils d'analyse principaux et des différentes techniques employées pour caractériser les catalyseurs.

Le troisième chapitre montre une étude structurale et morphologique sur les photocatalyseurs.

Le quatrième chapitre examine l'efficacité photocatalytique des photocatalyseurs et l'effet de dopage et de l'hétérojonction sur les performances photocatalytiques.

En termine par une conclusion qui rassemble les résultats acquis dans ce travail

Références bibliographiques

- [1] A. Amirulsyafiee, M. M. Khan, et M. H. Harunsani, « Ag₃PO₄ and Ag₃PO₄-based visible light active photocatalysts: Recent progress, synthesis, and photocatalytic applications », *Catalysis Communications*, vol. 172. Elsevier B.V., 1 décembre 2022. doi: 10.1016/j.catcom.2022.106556.
- [2] J. Zhu *et al.*, « A comprehensive review on semiconductor-based photocatalysts toward the degradation of persistent pesticides », *Nano Research*, vol. 16, n° 5. Tsinghua University, p. 6402-6443, 1 mai 2023. doi: 10.1007/s12274-023-5428-6.
- [3] Y. Wang *et al.*, « MXene-derived Ti₃C₂T_x/Bi₄Ti₃O₁₂ heterojunction photocatalyst for enhanced degradation of tetracycline hydrochloride, rhodamine B, and methyl orange under visible-light irradiation », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 639, n° August, p. 158270, 2023, doi: 10.1016/j.apsusc.2023.158270.
- [4] Z. Cui, H. Yang, et X. Zhao, « Enhanced photocatalytic performance of g-C₃N₄/Bi₄Ti₃O₁₂ heterojunction nanocomposites », *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 229, p. 160-172, mars 2018, doi: 10.1016/j.mseb.2017.12.037.
- [5] H. Menasra, K. Bounab, Z. Necira, A. Meklid, et 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 », *Int. J. Thin Film Sci. Technol.*, vol. 9, n° 3, p. 181-188, 2020, doi: 10.18576/ijtfst/090308.
- [6] X. Du *et al.*, « Dielectric, ferroelectric, and photoluminescent properties of Sm-doped Bi₄Ti₃O₁₂ thin films synthesized by sol-gel method », *Ceram. Int.*, vol. 44, n° 16, p. 19402-19407, nov. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.07.174.
- [7] C. Liu, Y. Gong, D. Guo, C. Wang, Q. Shen, et L. Zhang, « Microstructure and ferroelectric properties of compositionally graded Nd-doped Bi₄Ti₃O₁₂ thin films prepared by sol-gel method », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 23, n° 9, p. 1711-1714, sept. 2012, doi: 10.1007/s10854-012-0651-7.
- [8] M. Shetty, M. Muniyappa, M. N. Rani, V. Gangaraju, P. D. Shivaramu, et D. Rangappa, « Photocatalytic Efficiency of Bi-Based Aurivillius Compounds: Critical Review and Discernment of the Factors Involved », dans *Nanostructured Materials for Environmental Applications*, Springer International Publishing, 2021, p. 143-172. doi:

10.1007/978-3-030-72076-6_6.

- [9] Y. Chen *et al.*, « Ag bridged Z-scheme AgVO₃/Bi₄Ti₃O₁₂ heterojunction for enhanced antibiotic degradation », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 161, févr. 2022, doi: 10.1016/j.jpcs.2021.110428.
- [10] X. Liu *et al.*, « Interface engineered 2D/2D Ni(OH)₂/Bi₄Ti₃O₁₂ nanocomposites with higher charge transfer towards improving photocatalytic activity », *J. Alloys Compd.*, vol. 816, mars 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.152530.
- [11] F. Zhang *et al.*, « Orientation-Dependent Properties of CoFe₂O₄-Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂ Bilayer Multiferroic Films Prepared by a Sol–Gel Method », *J. Electron. Mater.*, vol. 44, n° 7, p. 2348-2352, juill. 2015, doi: 10.1007/s11664-015-3689-5.
- [12] S. Wei *et al.*, « Surface defects engineered Bi₄Ti₃O₁₂ nanosheets for photocatalytic degradation of antibiotic levofloxacin », *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 640, n° May, p. 118675, 2022, doi: 10.1016/j.apcata.2022.118675.
- [13] K. Chen, R. Hu, X. Feng, K. Xie, Y. Li, et H. Gu, « Bi₄Ti₃O₁₂/TiO₂ heterostructure: Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic activity », *Ceram. Int.*, vol. 39, n° 8, p. 9109-9114, déc. 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.05.007.
- [14] 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 Environ.*, vol. 200, p. 72-82, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.06.069.
- [15] T. Cheng *et al.*, « Surface doping of Bi₄Ti₃O₁₂ with S: Enhanced photocatalytic activity, mechanism and potential photodegradation application », *Mater. Res. Bull.*, vol. 149, mai 2022, doi: 10.1016/j.materresbull.2021.111711.
- [16] Y. Shi, M. Shen, Z. Wang, C. Liu, J. Bi, et L. Wu, « Visible-light-driven benzyl alcohol oxidation over Pt/Mn-Bi₄Ti₃O₁₂ nanosheets: Structure-function relationship of multicomponent photocatalysts », *J. Catal.*, vol. 418, p. 141-150, 2023, doi: 10.1016/j.jcat.2023.01.015.
- [17] Z. Li *et al.*, « Realizing nitrogen doping in Bi₄Ti₃O₁₂ via low temperature synthesis and its enhanced photocatalytic performance », *J. Alloys Compd.*, vol. 806, p. 492-499, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.07.216.

- [18] T. Cheng *et al.*, « Enhanced photocatalytic activity, mechanism and potential application of Idoped-Bi₄Ti₃O₁₂ photocatalysts », *Mater. Today Chem.*, vol. 23, mars 2022, doi: 10.1016/j.mtchem.2021.100750.
- [19] Y. Huang, X. Zhang, S. Zou, et Y. Zeng, « Construction and characterization of 3D hollow Ag/AgBr/Bi₄Ti₃O₁₂ heterojunction photocatalyst: Mechanism investigation of rhodamine B degradation », *Mater. Lett.*, vol. 317, juin 2022, doi: 10.1016/j.matlet.2022.131964.
- [20] C. Lin, J. Ma, F. Yi, H. Zhang, Y. Qian, et K. Zhang, « Ag NPs modified plasmonic Z-scheme photocatalyst Bi₄Ti₃O₁₂/Ag/Ag₃PO₄ with improved performance for pollutants removal under visible light irradiation », *Ceram. Int.*, vol. 46, n° 10, p. 14650-14661, juill. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.02.266.
- [21] J. Wang, Y. Shi, H. Sun, W. Shi, et F. Guo, « Fabrication of Bi₄Ti₃O₁₂/ZnIn₂S₄ S-scheme heterojunction for achieving efficient photocatalytic hydrogen production », *J. Alloys Compd.*, vol. 930, janv. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.167450.
- [22] Y. Qin *et al.*, « Synthesis of QDs self-modified Bi₂MoO₆/Bi₄Ti₃O₁₂ photocatalysts via controlling charge unidirectional flow for effective degradation of organic pollutants », *J. Mol. Liq.*, vol. 286, juill. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.110919.

CHAPITRE I

Etude Bibliographique

Partie 1 : Généralité sur les précurseurs des matériaux étudiés

I.1. Introduction

La famille des phases Aurivillius est constituée de composés d'oxydes feuilletés qui se caractérisent par leurs caractéristiques structurales et fonctionnelles spécifiques. Sous le nom du cristallographe suédois Bengt Aurivillius, ces matériaux se distinguent par leur structure en couches de type pérovskite combinées de couches d'oxyde de bismuth. On peut donner leur formule générale comme suit : $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} (\text{A}_{n-1} \text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$, où **A** représente de gros cations comme le lanthane, le sodium ou le strontium, et **B** représente des cations de métaux de transition plus petits comme le titane, le niobium ou le tantale. L'entier **n** désigne le nombre de couches de pérovskite entre les couches d'oxyde de bismuth [1-3].

Le titanate de bismuth ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) est un membre de la famille Aurivillius des oxydes feuilletés de type pérovskite. Il est particulièrement connu pour ses propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, qui en font un sujet de recherche intense en science des matériaux. Il possède une structure en couches alternées, avec des couches de type fluorite et pérovskite. Cette configuration crée un champ électrique interne, améliorant la séparation des paires électron-trou et, par conséquent, son activité photocatalytique. ce qui le rend intéressant pour des applications environnementales telles que la dégradation des polluants sous irradiation lumineuse [4,5].

Ce chapitre regroupe des informations générales concernant les titanates de bismuth notamment les phases Aurivillius (BIT), ensuite nous avons présenté d'autres matériaux comme le titanate de bismuth sodique $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ et le tungstate de zinc ZnWO_4 pour associer ces différents composants aux propriétés spécifiques afin de générer des composants composites basés sur le $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Aurivillius et présenté leurs structures cristallines complexes, ainsi que des différentes méthodes d'élaboration employées afin d'améliorer leurs performances en photocatalyse.

I.2. Généralité sur le dioxyde de titane TiO_2 et l'oxyde de Bismuth Bi_2O_3

❖ Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane (TiO_2) est largement reconnu pour ses excellentes propriétés photocatalytiques, qui en font un matériau clé dans diverses applications telles que la purification de l'environnement et les cellules solaires.

Le TiO_2 existe sous plusieurs formes cristallines, l'anatase étant le photocatalyseur le plus actif, en particulier sous la lumière UV, en raison de sa grande surface et de sa stabilité structurale. Cependant, la principale limitation du TiO_2 est sa large bande interdite ($\sim 3,2$ eV pour l'anatase), qui limite son absorption lumineuse au spectre UV, une petite partie du spectre solaire [6].

Pour dépasser cette limitation et améliorer l'efficacité photocatalytique du TiO_2 , les chercheurs ont exploré diverses stratégies de modification, notamment le dopage avec des métaux (par exemple, le fer, le cobalt et le platine) et des non-métaux (par exemple, l'azote et le carbone). Ces modifications réduisent la bande interdite, ce qui permet au matériau d'absorber la lumière visible et de générer des paires électron-trou plus efficacement. Le TiO_2 dopé présente également une séparation de charge améliorée, ce qui minimise la recombinaison électron-trou et améliore l'activité photocatalytique [7].

❖ L'oxyde de bismuth

L'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) est un composé inorganique important aux applications polyvalentes, principalement connu pour son indice de réfraction élevé, ses propriétés optiques uniques et son excellente conductivité électrique [8]. La large bande interdite du Bi_2O_3 ($\sim 2,8-3,1$ eV) en fait un matériau intéressant pour les applications photocatalytiques sous lumière visible, car il peut générer des paires électron-trou qui participent aux réactions redox pour la dégradation des polluants. De plus, en raison de sa nature non toxique et de ses excellentes propriétés électriques, le Bi_2O_3 , est utilisé dans la fabrication de varistances, de céramiques et d'appareils électroniques [9].

Le Bi_2O_3 a également attiré l'attention pour son activité photocatalytique dans les processus de nettoyage de l'environnement, car il peut dégrader les polluants organiques et les colorants sous irradiation à la lumière visible. Sa capacité à former des hétérojonctions avec d'autres semi-conducteurs améliore encore son efficacité photocatalytique en améliorant la séparation des charges et en réduisant la recombinaison [10].

I.3. Les titanates de bismuth (BIT)

Les pérovskites à couches de bismuth ont reçu beaucoup d'attention en raison de leurs applications potentielles dans les mémoires non volatiles, les dispositifs électro-optiques et les systèmes micro-électromécaniques. Les phases Aurivillius sont caractérisées par la formule $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} (\text{A}_{m-1} \text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, où les sites A et B sont respectivement en coordination cuboctaédrique et octaédrique. L'entier m représente le nombre de couches octaédriques [11]. Les titanates de bismuth (BTO) comprennent différentes phases hybridées par des unités Bi_2O_3 et TiO_2 . Parmi elles, les matériaux les plus utilisés dans le système de photocatalyse sont $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ comme principaux photocatalyseurs [12].

Le titanate de bismuth ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) est principalement connu pour sa combinaison unique de propriétés ferroélectriques, diélectriques et piézoélectriques, qui en font un matériau important pour diverses applications technologiques. Le titanate de bismuth a une structure composée de couches alternées d'oxyde de bismuth et d'octaèdres d'oxyde de titane. Cette configuration en couches est responsable de sa stabilité thermique élevée et de ses excellentes propriétés électriques [13].

I.3.1. Structures cristallines de Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Le $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (titanate de bismuth), présente une structure cristalline complexe en couches qui change avec la température, conduisant à différents groupes d'espace et paramètres de réseau. À température ambiante, il adopte une structure monoclinique avec un groupe d'espace B_{1a_1} . Le $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ a été considéré comme un candidat prometteur pour les dispositifs de mémoire en raison de sa température de Curie élevée ($T_C = 675^\circ\text{C}$) et de sa grande polarisation spontanée ($\mathbf{P}_S = 50 \mu\text{C cm}^{-2}$) [11], caractérisé par des paramètres de réseau : $a = 5,448 \text{ \AA}$, $b = 5,414 \text{ \AA}$, $c = 32,832 \text{ \AA}$ et un angle $\beta = 90,87^\circ$. Cette structure est formée par une alternance de couches de type pérovskite (octaèdres TiO_6) et des couches bismuthées ($\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$). Les distorsions dans les blocs de pérovskite conduisent à leurs propriétés ferroélectriques [14].

À mesure que la température augmente, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ subit une transition de phase vers une structure orthorhombique avec le groupe spatial $\text{B}2\text{cb}$, conservant la même configuration en couches mais avec une symétrie différente. À haute température (au-dessus de 900°C), il se transforme en une structure tétragonale avec un groupe spatial $\text{I}4/\text{mmm}$, avec des paramètres

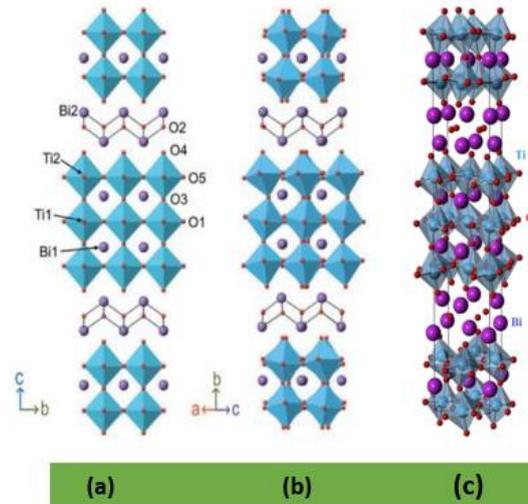


Figure I.1 : Structures cristallines de type Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (a) tétragonal, (b) monoclinique, (c) orthorhombique

de réseau approximatifs $a = b \approx 3,85 \text{ \AA}$ et $c \approx 41 \text{ \AA}$. Cette phase à haute température est non ferroélectrique et présente une symétrie plus élevée [15].

I.3.2. Les Propriétés de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Aurivillius

L'une des caractéristiques remarquables du $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ est sa ferroélectricité, qui permet au matériau de maintenir une polarisation spontanée qui peut être inversée avec l'application d'un champ électrique externe.

Cette propriété rend le titanate de bismuth particulièrement utile dans les dispositifs de mémoire non volatile (FeRAM), ainsi que dans les capteurs, actionneurs et condensateurs piézoélectriques. Sa capacité à maintenir la fonctionnalité à des températures élevées étend encore son utilisation dans les environnements nécessitant une stabilité thermique [16,17].

De plus, le titanate de bismuth a démontré une activité photocatalytique, en particulier lorsqu'il est modifié ou dopé avec d'autres éléments, améliorant sa capacité à être utilisé dans des applications environnementales telles que la dégradation des polluants et la récupération d'énergie solaire. Des modifications telles que le dopage à l'indium ou au tantale peuvent améliorer ses propriétés d'absorption de la lumière et la séparation des porteurs de charge, le rendant ainsi plus efficace pour la photocatalyse sous lumière visible [11]. Les multicouches Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (sillénite) et $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (pyrochlore) présentent un grand intérêt en photocatalyse [18], en raison de leurs structures et propriétés uniques, ce qui en fait des candidats prometteurs pour diverses applications environnementales et énergétiques.

I.4. Les techniques d'élaboration

La synthèse de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, un membre clé de la famille des phases Aurivillius, peut être réalisée grâce à diverses techniques telles que les réactions à l'état solide, la synthèse de sels fondus, les méthodes sol-gel, la synthèse hydrothermale, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Chaque méthode offre différents avantages en termes de contrôle de la taille des particules, de cristallinité et d'évolutivité. Le choix de la technique dépend de l'application (par exemple, céramiques en vrac ou films minces) et des propriétés matérielles requises (par exemple, comportement ferroélectrique ou piézoélectrique).

I.4.1. Technique céramique classique

La méthode de réaction à l'état solide est la méthode la plus traditionnelle pour synthétiser des matériaux céramiques, notamment le $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) en phase Aurivillius. Dans ce processus, les matières premières telles que l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) et le dioxyde de titane (TiO_2) sont d'abord pesées en quantités stœchiométriques et soigneusement mélangées pour assurer l'homogénéité. Ensuite le poudre est généralement broyé à l'aide d'un broyeur. Après le broyage, le mélange subit une calcination, où il est chauffé à haute température pendant plusieurs heures. Cette étape déclenche la réaction à l'état solide, entraînant la formation de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Une fois la calcination terminée, la poudre est pressée en pastilles et frittée à des températures encore plus élevées (900 °C à 1100 °C) pour densifier le matériau et améliorer sa structure cristalline [19].

Cette méthode est appréciée pour sa simplicité et son rapport coût-efficacité, ce qui la rend idéale pour la production de matériaux en vrac. De plus, il s'agit d'une technique bien établie et largement utilisée pour la production à grande échelle. Cependant, cette méthode présente certaines limites. Les températures élevées requises pour la synthèse peuvent poser des problèmes et le contrôle de la granulométrie du matériau est difficile. De plus, le processus peut entraîner des impuretés ou des phases secondaires si la réaction n'est pas soigneusement contrôlée [20,21].

I.4.2. Technique sol-gel

Le procédé sol-gel est une méthode de synthèse par voie humide couramment utilisée pour produire des poudres fines et homogènes à des températures relativement basses. Dans ce procédé, une solution d'alcoxydes métalliques ou de sels métalliques (par exemple, le nitrate de bismuth et l'alcoxyde de titane) est préparée dans un solvant approprié [22]. Par des réactions d'hydrolyse et de polycondensation, un gel contenant les précurseurs métalliques est formé. Ce

gel est ensuite séché et soumis à une calcination à des températures modérées, généralement dans la plage de 500 °C à 700 °C, pour faciliter la formation de la phase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT). La poudre résultante de ce procédé peut être calcinée davantage ou pressée en pastilles et frittée pour améliorer ses propriétés. L'un des principaux avantages de la méthode sol-gel est la possibilité d'atteindre des températures de synthèse plus basses par rapport aux autres techniques. De plus, les poudres produites par ce procédé présentent des tailles de particules fines et une bonne homogénéité, ce qui en fait une méthode très favorable pour la production de films et de revêtements minces.

Cependant, il existe certaines limites. L'utilisation de précurseurs coûteux tels que les alcoxydes métalliques peut augmenter le coût global du procédé. De plus, elle nécessite un contrôle minutieux des paramètres sol-gel pour garantir une formation et une consistance adéquates du matériau. Cette méthode est particulièrement appréciée pour sa polyvalence dans la production de matériaux aux morphologies bien contrôlées, ce qui la rend adaptée aux applications en électronique et en céramique avancée [23,24].

I.4.3. Technique hydrothermale

La méthode hydrothermale est un procédé à basse température utilisé pour synthétiser du $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) dans des conditions aqueuses à haute pression. Cette technique permet la production de poudres fines et de matériaux cristallins à des températures relativement basses, généralement entre 100°C et 300°C. Dans ce procédé, un mélange de Bi_2O_3 et de TiO_2 est placé dans une solution aqueuse alcaline, puis le mélange est chauffé dans un autoclave de (100°C à 250°C pendant plusieurs heures, permettant à la réaction de se produire sous haute pression. Une fois la réaction terminée, le produit est refroidi, filtré, lavé et séché pour obtenir le matériau BIT final. Cette méthode offre plusieurs avantages, notamment la possibilité de synthétiser des matériaux à basse température avec une cristallinité élevée et une morphologie de particules bien définie, ce qui la rend adaptée à la croissance de monocristaux ou à la production de nanostructures. Il existe cependant certaines limites, comme la nécessité d'un équipement spécialisé comme un autoclave et les temps de réaction plus longs. De plus, le procédé peut être moins évolutif pour la production industrielle. Cette méthode est particulièrement utile pour la recherche et les applications qui nécessitent un contrôle précis de la taille et de la morphologie des particules de BIT [25, 26].

I.4.4. Technique de co-précipitation

La technique de coprécipitation est une méthode efficace pour synthétiser du $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) et d'autres matériaux. Dans ce procédé, une solution contenant des sels de bismuth et de titane (tels que le nitrate de bismuth et le chlorure de titane) est préparée et un agent précipitant comme l'hydroxyde d'ammonium est ajouté. Cela provoque la précipitation simultanée des ions métalliques sous forme d'hydroxydes ou d'oxalates, ce qui donne un précipité solide uniforme. Le précipité est ensuite filtré, lavé et séché pour éliminer les impuretés. Après séchage, le précurseur est calciné à haute température (environ 500 °C à 800 °C) pour le convertir en phase cristalline de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Cette méthode assure un mélange homogène au niveau moléculaire, ce qui améliore la stœchiométrie et la qualité globale du produit final [27]. L'un des principaux avantages de la technique de coprécipitation est sa capacité à obtenir un mélange uniforme des ions métalliques, ce qui permet de mieux contrôler les propriétés des matériaux. Il s'agit également d'une méthode rentable avec des précurseurs relativement peu coûteux, ce qui le rend adapté aux applications industrielles [28]. Cependant, il peut être difficile de contrôler la taille des particules et le procédé nécessite un contrôle minutieux de la température pendant la calcination pour éviter la formation de phases indésirables.

I.4.5. Technique de sels fondus

Dans la méthode de synthèse par sel fondu, un sel (tel que NaCl ou KCl) est utilisé comme fondant pour abaisser la température de réaction et améliorer le contrôle de la croissance des particules. Le processus commence par le mélange d'oxyde de bismuth et de dioxyde de titane en quantités stœchiométriques, suivi de l'ajout d'un mélange de sels eutectiques. Le mélange est ensuite chauffé jusqu'au point de fusion du sel (entre 700 °C et 900 °C) [29], ce qui permet à la réaction de se dérouler dans le milieu fondu. Après refroidissement, le produit obtenu est lavé à l'eau déionisée pour éliminer les sels résiduels, et le $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ final est séché et traité ultérieurement. Cette méthode offre plusieurs avantages, notamment des températures de réaction plus basses par rapport à la synthèse à l'état solide et la production de poudres hautement cristallines et à grains fins avec un meilleur contrôle de la morphologie. Cependant, elle présente également certaines limites, telles que la nécessité d'un lavage approfondi pour éliminer les sels résiduels [30].

I.5. Le titanate de bismuth sodique $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$

Le titanate de sodium et de bismuth ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$) est un matériau ferroélectrique sans plomb avec une structure pérovskite ABO_3 , il est connu pour ses propriétés électriques

intéressantes, ce qui en fait un matériau de grand intérêt dans le domaine des céramiques piézoélectriques, ferroélectriques et diélectriques, ce qui en fait un matériau populaire dans les capteurs, les actionneurs et les condensateurs.

Le BNT a une bande interdite d'environ 3,1 à 3,5 eV [31], ce qui est relativement élevé. Cette bande interdite permet au BNT d'absorber la lumière ultraviolette (UV). À notre connaissance, il n'existe aucune littérature sur l'optimisation des paramètres photocatalytiques des nanoparticules BNT [32]. De nos jours, la polarisation CC sur les ferroélectriques est une autre technique de soutien pour améliorer l'activité photocatalytique des ferroélectriques [33]. Avec l'effet du champ électrique appliqué, les domaines des ferroélectriques sont alignés dans la direction du champ, ce qui entraîne une séparation de charge plus longue qui peut aider à diriger les porteurs de charge (électrons et trous) vers la surface, où ils peuvent participer à des réactions redox et donc une meilleure activité photocatalytique [34]. Cela dit, il existe un intérêt croissant pour l'exploration du potentiel photocatalytique du BNT et des matériaux associés, en particulier dans le domaine de la remédiation environnementale et de la conversion de l'énergie solaire.

En conclusion, bien que le titanate de bismuth de sodium (BNT) ne soit pas intrinsèquement connu pour ses propriétés photocatalytiques, sa nature ferroélectrique et son potentiel de modification en font un candidat intéressant pour les applications photocatalytiques, en particulier lorsqu'il est combiné à d'autres matériaux ou lorsqu'il est modifié par le dopage pour améliorer ses capacités d'absorption de la lumière visible et de séparation des charges. C'est pourquoi il a été choisi comme matériau dans le processus de formation de composite avec le titanate de bismuth aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

I.6. Le tungstate de zinc ZnWO_4

Le ZnWO_4 est un oxyde métallique tungstate de wolframite de type AWO_4 ($A = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ou Zn) avec une configuration électronique $d^{10}s^2-d^{10}$ [35], un composé inorganique aux propriétés optiques, électroniques et photocatalytiques intéressantes.

Il est couramment utilisé dans diverses applications, le tungstate de zinc a des propriétés scintillantes, d'hôte laser et de détection de gaz [36,37], et est également utilisé pour la séparation de l'eau et la minéralisation des colorants organiques sous rayonnement UV [38]. Divers tungstates métalliques ont été utilisés pour étudier la dégradation photocatalytique des polluants dans l'eau en raison de leur grande stabilité, de leur faible coût et de la dégradation de divers polluants organiques [39]. Cependant le (ZnWO_4) est un photocatalyseur prometteur

avec une bande interdite modérée permettant l'absorption de la lumière UV. Il peut générer des espèces réactives pour dégrader les polluants et à des applications potentielles dans l'assainissement de l'environnement et la conversion d'énergie. Cependant, son activité photocatalytique est limitée à la lumière UV, des stratégies telles que le dopage avec des éléments (par exemple, des métaux ou des non-métaux) et la formation de composites comme rapportés dans des études antérieures : Bi_2WO_6 [40], $\text{Ag}/\text{ZnWO}_4/\text{WO}_3$ [41], permet d'améliorer l'efficacité photocatalytique.

En conclusion, bien que le ZnWO_4 a attiré l'attention en tant que photocatalyseur en raison de sa capacité à absorber la lumière UV et de sa bande interdite modérée environ 2,8 à 3,5 eV, il peut dégrader une large gamme de polluants organiques, notamment les colorants, les pesticides et les composés phénoliques [42], par la formation des hétérojonctions qui facilitent une meilleure séparation des charges et étendent l'absorption de la lumière dans la gamme visible, C'est pour cette raison qu'on l'a choisi comme matériau additionnel dans le processus de formation du composite en association avec le titanate de bismuth aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Partie 2 : Photocatalyse et composites à base de BIT Aurivillius

I.2.1. Introduction

Dans la section précédente de ce chapitre, nous avons présenté les matériaux à étudier dans cette thèse. Le BIT Aurivillius a été considéré comme matériau principal, puis nous présentons un aperçu sur d'autres matériaux tels que le BNT et le ZnWO₄. C'est essentiellement pour assembler ces divers matériaux dotés de propriétés indépendantes afin de créer des matériaux composites à base de BIT Aurivillius. L'objectif de cette section finale du premier chapitre est de fournir une vue d'ensemble des principes fondamentaux des matériaux composites photocatalyseurs.

I.2.2. La photocatalyse hétérogène

Depuis de nombreuses années, les communautés scientifiques et industrielles reconnaissent la photocatalyse comme une méthode efficace pour lutter contre les effets défavorables des faibles concentrations de polluants organiques dans l'environnement. L'efficacité et la faisabilité économique de cette technique ont été significatives, ce qui lui a permis de prendre la place comme une solution prometteuse pour améliorer la qualité de l'environnement. Toutefois, il convient de souligner que la création et la mise en marché de procédés dans ce domaine n'ont commencé à se réaliser que récemment, ce qui représente un progrès significatif dans les efforts de lutte contre la pollution [43].

I.2.2.1. Principe

La photocatalyse hétérogène est une méthode employée pour éliminer les contaminants de l'eau, de l'air et, encore davantage, du sol. Cette approche se base sur l'emploi d'un catalyseur semi-conducteur, qui a la capacité de minéraliser entièrement ou fragmentalement de plusieurs particules organiques qui ont un impact nocif. On peut trouver dans ces molécules des colorants, des médicaments, des pesticides, des solvants, des composés organiques volatils, ainsi que des métaux lourds et d'autres minéraux variés [44].

I.2.2.2. Le mécanisme de la photocatalyse

Selon le concept de photocatalyse hétérogène, un semi-conducteur (SC) est excité par l'absorption de photons à une énergie suffisante ($h\nu > E_g$), où E_g se rapporte à l'écart énergétique entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) du matériau semi-conducteur. La formation de paires électron/trou (e^-/h^+) est le résultat de ce processus d'excitation, où les électrons excités passent de la bande de valence à la bande de conduction.

Dans le même temps, cette transition génère un espace vide nommé « trou » (h^+_{BV}) dans la bande de valence [45].



L'électron excité a la possibilité de participer à des réactions de réduction, tandis que les trous sont impliqués dans des réactions d'oxydation. Par exemple, une molécule d'oxygène adsorbée peut être réduite par l'électron, ce qui peut entraîner la formation d'un radical superoxyde ($\bullet O_2^-$), qui peut ensuite provoquer des processus d'oxydation.



De manière opposée, le trou a la capacité d'oxyder une molécule d'eau adsorbée à la surface du catalyseur, ce qui entraîne la création de radicaux hydroxyles très réactifs ($\bullet OH$). Lors des réactions photocatalytiques, ces radicaux ont un rôle crucial dans la dégradation des polluants organiques [12].

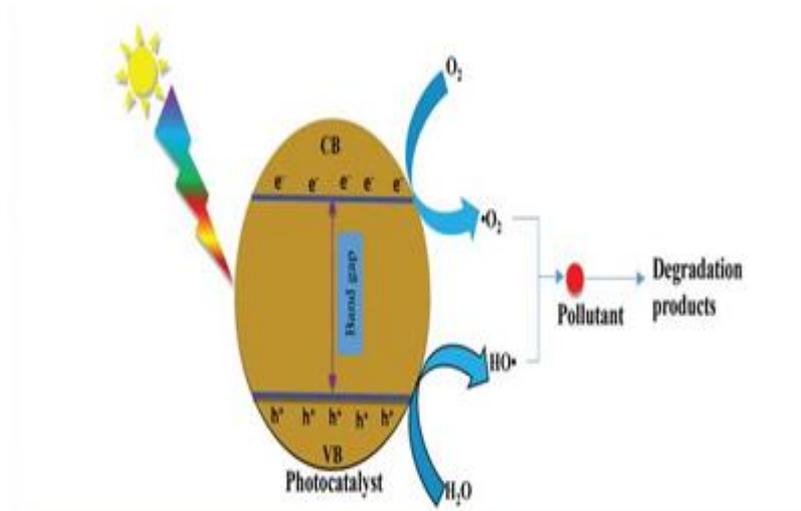


Figure I.2 : Principe de la photocatalyse hétérogène.

I.2.2.3. Stratégies pour améliorer les activités photocatalytiques

Pour améliorer l'activité photocatalytique des matériaux, plusieurs stratégies visant à accroître leur efficacité dans la dégradation des polluants. Voici quelques stratégies clés ;

❖ **Dopage**

L'introduction de dopants, tels que des ions métalliques (par exemple, Ni, Cu, Fe) [46,47], ou des ions non métalliques (par exemple, N, S) [48], peut modifier la structure électronique des photocatalyseurs, améliorant leur absorption de lumière et réduisant les taux de recombinaison des paires électron-trou.

Le dopage peut aider à déplacer le bord d'absorption des semi-conducteurs dans la gamme de lumière visible, augmentant ainsi leur efficacité sous la lumière solaire. Cependant, l'activité photocatalytique des photocatalyseurs semi-conducteurs dopés aux métaux et aux non-métaux dépend évidemment des propriétés et des concentrations des dopants, des méthodes de préparation et des conditions de fonctionnement [49].

❖ **Contrôle morphologique**

La morphologie des photocatalyseurs peut être modifiée, par exemple en créant des matériaux nanostructures (par exemple, des nanoparticules, des nanotubes ou des nanofils), ce qui augmente la surface et améliore l'absorption de la lumière. Cette modification structurelle peut améliorer la séparation des porteurs de charge et fournir des sites plus actifs pour les réactions photocatalytiques [18].

❖ **Formation de composites**

La combinaison de photocatalyseurs avec d'autres matériaux, tels que des cocatalyseurs ou des matériaux à base de carbone [50], peut améliorer leur activité. Par exemple, l'utilisation de métaux nobles comme le Pt ou l'Ag [51,52], peut piéger des électrons, réduisant ainsi la recombinaison et améliorant l'efficacité photocatalytique globale. De plus, la formation d'hétérojonctions avec d'autres semi-conducteurs [53,54].

I.2.3. Présentation des matériaux composites

Les matériaux composites sont formés de deux ou plusieurs phases qui ont des propriétés chimiques et physiques différentes. La raison d'utiliser des matériaux composites est principalement due à leurs propriétés uniques par rapport à celles de chaque matériau de phase seul. Les composites suscitent un intérêt considérable dans les applications de photocatalyse, grâce à leur capacité à améliorer la séparation de charge, à favoriser un transfert de charge plus important, à disposer de sites réactifs distincts, à posséder une large photo-absorption et à offrir une meilleure photostabilité. Ils sont devenus une innovation majeure dans le domaine de la

photocatalyse, offrant une efficacité et une durabilité accrues dans diverses applications comme la production d'hydrogène, la réduction de CO₂ qui est un facteur de changement climatique, la diminution des métaux lourds et la dégradation des colorants.

La production d'hydrogène H₂ carburant vert stockable qui est une ressource pour alimenter les appareils électriques à partir de réactions de séparation de l'eau répond à ces défis. A l'heure actuelle, le procédé souffre encore d'une efficacité trop faible pour devenir économiquement viable. Cependant, des découvertes récentes sur l'importance des hétérojonctions photocatalyseurs dans l'efficacité et la durabilité de la production d'hydrogène comme indiqué la découverte par Marjeta Maček Kržmanc et al ils ont mis au point un matériau photocatalytique à hétérojonction basé sur le SrTiO₃ et le Bi₄Ti₃O₁₂ [55].

La conversion photocatalytique du CO₂ pour réduire les émissions atmosphériques issu par la combustion, en transformant le CO₂ en produits tels que méthane et le formiate par différents photocatalyseurs [56], la diminution des métaux lourds comme le Cr(VI) représente la toxicité la plus grave pour les organismes et est cancérigène et mutagène pour la survie des animaux et des plantes [57], mais par ailleurs la dégradation des agents colorants(teintures, pigments, produits cosmétique, alimentaire...), qui constitue une source significative de pollution de l'eau affecte la santé humaine et l'environnement [58].

On distingue plusieurs types conventionnels de photocatalyseurs à hétérojonction tels que : des matériaux semi-conducteur-semi-conducteur, semi-conducteurs-métal ou semi-conducteurs-carbone [59], ces matériaux exploitent leurs propriétés uniques pour faciliter les réactions photocatalytiques, ce qui les rend supérieurs aux photocatalyseurs traditionnels.

I.2.4. Différents types de photocatalyseurs à hétérojonction

L'hétérojonction est généralement reconnue comme la structure d'interface formée par le contact de deux semi-conducteurs avec des structures de bande d'énergie différentes. Le contact étroit entre deux semi-conducteurs avec des niveaux de Fermi différents entraînera le flux d'électrons du semi-conducteur avec le niveau de Fermi le plus élevé vers l'autre semi-conducteur, ce qui réduit l'énergie totale de l'ensemble du système. Les hétérojonctions traditionnelles sont divisées en trois types : pour l'hétérojonction de type I, les (BV) et (BC) du semi-conducteur à bande interdite étroite **A** sont respectivement plus élevés et plus bas que la bande d'énergie correspondante du semi-conducteur à large bande interdite **B**.

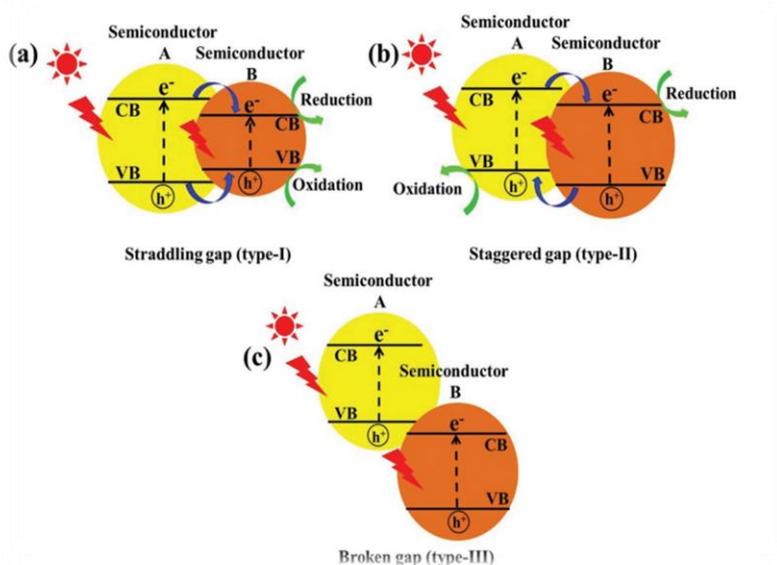


Figure I.3 : Illustration schématique des trois différents types de photocatalyseurs à hétérojonction à séparation de paires électron-trou.

Lorsque l'hétérojonction de type I est excitée par la lumière, tous les (e^-) et (h^+) du semi-conducteur à bande interdite étroite A se rassemblent sur les (BC) et (BV) du semi-conducteur à large bande interdite B. Étant donné que tous les (e^-) et (h^+) sont concentrés dans le semi-conducteur à large bande interdite B, les paires (e^-/h^+) de l'hétérojonction de type I ne peuvent pas être séparées efficacement. La structure du photocatalyseur à hétérojonction de type III est similaire à celle du photocatalyseur à hétérojonction de type II, mais les bandes interdites des deux semi-conducteurs de l'hétérojonction de type III ne se croisent pas directement, ce qui conduit à un flux direct de charge entre les deux semi-conducteurs après photoexcitation [60].

Par conséquent, l'hétérojonction de type III ne peut pas améliorer efficacement l'efficacité de séparation de charge du matériau, ce qui n'est pas propice à l'amélioration de l'efficacité photocatalytique. Par rapport à l'hétérojonction de type I et à l'hétérojonction de type III. L'hétérojonction de type II peut favoriser efficacement la séparation des charges qui peut être bénéfique pour favoriser l'activité photocatalytique.

I.2.4.1. Composites à hétérojonction en schéma Z

Les matériaux à hétérojonction en schéma Z sont très prisés dans les applications photocatalytiques en raison de leur plus forte capacité de réduction et d'oxydation, qui offre essentiellement des performances photocatalytiques supérieures [61].

Les photocatalyseurs en schéma Z possèdent plusieurs avantages tels que des sites actifs réducteurs et oxydants séparés, une séparation des porteurs de charge et un transfert de charge plus élevés, et une large gamme de photoabsorption. Par rapport aux composites à hétérojonction p-n, les composites en schéma Z possèdent la même structure de bande mais avec un mécanisme de transfert de charge inverse [62].

La réaction d'oxydation se produit dans le semi-conducteur à une bande de valence inférieure et la réaction de réduction se produit à une bande de conduction plus élevée. En conséquence, les photocatalyseurs en schéma Z possèdent des sites de réduction et d'oxydation séparés ainsi qu'une moindre recombinaison de charge vers les réactions photocatalytiques.

I.2.4.2. Jonction Schottky

Le catalyseur à jonction Schottky est l'un des nombreux photocatalyseurs à hétérojonction, qui est une structure hétérogène formée par un métal et un semi-conducteur. Lorsqu'un métal est en contact avec un semi-conducteur, les électrons (e^-) peut être transféré du semi-conducteur à un niveau d'énergie de Fermi plus élevé vers le métal jusqu'à ce que les deux niveaux d'énergie correspondent, formant une barrière Schottky qui supprime efficacement la combinaison de (e^-) et (h^+). En conséquence, le métal a une charge négative excessive, tandis que le semi-conducteur a une charge positive excessive, ce qui maintient la séparation de charge dans la couche d'appauvrissement de charge. Avec l'accumulation de (h^+) dans la (BV), une jonction Schottky se forme à l'interface, forçant l' e^- photogénéré à rester loin de (h^+). De plus, lorsque la jonction Schottky est excitée par la lumière, le photoélectron du semi-conducteur traversant l'interface vers le métal ne s'accumule pas, mais forme directement un courant de dérive et s'écoule. Par conséquent, la formation d'une barrière Schottky conduit à une séparation de charge photo-induite par migration rapide et continue, ce qui est bénéfique pour (h^+) pour participer à la réaction et améliore l'activité photocatalytique [63].

Les composites se révèlent performants dans les méthodes de purification de l'eau. En particulier les composites à base de titanate de bismuth ($Bi_4Ti_3O_{12}$) ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs propriétés uniques et de leurs applications potentielles dans divers domaines, notamment la photocatalyse, les dispositifs piézoélectriques et l'électronique.

Ces composites combinent généralement le BIT avec d'autres matériaux, tels que des métaux, des oxydes métalliques ou des matériaux à base de carbone, pour améliorer leur efficacité photocatalytique, leur résistance mécanique et leurs propriétés électriques [64].

I.2.5. Les Différents types photocatalyseurs composites à base de BIT

Les composites contenant du titanate de bismuth ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) ont captivé l'attention grâce à leurs caractéristiques particulières et leur éventuelle utilisation dans plusieurs domaines, y compris la photocatalyse. Souvent combinées avec un métal, pérovskite, oxyde métallique, carbone ou pyrochlore comme : Ag/AgBr, g- C_3N_4 , $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, BaTiO_3 , Ag_2O , Ag_3PO_4

Diverses méthodes telles que la méthodes sol-gel, la synthèse hydrothermale, la coprécipitation, l'électrodéposition, les réactions à l'état solide ou encore la méthode de deux mélanges, ont été utilisées pour synthétiser des hétérojonctions impliquant $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT). Les techniques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ont confirmé la formation des structures d'hétérojonction souhaitées et la préservation de l'intégrité cristalline. Les hétérojonctions ont montré des activités photocatalytiques considérablement améliorées par rapport au BIT pur. Par exemple, le composite Ag/AgBr/ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ a atteint une dégradation de la rhodamine B (RhB) de plus de 99,89 % dans les 60 minutes suivant l'irradiation, ce qui constitue une amélioration substantielle par rapport aux composants individuels [52].

L'hétérojonction g- C_3N_4 / $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ a démontré un taux d'élimination de RhB de 98,7 %, démontrant son efficacité dans la remédiation environnementale [50]. Le composite $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ / $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ a démontré des performances photocatalytiques améliorées, atteignant un taux de dégradation de la rhodamine B (RhB) de 98,7 % en 45 minutes sous irradiation par lumière et ultrasons. Cette amélioration est attribuée à la séparation et au transfert efficaces des porteurs photogénérés facilités par la structure d'hétérojonction [65]. Les performances photocatalytiques améliorées sont attribuées à la formation de mécanismes efficaces de séparation de charge, souvent décrits comme des hétérojonctions de type Z ou de type II, qui minimisent la recombinaison des paires électron-trou photogénérées. Cela se traduit par une production améliorée d'espèces réactives essentielles à la dégradation des polluants. Ces études ont indiqué que les espèces réactives telles que les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) et les radicaux superoxydes ($\bullet\text{O}_2^-$) jouent un rôle essentiel dans le processus de dégradation photocatalytique.

Le composite $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ a montré une activité photocatalytique considérablement améliorée sous irradiation à la lumière visible. Les résultats ont démontré une amélioration

remarquable de l'efficacité de dégradation des polluants organiques, en particulier de la rhodamine B (RhB), indiquant le potentiel de ce composite pour la remédiation environnementale. La performance photocatalytique améliorée est attribuée aux effets synergétiques entre le champ électrique interne de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ et l'hétérojonction p-n formée avec Ag_2O . Cette configuration réduit efficacement la recombinaison des paires électron-trou photogénérées, permettant une plus grande production d'espèces réactives qui pilotent le processus de dégradation [4].

L'hétérojonctions p-n formée entre le BIT et l' Ag_3PO_4 présentent des mécanismes de transfert de charge distincts, où le BIT sert de semi-conducteur de type n et l' Ag_3PO_4 de semi-conducteur de type p. Cette configuration facilite la séparation des paires électron-trou photogénérées, améliorant ainsi l'activité photocatalytique [66].

Les études soulignent collectivement le potentiel des hétérojonctions à base de BIT en tant que photocatalyseurs efficaces pour dégrader une large gamme de polluants organiques, ce qui en fait des candidats appropriés pour les technologies d'assainissement de l'environnement et de traitement des déchets.

Conclusion

Dans cette section, nous avons présenté une étude bibliographique divisée en deux parties : la première concerne un aperçu sur le titanate de bismuth ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) membre de la famille Aurivillius qui a été considéré comme matériau principal, puis nous avons l'intention d'offrir une vue d'ensemble des matières complémentaires comme le BNT et le ZnWO_4 , pour combiner ces différents matériaux aux propriétés distinctes pour former des composites à base de BIT aurivillius.

Dans la deuxième partie nous avons fourni une vue d'ensemble des principes fondamentaux des matériaux composites. Nous avons ensuite exploré le rôle multiforme des hétérojonctions de titanate de bismuth ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) (BIT) dans l'amélioration des performances photocatalytiques et leurs implications pour les applications environnementales. Nous avons mis en évidence des avancées significatives dans la compréhension et l'application des hétérojonctions à base de BIT en photocatalyse, indiquant que ces matériaux contribuent non seulement à améliorer les performances photocatalytiques, mais sont également prometteurs pour relever les défis environnementaux urgents grâce à des solutions durables. L'exploration continue des composites BIT est sur le point de stimuler les innovations dans la science des matériaux et l'ingénierie environnementale, conduisant à des stratégies efficaces de contrôle de la pollution et de gestion des ressources.

Références bibliographiques

- [1] S. Niu, R. Zhang, X. Zhang, J. Xiang, et C. Guo, « Morphology-dependent photocatalytic performance of Bi₄Ti₃O₁₂ », *Ceram. Int.*, vol. 46, n° 5, p. 6782-6786, avr. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.11.169.
- [2] Z. Li *et al.*, « Realizing nitrogen doping in Bi₄Ti₃O₁₂ via low temperature synthesis and its enhanced photocatalytic performance », *J. Alloys Compd.*, vol. 806, p. 492-499, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.07.216.
- [3] M. Shen, Y. Shi, Z. Wang, T. Wu, L. Hu, et L. Wu, « Enhanced photocatalytic benzyl alcohol oxidation over Bi₄Ti₃O₁₂ ultrathin nanosheets », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 608, p. 2529-2538, 2022, doi: 10.1016/j.jcis.2021.10.167.
- [4] B. Shi, H. Yin, J. Gong, et Q. Nie, « A novel p-n heterojunction of Ag₂O/Bi₄Ti₃O₁₂ nanosheet with exposed (0 0 1) facets for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity », *Mater. Lett.*, vol. 201, p. 74-77, août 2017, doi: 10.1016/j.matlet.2017.04.146.
- [5] J. Bai, J. Xiang, C. Chen, et C. Guo, « Piezoelectric-effect-enhanced photocatalytic performance in Cr/Nb modified Bi₄Ti₃O₁₂/g-C₃N₄ Z-scheme system », *Chem. Eng. J.*, vol. 456, n° October 2022, p. 141095, 2023, doi: 10.1016/j.cej.2022.141095.
- [6] H. Chakhtouna, H. Benzeid, N. Zari, A. el kacem Qaiss, et R. Bouhfid, « Recent progress on Ag/TiO₂ photocatalysts: photocatalytic and bactericidal behaviors », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, n° 33, p. 44638-44666, 2021, doi: 10.1007/s11356-021-14996-y.
- [7] C. A. Buckner *et al.*, « We are IntechOpen , the world ' s leading publisher of Open Access books Built by scientists , for scientists TOP 1 % », *Intech*, vol. 11, n° tourism, p. 13, 2016, [En ligne]. Disponible à: <https://www.intechopen.com/books/advanced-biometric-technologies/liveness-detection-in-biometrics>
- [8] P. Thammaacheep, P. Phetthai, S. Suchai, P. Jannoey, et D. Channei, « Exploring Bismuth Oxide Supported Kaolinite for Photocatalytic Application », *Surfaces*, vol. 7, n° 3, p. 698-713, 2024, doi: 10.3390/surfaces7030045.
- [9] T. P. Gujar, V. R. Shinde, C. D. Lokhande, R. S. Mane, et S. H. Han, « Bismuth oxide thin films prepared by chemical bath deposition (CBD) method: Annealing effect », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 250, n° 1-4, p. 161-167, 2005, doi: 10.1016/j.apsusc.2004.12.050.
- [10] B. A. Utami, H. Sutanto, et E. Hidayanto, « Recent Advances in Doped Bi₂O₃ and its

- Photocatalytic Activity: A Review », *Int. J. Res. Rev.*, vol. 9, n° 1, p. 216-230, 2022, doi: 10.52403/ijrr.20220128.
- [11] 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, n° 16, p. 9680-9692, 2017, doi: 10.1039/c7ra00021a.
- [12] Y. Naciri *et al.*, « Recent advances of bismuth titanate based photocatalysts engineering for enhanced organic contaminates oxidation in water: A review », *Chemosphere*, vol. 300, n° April, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134622.
- [13] J. A. Bartkowska, J. Dercz, et D. Michalik, « The origin of the ferroelectricity in the bismuth titanate $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ with perovskite-like layered structure », *Solid State Phenom.*, vol. 226, p. 17-22, 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.226.17.
- [14] A. D. Rae, J. G. Thompson, et R. L. Withers, « Structure refinement of commensurately modulated bismuth tungstate, Bi_2WO_6 », *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 47, n° 6, p. 870-881, 1991, doi: 10.1107/S0108768191008030.
- [15] Y. Noguchi, T. Goto, M. Miyayama, A. Hoshikawa, et T. Kamiyama, « Ferroelectric distortion and electronic structure in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ », *J. Electroceramics*, vol. 21, n° 1-4 SPEC. ISS., p. 49-54, 2008, doi: 10.1007/s10832-007-9083-9.
- [16] N. Zhang, C. Zhang, et X. Li, « Preparation and properties of the ferroelectric materials based on BIT », *Adv. Mater. Res.*, vol. 624, p. 146-149, 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.624.146.
- [17] P. Harshapriya et D. Basandrai, « Impact of bismuth titanate for microwave absorber application: a review », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 103, n° 1, p. 1-11, 2022, doi: 10.1007/s10971-022-05805-0.
- [18] Y. Naciri *et al.*, « Recent advances of bismuth titanate based photocatalysts engineering for enhanced organic contaminates oxidation in water: A review », *Chemosphere*, vol. 300, n° March, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134622.
- [19] F. Rehman, J. B. Li, P. Ahmad, Y. Saeed, et H. B. Jin, « Dielectric relaxation and electrical properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_4\text{La}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ electroceramics », *J. Electroceramics*, vol. 44, n° 3-4, p. 147-153, 2020, doi: 10.1007/s10832-020-00205-8.
- [20] S. Supriya, « $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ electroceramics: effect of doping, crystal structure mechanisms

- and piezoelectric response », *J. Korean Ceram. Soc.*, vol. 60, n° 3, p. 451-461, 2023, doi: 10.1007/s43207-023-00290-9.
- [21] S. Sun et X. Yin, « Progress and perspectives on aurivillius-type layered ferroelectric oxides in binary $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - BiFeO_3 system for multifunctional applications », *Crystals*, vol. 11, n° 1, p. 1-35, 2021, doi: 10.3390/cryst11010023.
- [22] F. Yan, G. Zhao, N. Zhao, N. Song, et Y. Chen, « Synthesis and characterization of photochemical sol-gel derived lanthanum doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ film and its micro-patterns », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 64, n° 3, p. 524-529, 2012, doi: 10.1007/s10971-012-2884-6.
- [23] R. A. Golda, A. Marikani, et D. P. Padiyan, « Mechanical synthesis and characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanopowders », *Ceram. Int.*, vol. 37, n° 8, p. 3731-3735, 2011, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.04.123.
- [24] D. Guo, C. Wang, Q. Shen, L. Zhang, M. Li, et J. Liu, « Effect of measuring factors on ferroelectric properties of $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films prepared by sol-gel method for non-volatile memory », *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 97, n° 4, p. 877-881, déc. 2009, doi: 10.1007/s00339-009-5349-1.
- [25] T. Cheng *et al.*, « Piezocatalytic degradation of methylene blue, tetrabromobisphenol A and tetracycline hydrochloride using $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ with different morphologies », *Mater. Res. Bull.*, vol. 141, n° December 2020, p. 111350, 2021, doi: 10.1016/j.materresbull.2021.111350.
- [26] Z. J. Gong *et al.*, « SrTiO_3 catalysts prepared from topochemical conversion of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanoplatelets: Surface characterizations and interactions with isopropanol », *J. Catal.*, vol. 416, p. 222-232, 2022, doi: 10.1016/j.jcat.2022.11.001.
- [27] F. S. Galasso et M. Kestigan, « Bismuth Titanate, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ », n° April 2009, p. 112-113, 1995, doi: 10.1002/9780470132616.ch24.
- [28] C. Zhi-hui, Q. Jun-fu, L. Cheng, D. Jian-ning, et Z. Yuan-yuan, « Preparation of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanopowder by azeotropic co-precipitation and dielectric properties of the sintered ceramic », *Ceram. Int.*, vol. 36, n° 1, p. 241-244, 2010, doi: 10.1016/j.ceramint.2009.07.022.
- [29] Y. Liu, G. Zhu, J. Peng, J. Gao, C. Wang, et P. Liu, « One-step molten-salt method

- fabricated Bi₂Ti₂O₇/Bi₄Ti₃O₁₂ composites with enhanced photocatalytic activity », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, n° 2, p. 2172-2182, 2017, doi: 10.1007/s10854-016-5782-9.
- [30] H. Menasra, K. Bounab, Z. Necira, A. Meklid, et 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 », *Int. J. Thin Film Sci. Technol.*, vol. 9, n° 3, p. 181-188, 2020, doi: 10.18576/ijtfst/090308.
- [31] B. Chen *et al.*, « Dielectric properties of lead-free BNT-based ferroelectric ceramics near the morphotropic phase boundary », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 256, déc. 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123639.
- [32] V. Gupta et S. Singh, « Chemistry of Inorganic Materials Improved photocatalytic degradation of Rhodamine B dye using Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ ferroelectric nanoparticles : Optimization of pH and poling », *Chem. Inorg. Mater.*, vol. 3, n° January, p. 100051, 2024, doi: 10.1016/j.cinorg.2024.100051.
- [33] P. Nehra, P. S. Rana, et S. Singh, « Remediation of recalcitrant pollutants in water solution using visible light responsive cerium-doped tungsten trioxide nanoparticles », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 30, n° 27, p. 70094-70108, 2023, doi: 10.1007/s11356-023-27280-y.
- [34] T. S. Natarajan, M. Thomas, K. Natarajan, H. C. Bajaj, et R. J. Tayade, « Study on UV-LED/TiO₂ process for degradation of Rhodamine B dye », *Chem. Eng. J.*, vol. 169, n° 1-3, p. 126-134, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.02.066.
- [35] Y. Wu, S. Zhou, T. He, X. Jin, et L. Lun, « Photocatalytic activities of ZnWO₄ and Bi@ZnWO₄ nanorods », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 484, p. 409-413, août 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.04.116.
- [36] J. Ungelenk, M. Speldrich, R. Dronskowski, et C. Feldmann, « Polyol-mediated low-temperature synthesis of crystalline tungstate nanoparticles MWO₄ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) », *Solid State Sci.*, vol. 31, p. 62-69, 2014, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.02.020.
- [37] S. Dey, R. A. Ricciardo, H. L. Cuthbert, et P. M. Woodward, « Metal-to-metal charge transfer in AWO₄ (A = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, or Zn) compounds with the wolframite

- structure », *Inorg. Chem.*, vol. 53, n° 9, p. 4394-4399, 2014, doi: 10.1021/ic4031798.
- [38] I. L. Validžić *et al.*, « Synthesis, strong room-temperature PL and photocatalytic activity of ZnO/ZnWO₄ rod-like nanoparticles », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 177, n° 9, p. 645-651, 2012, doi: 10.1016/j.mseb.2012.03.044.
- [39] G. Jayamani et M. Shanthi, « An efficient nanocomposite CdS-ZnWO₄ for the degradation of Naphthol Green B dye under UV-A light illumination », *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 22, avr. 2020, doi: 10.1016/j.nanoso.2020.100452.
- [40] M. Hojamberdiev, K. I. Katsumata, K. Morita, S. A. Bilmes, N. Matsushita, et K. Okada, « One-step hydrothermal synthesis and photocatalytic performance of ZnWO₄/Bi₂WO₆ composite photocatalysts for efficient degradation of acetaldehyde under UV light irradiation », *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 457, p. 12-20, avr. 2013, doi: 10.1016/j.apcata.2013.03.014.
- [41] L. Wei, H. Zhang, et J. Cao, « Electrospinning of Ag/ZnWO₄/WO₃ composite nanofibers with high visible light photocatalytic activity », *Mater. Lett.*, vol. 236, p. 171-174, févr. 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2018.10.088.
- [42] F. Rao, H. Liu, J. Zhong, et J. Li, « In-situ construction of Bi₂WO₆/ZnWO₄ heterojunctions with enhanced photocatalytic performance toward RhB degradation », *Mater. Lett.*, vol. 312, avr. 2022, doi: 10.1016/j.matlet.2022.131707.
- [43] N. Boonprakob, D. Wexler, et P. Sherrell, « Enhanced visible-light photocatalytic activity of g-C₃N₄/TiO₂ films », 2014.
- [44] A. O. Ibhadon et P. Fitzpatrick, « Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications », *Catalysts*, vol. 3, n° 1, p. 189-218, 2013, doi: 10.3390/catal3010189.
- [45] P. Zhu, S. Zhang, L. Xie, X. Xiao, et X. Wu, « Efficient degradation of antibiotics by Bi₀-Bi₄Ti₃O₁₂/Ag₂CO₃ with the surface plasmon resonance effect under visible light irradiation », *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 134, déc. 2022, doi: 10.1016/j.optmat.2022.113203.
- [46] 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 Environ.*, vol. 200, p. 72-82, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.06.069.

- [47] Z. Liang, R. Huang, T. Xie, Y. Zhang, H. Lin, et Y. Dai, « Improvement of piezoelectric properties of Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics by Mn / Ta co-doping and direct reaction sintering », *Ceram. Int.*, vol. 49, n° 12, p. 20920-20928, 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.03.225.
- [48] T. Cheng *et al.*, « Surface doping of Bi₄Ti₃O₁₂ with S: Enhanced photocatalytic activity, mechanism and potential photodegradation application », *Mater. Res. Bull.*, vol. 149, mai 2022, doi: 10.1016/j.materresbull.2021.111711.
- [49] X. Liu *et al.*, « Interface engineered 2D/2D Ni(OH)₂/Bi₄Ti₃O₁₂ nanocomposites with higher charge transfer towards improving photocatalytic activity », *J. Alloys Compd.*, vol. 816, mars 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.152530.
- [50] Z. Cui, H. Yang, et X. Zhao, « Enhanced photocatalytic performance of g-C₃N₄/Bi₄Ti₃O₁₂ heterojunction nanocomposites », *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 229, p. 160-172, mars 2018, doi: 10.1016/j.mseb.2017.12.037.
- [51] Y. Shi, M. Shen, Z. Wang, C. Liu, J. Bi, et L. Wu, « Visible-light-driven benzyl alcohol oxidation over Pt/Mn-Bi₄Ti₃O₁₂ nanosheets: Structure-function relationship of multicomponent photocatalysts », *J. Catal.*, vol. 418, p. 141-150, 2023, doi: 10.1016/j.jcat.2023.01.015.
- [52] Y. Huang, X. Zhang, S. Zou, et Y. Zeng, « Construction and characterization of 3D hollow Ag/AgBr/Bi₄Ti₃O₁₂ heterojunction photocatalyst: Mechanism investigation of rhodamine B degradation », *Mater. Lett.*, vol. 317, juin 2022, doi: 10.1016/j.matlet.2022.131964.
- [53] Y. Chen *et al.*, « Ag bridged Z-scheme AgVO₃/Bi₄Ti₃O₁₂ heterojunction for enhanced antibiotic degradation », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 161, févr. 2022, doi: 10.1016/j.jpcs.2021.110428.
- [54] K. Chen, R. Hu, X. Feng, K. Xie, Y. Li, et H. Gu, « Bi₄Ti₃O₁₂/TiO₂ heterostructure: Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic activity », *Ceram. Int.*, vol. 39, n° 8, p. 9109-9114, déc. 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.05.007.
- [55] M. Maček Kržmanc *et al.*, « SrTiO₃/Bi₄Ti₃O₁₂ Nanoheterostructural Platelets Synthesized by Topotactic Epitaxy as Effective Noble-Metal-Free Photocatalysts for pH-Neutral Hydrogen Evolution », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, n° 1, p. 370-381,

- 2021, doi: 10.1021/acsami.0c16253.
- [56] R. Bhosale, S. Jain, C. P. Vinod, S. Kumar, et S. Ogale, « Direct Z-Scheme g-C₃N₄/FeWO₄ Nanocomposite for Enhanced and Selective Photocatalytic CO₂ Reduction under Visible Light », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, n° 6, p. 6174-6183, 2019, doi: 10.1021/acsami.8b22434.
- [57] M. Arif *et al.*, « Highly visible-light active, eco-friendly artificial enzyme and 3D Bi₄Ti₃O₁₂ biomimetic nanocomposite for efficient photocatalytic tetracycline hydrochloride degradation and Cr(VI) reduction », *Chem. Eng. J.*, vol. 434, avr. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.134491.
- [58] S. Y. Lee et S. J. Park, « TiO₂ photocatalyst for water treatment applications », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, n° 6. p. 1761-1769, 25 novembre 2013. doi: 10.1016/j.jiec.2013.07.012.
- [59] 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 », *Mater. Technol.*, vol. 36, n° 8, p. 476-491, 2021, doi: 10.1080/10667857.2020.1774228.
- [60] Y. P. Bhoi, A. K. Nayak, S. K. Gouda, et B. G. Mishra, « Photocatalytic mineralization of carbendazim pesticide by a visible light active novel type-II Bi₂S₃/BiFeO₃ heterojunction photocatalyst », *Catal. Commun.*, vol. 114, p. 114-119, 2018, doi: 10.1016/j.catcom.2018.06.018.
- [61] Y. Yang *et al.*, « Construction of iodine vacancy-rich BiOI/Ag@AgI Z-scheme heterojunction photocatalysts for visible-light-driven tetracycline degradation: Transformation pathways and mechanism insight », *Chem. Eng. J.*, vol. 349, n° February, p. 808-821, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.05.093.
- [62] P. Zhou, J. Yu, et M. Jaroniec, « All-solid-state Z-scheme photocatalytic systems », *Adv. Mater.*, vol. 26, n° 29, p. 4920-4935, 2014, doi: 10.1002/adma.201400288.
- [63] J. Zhu *et al.*, « A comprehensive review on semiconductor-based photocatalysts toward the degradation of persistent pesticides », *Nano Research*, vol. 16, n° 5. Tsinghua University, p. 6402-6443, 1 mai 2023. doi: 10.1007/s12274-023-5428-6.
- [64] R. Karuppanan, S. Mohan, et T. O. Do, « Nanocomposite Photocatalysts for the

Degradation of Contaminants of Emerging Concerns », *Nanostructured Mater. Environ. Appl.*, p. 89-118, 2021, doi: 10.1007/978-3-030-72076-6_4.

- [65] Anu et K. Yadav, « Optical and dielectric properties of Bi₂Ti₂O₇/Bi₄Ti₃O₁₂nanocomposite », *Mater. Today Proc.*, vol. 28, n° October, p. 153-157, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.01.467.
- [66] C. Lin, J. Ma, F. Yi, H. Zhang, Y. Qian, et K. Zhang, « Ag NPs modified plasmonic Z-scheme photocatalyst Bi₄Ti₃O₁₂/Ag/Ag₃PO₄ with improved performance for pollutants removal under visible light irradiation », *Ceram. Int.*, vol. 46, n° 10, p. 14650-14661, juill. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.02.266.

CHAPITRE II
Techniques
Expérimentales

II.1. Introduction

L'objectif du chapitre techniques expérimentales est de mettre en évidence les diverses étapes de protocole d'essai.

Ce chapitre se focalise sur les méthodes employées dans le cadre de cette thèse. Dans une première section, nous allons présenter un rapport détaillé de la méthode de synthèse employée pour les différents catalyseurs créés en vue d'applications de photocatalyse. Ces catalyseurs incluent le BIT dopé, $ZnWO_4$, BNT dopé ainsi que le composite basé sur le BIT tels que BIT/ $ZnWO_4$ et le nouveau matériau formé par la combinaison du BIT/BNT. De plus, nous fournirons une compilation des outils d'analyse principaux et des différentes techniques employées pour caractériser les catalyseurs comme la diffraction des rayons X, MEB, IR. Le polluant tel que la Rhodamine B, sera également présenté avec ses caractéristiques et une focalisation particulière sur l'évolution de leurs propriétés photocatalytiques.

II.2. Choix des matériaux

II.2.1. Produits et réactifs chimiques

Dans le cadre de cette étude, nous avons fabriqué divers matériaux à base de BIT aurivillius dopés dans le site B avec les dopants tels que l'oxyde d'indium (In_2O_3) et le pentoxyde de tantale (Ta_2O_5) à 8% afin d'étudier leur propriétés structurales et électriques. Les compositions chimiques choisie pour notre étude sont présentées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Les compositions chimiques des matériaux étudiés

La formule chimique	L'abréviation
$Bi_4 (Ta_{1/2}, In_{1/2})_{0.08} Ti_{2.92} O_{12}$	8%(Ta/In)-BIT
$ZnWO_4$	ZW
$(Bi_{0.5}, Na_{0.5}) Ti_{(1-x)} (Ta_{0.5}, In_{0.5})_x O_3$	$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3 = BNT$
$Bi_4 Ti_{2.92} (Ta_{1/2} In_{1/2})_{0.08} O_{12} / ZnWO_4$	BIT/ZW
$Bi_4 Ti_{2.92} (Ta_{1/2} In_{1/2})_{0.08} O_{12} / (Bi_{0.5}, Na_{0.5}) Ti_{(1-x)} (Ta_{0.5}, In_{0.5})_x O_3$	BIT/BNT

La préparation de ces compositions chimiques consiste à mélanger diverses matières premières, comme des oxydes de base et des dopants.

II.2.2. Matières premières

- Les oxydes de base : dioxyde de titane, oxyde de bismuth, oxyde de zinc, le trioxyde de tungstène et le carbonate de sodium.
- Les dopants sont utilisés en tant que poudre de départ : l'oxyde d'indium (III) et le pentoxyde de tantale (Ta_2O_5)

Ces dopants, sur le site B de la structure Aurivillius $Bi_4Ti_3O_{12}$, ont été sélectionnés afin d'améliorer les caractéristiques du matériau. De plus, le facteur de tolérance n'a pas été affecté par le dopage dans l'ensemble de la composition, ce qui confirme la stabilité de la structure du matériau. Les caractéristiques des matières premières utilisées sont présentées dans le tableau II.2

Tableau II.2 : Les caractéristiques des matières premières utilisées

Les oxydes	Les oxydes de base				Les dopants		
	Bi_2O_3	TiO_2	ZnO	WO_3	Na_2CO_3	Ta_2O_5	In_2O_3
Masse molaire (g/mol)	465.95	79.87	81.38	231,85	105,99	441.893	309.63
Degré de pureté %	99	99	99.6	99	98.9	99.99	99.6

II.3. Méthode d'élaboration des sels fondus (SF)

II.3.1. Définition

La synthèse des sels fondus (SF) représente l'une des techniques les plus simples, et les plus économiques actuellement pour obtenir des poudres cristallines monophasées purifiées chimiquement à des températures plus basses et souvent dans des temps de réaction globalement plus courts, avec peu d'impuretés résiduelles par rapport aux réactions à l'état solide classiques [1].

L'utilisation des sels fondus n'est pas aussi répandue que d'autres méthodes de synthèse en nanosciences et nanotechnologies, mais elle présente un intérêt environnemental en raison de son évolutivité intrinsèque, de son accessibilité et de sa facilité. De plus, elle repose sur l'utilisation du sel comme milieu réactionnel, ce qui permet d'augmenter la rapidité des réactions et de garantir une protection efficace des réactifs et des produits contre l'exposition à l'air ambiant. Ce procédé offre donc de nombreux avantages pour les substances oxydables qui sont soumises à des températures basses et à des conditions atmosphériques inexistantes [2,3].

Le sel fondu a la capacité d'augmenter la vitesse cinétique de la réaction tout en diminuant la température de synthèse, de renforcer l'homogénéité des réactifs (distribution des éléments constitutifs dans la solution solide, contrôle de la taille et de la forme des particules, réduction du niveau d'agglomération) [4,5].

II.3.2. Les étapes de la méthode sels fondus

La production de sels fondus, l'une des techniques de fabrication des poudres céramiques, consiste à utiliser un sel fondu comme élément pour fabriquer des oxydes complexes à partir de leurs composants (oxydes et carbonates) [5]. L'organigramme (figure II.1) résume les différentes étapes de synthèse (SF) des précurseurs des matériaux étudiés.

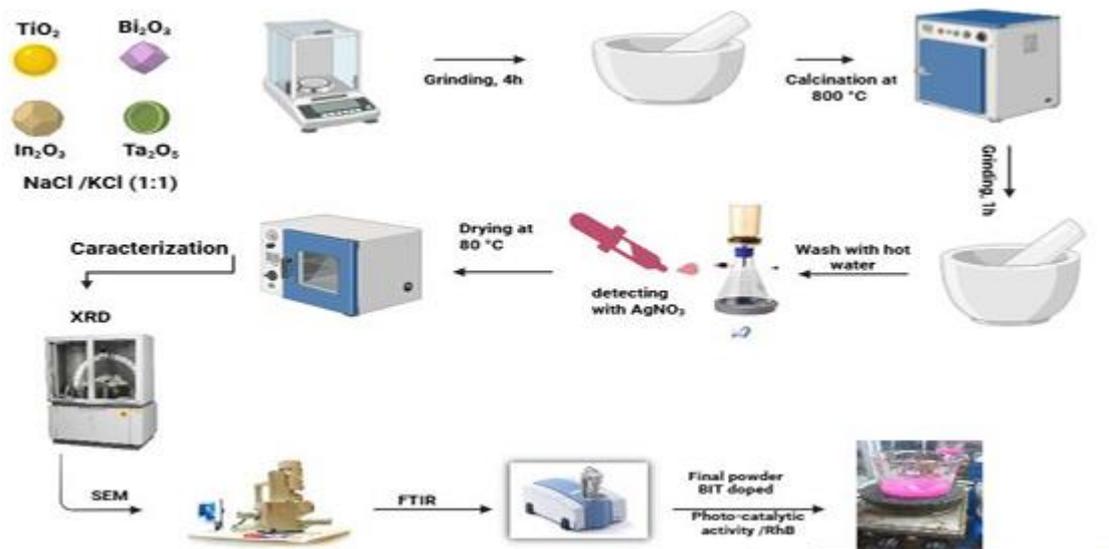


Figure II.1 : Les étapes de la synthèse (SF)

II.3.2.1. Pesée, mélange et broyage

Il s'agit d'une étape essentielle dans la fabrication d'une céramique ou les oxydes sont pesés à l'aide d'une balance à précision de +/- 0,0001 g, avec des dispositions stœchiométriques. Les stimulants sont ensuite les sels (KCl et NaCl) qui attirent le mélange d'oxydes. En ajoutant quelques gouttes d'acétone en raison de sa température d'ébullition faible ($T_{éb} = 56,05$ °C) et de sa rapidité d'évaporation et on broie cette préparation dans un mortier en porcelaine pendant 4 heures.

II.3.2.2. Calcination

Cette étape vise à transformer le mélange de poudre en un matériau dont la composition et la structure cristalline sont clairement établies. Les échantillons sont soumis à une calcination, où les températures sont de $T=700^{\circ}\text{C}$ pour le ZnWO_4 , $T=800^{\circ}\text{C}$ pour 8% (Ta/In) - BIT et $T=900^{\circ}\text{C}$ pour le BNT dopé ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$) pendant 4 heures. On procède à l'utilisation d'un four programmé (Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremen) avec un taux de croissance de la température régulé de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

II.3.2.3. Lavage et séchage

Au cours de cette étape, une série de rinçages dans de l'eau distillée chaude permet de dégager les sels du flux. Cela entraîne la dissociation des ions NaCl et KCl, jusqu'à leur élimination totale, il est nécessaire de sécher la pâte dans une étuve à une température de 80°C pendant 24 heures. L'absence des ions NaCl et KCl dans le mélange calciné a été vérifiée en utilisant l' AgNO_3 dans le liquide filtré

Une fois les compositions en poudre de petits grains ont été synthétisées, on passe à une étape qui permet de former des pastilles en utilisant une presse hydrostatique à pression de 2 tonnes/ cm^2 . La compression permet de créer un contact entre les particules de poudre et d'augmenter les points de contact entre les grains grâce à une pression [7]. Les pastilles sont fabriquées à partir d'un moule de 13mm de diamètre et d'une épaisseur de 1mm.

II.3.2.4. Frittage

Le frittage des échantillons constitue une étape complexe qui dépend principalement de deux facteurs, la température et l'atmosphère de frittage. Les deux paramètres ont une influence directe sur la densité, la granulométrie et l'uniformité de la composition du matériau [8]. En pratique, on dispose les échantillons à fritter sur un petit creuset en alumine, en évitant tout contact entre les pastilles frittées. Finalement, notre creuset est recouvert d'un autre plus grand et l'ensemble est placé dans le four à une température de 700 pour ZnWO_4 , 900 pour BIT dopé et 950°C pour BNT dopé.

II.3.3. Synthèse des composites à hétérojonction

Les précurseurs tels que 8%(Ta/In)-BIT, ZnWO_4 , BNT dopé, ont été synthétisés séparément par la méthode des sels fondus, comme mentionné précédemment, ces substances sont utilisées comme réactifs pour la préparation des composites à hétérojonction. Les composites 8%(Ta/In)-BIT/ ZnWO_4 et 8%(Ta/In)-BIT/BNT abrégés respectivement CP₁ et CP₂.

Ils ont été formés avec un rapport de masse 1/1, puis broyés dans un mortier pendant un quart d'heure. Après leur préparation, les composites peuvent être caractérisés et utilisés pour mener des analyses physico-chimiques. La Figure.II.2 montre le schéma de préparation des composites.

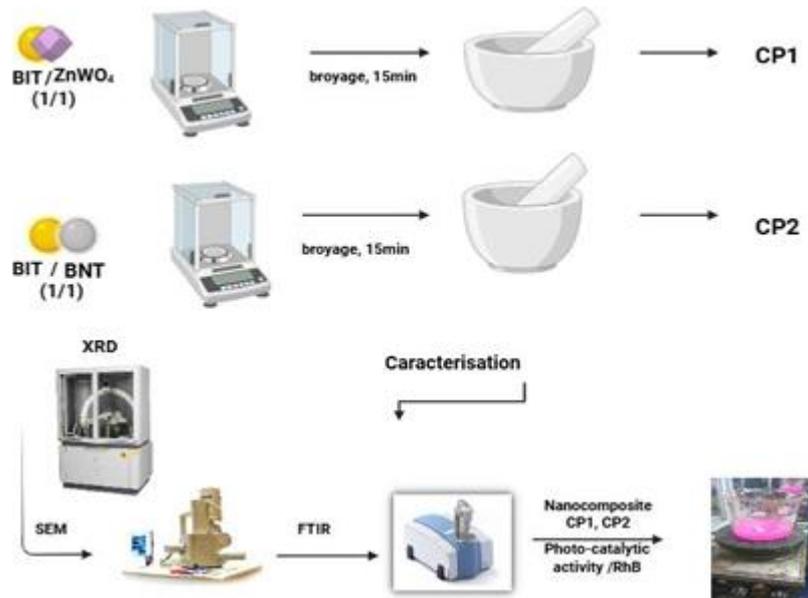


Figure II.2 : Synthèse des composites

II.4. Caractérisations structurales et morphologiques

II.4.1. Technique de diffraction des rayons X et affinement Rietveld

➤ Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est souvent utilisée pour la caractérisation des matériaux, ce qui en fait une méthode pratique et efficace pour identifier de façon qualitative les composés cristallins. Grâce à cette méthode, il est possible de collecter des informations structurales telles que les propriétés de la maille, la symétrie cristalline, le groupe d'espace, le volume de la maille, etc.

Le procédé consiste à évaluer l'intensité du rayonnement X généré par des plans de réseau différents à l'intérieur de la substance cristallisée. D'une autre manière, un système cristallin est défini comme un groupement de tracés linéaires isolées d'un écart d , où tous les atomes sont placés dans ces plans, comme démontré dans la **figure II.5**. L'intensité maximale est atteinte lorsque la loi de Bragg est mise en œuvre.

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

Où n est l'ordre de diffraction, θ est l'angle d'incidence entre les rayons X incidents et les plans du réseau cristallin, λ est la longueur d'onde des rayons X incidents, d_{hkl} est l'espacement entre les plans du réseau cristallin [9].

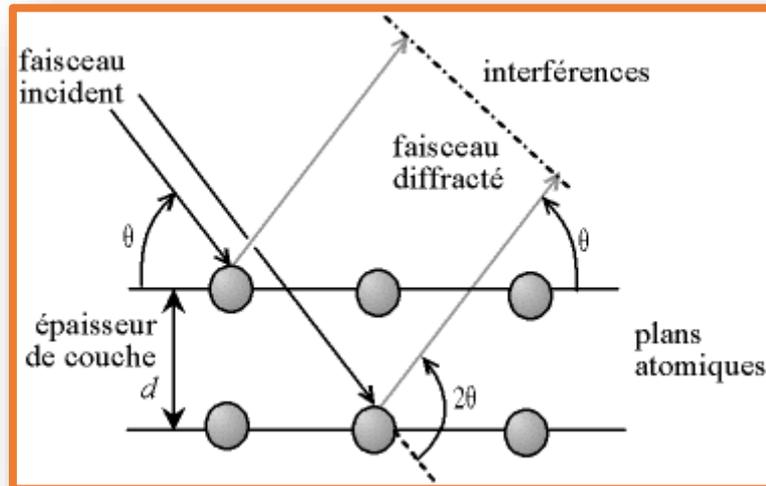


Figure II.3 : Principe de diffraction des rayons X

Au plateau technique d'analyses physico-chimiques (PTAPC), nous réalisons des spectres de nos poudres calcinées et frittées à température ambiante en utilisant un diffractomètre vertical, appelé « PANalytical EMPYREAN ». On a mesuré les profils de grains à l'aide d'un système de comptage automatique point par point à une vitesse de 0,02°/s. Le secteur angulaire de 2θ (10°- 80°) est utilisé pour enregistrer chaque diagramme de diffraction, ce qui peut être suffisant pour repérer les différentes phases. Il est également important de souligner que le critère d'indexation utilisé pour l'indexation des différentes raies est l'X'Pert High Score. La diffraction des rayons X permet aussi de déterminer les tailles moyennes des cristaux. La technique de Scherrer est la plus réputée pour son efficacité.

$$D = K \lambda / \beta \cos \theta$$

Ou, D est la dimension moyenne des particules en nm, K est le facteur géométrique égale à 0.94. La distance de λ de la radiation des rayons X est représentée par la distance à mi-hauteur des pics importants, tandis que θ est le rapport de Bragg.

➤ **Affinement Rietveld :**

La méthode Rietveld est un procédé d'analyse des données de diffraction des rayons X, permettant l'extraction d'informations structurales détaillées à partir des motifs de diffraction observés. Cette approche facilite l'affinement des paramètres structurales comme les emplacements atomiques, les facteurs de structure, les paramètres de réseau, le volume du réseau, les angles de liaison, les localisations atomes et ainsi plus encore.

L'idée centrale est de confronter un diagramme de diffraction provenant d'une expérience à un autre diagramme qui a été calculé, en se basant sur les profils des raies plutôt que sur les intensités de diffraction. Elle s'appuie sur la réduction de l'écart entre ces deux diagrammes de diffraction en recourant à la technique des moindres carrés.

L'approche Rietveld permet donc d'acquérir une description précise de la structure cristalline d'un matériau en se basant sur les informations provenant de la diffraction aux rayons X. Le degré de précision d'un profil raffiné est jugé en se basant sur les facteurs de faisabilité (R), qui servent à évaluer la concordance entre les données expérimentales et le modèle numérique durant le processus de raffinement. On utilise fréquemment les paramètres suivants : Le coefficient de R_{Bragg} est généralement perçu comme l'indicateur le plus fiable pour assurer une bonne précision. Pour une optimisation efficace, il est généralement attendu que le paramètre R_{wp} facteur de profil pondéré soit en dessous de 15% et que le paramètre R_p facteur de profil non pondéré reste sous la barre des 10%. Ces éléments sont aussi associés au facteur R_{exp} facteur de qualité de l'affinement et au χ^2 , qui doivent se rapprocher de l'unité pour un affinement réussi.

II.4.2. Le microscope électronique à balayage (MEB)

Les images approfondies de la surface de l'échantillon sont obtenues à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) en identifiant les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires produits par un faisceau d'électrons qui touche la surface [10]. Les électrons secondaires donnent des informations sur la planification de la surface et les électrons rétrodiffusés offrent des données sur la variation chimique de l'échantillon. Elle permet d'étudier la structure de la surface de l'échantillon étudié, son processus de cristallisation, ainsi que la taille et les variations des grains granules [11].

Dans certains MEB, la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) est appliquée afin d'évaluer la composition élémentaire des matériaux. Lorsque l'échantillon est

attaqué par le flux d'électrons du MEB, des électrons sont jetés de la surface des atomes, ce qui crée des lacunes d'électrons remplies par des électrons d'un niveau élevé. Les électrons transférés génèrent des rayons X dont l'énergie est propre à l'élément en question. Lorsque le faisceau d'électrons bombarde l'échantillon, l'EDX capte les rayons X émis par celui-ci, ce qui permet d'identifier la composition élémentaire de l'échantillon examiné [9].

Les échantillons ont été analysés à l'aide du microscope en collaboration avec la microanalyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX), qui permet d'analyser une grande variété de matériaux à l'échelle locale ou globale. L'ordinateur contrôle le système à l'aide d'un logiciel spécialisé.

II.4.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge transformée de Fourier est une méthode d'analyse couramment employée qui offre des données utiles sur la constitution chimique et la structure atomique d'un échantillon en étudiant son interaction avec le rayonnement infrarouge. La spectroscopie FTIR consiste à faire passer un faisceau de rayonnement infrarouge à travers un échantillon, ce qui permet de mesurer l'absorption et la diffusion de la lumière par cela. La lumière infrarouge est constituée d'une variété de longueurs d'onde correspondant à diverses techniques de vibration des molécules qui composent l'échantillon. En absorbant des fréquences de lumière infrarouge spécifiques, l'échantillon produit des transitions énergétiques spécifiques qui peuvent servir à repérer les ensembles opérationnels et les liaisons chimiques existants dans l'échantillon.

La spectroscopie FTIR est basée sur l'interféromètre qui sépare le rayon infrarouge apparaissant en deux chemins : l'un qui interagit avec l'échantillon et l'autre qui fonctionne de référence. La fusion des deux faisceaux crée un motif d'interférence réputé sous le nom d'interférogramme. La transformée de Fourier à l'interférogramme est une technique numérique qui fournit d'obtenir un spectre qui représente l'intensité d'absorption en fonction de la longueur d'onde. Les applications de la spectroscopie FTIR sont très variées, telles que la chimie, les produits médicaux, les polymères, la science des matériaux et l'analyse environnementale. Grâce à elle, il est possible d'identifier des éléments inconnus, de définir des catégories opérationnelles, d'analyser des processus chimiques, de déterminer des compositions moléculaires et d'étudier les caractéristiques des matériaux [12]. Dans le laboratoire de recherche en physique photonique et nanomatériaux multifonctionnels LPPNM à l'Université de Biskra, nous avons effectué des échantillons sur un spectrophotomètre PerkinElmer FT-IR

Spectrum dans la plage de longueurs d'onde (4000-400) cm^{-1} . Ce spectrophotomètre est contrôlé par un ordinateur utilisant le logiciel UV Winlab.

II.4.4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman offre une complémentarité des informations structurales fournies par la DRX.

L'analyse par spectroscopie Raman est une technique adéquate pour analyser les caractéristiques vibratoires et chimiques des substances polaires. Cette méthode offre des notions sur les différents types de vibration et de tournant des liaisons atomiques existantes dans la substance, qui s'expriment aussi en fonction de l'uniformité cristalline particulière. Elle peut également servir à analyser les modifications de phase structurales provoquées par des variations structurales causées par des influences externes tels que la température, la pression ou la contrainte au sein du matériau.

Un laser lumineux continu à fréquence ν_0 est utilisé pour produire un rayon de lumière focalisé sur l'échantillon à analyser. Lorsque les photons interagissent avec les molécules de l'échantillon, leur puissance change et leur fréquence diffère de celle du rayonnement passé. Les vibrations moléculaires de l'échantillon présentent un processus de déviation de fréquence qui autorise d'identifier les composants moléculaires et de les examiner [13].

Le spectrophotomètre Raman Labram HR800 a été utilisé pour réaliser l'analyse Raman de nos échantillons en utilisant un faisceau de rayons ionisés à l'hélium ($\lambda=633 \text{ nm}$) avec une sensibilité spectrale de 3 cm^{-1} . L'utilisation de cette configuration expérimentale permet d'obtenir des données exactes et approfondies des caractéristiques Raman des échantillons étudiés.

II.4.5. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode utilisant l'échange de lumière avec la matière, où certaines molécules assimilent l'émission électromagnétique à des longueurs d'onde particuliers qui changent selon la structure des molécules propres. Les spectrophotomètres autorisent de mesurer l'absorbance d'un échantillon en fonction de la longueur d'onde du rayonnement venu. Divers types de lampes sont utilisés pour produire un rayonnement incident dispersant les longueurs d'onde dans le domaine UV et visible, généralement de 200 à 800 nm) [14].

Le concept s'appuie sur les modifications électroniques subies par des particules ou des atomes confrontés à l'énergie qui découle de la lumière des photons. C'est le passage d'un électron d'un état d'énergie faible vers un état d'énergie élevé. Grâce à cette technique, il est possible de mesurer la quantité de lumière assimilée et diffusée par un substance [15].

L'absorbance (A) de nos échantillons à température ambiante a été analysée à l'aide du spectrophotomètre UV-visible (modèle Lambda35, PerkinElmer) au Laboratoire de physique photonique et de nanomatériaux multifonctionnels de l'Université de Biskra. Les spectres résultants indiquent une variation correspondante de l'absorbance A (%) en fonction de la longueur d'onde λ (nm) dans la gamme spectrale du spectrophotomètre, allant de 200 nm à 800 nm.

II.4.5.1. Caractérisation optique par l'Énergie de gap (Eg)

L'énergie de gap des semi-conducteurs est souvent calculée à partir du spectre d'absorption du matériau. Dans le domaine de la photocatalyse, il est primordial de reconnaître ses caractéristiques afin de pouvoir les utiliser. L'évaluation est basée sur l'analyse des spectres d'absorbance (A), de réflectance (R) ou de transmission (T).

Tauc, en 1966, a calculé la disparité d'énergie entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) dans les semi-conducteurs amorphes en examinant leurs spectres d'absorption lumineuse [17]. La formule mathématique de Tauc est présentée par l'équation suivante :

$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g)$$

Où : α est le coefficient d'absorption, h est Constante de Planck, ν est la fréquence de la lumière, A est une constante proportionnelle, E_g est l'énergie de la bande interdite, n : facteur de l'absorption optique, il dépend de la nature de transition optique entre la bande de valence et la bande de conduction ($n= 1/2$ ou 2 pour les bandes interdites de transition directe et/ou interdites respectivement) [18].

II.4.6. La technique Brunauer-Emmet-Teller (BET)

Cette technique a été conçue par Brunauer, Emmett et Teller en 1938. Il s'appuie sur l'hypothèse de l'adsorption de l'azote en diverses niveaux à la surface de l'échantillon. L'objectif de cette méthode est d'évaluer la surface spécifique, le volume des pores et la distribution de la dimension des pores dans une poudre. La surface spécifique désigne la totalité de la surface disponible d'une substance par unité de masse. Pour décomposer les polluants, il est crucial

d'avoir une compréhension exacte de la surface spécifique. En effet, un haut niveau de surface spécifique augmente l'efficacité du matériau [19].

La surface spécifique est déterminée en manipulant analytiquement l'isotherme d'adsorption réalisée par des tests pratiques. Cela est obtenu par la linéarisation du volume adsorbé en une seule couche V_m , due à l'application de l'équation BET pour des pressions relatives P/P_0 . Selon Brunauer, Emmett et Teller, ce calcul repose sur trois suppositions :

- Les gaz adhèrent au solide en formant de nombreuses strates.
- Les molécules adsorbées n'ont pas d'interaction.
- On constate un équilibre constant entre le nombre de molécules capables d'adhérer et de se dégager [20]. L'équation BET est :

$$V/(P_0-P) = ((1/V_m C) + (C-1)/(V_m C)) * P/P_0$$

Où :

P : Pression d'équilibre.

P₀ : Pression de vapeur saturante.

V : Volume de gaz adsorbé à P/P_0 .

C : Constante caractéristique du système gaz- solide étudié.

V_m : Volume de gaz nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une monocouche moléculaire.

On peut déterminer une surface spécifique en utilisant l'équation suivante :

$$S_{BET} = \sigma N a (V_m/V_M)$$

S_{BET} : surface spécifique de l'échantillon, **N_a** : nombre d'Avogadro (**6.02*10²³ mol**), **σ** : surface occupée par une molécule d'azote, **σ=0.162 nm² pour N₂ à 77 K**,

V_M : le volume occupé par une mole de gaz (**22.4 l/mol**), **V_m** : le volume de gaz adsorbé, qui est déterminé en traçant la variation de **V (1 - P/ P₀)** en fonction de **P/ P₀**

V_m = 1/(a+b), l'équation d'une droite (**a** est la pente de la droite et **b** est son ordonnée à l'origine).

Nos échantillons ont fait l'objet d'une analyse de BET au laboratoire du PTAPC Laghouat CRAPC, sur un dispositif micrométrique, le modèle ASAP 2020 Plus 2.00. Après avoir pesé la poudre, on procède au dégazage sous vide à 250 °C pour une durée de 6 heures pour purifier la surface des molécules incorporées (eau, dioxyde de carbone, résidus de synthèse...). Cette température est choisie pour maintenir leurs caractéristiques physiques tout au long du processus de dégazage. Après cette phase (dégazage), un courant d'azote liquide a été implémenté pour diminuer brièvement la température de l'échantillon jusqu'à -196 °C. La quantité d'azote adsorbée sur la surface du catalyseur a été mesurée par l'utilisation d'une technique de volumétrie multipoint, appelée méthode BET. Peu importe le type de structure chimique de l'échantillon, l'analyse se fait fréquemment à une température modérée.

II.4.7. Analyse par photoluminescence PL

La photoluminescence (PL) est l'émission spontanée de lumière d'un matériau suite à une excitation optique. L'analyse de l'activité PL d'un matériau donné, appelée spectroscopie de photoluminescence (Lakowicz, 2006), est une technique puissante pour sonder la structure interne d'une molécule, afin d'extraire des informations précieuses sur la composition de l'échantillon. En effet, la PL est largement utilisée en biochimie et en biologie moléculaire (Molinari, 2015) pour caractériser des molécules complexes, leur environnement ou leur localisation, elle est également utilisée pour caractériser les propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs. Quand la lumière est projetée sur un échantillon, un processus connu sous le nom de photoexcitation est initié, où la lumière est absorbée et transmet l'énergie excessive à un matériau. L'échantillon peut dissiper cet excès d'énergie de deux façons différentes : par l'émission de lumière ou par luminescence. On peut étudier la lumière de différentes manières spectralement, spatialement et temporellement.

On confond fréquemment le spectre PL avec le spectre d'absorption. Toutefois, le spectre d'absorption évalue les transitions de l'état électronique fondamental à l'état excité, tandis que le PL étudie les transitions inverses, de l'état excité à l'état fondamental. Le spectre d'excitation est très proche du spectre d'absorption, car il est représenté par l'intensité par rapport à la longueur d'onde d'excitation. La longueur d'onde à laquelle la molécule absorbe de l'énergie est comparable à la longueur d'onde d'excitation, ce qui peut entraîner une émission plus intense à une longueur d'onde décalée vers le rouge.

Un spectre d'émission correspond à l'intensité relative de l'émission en fonction de la longueur d'onde. En général, les données sont collectées en parcouru l'émission à l'aide d'un

monochromateur. On mesure l'intensité relative en utilisant un détecteur optique comme un tube photomultiplicateur ou un détecteur à semi-conducteur.

Le passage des électrons de l'état excité à l'état fondamental entraîne une perte d'énergie de vibration. En raison de la relation inverse entre la longueur d'onde et l'énergie de rayonnement, cette diminution d'énergie déplace le spectre d'émission vers des longueurs d'onde supérieures à celles du spectre d'excitation. Cette phénomène, observé pour la première fois par Sir George G. Stokes au milieu du XIXe siècle, est appelée « loi de Stokes » ou « mobilité de Stokes ». L'importance du déplacement de Stokes rend plus facile la distinction entre la lumière d'excitation et la lumière d'émission [21].

II.5. L'efficacité de la photocatalyse des matériaux élaborés

La photocatalyse hétérogène est une technique utilisée pour éliminer les polluants présents dans l'eau, l'air et plus récemment dans le sol. Cette technique vise à exploiter un catalyseur semi-conducteur capable de convertir complètement ou éventuellement diverses molécules organiques qui représentent des facteurs polluants. On peut parler de agents de coloration, de médicaments, de pesticides et bien d'autres.

Suite à la réalisation des deux phases antérieures, incluant la synthèse et la caractérisation des prélèvements, nous avons entamé une série d'expériences dans le laboratoire de céramique de l'université de Biskra pour éliminer un agent contaminant organique (colorant), comme la Rhodamine B (RhB), en présence des échantillons étudiés.

II.5.1. Le colorant Rhodamine B (RhB)

La Rhodamine B (RhB) est une poudre contenant du colorant violet xanthène, un cation très soluble dans l'eau [22]. On l'a principalement employée en tant que colorant pour les tissus et les substances pigmentées dans des produits médicaux et cosmétiques [23]. On l'utilise fréquemment dans les lasers de coloration et comme indicateur lumineux pour la coloration biologique [24]. Par ailleurs, il sert de suivi pour les recherches sur la pollution de l'eau et d'indicateur de teinte pour les inondations d'herbicides, le verre coloré, la teinture en laine de soie, la jute, le cuir et le coton. L'ingestion de la Rhodamine B chez l'homme et l'animal provoque des conséquences néfastes pour la santé, provoquant une inflammation de la peau, des yeux et des voies pulmonaires. Il y a donc des pays qui ont légiféré et prohibé son usage. Les législations alimentaires aux États-Unis ont classé la rhodamine B comme un colorant interdit. L'administration des nourriture et médicaments (FDA) contrôle actuellement l'usage

de la rhodamine B dans les secteurs cosmétiques en raison de sa cancérogenèse [23]. Les caractéristiques physico-chimiques du RhB sont présentées dans le tableau (II.3) ci-dessous.

Tableau II.3 : Caractéristiques physico-chimiques du RhB

Formule brute	C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl
Nomenclature	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl) -6-diéthylamino-3-xanthénylidène] - diéthylammonium
Masse molaire	479,01 ± 0,028 g/mol
Solubilité	50 g/L à 20 °C dans l'eau
Classe	Xanthène
Masse volumique	0,79 g·cm ⁻³
λ_{\max}	554 nm
Pka	3.7

Il est habituel de choisir le colorant analysé en fonction de critères comme une solubilité importante dans l'eau, une faible tension de vapeur et Réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible. Pour valider la loi de Beer-Lambert, qui établit une corrélation entre l'absorbance et la teneur en RhB, nous avons conçu le diagramme de calibrage du colorant employé pour des concentrations variant entre 0 et 20 mg/L. La figure II.5 illustre l'étalonnage correct du colorant et le spectre d'absorption de la Rhodamine B en mélange liquide.

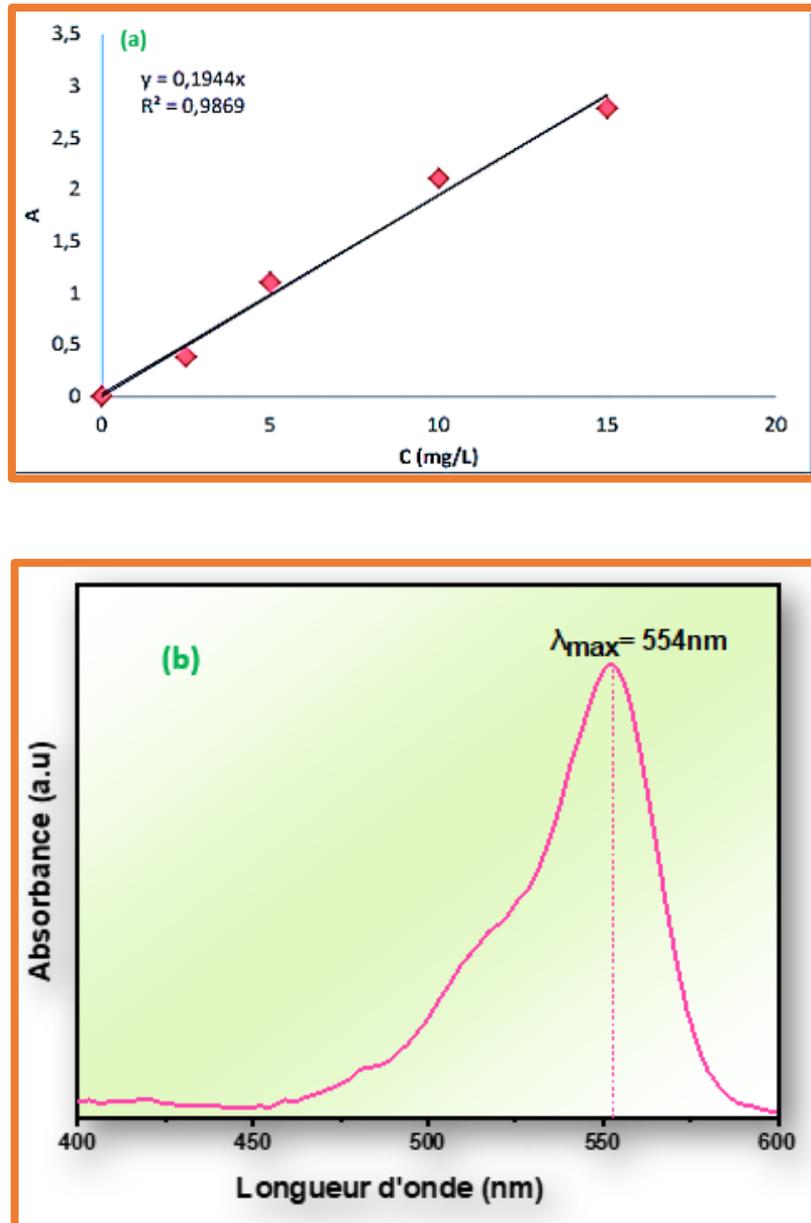


Figure II.4:(a) La courbe d'étalonnage du RhB, (b) le spectre d'absorption λ_{max} de RhB

II.5.2. Procédure d'essais de la photocatalyse

Au cours de cette recherche, nous avons analysé la décomposition photocatalytique de la Rhodamine B en employant des précurseurs conçus en tant que semi-conducteurs et une lampe UV (6W, 254 nm) comme source d'irradiation.

L'application photocatalytique a eu lieu sous une température de 25 degrés Celsius et un pH de 6,31. Un réacteur de 500 ml avec double paroi pour la réfrigération de l'eau est placé dans la chambre. Ce système est constitué d'un verre borosilicaté et d'un agitateur. Il consiste à

mélanger une quantité adéquate d'échantillons avec 100 ml de solution de Rhodamine B (RhB) ($C_0 = 5 \text{ mg/L}$). Dans le but d'éliminer la capacité d'adsorption du catalyseur, la solution a subi une agitation magnétique sur une période de 30 minutes dans l'obscurité pour maintenir un équilibre entre les méthodes d'adsorption et de désorption. Suite à cela, la lumière UV était utilisée comme source lumineuse et le temps d'irradiation avait été réglé à environ 180 minutes. Au bout de 15 minutes, on a extrait 5 ml de la suspension et les avons placés dans un tube de centrifugation. Il a subi une centrifugation de 10 minutes à 3000 tr/min. On a déterminé l'absorbance des solutions de RhB à 554 nm grâce à une spectroscopie Shi madzu UV-9400. On a analysé le processus photocatalytique en évaluant le pourcentage d'élimination grâce à l'équation suivante :

$$R(\text{RhB}) (\%) = (1 - C_t/C_0) \times 100 (\%)$$

Où : C_0 = concentration initiale de RhB, C_t = concentration appropriée de RhB après irradiation aux rayons UV pendant une durée spécifique.

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre l'ensemble des procédés d'élaboration des céramiques. D'autre part, les techniques des caractérisations expérimentales que nous venons de décrire sont celles que nous avons employées tout au long de cette étude afin d'obtenir les résultats exposés dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] Y. Mao, T. J. Park, F. Zhang, H. Zhou, et S. S. Wong, « Environmentally friendly methodologies of nanostructure synthesis », *Small*, vol. 3, n° 7, p. 1122-1139, 2007, doi: 10.1002/sml.200700048.
- [2] X. Liu, N. Fechner, et M. Antonietti, « Salt melt synthesis of ceramics, semiconductors and carbon nanostructures », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, n° 21, p. 8237-8265, 2013, doi: 10.1039/c3cs60159e.
- [3] Y. Liu *et al.*, « Facile synthesis of hollow Ti₃AlC₂ microrods in molten salts via Kirkendall effect », *J. Adv. Ceram.*, vol. 11, n° 9, p. 1491-1497, 2022, doi: 10.1007/s40145-022-0616-0.
- [4] J. P. Zuniga, M. Abdou, S. K. Gupta, et Y. Mao, « Molten-Salt Synthesis of Complex Metal Oxide Nanoparticles », *J. Vis. Exp.*, n° 140, p. 1-7, 2018, doi: 10.3791/58482.
- [5] P. Bansal *et al.*, « We are IntechOpen , the world ' s leading publisher of Open Access books Built by scientists , for scientists TOP 1 % », *Intech*, vol. i, n° tourism, p. 15, 2016, [En ligne]. Disponible à: <https://www.intechopen.com/books/advanced-biometric-technologies/liveness-detection-in-biometrics>
- [6] L. E. Diplôme, D. E. M. En, et C. Industrielle, « de céramiques Remerciements », 2007.
- [7] Menasra Hayet, « Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales , diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire :Pb_{0.95}(La_{1-z}, Biz)_{0.05}[(Zr_{0.6}, Ti_{0.4})_{0.95}(Mn_{1/3}, Sb_{2/3})_{0.05}]O₃ », *Thèse*, 2015.
- [8] Bouzid et Abderrazak, « Contribution à la compréhension des phénomènes de dissipation d'énergie dans les céramiques piézo-électriques de type PZT : Effets du dopage au potassium et au niobium », 2002.
- [9] D. ELWELL et H. J. SCHEEL, « Growth and characterization of single crystals across the BaTiO₃-CaTiO₃-BaZrO₃ phase diagram for lead-free piezoelectrics To cite this version : HAL Id: tel-01941079 AND DOCTEUR DE L ' UNIVERSITÉ DE BORDEAUX EN PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE GROW », n° March 1989, 2018.

- [10] C. Brahim, « Conception et performances électrochimiques de matériaux nanostructurés pour piles à combustible à oxyde solide To cite this version : HAL Id : pastel-00002545 THÈSE de DOCTORAT Conception et Performances Électrochimiques de Matériaux Nanostructurés pour », 2007.
- [11] M. Mostefa, « Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel. », *Univ. Biskra*, 2014.
- [12] C. Maria, « Application of FTIR Spectroscopy in Environmental Studies », *Adv. Asp. Spectrosc.*, n° Figure 1, 2012, doi: 10.5772/48331.
- [13] Z. Necira, « Étude de système quaternaire $x\text{PbZrO}_3\text{-yPbTiO}_3\text{-zPb}(\text{Mg}1/3, \text{Nb}2/3)1/2\text{O}_3\text{-zPb}(\text{Ni}1/3, \text{Sb}2/3)1/2\text{O}_3$ près de la frontière morphotropique de phase (FPM), Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra », p. 0-200, 2018.
- [14] M. Masson, « Synthèse bibliographique sur la faisabilité des sondes spectrophotométriques pour la caractérisation in situ de la matière organique », p. 20, 2015.
- [15] M. G. Abaker, « Suivi de maturation de composts mixtes par spectrométrie d'absorption et de fluorescence UV-visible », *Thèse Dr. l'Université Marseille*, p. 224, 2016.
- [16] U. M. D. E. Constantine, « Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en Remerciements », n° March 2013, 2013, doi: 10.13140/RG.2.2.10766.18241.
- [17] A. K. Jonscher, « Electronic processes in non-crystalline materials », *Thin Solid Films*, vol. 11, n° 2, p. 439-440, 1972, doi: 10.1016/0040-6090(72)90068-5.
- [18] Y. Wang, M. Zhang, J. Wu, Z. Hu, H. Zhang, et H. Yan, « Ferroelectric and photocatalytic properties of Aurivillius phase $\text{Ca}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 104, n° 1, p. 322-328, 2021, doi: 10.1111/jace.17466.
- [19] W. HALIM, « Synthèse contrôlée par additifs latex de nanoparticules mésoporeuses à base de TiO_2 : M (M=Pd, Ag, Cu, Ni...): caractérisation et applications en photocatalyse », *Thèse Dr. l'Université le Mans Fr.*, 2021, [En ligne]. Disponible à: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03279447> <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03279447/document>
- [20] J. B. Condon, « Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption », *Surf. Area*

Porosity Determ. by Physisorption, 2006, doi: 10.1016/B978-0-444-51964-1.X5000-6.

- [21] H. Alhalaby, H. Zaraket, et M. Principe, « Enhanced Photoluminescence with Dielectric Nanostructures: A review », *Results Opt.*, vol. 3, n° February, p. 100073, 2021, doi: 10.1016/j.rio.2021.100073.
- [22] A. Gustavsson, K. Sattler, M. Isaksson, et M. Karlsteen, « Solar Photocatalytic Degradation of Rhodamine B by TiO₂ Nanoparticle Composites », p. 52, 2010.
- [23] S. J. ROWLAND et J. A. F. Rook, « Analytical Methods », *Int. J. Dairy Technol.*, vol. 14, n° 3, p. 112-114, 1961, doi: 10.1111/j.1471-0307.1961.tb00962.x.
- [24] K. Helttunen, P. Prus, M. Luostarinen, et M. Nissinen, « Interaction of aminomethylated resorcinarenes with rhodamine B », *New J. Chem.*, vol. 33, n° 5, p. 1148-1154, 2009, doi: 10.1039/b820409h.

CHAPITRE III

***Etude structurale et
morphologique des
précurseurs et des composites
à base de BIT dopé***

Chapitre III : Etude Structurale et morphologique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les résultats de notre étude sur les caractéristiques structurales et morphologiques des précurseurs ainsi que des composites BIT/ZnWO₄ et 8%(Ta/In) -BIT/BNT à base de BIT Aurivillius dopés, fabriqués à l'aide de la méthode des sels fondus.

Dans un premier temps, nous fournirons une analyse détaillée sur les caractéristiques structurales et microstructures des résultats obtenus de l'échantillon 8%(Ta/In)-BIT, ainsi que les matériaux choisis pour être combinés avec 8%(Ta/In)-BIT, je parle du ZnWO₄ et BNT dopé pour former des composites. Ensuite, nous effectuons une étude détaillée des propriétés structurales et morphologiques sur, 8%(Ta/In) -BIT/ZnWO₄ et BIT/BNT. Cette approche vise à comprendre comment le dopage et la formation des composites impactent les caractéristiques structurales, morphologiques et catalytiques des céramiques. Il est indispensable de bien comprendre les caractéristiques structurales et morphologiques de notre matériau afin d'améliorer ses performances et de trouver de nouvelles applications.

III.2. Caractérisation du 8%(Ta/In) -BIT

Nous avons utilisé la méthode des sels fondus pour fabriquer les céramiques Aurivillius Bi₄(Ta_{0.5}, In_{0.5})_{0.08}Ti_{2.92}O₁₂, avec un dopage de 8% au site B correspondant à 8%(Ta/In) -BIT pour voir les modifications au niveau structurale et morphologique du matériau en présence des dopants tels que Ta₂O₅ et In₂O₃, en utilisant des quantités stœchiométriques d'oxydes. Le mélange d'oxydes est ensuite attiré par les sels (KCl et NaCl) qui agissent comme précurseurs.

III.2.1 Stabilité de matériau BIT dopés

Afin d'évaluer le facteur de tolérance des couches de type pérovskite dans la structure d'Aurivillius, il est possible d'utiliser une formule similaire à celle des pérovskites classiques.

➤ **Le facteur de tolérance :**

Le facteur de tolérance est calculé à l'aide de la formule suivante [1]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Ou r_A : est le rayon ionique du cation du site A, r_B : est le rayon ionique du cation du site B et r_O : est le rayon ionique de l'anion oxygène et est égal à 1,4 Å.

Après les calculs nous trouvons que le facteur de tolérance de Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.92}(\text{Ta}_{0.5}, \text{In}_{0.5})_{0.08}\text{O}_{12}$ est d'environ $t=0.905$, cette valeur indique la stabilité de la structure pérovskite et la déformation orthorhombique.

III.2.2. Diffraction des rayons X

Le diagramme de diffraction des rayons X de la composition 8%(Ta/In)-BIT obtenus dans la plage angulaire 2θ de 10 à 80 degrés est illustré dans la figure III.I. Les pics de diffraction de l'échantillon coïncident avec ceux de l'ICSD 01-072-1019 [2]. Le composé BIT dopé présente une structure orthorhombique, d'un groupe spatial de B2ab n° (41), conformément aux résultats rapportés par Y. Chen et al(2015) [3]. Nous observons qu'il n'y a pas de phase secondaire, cela pourrait témoigner d'un dopage réussi et la structure orthorhombique a été formée avec succès, indiquant que les ions Ta^{5+} et In^{3+} sont bien incorporés dans le réseau cristallin. Le pic de diffraction le plus élevé (117), met en évidence le déplacement vers un côté de degré supérieur (de 30.056° à 30.067°), ce décalage est dû à l'introduction simultanée des ions (Ta^{5+}) et (In^{3+}), avec leurs rayons ioniques et états de charge différents ($\text{In}^{3+}=0.80 \text{ \AA}$, $\text{Ta}^{5+}=0.64 \text{ \AA}$) au celle du l'ion de site B ($\text{Ti}^{4+}=0.69 \text{ \AA}$) comme indiqué par Menasra et al [4].

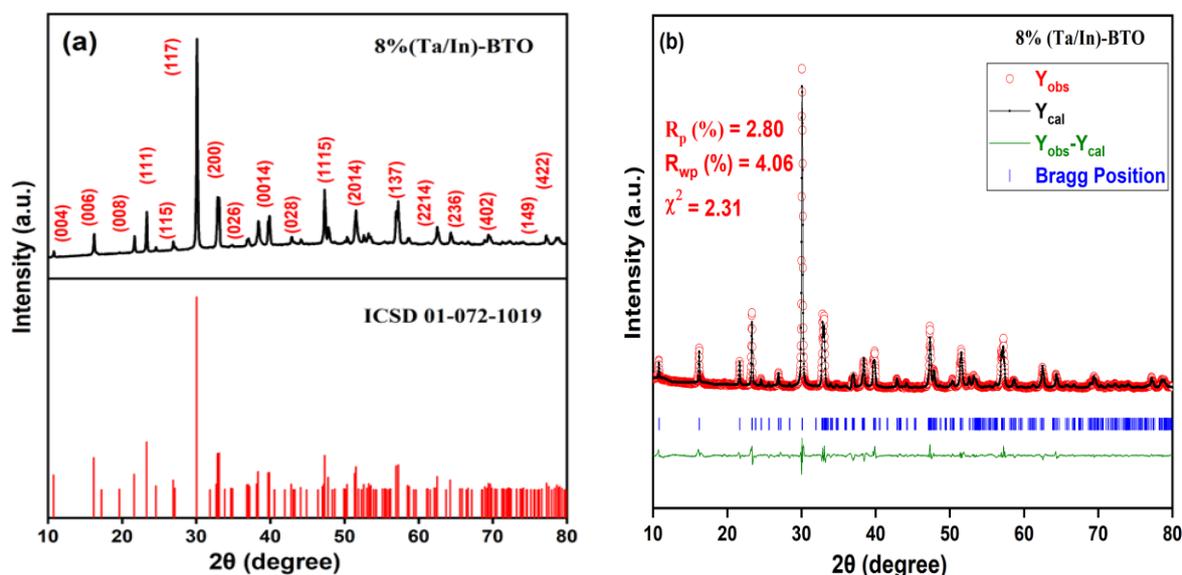


Figure III.I : (a) Diagramme de diffraction des rayons X de 8%(Ta/In) -BIT, (b) affinement de Rietveld de la diffraction des rayons X pour l'échantillon de 8 % (Ta/In)-BIT

Chapitre III : Etude Structurale et morphologique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

L'analyse des données de DRX a été réalisée à l'aide du l'affinement de Rietveld par le logiciel FullProof sur le motif de DRX obtenu. La Figure III.1(b) montre l'affinement de Rietveld pour le 8 % (Ta/In)-BIT, révélant une forte concordance entre les profils observés et calculés. La concordance exceptionnelle observée peut être attribuée à la qualité remarquable indiquée par les faibles valeurs de χ^2 et les valeurs minimales des paramètres de Rp et Rwp. Plus précisément, la valeur de Rp était systématiquement inférieure à 10 %. De plus, la valeur du (χ^2) est restée inférieure à 4. Les résultats de l'affinement obtenus pour les paramètres de réseau sont résumés dans le Tableau III.1

Tableau III.1 : Paramètres structuraux affinés obtenus à partir du l'affinement de Rietveld pour l'échantillon 8% (Ta/In)-BIT

	Structure orthorhombique (B2ab)				
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V(Å³)	(2θ) (117)
Bi₄Ti_{2.92}(Ta_{0.5}In_{0.5})_{0.08}O₁₂	5.4476	5.4138	32.7905	967.08	30.067
Bi₄Ti₃O₁₂ ICSD (01– 072-1019)	5.4110	5.4480	32.8400	967.80	30.056

D'après les résultats du tableau III.1, on observe une petite variation des valeurs des paramètres a, b et c, ainsi que du volume de la maille unitaire (V), entre 8%(Ta/In)-BIT dopé et le Bi₄Ti₃O₁₂ pure. Premièrement la diminution des valeurs des paramètres de la maille (b) et (c) avec une petite augmentation de (a) de Bi₄Ti_{2.92}(Ta_{0.5}In_{0.5})_{0.08}O₁₂, se référer à la présence des limitations locales sur le réseau cristallin résultant par l'effet de la substitution des dopants (Ta et In) dans le système cristallin du Bi₄Ti₃O₁₂. Deuxièmement la diminution de volume de la maille du 8%(Ta/In)-BIT dopé en raison de la disparité de taille et de charge des ions existent dans le réseau cristallin.

La taille moyenne des cristallites de 8 % (Ta/In)-BIT a été évaluée à l'aide de la formule de Scherrer, qui peut être exprimée comme suit [5] :

$$D = K \lambda / \beta \cos \theta$$

L'étude de la taille des cristallites a mis en évidence une valeur de $D= 34.88$ nm pour le pic le plus élevé. Cette découverte remarquable confirme le caractère nanométrique du matériau fabriqué.

III.2.3. Spectroscopie infrarouge IR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR des échantillons a été réalisée sur un spectrophotomètre PerkinElmer dans la gamme de longueurs d'onde entre 4000 et 400 cm^{-1} dans le laboratoire de recherche en physique photonique et nanomatériaux multifonctionnels LPPNM à l'université de Biskra, qui est équipée d'un ordinateur, utilisant le logiciel UV Winlab.

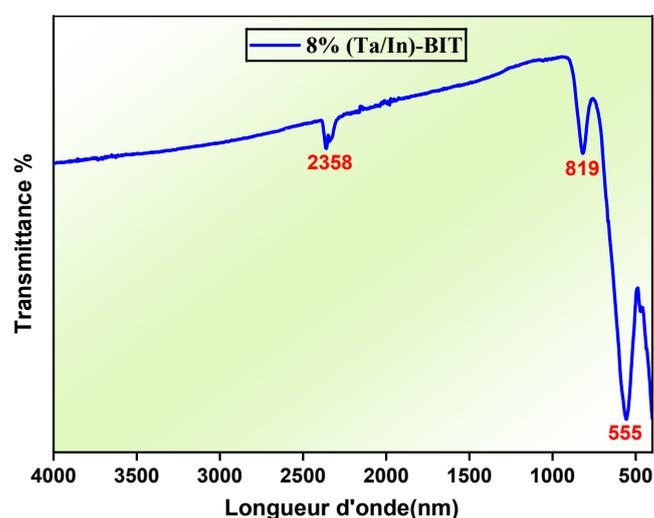


Figure III.2 : Spectre FTIR de 8 % (Ta/In) -BIT

La figure III.2 exprime le spectre FTIR de 8 % (Ta/In) -BIT. Dans le spectre, les caractéristiques notables comprennent deux pics bien définis à 555 cm^{-1} et 819 cm^{-1} . Ces pics peuvent être attribués aux modes vibrationnels des liaisons Ti-O, et Bi-O respectivement similaire aux résultats rapportés par T. Cheng et al (2022) [6]. De plus, il est possible que ces vibrations soient influencées par l'incorporation d'ions In^{3+} et Ta^{5+} dans la structure du réseau, conduisant à un changement dans l'environnement de liaison. Un pic notable observé à 2358 cm^{-1} correspond à la présence de groupes C=O. Cela peut être attribué aux interactions du CO_2 atmosphérique comme indiqué par Anu, Kamlesh Yadav [7]. Il est important de noter que

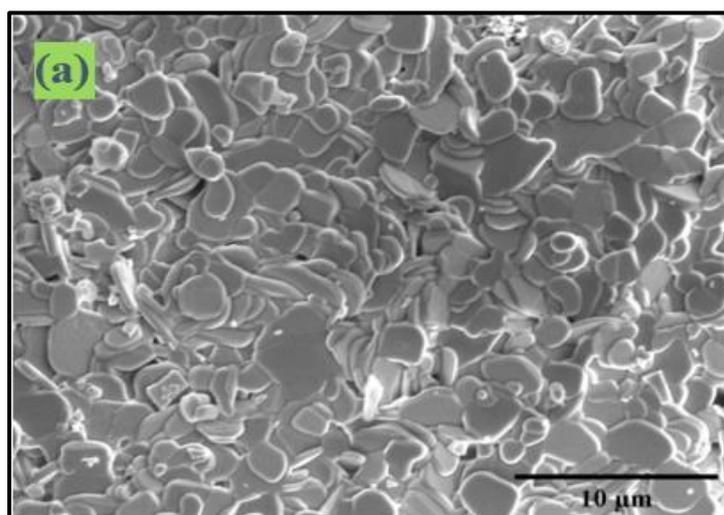
Chapitre III : Etude Structurale et morphologique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

l'absence de tout pic étranger ou interférent souligne la grande pureté et l'intégrité de matériau synthétisé.

III.2.4. Caractérisation morphologique et microanalyse

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.3, contient des nano-feuillets homogènes en forme de plaques semblable aux résultats rapportés par H. Zhang et al (2018) [8], qui est une caractéristique des composés d'Aurivillius [9,10]. On peut dire que les dopants Ta/In n'altère pas la microstructure en couches, ceci confirme les résultats de DRX et indique que le dopage a été réussi.

Les figures III.3.b et III.3.c, illustrent des histogrammes représentant la distribution des tailles moyennes de grains et des épaisseurs moyennes pour la composition BIT à 8 % (Ta/In). Ces dimensions de grains ont été déterminées à l'aide du logiciel « Image J », résultant en une longueur moyenne de 2,408 μm et une épaisseur de 0,325 μm . La diffusivité du dopant 8% (Ta/In) peut fournir une explication pour les dimensions de ces grains. La réduction de la taille des particules de la céramique 8%(Ta/In) -BIT semble peu jouer un rôle clé dans l'amélioration significative de son activité photocatalytique en modifiant la dynamique des électrons et des trous photoinduits, ce qui affecte à son tour leur processus de recombinaison selon C. Lavado et al [9].



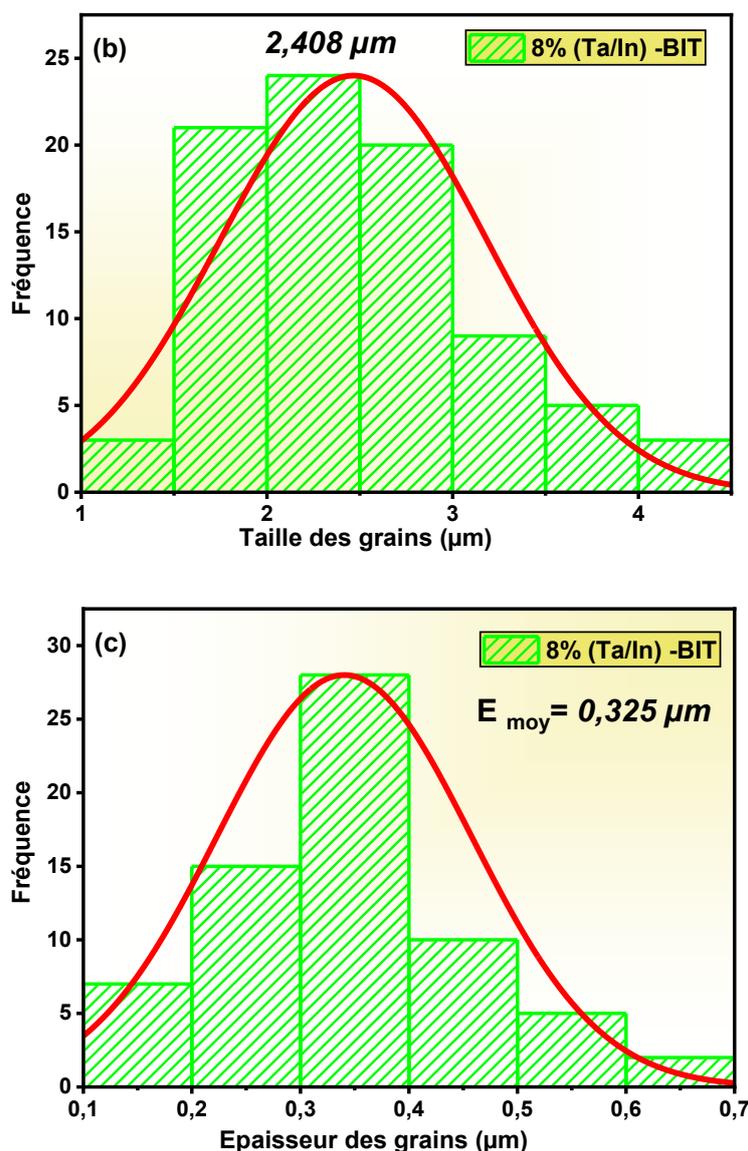


Figure III.3 : (a) Image MEB de 8 % (Ta/In)-BIT préparée par la méthode du sels fondus à 800 °C, (b) l'histogramme de distribution illustre les tailles moyennes des grains, (c) l'histogramme de distribution illustre l'épaisseur moyenne

Pour obtenir des informations sur la composition élémentaire, nous avons utilisé la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX). La figure III.4 présente le spectre EDX, elle confirme l'existence des éléments essentiels, à savoir l'oxygène, le bismuth, le tantale, l'indium et le titane. De plus, le cercle relatif qui l'accompagne offre une représentation des pourcentages atomiques de ces éléments, illustrant leur correspondance avec la structure globale de la composition synthétisée. Cette analyse complète permet non seulement de vérifier

Chapitre III : Etude Structurale et morphologique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

la composition élémentaire du nanomatériau, mais également de fournir des preuves à l'appui de l'intégrité de la phase à trois couches dopée d'Aurivillius de 8%(Ta/In) -BIT.

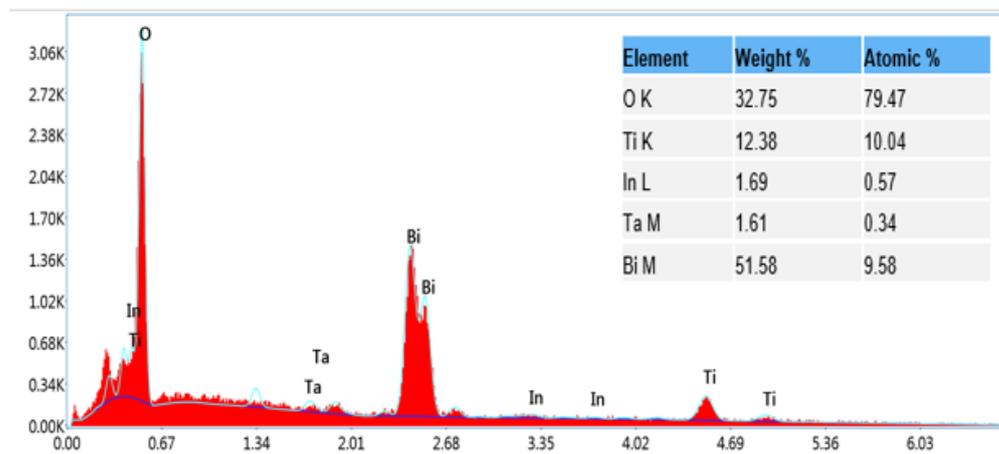


Figure III.4 : Spectre EDX et pourcentages atomiques obtenus sur l'échantillon de 8%(Ta/In)-BIT calciné à 800 °C

III.2.5. Caractérisation du BIT dopé par spectroscopie Raman

Afin d'approfondir l'étude structurale du 8%(Ta/In) -BIT fritté à 900°C et localiser les distorsions structurales, une analyse par spectroscopie Raman a été réalisée à l'aide du spectrophotomètre Raman Labram HR800, qui produit un spectre de rayons lumineux à l'hélium ($\lambda = 633 \text{ nm}$) en utilisant une précision chromatique de 3 cm^{-1} . Les conclusions de l'analyse Raman à température ambiante, ainsi que les modes Raman dans la gamme de 100 à 1000 cm^{-1} sont représentés à la figure III.5.

Les pics primaires du spectre Raman correspondent généralement aux modes vibrationnels des liaisons Bi-O et Ti-O, ainsi qu'aux distorsions dans les octaèdres d'oxygène entourant les atomes de Ti. Des pics significatifs se trouvent dans le spectre à 116, 229, 270.95, 326, 537.75, 611, 849.70 cm^{-1} . Le mode à 116 cm^{-1} est associé aux atomes Bi du site A dans la couche de pérovskite tandis que les modes autour de 229 cm^{-1} et 326 cm^{-1} correspondent aux vibrations de distortion de l'octaèdre TiO_6 [11].

Chapitre III : Etude Structurale et morphologique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

Les pics autour 537.75, 611, 849.70 cm^{-1} dans le spectre sont attribués aux vibrations d'étirement et de flexion de l'octaèdre TiO_6 , ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Xingru Du et al [12].

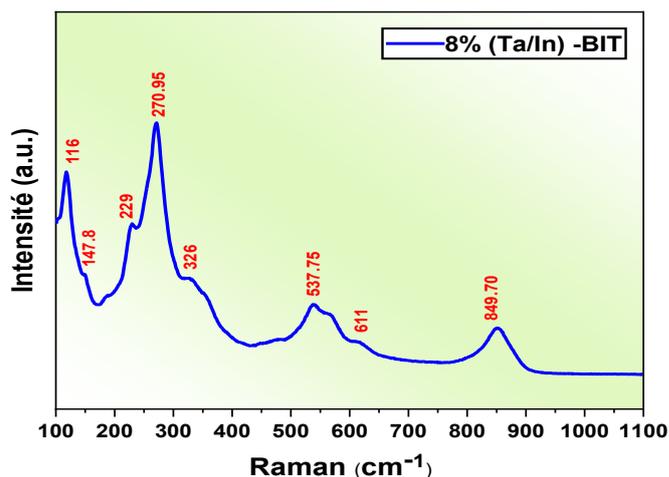


Figure III.5 : Spectre Raman du 8%(Ta/In)-BIT

III.2.6. L'analyse Brunauer-Emmet-Teller (BET) du 8% (Ta/In)-BIT

La méthode BET est largement utilisée pour déterminer la surface spécifique des matériaux poreux en mesurant la quantité de gaz qui s'adsorbe à la surface d'un échantillon. En général, l'azote est utilisé comme gaz adsorbé [13].

La figure III.6 représente la courbe des isothermes d'adsorption et de désorption du matériau BIT à 8 % (Ta/In). Une surface spécifique de 40,87 m^2/g est modérément élevée elle est supérieure par rapport à un matériau similaire obtenus par l'étude de Yingying Qin et al, qui atteint (33.48 m^2/g) [14]. Le dopage avec les ions Ta^{5+} et In^{3+} améliore la surface spécifique en affectant la structure granulaire du matériau et en créant des sites de surface supplémentaires pour l'adsorption de gaz. Ces sites peuvent absorber la lumière et faciliter la génération de paires électron-trou, qui sont essentielles pour la photocatalyse.

Tableau III.2 : Surface spécifique, volume et diamètre de pore de photocatalyseur 8% (Ta/In)-BIT mésoporeux

Echantillon	S_{BET} (m^2/g)	V (cm^3/g)	D (nm)
8% (Ta/In)-BIT	40,87	0,04512	4,7

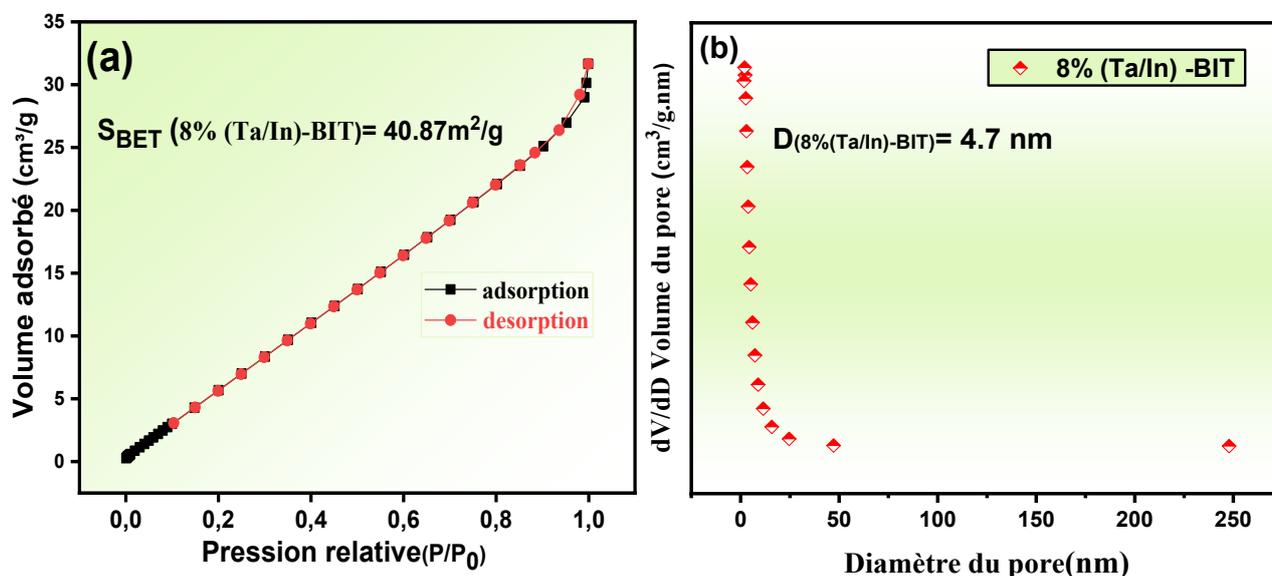


Figure III.6 : (a) Isothermes d'adsorption-désorption de, (b) courbe de distribution de la taille des pores pour 8%(Ta/In)-BIT

III.3. Caractérisation du photocatalyseur ZnWO₄

III.3.1. Synthèse de ZnWO₄

Nous avons utilisé un mélange stœchiométrique de ZnO et de WO₃ et en ajoutant des sels (KCl et NaCl) afin de réduire la température de réaction et de favoriser la formation des cristaux. Nous avons broyé cette préparation dans un mortier en porcelaine dans une atmosphère cétonique pendant 4 heures. Ensuite, nous avons chauffé le mélange à 700°C pendant 4 heures, à une vitesse de 2°C/min, ce qui favorise la réaction. Le produit est lavé après refroidissement afin d'éliminer les sels, ce qui donne du ZnWO₄ avec une cristallinité améliorée.

III.3.2. Diffraction des rayons X

Le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) obtenu dans une plage angulaire 2θ de 20 à 80 degrés est illustré dans la figure III.7 pour une poudre calcinée à 700 °C pendant 4 heures.

Il serait possible d'identifier facilement une structure de wolframite monoclinique à l'aide de l'analyse du diffractogramme DRX, en se basant sur une carte (ICSD : 01-089-0447) [15], en observant des pics clairs et bien définis notamment celui de $2\theta=30.446^\circ$ du plan (111) témoigne d'une réflexion importante du plan cristallographique prédominant dans ZnWO₄ [16].

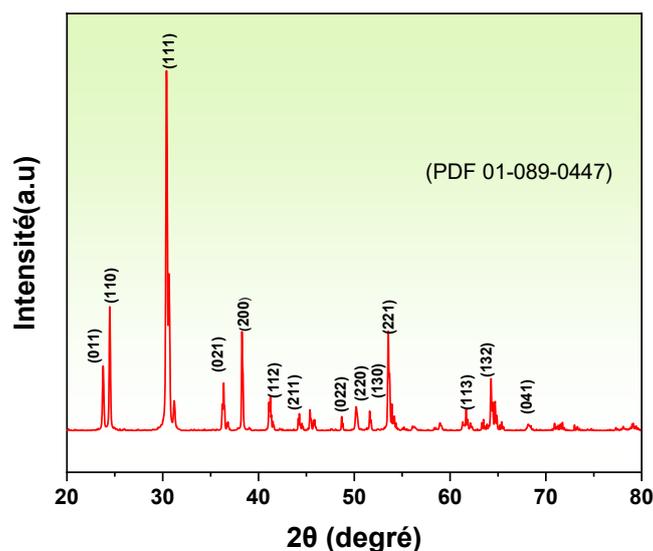


Figure III.7 : Diagramme de diffraction des rayons X (DRX) de ZnWO₄

La taille moyenne des cristallites de l'échantillon a été estimée, en utilisant l'équation de Scherrer basée sur la FWHM du plan (111), à environ **41,46 nm** comme mentionné dans le tableau III.3.

On peut conclure que le ZnWO₄ synthétisé est très compact avec une phase pure de ZnWO₄ sans aucune phase secondaire ce qui assure que la synthèse par la méthode de sels fondus a produit un matériau monophasé de plus grande pureté similaire aux résultats de l'étude par Alana O.C. Andrade (2023) [17]. Les paramètres de la structure cristalline de ZnWO₄ sont illustrés dans le **tableau III.3**.

Tableau III.3 : Les paramètres structurales de l'échantillon ZnWO₄

Echantillon	a (Å)	b (Å)	c(Å)	V (Å) ³	Group d'espace N°	Taille de cristallite (nm)
ZnWO ₄	4.6926	5.7213	4.9281	132.30	P2/c, 13	41.46

III.3.3. Spectroscopie infrarouge IR

La figure III.8 présente le spectre FTIR du ZnWO₄. Ce spectre montre des pics notables tels que 518 cm⁻¹, 600 cm⁻¹ et 819 cm⁻¹ similaires aux résultats trouvés par l'étude de Saad M. Alshehri et al [18].

Chapitre III : Etude Structurale et morphologique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

Le pic à 518 cm^{-1} correspond aux vibrations d'étirement de la liaison Zn-O, confirme la présence de tétraèdres ZnO_4 dans la composition ZnWO_4 et la coordination des atomes de zinc avec l'oxygène, les vibrations d'étirement des liaisons Zn-O créent cette bande d'absorption [19]. Les modes de flexion W-O-W sont responsables du pic de 600 cm^{-1} . L'interaction entre les atomes de tungstène et d'oxygène est illustrée par le pic à 819 cm^{-1} , qui correspond aux vibrations d'étirement W-O, Il s'agit l'une des caractéristiques essentielles qui confirme la formation de la phase tungstate, indiquant que les atomes de tungstène sont incorporés avec succès dans la structure ZnWO_4 par liaison W-O [20]. On note que les régions n'ont pas montré d'autres pics indiquant la présence de ZnO ou WO_3 qui n'ont pas réagi, ce qui suggère une intégration totale des atomes Zn et W dans la structure ZnWO_4 .

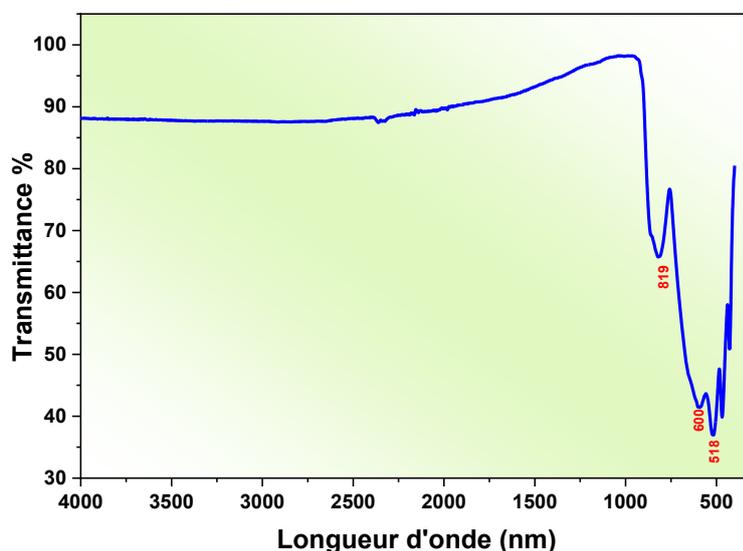


Figure III.8 : Spectre FTIR de ZnWO_4

III.3.4. Analyse de surface spécifique par Brunauer-Emmet-Teller (BET)

L'évaluation de la surface spécifique de ZnWO_4 a été réalisée par mesure d'adsorption-désorption de N_2 , selon la méthode de Brunauer-Emmet-Teller (BET). Les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 de ZnWO_4 sont présentés dans la figure III.9(a). Cette figure illustre les courbes d'adsorption (représentées par des carrés) et de désorption (représentées par des cercles), qui suivent un isotherme de type IV, typique des matériaux poreux. La légère

Chapitre III : Etude Structurale et morphologique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

séparation observée entre la courbe d'adsorption et de désorption suggère la présence de la condensation capillaire, caractéristique des matériaux mésoporeux [13]. Le diamètre des pores

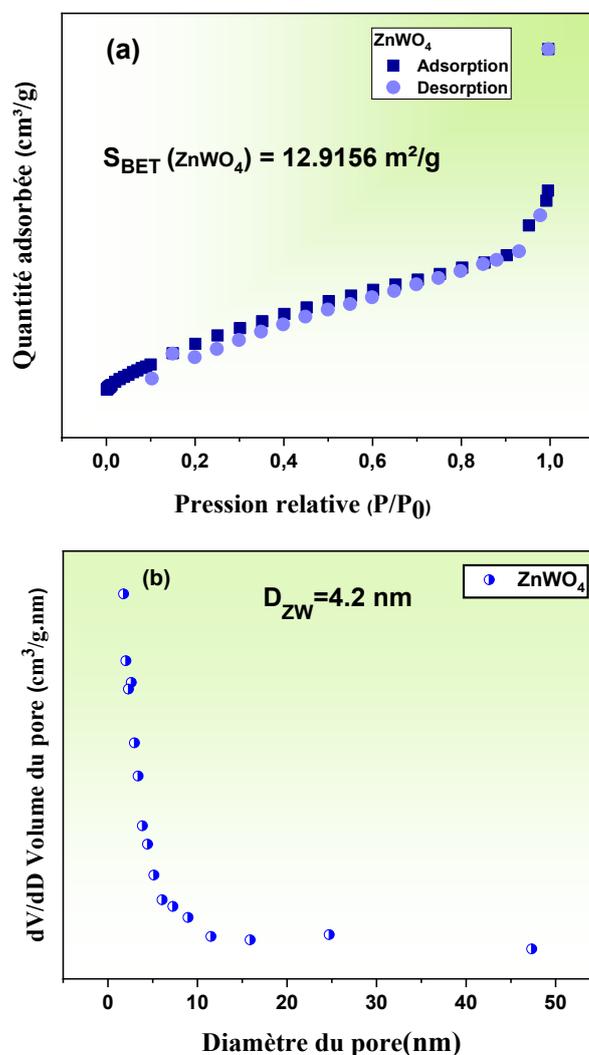


Figure.III.9 : (a) Isothermes d'adsorption-désorption, (b) courbe de distribution de la taille de pore pour ZnWO₄

de ZnWO₄ est estimé à 4,2 nm, comme indiqué dans la figure III.9(b), et la surface spécifique est de 12,9156 m²/g, conformément aux données du tableau III.4. Ce résultat est en accord avec les valeurs précédemment rapportées par Saad M. Alshehri et al. (2018) [18].

Tableau III.4 : La surface spécifique, volume des pores et diamètre des pores pour ZnWO₄

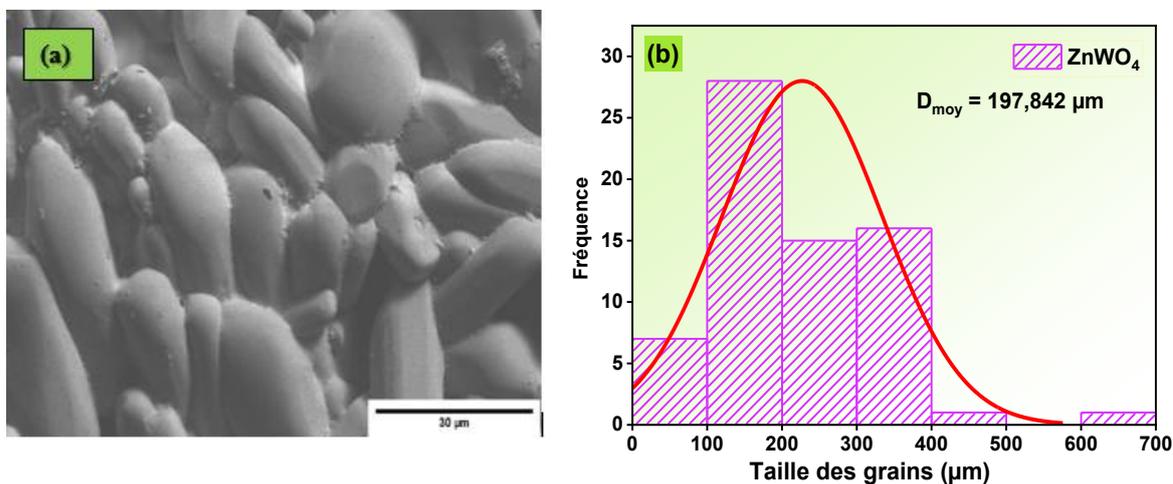
Echantillon	S_{BET} (m ² /g)	V (cm ³ /g)	D (nm)
ZnWO ₄	12.9156	0.002795	4.2

III.3.5. Microscope électronique à balayage (MEB) et l'énergie dispersive (EDX)

La microstructure et la morphologie de l'échantillon $ZnWO_4$ ont été étudiées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) et d'une radiographie à dispersion d'énergie (EDX).

D'après la figure III.10 (a), il semble que les particules de $ZnWO_4$ présentent une forme de plaques allongées et des microsphères, de plus, il est noté que peu de sphères à structures irrégulières étaient présentés, avec des dimensions différentes. Il paraît que certaines de ces structures soient agglomérées, ce qui est également observé dans des études précédentes [15,21]. La figure III.10 (b) représente l'histogramme de distribution de la taille moyenne de grains d'environ 197,842 μm .

Le spectre EDX, illustré dans la figure III.10 (c), confirme l'existence des éléments chimiques essentiels tels que le zinc, l'oxygène et le tungstène. En outre, le tableau qui l'accompagne permet d'observer les pourcentages atomiques de ces éléments, ce qui permet de voir leur corrélation avec la structure synthétique de la composition synthétisée. ce qui confirme les résultats de DRX, FTIR et que la structure $ZnWO_4$ ne contiennent aucune autre impureté [22].



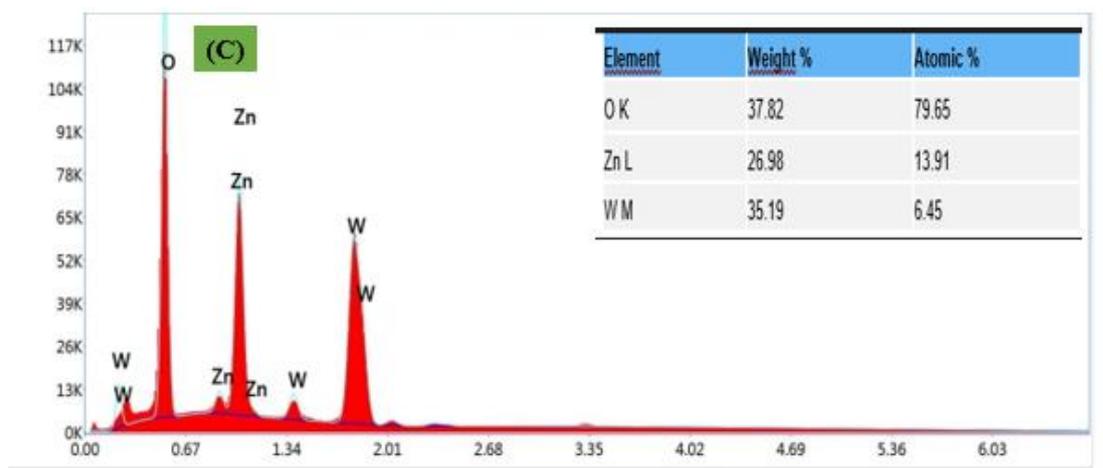


Figure III.10 : (a) Image MEB de ZnWO₄ préparée par (SF), (b) histogramme de distribution de la taille moyenne des grains, (c) EDX et pourcentages atomiques obtenus de ZnWO₄

III.3.6. Spectroscopie Raman

Dans la phase monoclinique ZnWO₄, groupe spatial (P2/c), la représentation irréductible du mode phonon optique est donnée par la formule générale [23].

$$\Gamma_{\text{optique}} = 8A_g + 10B_g + 8A_u + 10B_u$$

Les 8_{A_g} et 10_{B_g} correspondent aux modes actifs de vibrations Raman, les 7_{A_u} et 8_{B_u} sont actifs dans l'infrarouge et les 1_{A_u} et 2_{B_u} sont des modes actifs de vibrations acoustiques. On peut classer ces modes vibrationnels actifs en modes internes et externes. Les modes internes de vibration liés aux liaisons O-W-O des groupes octaédriques déformés (WO₆) sont plus forts que ceux externes liés aux liaisons O-Zn-O des groupes octaédriques déformés (ZnO₆) [23].

La figure III.11 présente les modes Raman actifs situés à environ 905, 784, 709, 545.28, 514.67, 408.64, 342.68 et 275 cm⁻¹ sont les indications pour les cristaux de ZnWO₄ monophasés, ce qui est en accord avec les résultats rapportés par H. Cui et al [24].

Le pic le plus élevé situé à environ 905 cm⁻¹ indique la vibration d'étirement symétrique de la liaison W-O dans les clusters octaédriques déformés [WO₆]. On estime que la fréquence d'étirement symétrique est la plus importante parmi tous les modes internes [24].

Chapitre III : Etude Structurale et morphologique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

Les modes Raman actifs à environ 784 cm^{-1} (B_g), 709 cm^{-1} (A_g), 408.64 cm^{-1} (A_g), 342.68 cm^{-1} (A_g) peuvent être attribués aux six modes d'étirement, provenant des six différentes liaisons O-W-O dans les clusters octaédriques déformés [25]. Les modes au pic 677 cm^{-1} (B_g), 545.28 (A_g) et 514.67 (B_g) cm^{-1} , sont attribués aux modes d'étirement de liaisons W–O, tandis que les modes à 314.36 cm^{-1} (B_g), 275 cm^{-1} (A_g), sont attribués aux rotations libres des clusters octaédriques déformés (WO_6).

L'échantillon $ZnWO_4$ montre une conformité convenable avec le monocristal en raison de la présence des modes Raman actifs liés aux résultats précédents rapportés dans la littérature [26]. Cela confirme la formation de cristaux de $ZnWO_4$ de bonne qualité et correspondant à un monoclinique de type wolframite sans formation de phase secondaire ou indésirable.

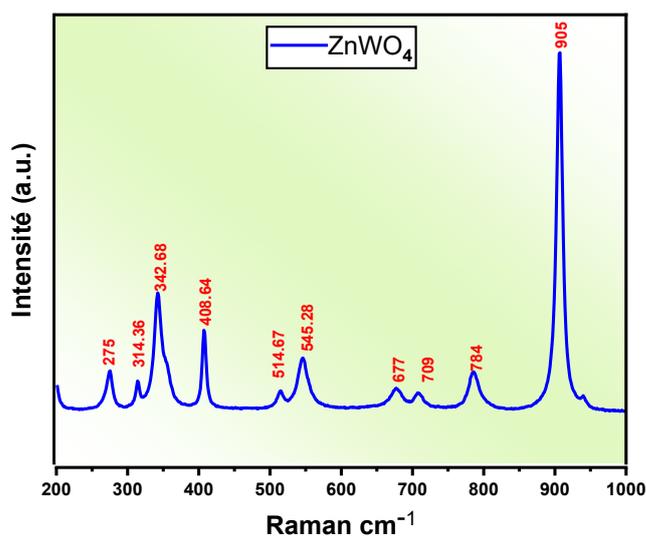


Figure III.11 : Spectre Raman de $ZnWO_4$

III.4. Elaboration et caractérisation du BNT dopé ($Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ dopé) dans le site B

III.4.1. Synthèse de BNT dopée

Pour synthétiser les céramiques de pérovskite BNT. Nous avons utilisé la méthode de sels fondus pour préparer les matériaux céramiques pérovskite BNT de composition $(Bi_{0.5}Na_{0.5})Ti_{1-x}(Ta_{0.5}In_{0.5})_xO_3$, avec différentes concentrations ($x = 0,04 ; 0,06 ; 0,08$ et $0,10$). L'objectif était d'étudier les changements structuraux et morphologiques induits par l'introduction des dopants Ta_2O_5 et In_2O_3 . Le mélange est broyé dans un mortier en porcelaine dans une atmosphère cétonique pendant 4 heures. Ensuite, le mélange a été versé et calciné à une

Chapitre III : Etude Structurale et morphologique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

température de 900 °C pendant 4 heures sous une vitesse de chauffage de 2 °C/min. Les pastilles ont été préparées avec un diamètre de 13 mm et une épaisseur de 1.5 mm et une pression de 2000 kg/cm² puis elles ont été frittées pendant 4 heures à une température de 900 °C.

III.4.2. La stabilité du BNT dopé dans le site B

Le tableau III.5 présente les valeurs du facteur de tolérance de BNT dopé (Bi_{0.5}Na_{0.5})Ti_(1-x)(Ta_{0.5}In_{0.5})_xO₃ au site B à des différentes concentrations de x (x=0.04, 0.06, 0.08 et 0.1). Le facteur de tolérance $t=0.94$, cette valeur indique une structure de pérovskite légèrement déformée.

Tableau III.5 : Les valeurs de facteur de tolérance du BNT dopé dans le site B

(Bi _{0.5} , Na _{0.5}) Ti _{0.9} (Ta _{0.5} , In _{0.5}) _{0.1} O ₃	X=0.04	X=0.06	X=0.08	X=0.1
Facteur de tolérance	0.9429	0.9419	0.9408	0.9397

III.4.3. Diffraction des rayons X

La figure (III.12.a) présente les spectres de la diffraction des rayons X (DRX) de la céramique (Bi_{0.5}, Na_{0.5})Ti_(1-x)(Ta_{0.5}, In_{0.5})_xO₃ dopé à différentes concentrations de X= (0.04; 0,06 ; 0,08 et 0,10), calcinée à 900 °C pendant 4 heures. Les mesures de diffraction ont été réalisées à température ambiante, dans une plage de balayage 2θ de 10° à 80°, avec un pas de 0,02°. Les diffractogrammes montrent la formation d'une phase rhomboédrique bien ordonnée qui sont cohérents avec les études précédentes [27]. En plus de la phase primaire, une phase secondaire de pyrochlore, identifiée comme Bi₂Ti₂O₇, présentant une structure cubique avec une symétrie Fd-3m, a également été détectée sur la base de sa correspondance avec le modèle de référence (PDF#00-032-0118) [28]. La présence de la phase pyrochlore peut affecter la croissance des grains et la microstructure du matériau, influençant des propriétés telles que la densité et la porosité [29].

La figure (III.12.b) illustre l'analyse structurale du titanate de sodium et de bismuth (BNT) dopé à 10 % d'indium (In) et de tantale (Ta) au site B présente une structure rhomboédrique avec une phase secondaire de pyrochlore a un pourcentage de (2.43%) comme mentionné dans le tableau III.6. Les pics caractéristiques observés dans le spectre DRX correspondent aux plans cristallins de la structure pérovskite, notamment (012), (110), (003), (021), (113), (104), (122) et (024). Ces résultats confirment que l'échantillon présente

Chapitre III : Etude Structurale et morphologique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

principalement une structure pérovskite à symétrie rhomboédrique (ICSD 00-036-0340), avec des paramètres de réseau $a = b = 5,4760 \text{ \AA}$ et $c = 6,7780 \text{ \AA}$ [27].

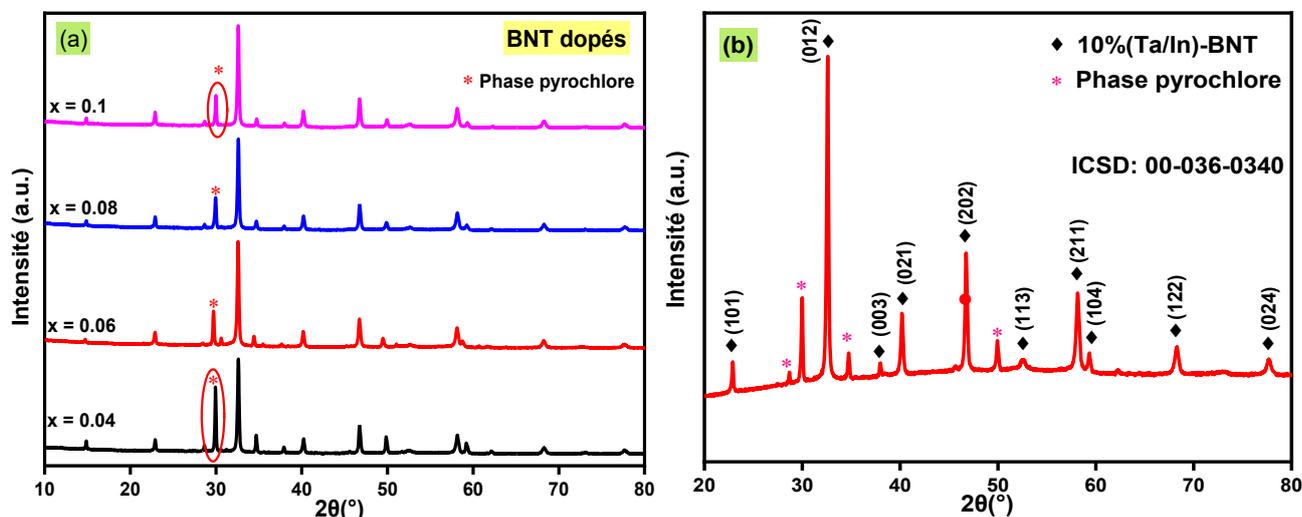


Figure III.12. (a) Diagramme de diffraction des rayons x pour BNT dopé à différentes concentrations, (b) Diagramme de diffraction des rayons X de 10%(Ta/In)-BNT

Toutefois, des changements minimes du sommet le plus haut (012) de $32,41^\circ$ à $32,44^\circ$ ont été notées. Ces altérations peuvent être due au rayon ionique des ions de remplacement dans la structure cristalline, en d'autres termes, les ions Ta^{5+} ($0,64\text{\AA}$) et In^{3+} ($0,80\text{\AA}$) prennent partiellement la place des ions du site B (Ti^{4+} , $0,69$). Par conséquent, les ions In^{3+} et Ta^{5+} ont diffusé dans le réseau de la matrice et ont formé une solution solide [30]. La taille des cristallites du composé $(\text{Bi}_{0,5}, \text{Na}_{0,5}) \text{Ti}_{0,9}(\text{Ta}_{0,5}, \text{In}_{0,5})_{0,1}\text{O}_3$ a été estimée à l'aide de la formule de Scherrer, définie comme :

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Les résultats ont indiqué une taille moyenne des cristallites de **14,82 nm**, soulignant les dimensions nanométriques du matériau synthétisé.

Chapitre III : Etude Structurale et morphologique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

Tableau III.6 : Les paramètres structurales pour la composition $(\text{Bi}_{0,5}, \text{Na}_{0,5}) \text{Ti}_{0,9}(\text{Ta}_{0,5}, \text{In}_{0,5})_{0,1}\text{O}_3$ dopé à différents concentrations ($x= 0.04, 0.06, 0.08, 0.1$)

<i>La composition</i>	<i>Les Paramètres de la Structure Rhomboédrique</i>			<i>Phase pyrochlore Fd-3m</i>
	<i>a (Å)</i>	<i>c(Å)</i>	<i>V (Å³)</i>	<i>Fraction de phase %</i>
$(\text{Bi}_{0,5}, \text{Na}_{0,5}) \text{Ti}_{0,9}(\text{Ta}_{0,5}, \text{In}_{0,5})_{0,1}\text{O}_3$				
X=0.04	5.4787	6.7721	177.53	8.23%
X=0.06	5.4745	6.7698	182.25	3.67%
X=0.08	5.4790	6.7743	178.11	4.11%
X=0.1	5.4760	6.7780	176.02	2.43%

III.4.4. Spectroscopie infrarouge IR

Le spectre IR de l'échantillon pérovskite BNT dopé a été enregistré dans l'intervalle $4000-400 \text{ cm}^{-1}$. Selon le spectre de la figure III.13, l'émergence d'une bande d'environ 1400 cm^{-1} , peut être liée aux vibrations de la liaison B-O de la pérovskite, cette liaison est liée à l'interaction entre les atomes d'oxygène et le titane qui potentiellement influencé par le dopage de l'indium et le tantale. En outre, la bande d'environ 500 cm^{-1} est attribué aux vibrations de la liaison B-O-B dans le mode BO_6 , ce qui confirme les résultats de DRX et la formation de la phase pérovskite (ABO_3) du BNT [31].

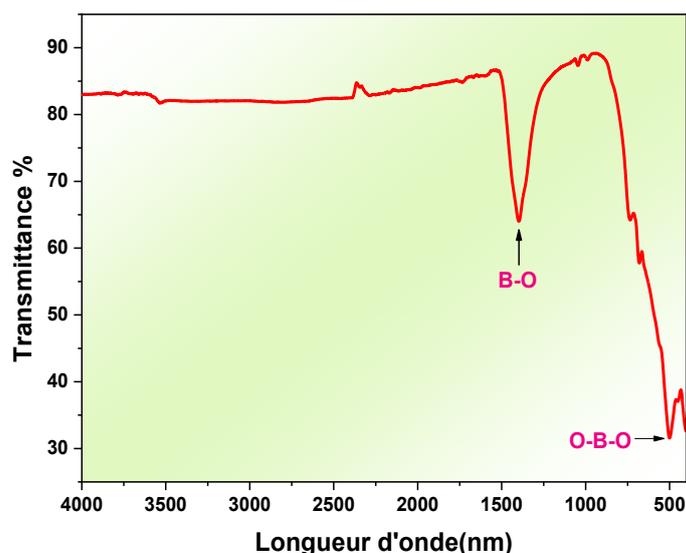
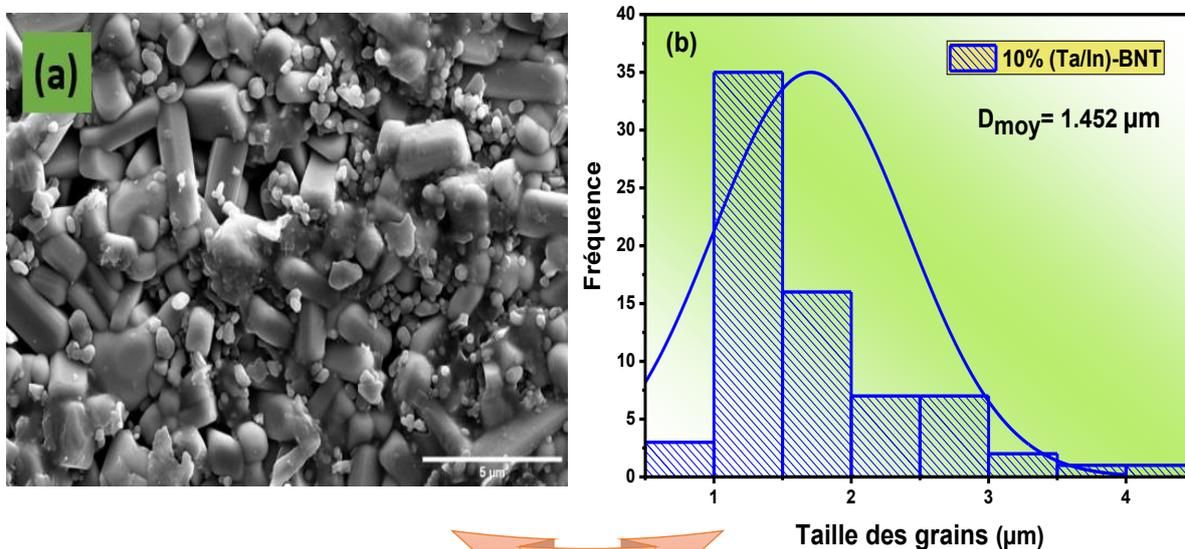


Figure III.13 : Spectre FTIR de 10%(Ta/In)-BNT

III.4.5. Microscope électronique à balayage (MEB) et l'énergie dispersive (EDX)

L'image MEB de l'échantillon 10%(Ta/In)-BNT est présentée dans la figure (III.14.a) montre des particules semblent des formes irrégulières, typiques des matériaux polycristallins, avec la présence de pores [32], ces pores peuvent affecter le champ électrique de claquage car ces défauts sont préférentiellement décomposés [30], et une morphologie rectangulaire en blocs, souvent observée dans les structures de pérovskite, on observe une agglomération notable [33], où les particules plus petites se regroupent autour des grains plus gros [34], remarquant la présence des impuretés aux joints des grains. Cela suggère la présence d'une phase secondaire (la phase pyrochlore), ce qui en accord avec les résultats de diffraction des rayons X (DRX).



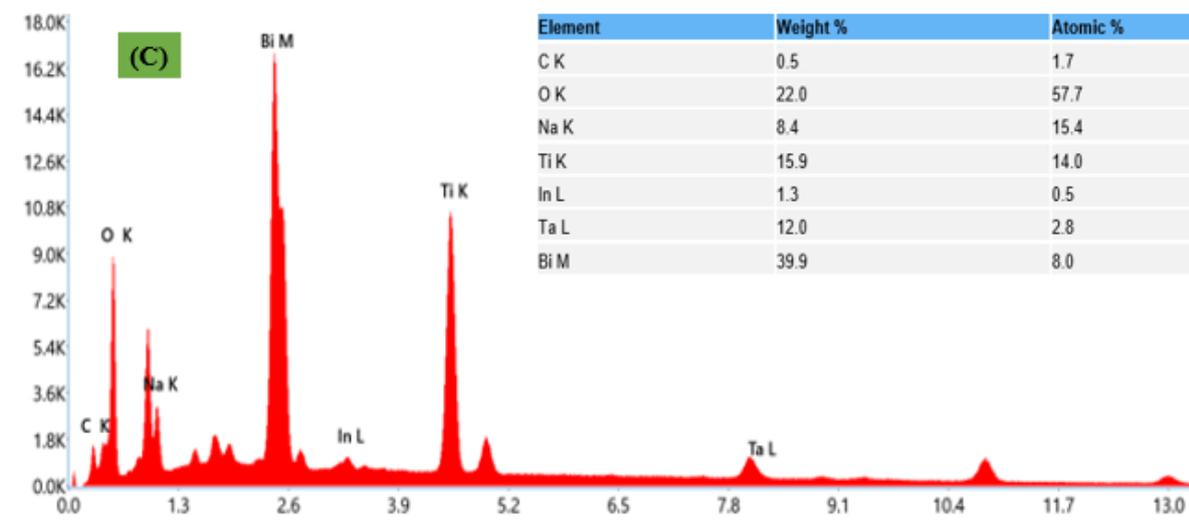


Figure III.14 : (a) Image MEB de 10%(Ta/In)-BNT, (b) distribution de la taille des grains, (c) spectre EDX de 10%(Ta/In)-BNT

La taille moyenne des grains de la composition est déterminée à l'aide du logiciel "Image J" et représentée dans l'histogramme de distribution de la figure III.14 (b) montre que la taille moyenne des particules est de 1,452 μm , Ce résultat est proche de celui atteint dans l'étude rapportée par Meng Shen [35].

La figure III.14 (c) représente spécifiquement l'analyse des éléments présents dans 10%(Ta/In)-BNT, avec le tableau qui l'accompagne permet d'observer les pourcentages atomiques de ces éléments. Ce spectre confirme la présence des principaux composants de l'échantillon, bien que les pics pour le bismuth, le sodium, le titane, l'indium et le tantale, suggèrent que le matériau a été dopé et synthétisé avec succès.

III.4.6. Spectroscopie Raman

Les résultats de l'analyse Raman, tirés à température ambiante, ainsi que les modes Raman sur la gamme de 100 à 1000 cm^{-1} sont exposés dans la figure III.15.

Les pics observés à 130 cm^{-1} , 267 cm^{-1} , 527 cm^{-1} et 780 cm^{-1} dans le spectre, ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés par Petzelt et al [36], et par Siny et al [37].

Le pic à 130 cm^{-1} , est lié aux vibrations des cations bismuth (Bi^{3+}) et sodium (Na^+) au sein de la structure pérovskite, le pic à 267 cm^{-1} est associé à la vibration du groupe TiO_6 qui a été observée dans de nombreux matériaux pérovskites similaire telle que celle rapportée par

Hamza Lidjici et al [38]. Le mode à 527 cm^{-1} est associé au mode E(TO), qui représente les vibrations optiques transversales. Plus précisément, il correspond à l'étirement symétrique des liaisons Ti-O dans les octaèdres TiO_6 de la structure pérovskite, il est dominé par des vibrations impliquant principalement des déplacements d'oxygène [38]. Le pic à 780 cm^{-1} correspondant à des vibrations peut être corrélé à la présence de lacunes d'oxygène [39].

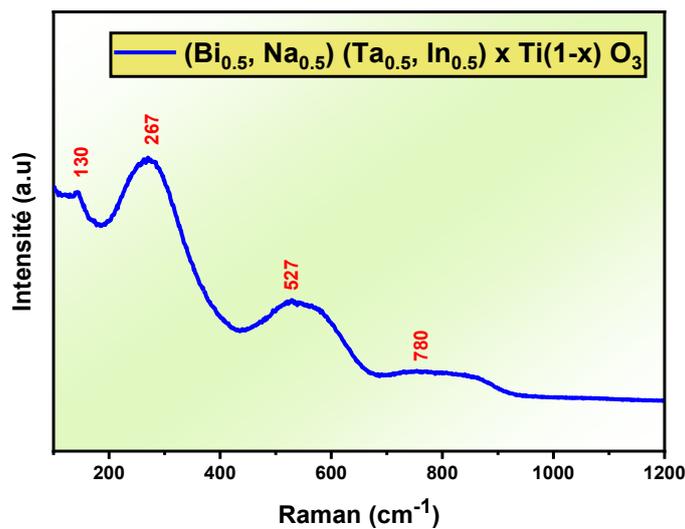


Figure III.15 : Spectre Raman de 10%(Ta/In)-BNT

III.5. Caractérisation des composites à base de BIT Aurivillius

III.5.1. Caractérisation structurale et morphologique de 8%(Ta/In) -BIT /ZnWO₄

III.5.1.1. Diffraction des rayons X de 8%(Ta/In) -BIT /ZnWO₄

La figure III.16(a) présente les spectres de diffraction des rayons X (DRX) (a, b, c) des compositions 8%(Ta/In)-BIT, ZnWO₄ et 8%(Ta/In)-BIT/ZnWO₄, respectivement. Pour a et b on a déjà discuter dans la partie précédente. Le diagramme de DRX 8%(Ta/In)-BIT/ZnWO₄ montre que le composite 8%(Ta/In)-BIT/ZnWO₄ est constitué de deux phases aux structures cristallines différentes. La structure orthorhombique correspond au matériau 8%(Ta/In)-BIT, avec son pic dominant étant (117) et la structure monoclinique correspond au composant ZnWO₄ avec le pic dominant situé au plan (111).

Les pics correspondant au BIT et au ZW ont été identifiés à partir de leurs diagrammes de DRX individuels sur la base des cartes de données (ICSD : 01-072-1019) pour 8%(Ta/In)-BIT et (ICSD : 01-089-0447) pour ZnWO₄, aucune phase supplémentaire ou intermédiaire

autre que BIT et ZW n'a été observée, ce qui indique qu'il n'y a pas eu d'interaction ou de réaction chimique significative entre $ZnWO_4$ et BIT au cours du processus de synthèse qui conduirait à la formation de nouveaux composés. Cela implique que les deux composants du composite coexistent sans altérer leurs structures cristallines respectives, conservant ainsi leur pureté de phase d'origine.

La méthode de synthèse choisie a permis de combiner le $ZnWO_4$ et BIT dopé. Donc $ZnWO_4$ et BIT dopé sont structurellement stables et compatibles lorsqu'ils sont combinés. Cette compatibilité est importante pour préserver les propriétés photocatalytiques.

On remarque que le pic de diffraction de la phase orthorhombique (117) est déplacé de (30.056°) du BIT seul vers un angle plus élevé (30.096°) pour le BIT dopé du composite BIT/ $ZnWO_4$, ce décalage est dû à la formation de ce composite implique l'interaction entre BIT et $ZnWO_4$, éventuellement au niveau atomique, ces interactions peuvent conduire à des modifications dans les positions atomiques au sein du réseau de BIT. Ainsi que la présence de $ZnWO_4$ peut induire une contrainte interne sur la phase BIT, affectant la structure et provoquant un décalage au niveau de la position du pic (117).

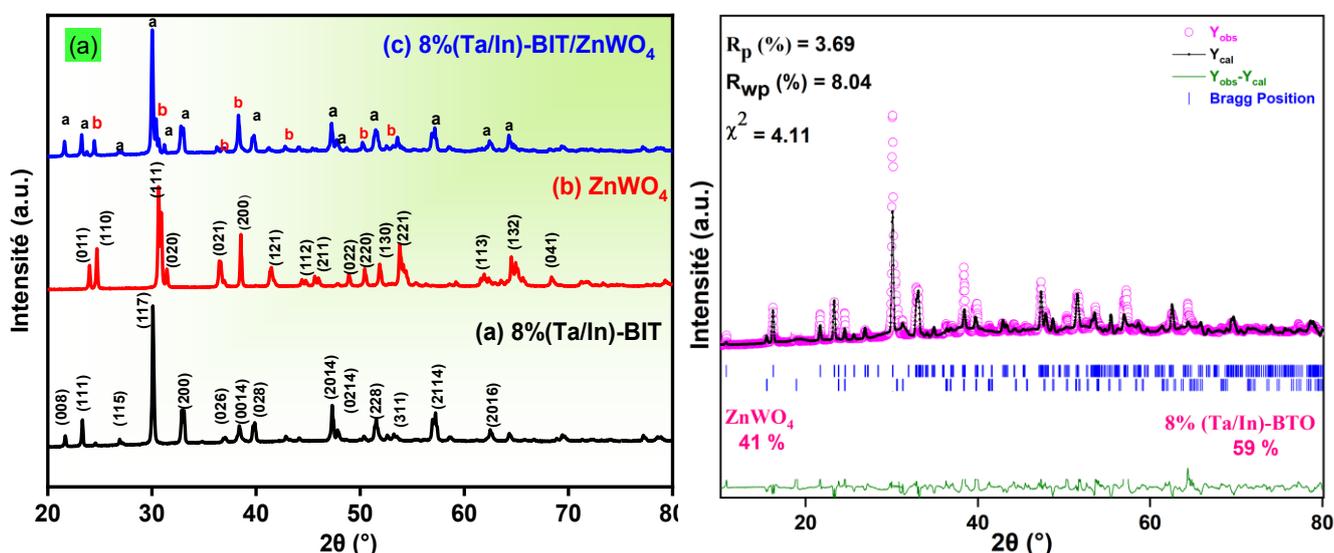


Figure III.16 : (a) Diagramme de diffraction des rayons X de 8%(Ta/In)-BIT, $ZnWO_4$, 8%(Ta/In)-BIT/ $ZnWO_4$, (b) affinement de Rietveld pour le composite 8%(Ta/In)-BIT/ $ZnWO_4$

En associant de manière équilibrée le mélange (BIT dopé / $ZnWO_4$), pour confirmer la composition de ce mélange, nous utilisons la technique de l'affinement de Rietveld. L'analyse

Chapitre III : Etude Structurale et morphologique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

des données de DRX a été réalisée à l'aide de l'affinement de Rietveld par le logiciel FullProof sur le motif de DRX obtenu. La Figure III.16.(b) montre l'affinement de Rietveld de la diffraction des rayons X (DRX) pour le composite de 8 % (Ta/In)-BIT/ZnWO₄ révélant une forte concordance entre les profils observés et calculés. Le programme a évalué les rapports des deux phases à 59% pour 8%(Ta/In)-BIT et 41% pour ZnWO₄, montrant ainsi une dispersion uniforme, ce qui met en évidence presque l'égalité des proportions des deux phases dans le matériau. Le tableau III.7 exprime les paramètres structuraux affinés obtenus à partir de l'affinement de Rietveld pour le composite 8%(Ta/In)-BIT/ZnWO₄ qui sont très proches de ceux rapportés dans ICSD 01-072-1019 [2] et ICSD : 01-089-0447 [15], cela confirme que l'échantillon possède une structure pure.

Tableau III.7 : Les paramètres structurales affinés obtenus à partir du l'affinement de Rietveld

Phase orthorhombique 8%(Ta/In)-BIT				Phase monoclinique ZnWO ₄			
a (Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å) ³	a (Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å) ³
5.4113	5.4493	32.8360	967.92	4.6986	5.7293	4.9367	132.89

Le tableau III.7 montre des changements discrets mais considérables dans les dimensions des axes a, b et c, ainsi que dans le volume de la maille unitaire (V), en examinant la comparaison entre le BIT dopé et le BIT dopé du composite, ainsi que le ZnWO₄ pur et le ZnWO₄ combiné dans le composite.

- **L'échantillon 8%(Ta/In)-BIT**

On a constaté une modeste croissance dans les dimensions de maille a et b avec une réduction de c par rapport au BIT pure, ainsi que le volume (V) se développe de 967,08 Å³ à 967,92 Å³. Cela est dû au fait que les ions dopants ont des rayons ioniques différents de (Ti⁴⁺). Cela peut conduire à une expansion ou une contraction du réseau cristallin. Ces résultats soulignent clairement l'influence majeure du dopage sur la structure cristalline et mettent en lumière l'importance de comprendre les variations des paramètres structurales pour mieux comprendre les caractéristiques physiques de ce matériau dopé.

Chapitre III : Etude Structurale et morphologique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

- **L'échantillon ZnWO₄**

Lorsqu'il interagit avec la matrice BIT, le ZnWO₄ est entraîné dans le composite 8%(Ta/In)-BIT/ZnWO₄, on observe des changements (une légère croissance des paramètres de réseau (a, b, c, V) du ZnWO₄ de composite par rapport au ZW seul). Lorsque le composite se forme, elle se forme une interface entre le BIT et le ZnWO₄. Au niveau de cette interface, l'association du réseau entraîne une contrainte, ce qui conduit à des modifications des paramètres du réseau. Ces modifications des paramètres de réseau indiquent un dopage réussi et une formation de composite.

III.5.1.2. Spectroscopie infrarouge IR

Le spectre FTIR de composite 8% (Ta/In)-BIT/ZnWO₄ est illustré dans la figure III.17 avec des pics caractéristiques à 812 cm⁻¹ et 543 cm⁻¹. Les modes vibrationnels des groupes tungstate dans ZnWO₄ sont liés à un pic à 812 cm⁻¹ qui indique l'existence de ZnWO₄ dans le composite et la préservation de la structure tungstate dans le composite. En ce qui concerne le pic 543 cm⁻¹, il est correspondu également aux vibrations du réseau de Bi₄Ti₃O₁₂ (BIT), notamment celles qui impliquent des liaisons Bi-O ou Ti-O dans les couches de type pérovskite du BIT. La présence de ce pic démontre qu'il y a une interaction entre les deux matériaux (8% (Ta/In)-BIT et ZnWO₄), la conservation de ces modes vibrationnels suggère que le composite est structurellement stable, de plus, le BIT et le ZnWO₄ ont des intervalles de bande différents, ce qui peut entraîner une large plage d'absorption de la lumière, améliorant potentiellement l'activité photocatalytique du composite sous lumière UV.

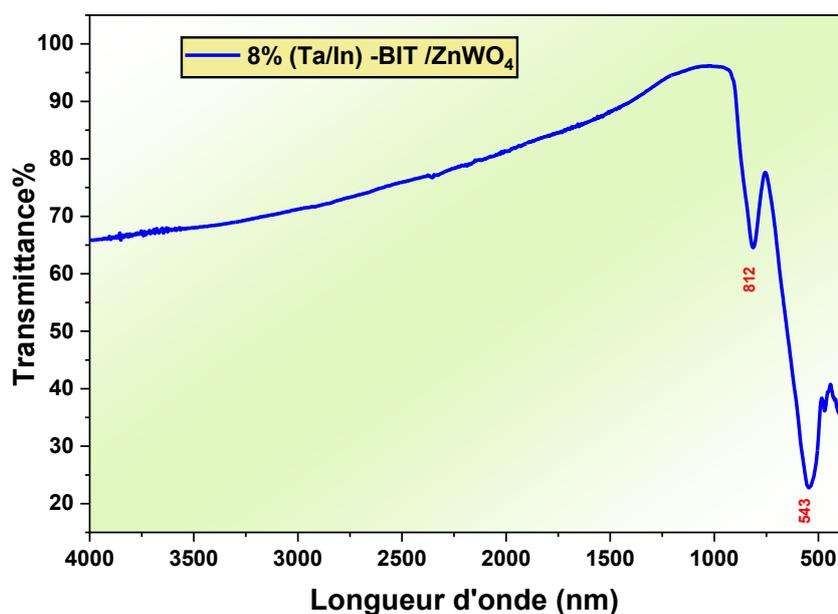


Figure III.17 : Spectre FTIR de composite 8% (Ta/In)-BIT/ZnWO₄

III.5.1.3. Microscope électronique à balayage (MEB) et l'énergie dispersive (EDX)

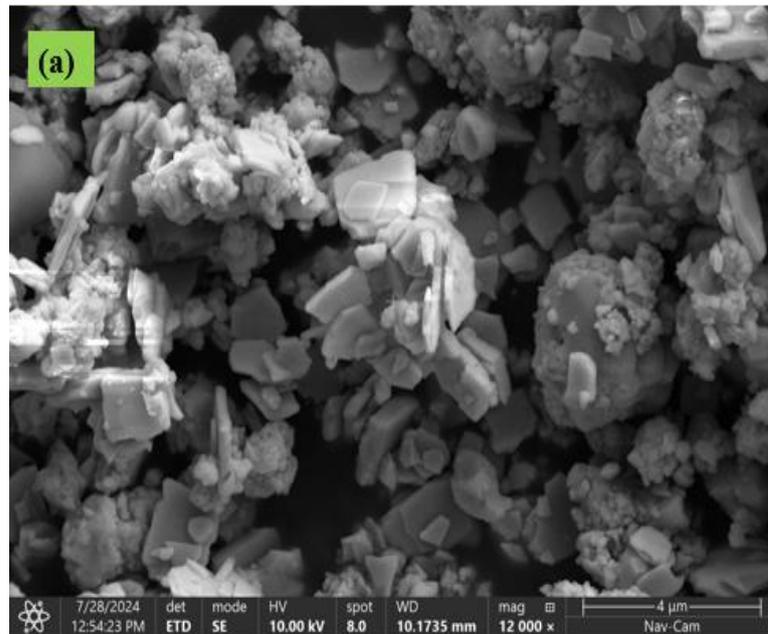
La figure III.18 (a) présente l'image MEB du composite 8% (Ta/In)-BIT/ZnWO₄. Cette image révèle une microstructure d'un mélange de particules plus petites et d'autres plus grosse ces particules (plus grosse) pourraient être due à l'agglomération de particules plus petites au cours du processus de synthèse ou à la formation d'agrégats au sein du matériau composite, alors que l'agglomération peut conduire à une réduction de la surface spécifique du matériau.

Une morphologie de surface hétérogène a été observée dans le composite 8% (Ta/In)-BIT/ZnWO₄, indiquant une distribution granulométrique bimodale de la taille des grains. Ce mélange de particules pourrait représenter la combinaison des deux phases de 8% (Ta/In)-BIT et du ZnWO₄ dans le composite. Cela est cohérent avec l'analyse DRX, qui a confirmé la présence de phases cristallines de 8% (Ta/In)-BIT et ZnWO₄. La taille moyenne des grains de composite 8% (Ta/In)-BIT/ZnWO₄ a également été calculée pour les deux phases révélant des valeurs de $E_{\text{moy}} = 0.246 \mu\text{m}$, $D_{\text{moy}} = 2.176 \mu\text{m}$ pour la phase orthorhombique 8% (Ta/In)-BIT et la taille moyenne des grains $D_{\text{moy}} = 1.579 \mu\text{m}$ pour la phase monoclinique.

Chapitre III : Etude Structurale et morphologique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

La figure III.18 (b) illustre la distribution granulométrique composite 8 % (Ta/In) - BIT/ZnWO₄, avec une taille moyenne de particule d'environ 1,82 µm.

Selon la figure III.18 (c), le spectre EDX confirme l'existence de tous les composants chimiques présents dans les deux phases du composite 8% (Ta/In)-BIT/ZnWO₄. De plus, le cercle relatif associé à celui-ci permet d'observer les proportions atomiques de ces composants, ce qui permet de voir leur relation avec la structure biphasique du composite synthétisé. De plus, il n'y a pas eu de signe distinctif supplémentaire à d'autres éléments, ce qui confirme la pureté du matériau.



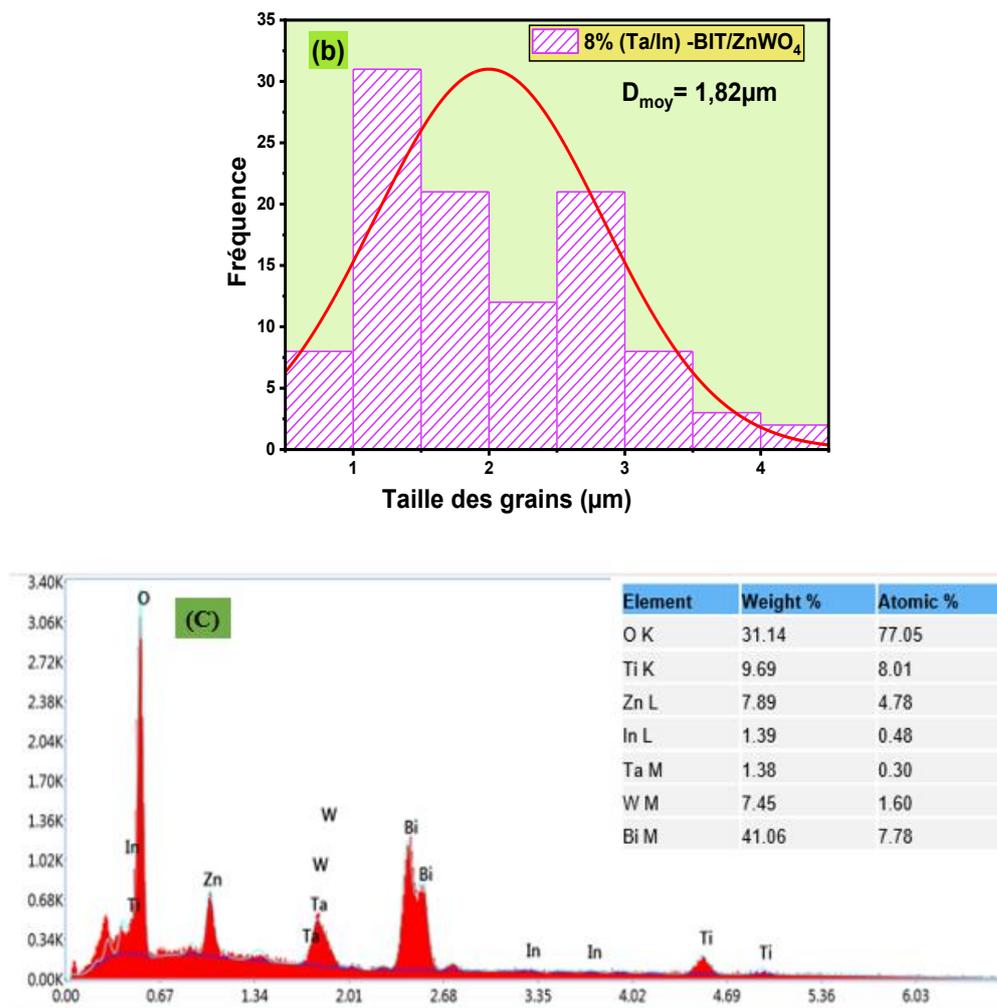


Figure III.18 : (a) Image MEB de 8% (Ta/In)-BIT/ZnWO₄, (b) distribution de la taille des grains, (c) spectre EDX de 8% (Ta/In)-BIT/ZnWO₄

III.5.1.4. Spectroscopie Raman

L'analyse de spectroscopie Raman du composite 8% (Ta/In)-BIT/ZnWO₄ est illustrée dans la figure III.19, avec les deux spectres du Raman de 8% (Ta/In)-BIT et de ZnWO₄, dont nous avons déjà discuté précédemment.

Les modes vibrationnels symétriques et antisymétriques caractéristiques du 8% (Ta/In)-BIT et du ZnWO₄ sont préservés. L'interaction interfaciale entre BIT et ZnWO₄ conduira à la formation d'une hétérojonction. Cette hétérojonction facilite la séparation des paires électron-trou photogénérées en fournissant une voie de transfert de charge efficace à travers l'interface.

Cela réduit le taux de recombinaison des paires électron-trou, améliorant ainsi l'activité photocatalytique.

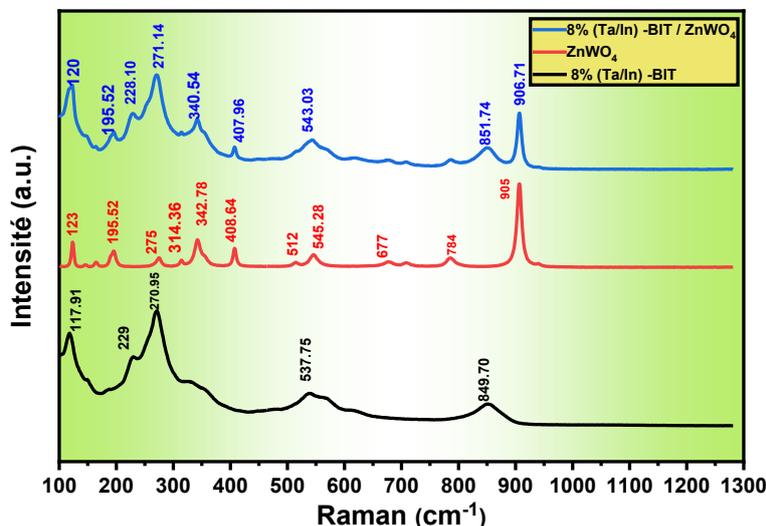


Figure III.19 : Spectre Raman de 8% (Ta/In)-BIT, ZnWO₄ et 8% (Ta/In)-BIT/ZnWO₄

III.5.1.5. L'analyse de surface spécifique par Brunauer-Emmet-Teller (BET)

La figure III.20 illustre la surface spécifique et la distribution de la taille des pores de composite 8%(Ta/In)-BIT/ZnWO₄. Elle semble suggérer un matériau mésoporeux avec une surface spécifique est donnée comme étant de 26,9 m²/g, un diamètre de pore 4.61 nm et un volume des pores 0.027631 cm³/g comme illustré dans le tableau III.8.

La formation d'un composite comme le 8% (Ta/In)-BIT/ZnWO₄ vise à améliorer la séparation des charges en créant une hétérojonction entre le BIT et le ZnWO₄. Cependant, le ZnWO₄ présente une surface spécifique de 12,9156 m²/g, alors que, pour l'hétérojonction BIT/ZnWO₄, la valeur de surface spécifique augmente considérablement et atteint 26,9 m²/g ce résultat est meilleur par rapport aux d'autres composites similaires enregistré par Shrut Singh et al, qui atteint 1.679 m²/g [40]. Par conséquent, la formation d'hétérojonction a base de BIT dopé augmente la surface spécifique ce qui facilite la séparation des paires électron-trou en fournissant un transfert de charge efficace à travers l'interface, un facteur crucial pour les performances de la photocatalyse, ces résultats sont en accord avec ceux signalés par Alana.Ohana et al (2023) [17].

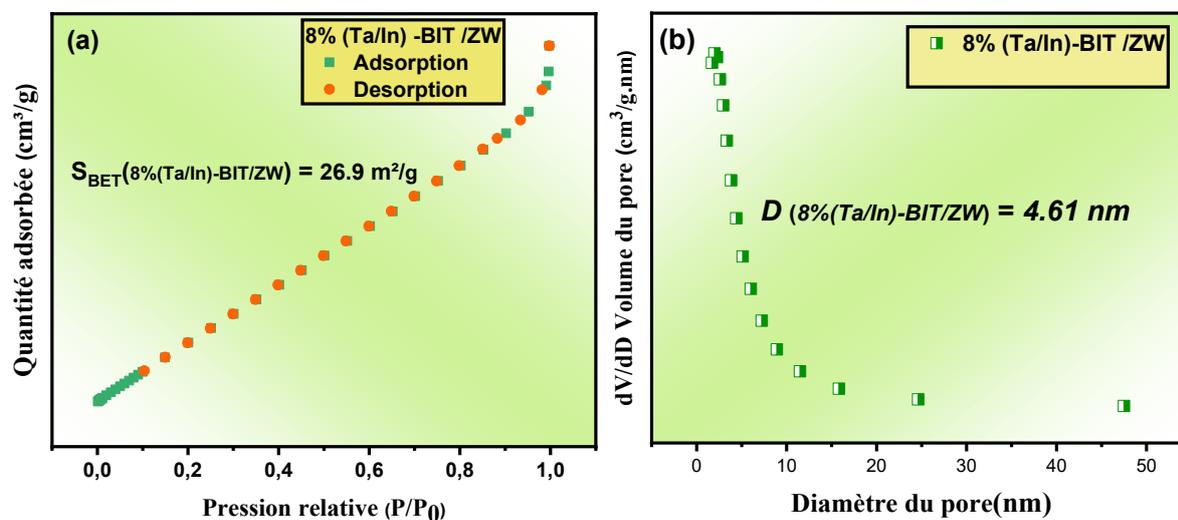


Figure III.20 : (a) Isothermes d'adsorption-désorption de N₂, (b) courbe de distribution de la taille des pores du composite 8% (Ta/In)-BIT/ ZnWO₄

Tableau III.8 : La surface spécifique, volume des pores et diamètre des pores pour 8% (Ta/In)-BIT/ZnWO₄

Echantillon	S_{BET} (m ² /g)	V (cm ³ /g)	D (nm)
8% (Ta/In)-BIT/ZnWO ₄	26.9	0.027631	4.61

III.5.2 Caractérisation structurale et morphologique de BIT /BNT

III.5.2.1. Diffraction des rayons X

La figure III.21 illustre le spectre de diffraction des rayons X (DRX) de l'échantillon BIT /BNT. Les pics correspondent bien au modèle de référence de la base de données ICSD (01-074-1318) [41], qui correspond au matériau Bi_{4.5}Na_{0.5}Ti₄O₁₅ dopé, le pic d'intensité le plus élevé (109) a été observé à 30.50°. L'interaction significative entre le BIT/BNT dopé au cours du processus de synthèse conduit à la formation de nouveau composé (Bi_{4.5}Na_{0.5}Ti₄O₁₅). Le matériau formé possède un système cristallin tétragonal avec le groupe spatial I4/mmm, les paramètres structuraux sont indiqués dans le **tableau III.9**.

Le BIT /BNT dopé à l'indium et au tantale forme une seule phase, transformée de la phase orthorhombique et rhomboédrique pour former un matériau monophasique avec des pics

nets a des intensités élevées, en particulier aux positions indexées comme (109) et (110), indiquant une bonne cristallinité dans l'échantillon.

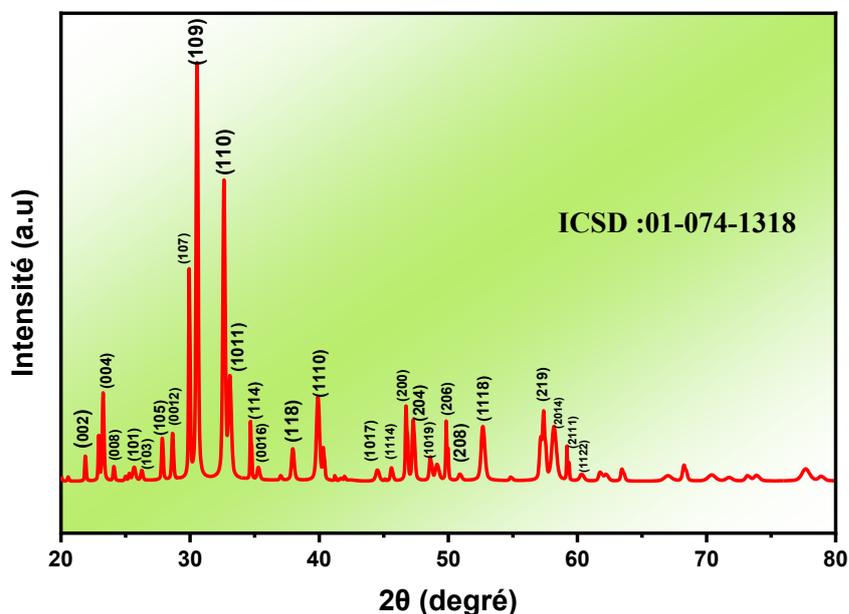


Figure III.21 : Diagramme de diffraction des rayons X de BIT/BNT

La structure de $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dopé est liée à la phase Aurivillius (composé d'Aurivillius à quatre couches) qui est une famille de pérovskites en couches, ces matériaux sont constitués de couches alternées de plaques de type pérovskite et de couches d'oxyde de bismuth [42].

Ce matériau présente des caractéristiques ferroélectriques et une bande interdite notable (2.18eV) permettent une meilleure absorption de la lumière UV, indiquant des capacités améliorées de séparation des porteurs de charge ce qui le rend adapté à la photocatalyse [41], en raison de sa composition et de sa structure, bien qu'il ne s'agisse pas d'un matériau largement étudié spécifiquement pour la photocatalyse par rapport à d'autres titanates de bismuth comme $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ou $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [43].

Tableau III.9 : Les paramètres structurales du $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dopé

Echantillon	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V(Å) ³	D (nm)
8% (Ta/In)- BIT /BNT	3.8400	3.8400	40.7500	600.88	10.792

III.5.2.2. Spectroscopie infrarouge IR

Selon le spectre de la figure III.22, on peut observer deux pics à 545 cm^{-1} et 817 cm^{-1} . Le pic à 545 cm^{-1} est cohérent avec l'étirement de la liaison Ti-O, qui est une caractéristique principale des matériaux tels que $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dopé qui contiennent des structures de type pérovskite. Le pic à 817 cm^{-1} pourrait correspondre au mode de flexion Ti-O-Ti. Dans les pérovskites, cette bande peut être observée en raison de la vibration des atomes d'oxygène partagés entre deux atomes de titane dans des octaèdres. Ces deux pics représentant une configuration octaédrique régulière caractéristique de la phase à quatre couches Aurivillius. Ces données spectrales étaient cohérentes avec les valeurs rapportées dans la littérature [44,45]. Un pic environ 2300 cm^{-1} associé à la bande C=O, confirme que la chambre de traitement thermique était riche en CO_2 .

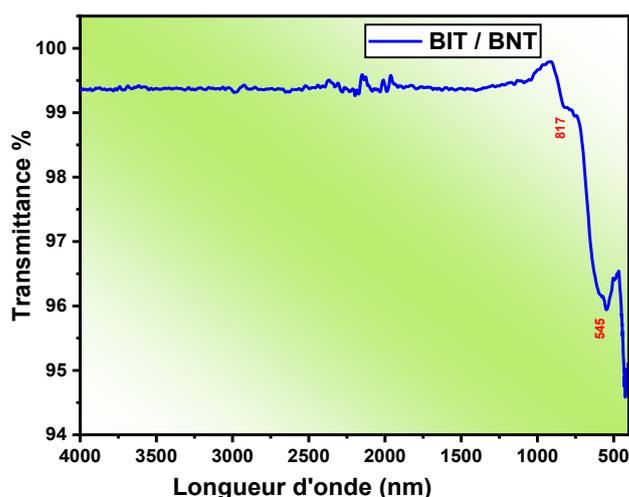


Figure III.22 : Spectre FTIR du BIT/BNT

III.5.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) et l'énergie dispersive (EDX)

La figure III.23 représente l'analyse par microscopie électronique à balayage et les résultats de EDX. Premièrement, la figure III.23(a) montre une morphologie hétérogène du matériau, avec de petites particules et des agglomérées plus grandes, on peut voir que le matériau $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dopé avait une forme légèrement irrégulière mais était dominée par une morphologie en forme de plaque qui est la caractéristique des céramiques BLSF, ces

Chapitre III : Etude Structurale et morphologique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

résultats sont cohérents avec des matériaux similaires obtenus par de Puspa Sari (2022) [42], et Ankit Gupta (2019) [41], et G. Rajashekhar (2020) [46].

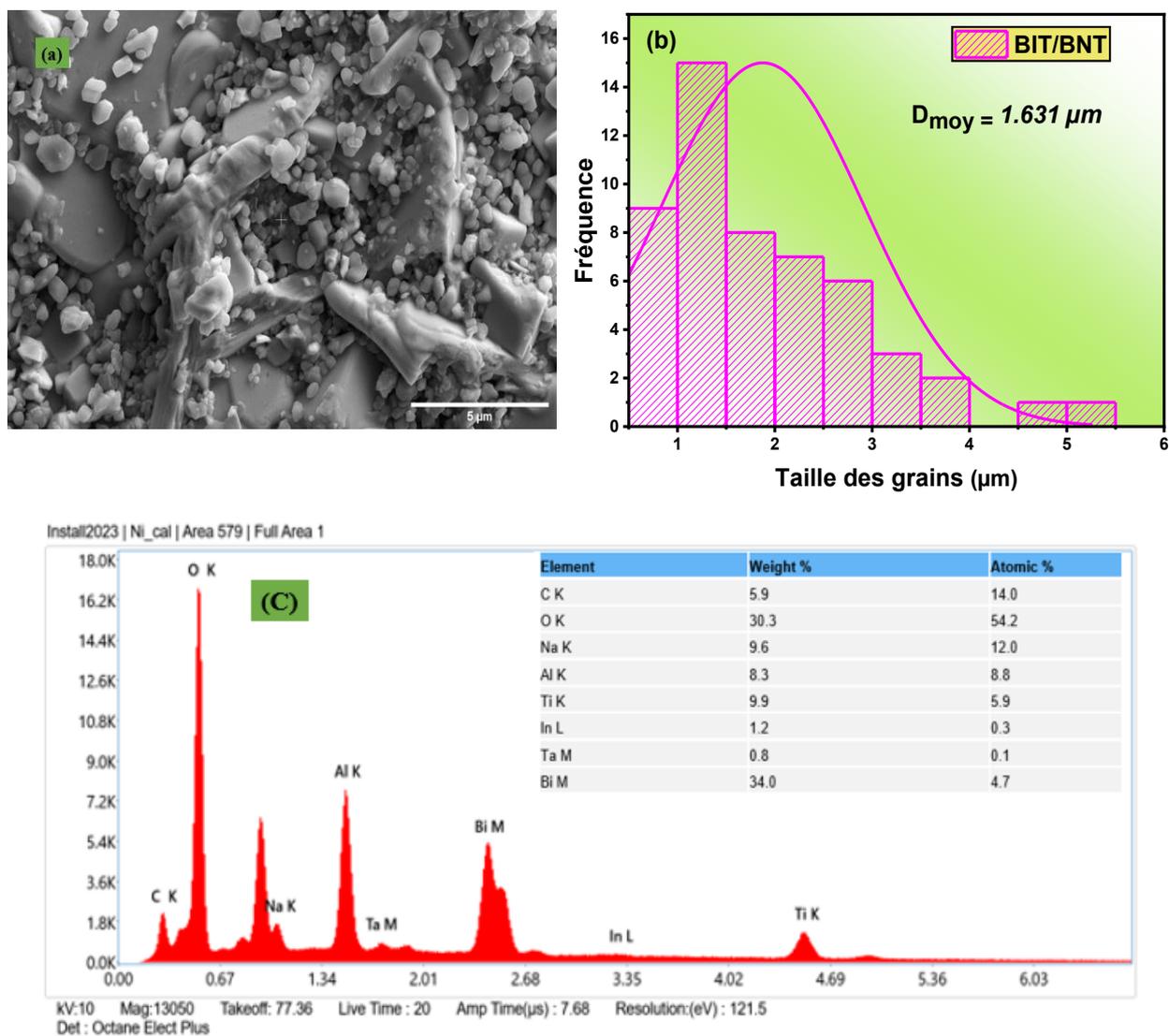


Figure III.23 : (a) Image MEB de BIT/BNT, (b) distribution de la taille des grains, (c) spectre EDX de BIT/BNT

Le diagramme présenté dans la figure III.23(b) montre la distribution granulométrique du matériau, avec une taille moyenne de particules de **1,631 μm**, ce résultat est proche à celui obtenu par Ankit Gupta, qui atteint **1,2 μm** [41].

Chapitre III : Etude Structurale et morphologique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

La composition élémentaire prévue du matériau est confirmée par le spectre EDX illustré dans la figure III.23 (c). Selon la présence de bismuth, sodium, titane, tantale, d'indium et d'oxygène, il est possible de conclure que la structure pérovskite du matériau est conservée. Les taux élevés de carbone (C) et d'aluminium (Al) sont liés à une contamination ou à des éléments externes liés à la préparation de l'échantillon proprement dit. Les résultats de cette analyse élémentaire confirment les résultats des analyses précédentes, comme la DRX et le MEB.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de notre recherche sur les propriétés structurales et morphologiques des matériaux étudiés, tels que du 8%(Ta/In) -BIT, BNT dopé ZnWO_4 , 8%(Ta/In)-BIT/ ZnWO_4 et BIT/BNT.

Selon les résultats de DRX, il est confirmé que la matrice de base 8%(Ta/In)-BIT présente une structure orthorhombique pure de type Aurivillius à trois couches, une structure monoclinique de l'échantillon ZnWO_4 , une structure rhomboédrique pour la pérovskite $(\text{Bi}_{0,5}, \text{Na}_{0,5})\text{Ti}_{0,9}(\text{Ta}_{0,5}, \text{In}_{0,5})_{0,1}\text{O}_3$, une structure biphasique de composite 8%(Ta/In)-BIT/ ZnWO_4 ainsi qu'une structure monophasique unique pour le BIT/BNT influencé par le dopage. En outre, les spectres FTIR ont confirmé la présence des liaisons Bi-O et Ti-O dans les pérovskites de phase Aurivillius ce qui est en accord avec les résultats de DRX.

Les micrographies MEB ont donné des renseignements essentiels sur la morphologie des matériaux fabriqués et ont montré des variations de microstructure, présentant en évidence des tailles moyennes de grains. Les résultats de l'analyse EDX ont confirmé la présence de tous les pics concernant les éléments principaux ainsi que pour les pics des dopants.

L'analyse Raman a mis en évidence la présence simultanée des phases et montre des modes vibrationnels spécifiques modifiés par les dopants, ce qui pourrait entraîner des modifications structurales qui pourraient influencer les caractéristiques des matériaux.

Concernant la surface spécifique, les résultats de l'analyse BET confirment que le dopage avec les ions (Ta^{5+}) et (In^{3+}) améliorent la surface spécifique affectant la structure granulaire permet de fournir des sites actifs pour les réactions photocatalytiques. Ce type d'analyse détaillée des matériaux élaborés dopés offre des renseignements importants pour estimer leur capacité dans des domaines de la photocatalyse. Il est essentiel de comprendre comment la structure, la morphologie et les caractéristiques de surface spécifiques des matériaux dopés interagissent afin d'améliorer leur performance dans différents environnements catalytiques.

Références bibliographiques

- [1] S. Bouzidi, M. A. Gdaiem, S. Rebaoui, J. Dhahri, et E. K. Hlil, « Large magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) manganites », *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 126, n° 1, 2020, doi: 10.1007/s00339-019-3219-z.
- [2] A. Ounis, H. Menasra, A. Ksouri, et S. Bouzidi, « Enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B by bismuth-based three-layered nanomaterials co-doped with indium and tantalum under UV irradiation », *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 137, n° 2, p. 1175-1188, 2024, doi: 10.1007/s11144-023-02544-3.
- [3] Y. Chen, Z. Pen, Q. Wang, et J. Zhu, « Crystalline structure, ferroelectric properties, and electrical conduction characteristics of W/Cr co-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics », *J. Alloys Compd.*, vol. 612, p. 120-125, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.05.136.
- [4] H. Menasra, K. Bounab, Z. Necira, A. Meklid, et A. Boutarfaia, « Effect of the synthesis route on the structural, morphological and dielectric properties of $\text{Bi}_4(\text{Ni}_{2/3}, \text{Ta}_{1/3})_{0.08}\text{Ti}_{2.92}\text{O}_{12}$ aurivillius phases », *Int. J. Thin Film Sci. Technol.*, vol. 9, n° 3, p. 181-188, 2020, doi: 10.18576/ijtfst/090308.
- [5] V. Gupta et S. Singh, « Chemistry of Inorganic Materials Improved photocatalytic degradation of Rhodamine B dye using $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectric nanoparticles : Optimization of pH and poling », *Chem. Inorg. Mater.*, vol. 3, n° January, p. 100051, 2024, doi: 10.1016/j.cinorg.2024.100051.
- [6] T. Cheng *et al.*, « Enhanced photocatalytic activity, mechanism and potential application of Idoped- $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ photocatalysts », *Mater. Today Chem.*, vol. 23, mars 2022, doi: 10.1016/j.mtchem.2021.100750.
- [7] Anu et K. Yadav, « Optical and dielectric properties of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanocomposite », *Mater. Today Proc.*, vol. 28, n° October, p. 153-157, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.01.467.
- [8] H. Zhang *et al.*, « Tuning photoluminescence in layered Pr doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanosheets via molten salt process », *J. Alloys Compd.*, vol. 767, p. 1030-1040, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.07.184.

Chapitre III : Etude Structurale et morphologique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

- [9] C. Lavado et M. G. Stachiotti, « Fe³⁺/Nb⁵⁺ co-doping effects on the properties of Aurivillius Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics », *J. Alloys Compd.*, vol. 731, p. 914-919, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.10.112.
- [10] L. Smaili, H. Menasra, C. Benbrika, et O. Ben, « Enhanced Photocatalytic Degradation of », *React. Kinet. Mech. Catal.*, n° September, p. 2013, 2013, doi: 10.1007/s11144-023-02485-x.
- [11] 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, n° 16, p. 9680-9692, 2017, doi: 10.1039/c7ra00021a.
- [12] X. Du *et al.*, « Dielectric, ferroelectric, and photoluminescent properties of Sm-doped Bi₄Ti₃O₁₂ thin films synthesized by sol-gel method », *Ceram. Int.*, vol. 44, n° 16, p. 19402-19407, nov. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.07.174.
- [13] M. Thommes *et al.*, « Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) », *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, n° 9-10, p. 1051-1069, 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [14] Y. Qin *et al.*, « Synthesis of QDs self-modified Bi₂MoO₆/Bi₄Ti₃O₁₂ photocatalysts via controlling charge unidirectional flow for effective degradation of organic pollutants », *J. Mol. Liq.*, vol. 286, juill. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.110919.
- [15] Q. Wu, X. Liu, S. Hou, L. Qiang, K. Zhang, et Z. Yang, « Biotemplate synthesis and photocatalysis performance of multilayer porous ZnWO₄ nano-photocatalyst with rose petals as template », *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 629, nov. 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.127459.
- [16] J. Yan, Y. Shen, F. Li, et T. Li, « Synthesis and photocatalytic properties of ZnWO₄ nanocrystals via a fast microwave-assisted method », *Sci. World J.*, vol. 2013, 2013, doi: 10.1155/2013/458106.
- [17] A. O. C. Andrade *et al.*, « Enhanced photocatalytic activity of BiOBr/ZnWO₄ heterojunction: A combined experimental and DFT-based theoretical approach », *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 138, avr. 2023, doi: 10.1016/j.optmat.2023.113701.
- [18] S. M. Alshehri *et al.*, « Synthesis, characterization, multifunctional electrochemical

Chapitre III : Etude Structurale et morphologique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

- (OGR/ORR/SCs) and photodegradable activities of ZnWO₄ nanobricks », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 87, n° 1, p. 137-146, juill. 2018, doi: 10.1007/s10971-018-4698-7.
- [19] K. Qureshi, M. Z. Ahmad, I. A. Bhatti, M. Zahid, J. Nisar, et M. Iqbal, « Graphene oxide decorated ZnWO₄ architecture synthesis, characterization and photocatalytic activity evaluation », *J. Mol. Liq.*, vol. 285, p. 778-789, juill. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.04.139.
- [20] L. N. M. de Araújo *et al.*, « ZnWO₄ nanocrystals prepared by thermal plasma processing », *J. Mater. Sci.*, vol. 58, n° 16, p. 6944-6971, avr. 2023, doi: 10.1007/s10853-023-08444-0.
- [21] « Hierarchical Porous ZnWO₄ Microspheres Synthesized by Ultrasonic Spray Pyrolysis: Characterization, Mechanistic and Photocatalytic NO », vol. 62336261, n° x, p. 1-36.
- [22] S. Tang *et al.*, « Temperature Dependence of the Phase Transformation and Photoluminescence Properties of Metastable ZnWO₄ Nano-Phosphors with High UV Absorption and VIS Reflectance », *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol. 96, n° 3, p. 515-526, mars 2022, doi: 10.1134/S0036024422030220.
- [23] D. Errandonea *et al.*, « Combined Raman scattering and ab initio investigation of pressure-induced structural phase transitions in the scintillator ZnWO₄ », *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 78, n° 5, p. 1-38, 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.78.054116.
- [24] H. Cui *et al.*, « Efficient activity and stability of ZnWO₄/CdS composite towards visible-light photocatalytic H₂ evolution », *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 384, nov. 2019, doi: 10.1016/j.jphotochem.2019.112046.
- [25] V. Rathi, A. Panneerselvam, et R. Sathiyapriya, « Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) decorated ZnWO₄ heterojunctions architecture synthesis, characterization and photocatalytic activity evaluation », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 108, oct. 2020, doi: 10.1016/j.diamond.2020.107981.
- [26] V. Pavitra, B. M. Praveen, et G. Nagaraju, « Exploring the Spondias mombin (Hog plum) mediated ZnWO₄- CuWO₄ nanocomposite for photocatalysis and electrochemical

Chapitre III : Etude Structurale et morphologique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

- nitrite sensing », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 293, janv. 2023, doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.126882.
- [27] B. Chen *et al.*, « Dielectric properties of lead-free BNT-based ferroelectric ceramics near the morphotropic phase boundary », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 256, déc. 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123639.
- [28] Y. D. A. Sani, « Preprint peer review Preprint », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 85, p. 151–164., 2010.
- [29] A. Ksouri *et al.*, « Impact of Sm₂O₃ doping on PZT-PMI-PZS ternary ceramics: Phase structure, microstructure, and dielectric characteristics », *Ceram. Int.*, vol. 49, n° 23, p. 39223-39231, 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.09.266.
- [30] R. Dou *et al.*, « The modification of (Nd_{0.5}Ta_{0.5})⁴⁺ complex-ions on structure and electrical properties of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-BaTiO₃ ceramics », *Mater. Res.*, vol. 22, n° 2, 2019, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2018-0720.
- [31] N. Madoui *et al.*, « Synthesis of novel (Cr, Cu)-doped BiFeO₃ perovskite as a photocatalyst for Rhodamine B degradation under sunlight irradiation Synthesis of novel (Cr, Cu)-doped - BiFeO₃ perovskite as a photocatalyst for Rhodamine B degradation under sunlight irra », *React. Kinet. Mech. Catal.*, n° December, 2024, doi: 10.1007/s11144-024-02769-w.
- [32] H. Yang, F. Yan, Y. Lin, T. Wang, et F. Wang, « High energy storage density over a broad temperature range in sodium bismuth titanate-based lead-free ceramics », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, déc. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-06966-7.
- [33] F. M. Alzahrani *et al.*, « Electrochemical and Photocatalysis Properties of Bi_{0.5}(Na_{0.9}K_{0.1})_{0.5}TiO₃ Based Ceramics », *Integr. Ferroelectr.*, vol. 240, n° 1, p. 46-52, 2024, doi: 10.1080/10584587.2023.2296324.
- [34] R. Rahal, M. Abba, Z. Necira, et S. Eddine, « perovskite material used as a photocatalyst for methylene blue degradation under sunlight irradiation », *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 137, n° 4, p. 2377-2393, 2024, doi: 10.1007/s11144-024-02635-9.
- [35] M. Shen *et al.*, « High room-temperature pyroelectric property in lead-free BNT-BZT ferroelectric ceramics for thermal energy harvesting », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, n°

Chapitre III : Etude Structurale et morphologique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

- 5, p. 1810-1818, mai 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.012.
- [36] J. Petzelt *et al.*, « Infrared, Raman and high-frequency dielectric spectroscopy and the phase transitions in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, n° 15, p. 2719-2731, 2004, doi: 10.1088/0953-8984/16/15/022.
- [37] I. G. Siny, E. Husson, J. M. Beny, S. G. Lushnikov, E. A. Rogacheva, et P. P. Syrnikov, « Raman scattering in the relaxor-type ferroelectric $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ », *Ferroelectrics*, vol. 248, n° 1, p. 57-78, 2000, doi: 10.1080/00150190008223669.
- [38] H. Lidjici et H. Khemakhem, « Morphotropic phase boundary in $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead free system: XRD and Raman spectroscopy studies », *Ceram. - Silikaty*, vol. 60, n° 3, p. 205-209, 2016, doi: 10.13168/cs.2016.0031.
- [39] M. Zannen, H. Khemakhem, A. Kabadou, et M. Es-Souni, « Structural, Raman and electrical studies of 2 at.% Dy-doped NBT », *J. Alloys Compd.*, vol. 555, p. 56-61, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.12.002.
- [40] S. Singh *et al.*, « Synthesis of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-BaTiO}_3$ nanocomposite, manifesting high dielectric and unique magnetic nature applicable in heterogeneous photocatalytic activity for degradation of Rhodamine B dye », *Mater. Technol.*, vol. 36, n° 8, p. 476-491, 2021, doi: 10.1080/10667857.2020.1774228.
- [41] A. Gupta, V. R. Reddy, R. Kurchania, et O. Subohi, « Synthesis of $\text{Bi}_4.5\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ by co-precipitation route and optimization of calcination and sintering temperatures », *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 125, n° 11, p. 0-6, 2019, doi: 10.1007/s00339-019-3088-5.
- [42] P. Sari, S. N. Himmah, A. Hardian, N. Aini, et A. Prasetyo, « Synthesis and characterization of plate-like vanadium doped $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ prepared via KCl molten salt method », *Commun. Sci. Technol.*, vol. 7, n° 2, p. 175-180, 2022, doi: 10.21924/cst.7.2.2022.940.
- [43] Anu et K. Yadav, « Optical and dielectric properties of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanocomposite », *Mater. Today Proc.*, vol. 28, p. 153-157, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.01.467.
- [44] F. Liu *et al.*, « Structural, electrical and photoluminescence properties of Er^{3+} -doped

Chapitre III : Etude Structurale et morphologique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

SrBi₄Ti₄O₁₅ —Bi₄Ti₃O₁₂ inter-growth ceramics », *Front. Mater. Sci.*, vol. 13, n° 1, p. 99-106, 2019, doi: 10.1007/s11706-019-0454-3.

[45] A. Chemistry, « , k. bounab ».

[46] G. Rajashekhar, T. Sreekanth, A. R. James, U. Ravi Kiran, et P. Sarah, « Dielectric properties of sodium and neodymium substitute to A-Site SrBi₄Ti₄O₁₅ ceramics », *Ferroelectrics*, vol. 558, n° 1, p. 79-91, 2020, doi: 10.1080/00150193.2020.1735891.

CHAPITRE IV

Étude photocatalytique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

CHAPITRE IV : Étude photocatalytique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

IV.1. Introduction

La dégradation photocatalytique des contaminants organiques est un domaine d'application important dans le traitement des eaux usées. Pour améliorer les propriétés photocatalytiques des matériaux, il est indispensable de comprendre leur mécanisme photocatalytique.

Cette recherche se concentre sur l'utilisation de matériaux synthétisés comme le BIT dopé et les composites basés sur ce dernier, caractérisés dans le chapitre précédent, pour la photocatalyse sous irradiation UV. Elle vise la dégradation d'un colorant organique comme la Rhodamine B. Nous nous penchons d'abord sur la vitesse de dégradation du RhB afin d'évaluer la performance des divers catalyseurs dopés ainsi que les composites à base de BIT dans le but de déterminer l'effet de l'hétérojonction sur l'efficacité photocatalytiques. Par la suite, nous détectons les espèces réactives engagées dans le processus de photodégradation, telles que les radicaux hydroxyles et les superoxydes, afin d'approfondir notre compréhension des mécanismes impliqués. Pour conclure, nous suggérons une technique photocatalytique fondée sur les résultats expérimentaux, en incorporant les constatations concernant les espèces réactives et les taux de dégradation, afin de proposer des solutions pérennes et performantes pour le traitement des eaux usées.

IV.2. Étude photocatalytique des précurseurs

IV.2.1. Photocatalyse du BIT dopé au Ta et In (8%(Ta/In)-BIT)

IV.2.1.1. Caractérisation optique du 8%(Ta/In)-BIT

Nous avons examiné les caractéristiques d'absorption optique du 8%(Ta/In)- BIT, comme illustré dans la figure IV.1. Le spectre d'absorption du 8 % (Ta/In)-BIT présente un pic d'absorption significatif dans la région UV, avec une énergie de bande interdite estimée à 3,2 eV mentionné dans la figure IV.1(b). La technique de préparation par sels fondus, indique que le dopage ionique pourrait aider à diminuer la largeur de la bande interdite. Cette valeur est en accord avec celles rapportées par T.Cheng et al [1]. et Siying Niu et al [2]. Ces résultats soulignent le potentiel considérable de ce système en tant que matériau photoactif, ce comportement est particulièrement intéressant pour les applications photocatalytiques, où l'absorption de photons UV permet l'excitation des électrons et la création de paires électron-trou, étapes essentielles pour déclencher les réactions de dégradation des polluants [3]. La réduction notable de l'absorption dans la région visible suggère que le 8 % (Ta/In)-BIT n'est pas efficace pour capter la lumière visible, ce qui limite ses applications à des environnements où

la lumière UV est prédominante. Cependant, le faible taux d'absorption dans cette région peut aussi être vu comme un avantage dans des applications où l'on souhaite une grande transparence, comme dans le cas des fenêtres autonettoyantes. En effet, ces fenêtres sont conçues pour permettre à la lumière visible de passer sans être absorbée, tout en utilisant des propriétés spéciales (comme un revêtement photoactif) pour décomposer la saleté à la surface, facilitant ainsi leur nettoyage.

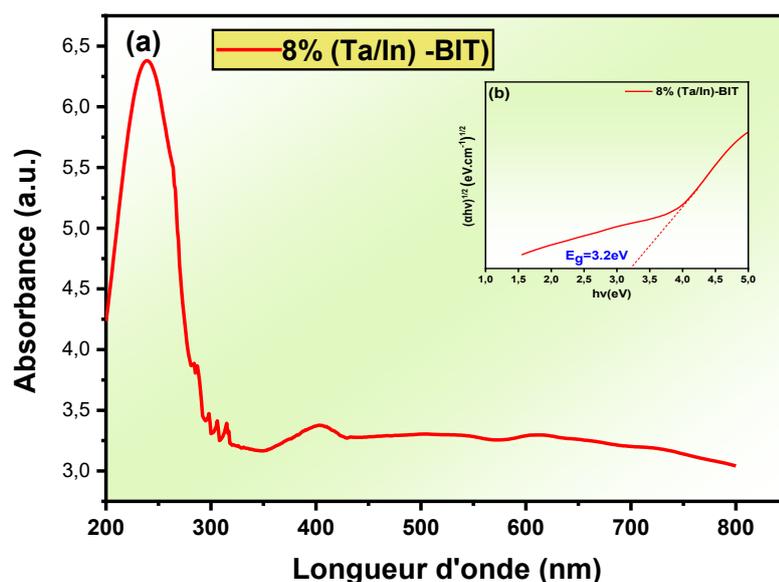


Figure IV.1 : (a) Spectre d'absorption de 8 % (Ta/In)-BIT (b) les tracés de $(\alpha hv)^{1/2}$ en fonction de l'énergie ($h\nu$)

IV.2.1.2. Photodégradation du colorant Rhodamine B (RhB) par le 8%(Ta/In)-BIT

Le BIT dopé a été évalué pour sa capacité photocatalytique à travers la dégradation d'un polluant organique (Rhodamine B), dans une solution aqueuse sous irradiation UV. La figure IV.2 montre le spectre d'absorption de la Rhodamine B (RhB), qui indique le profil d'absorption de la période d'irradiation en utilisant le catalyseur BIT à 8 % (Ta/In). Le pic d'absorption à 554 nm correspond à l'absorption maximale caractéristique de la Rhodamine B. Il est important de souligner que l'absorption maximale de la solution dégradée présente un déplacement hypsochromique par rapport à la période d'irradiation, ce déplacement hypsochrome du pic d'absorption est attribué au mécanisme de dééthylation du groupe éthyle lié à l'azote au cours de la dégradation du colorant, comme mentionné dans l'étude de Daljit Kaur et al [4].

CHAPITRE IV : Étude photocatalytique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

La figure IV.2(b) représente les essais de photodégradation qui montrent une efficacité remarquable de 97.63 % après 180 minutes d'exposition sous irradiation UV. La dégradation du Rh-B s'effectue par des procédés de N-déthylation ou de fragmentation du chromophore. La décoloration survient rapidement suite à la séparation du chromophore. La figure.IV.3 illustre les étapes de dégradation du colorant RhB par la réaction de dééthylation [4].

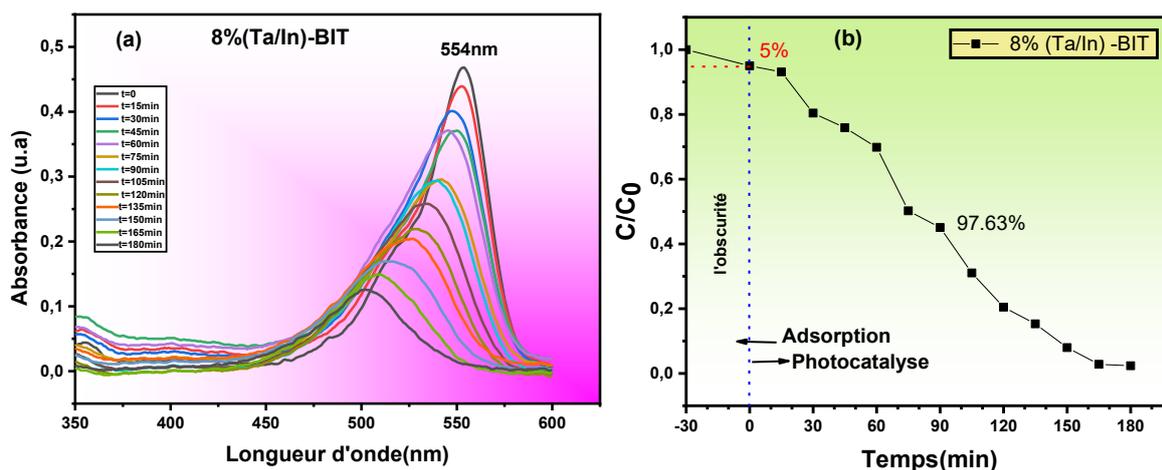


Figure IV.2 : (a) Spectre d'absorption du RhB montre l'effet de l'ajout de 8%(Ta/In) -BIT (b) photodégradation % du RhB en fonction du temps d'irradiation

La dégradation rapide du colorant Rhodamine B, avec une réduction continue de l'absorbance à 554 nm, démontre que le dopage améliore significativement les performances photocatalytiques du BIT, la proportion est exprimée par [5] :

$$R_{(\text{RhB})} (\%) = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100. \quad \text{Eq.IV.1}$$

Ce résultat dépasse ceux obtenus avec d'autres matériaux similaires, ainsi mentionné dans le tableau IV.1, comme le $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, qui atteint un taux de dégradation de 95 % en 360 minutes, le $\text{Nd-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, avec 93 % en 360 minutes ou le $\text{Fe}^{3+}\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ avec 97.11% en 180 minutes.

CHAPITRE IV : Étude photocatalytique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

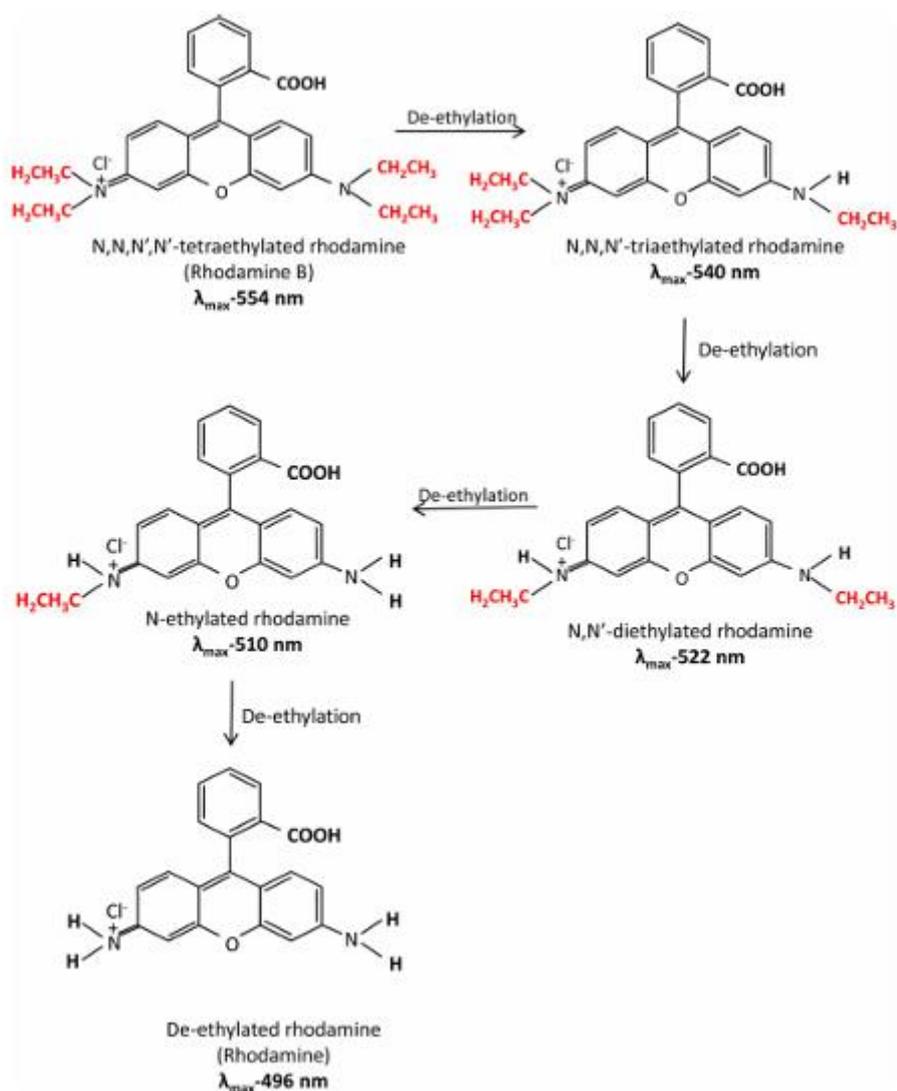


Figure.IV.3 : Les étapes de dégradation du RhB par la réaction de dééthylation

Tableau IV.1 : Comparaison des études photocatalytiques pour dégrader des colorants avec des matériaux à base de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dopés dans le site B et/ou A

Catalyseur	Polluant	Dégradation (%)	Temps (min)	Réf
Nd- $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	Orange de méthyle	93	360	[6]
$\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	Orange de méthyle	95	360	[7]
Fe^{3+} - $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	Rhodamine B	97.11	180	[8]
(Ta/In)-BIT	Rhodamine B	97.63	180	Ce travail

CHAPITRE IV : Étude photocatalytique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

D'après ce tableau le BIT dopé présente un potentiel significatif pour des utilisations dans la purification des eaux résiduaires qui contiennent des colorants organiques comme la Rhodamine B. Par comparaison avec les autres recherches photocatalytiques, le dopage joue un rôle déterminant dans l'amélioration des caractéristiques du BIT. Notamment, l'utilisation conjointe du tantale et de l'indium pourrait prolonger la durée de vie des porteurs de charge ce qui favorise la séparation des charges tout en diminuant la recombinaison des paires électron-trou.

IV.2.1.3. Cinétique de la dégradation du RhB par le 8%(Ta/In)-BIT

L'analyse cinétique présentée dans la figure IV.4 révèle que la dégradation de la Rhodamine B par le 8 % (Ta/In)-BIT suit un modèle de pseudo-premier ordre, avec une constante de vitesse $k_{app} = 0,0252 \pm 0.00572 \text{ min}^{-1}$, cette cinétique est typique des réactions photocatalytiques où le taux de réaction est proportionnel à la concentration du polluant restant. L'ajustement des données expérimentales au modèle non linéaire indique un bon accord, ce qui valide l'efficacité du catalyseur dans cette configuration. L'équation de la réaction de pseudo-premier ordre est donnée comme suit [9] :

$$C = A \times \exp(-k \times t) + E \quad \text{Eq.IV.2}$$

Où :

C : Concentration de RhB à l'instant t

A : L'amplitude

k_{app} : Constante de vitesse du pseudo-premier ordre (min^{-1})

E : Concentration résiduelle ou d'équilibre final après dégradation complète.

t : temps d'irradiation (min).

Cette analyse cinétique est essentielle pour comprendre le mécanisme de réaction et optimiser les performances du catalyseur pour les applications environnementales.

CHAPITRE IV : Étude photocatalytique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

Avec Origin 2018, la dégradation du colorant a été analysée à l'aide de la méthode des moindres carrés non linéaires pour estimer les paramètres constants k_{app} , A, E et R^2 , la constante de vitesse est de $k_{app} = 0.0252 \pm 0.00572 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.90684$.

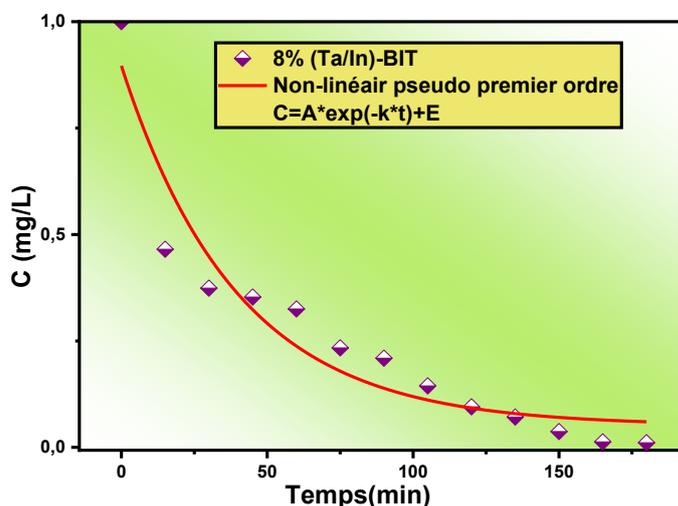


Figure IV.4 : Analyse de la cinétique expérimentale et du pseudo-premier ordre non linéaire pour la dégradation du RhB

IV.2.1.4. Détermination des piègeurs (scavengers) de la photodégradation du RhB par 8%(Ta/In)-BIT

En général, les espèces réactives de l'oxygène (ROS) agissent souvent comme un composant crucial dans de nombreux processus de réaction chimique, et il est nécessaire de clarifier les ROS dominantes dans ce processus de réaction. Afin d'étudier le mécanisme du processus de dégradation photocatalytique, des expériences de capture de radicaux actifs ont été réalisées. L'alcool isopropanol (IPA), l'oxalate de sodium ($C_2Na_2O_4$) et le nitrate de sodium ($NaNO_3$) ont été utilisés comme piègeurs de radical hydroxyle ($\bullet OH$), (h^+) et l'anion superoxyde radical ($\bullet O_2^-$) respectivement. La concentration de l'agent de capture était de 2 mmol/L, les autres parties de l'expérience de photodégradation étaient cohérentes avec les étapes photocatalytiques précédentes. D'après la figure IV.5, et les résultats du tableau IV.2, l'efficacité de la photodégradation du RhB en présence de catalyseur BIT dopé était évidemment inhibée lorsque l'ajout de l'oxalate de sodium ($C_2Na_2O_4$), ce qui signifie que les trous positifs (h^+) jouent un rôle crucial dans le processus photocatalytique similaire aux résultats rapportés par P. Thiruramanathan (2023) [10]. Cependant, le taux d'élimination de RhB diminue lorsque l'IPA et ($NaNO_3$) sont présent dans la solution aqueuse, ce qui est légèrement inférieur à celui sans

CHAPITRE IV : Étude photocatalytique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

réactifs piègeurs. Par conséquent, on suppose que les espèces $\bullet\text{OH}$ et $(\bullet\text{O}_2^-)$ jouent un rôle mineur dans le processus de dégradation photocatalytique de RhB car des effets négligeables ont été observés après l'introduction de l'IPA et (NaNO_3) comme piègeurs.

Tableau IV.2 : Les valeurs de taux de dégradation du RhB par le catalyseur (Ta/In)-BIT avant et après les tests d'extinction qu'ont été effectués par divers piègeurs.

Taux de dégradation de RhB %	
15.23	$\text{C}_2\text{Na}_2\text{O}_4$
86.14	NaNO_3
81.43	IPA
98	Sans scavenger

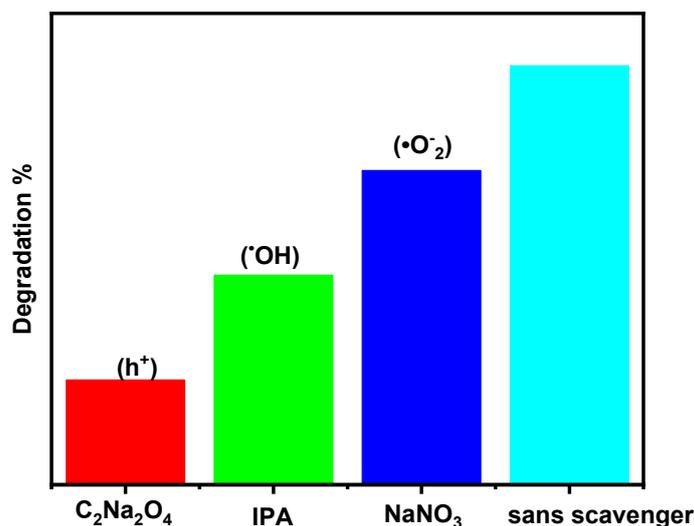
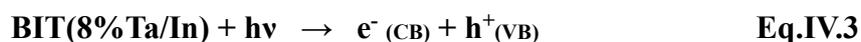


Figure IV.5 : Effet des espèces de piègeage actives (scavengers) sur la dégradation du RhB par le photocatalyseur (Ta/In)-BIT.

IV.2.1.5. Mécanisme de dégradation du RhB par le 8%(Ta/In)-BIT

Lors de l'irradiation UV, les photons dont l'énergie est égale ou supérieure à la bande interdite excitent les électrons de la bande de valence (VB) vers la bande de conduction (CB), laissant derrière eux des trous dans la VB [11].



Les électrons se déplacent vers la bande de conduction, tandis que les trous restent dans la bande de valence, les électrons photogénérés dans la bande de conduction (e^-) et les trous

CHAPITRE IV : Étude photocatalytique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

dans la bande de valence (h^+) entraînent des réactions d'oxydation et de réduction à la surface du BIT dopé.

Ces réactions conduisent à la formation d'espèces réactives de l'oxygène, telles que les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) et les anions superoxydes ($\bullet\text{O}_2^-$), qui sont très réactifs et peuvent dégrader les polluants organiques [12].

- **Réaction d'oxydation (bande de valence)**



- **Réaction de réduction (bande de conduction)**



Le dopage à l'indium et au tantale contribue à améliorer la séparation des charges et à minimiser la recombinaison, ce qui est confirmé par l'efficacité accrue observée dans la dégradation de la Rhodamine B. Les espèces réactives de l'oxygène formées à la surface du matériau décomposent les molécules de Rhodamine B en produits plus simples.

- **$\text{RhB} + \bullet\text{OH} + \bullet\text{O}_2^- \rightarrow \text{produits intermédiaires} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Produits}$** Eq.IV.6

Ce mécanisme, commun aux photocatalyseurs à base de semi-conducteurs, est renforcé ici par l'ajout des dopants qui modifient la structure électronique du BIT, permettant une plus grande efficacité dans l'absorption de la lumière UV et une meilleure séparation des porteurs de charge. En réduisant la recombinaison électron-trou, le 8 % (Ta/In)-BIT offre ainsi une meilleure conversion de l'énergie lumineuse en réactions chimiques, ce qui en fait un matériau prometteur pour des applications de dépollution.

La détermination des potentiels de bande de conduction (CB) et de bande de valence (VB) pour 8%(Ta/In)-BIT a été réalisée grâce à l'application des équations suivantes (Eq.IV.7 et Eq.IV.8) comme décrit dans la référence de Menasra et al [13].

- $E_{VB} = \chi - E_e + E_g / 2$ Eq.IV.7

- $E_{CB} = E_{VB} - E_g$ Eq.IV.8

CHAPITRE IV : Étude photocatalytique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

Ici, χ est l'électronégativité absolue du semi-conducteur, E_e est l'énergie des électrons libres sur l'échelle de l'hydrogène (environ 4,5 eV) et E_g est l'énergie expérimentale de la bande interdite pour 8%(Ta/In)-BIT (3,2 eV). Les potentiels de VB et CB de 8%(Ta/In)-BIT sont respectivement de 1,92 eV et -1,28 eV, calculés par la formule ci-dessus. Sur la base de toutes les parties précédentes de ce travail, la photodégradation de RhB sur le catalyseur 8%(Ta/In)-BIT peut être décrite à l'aide de la figure IV.6.

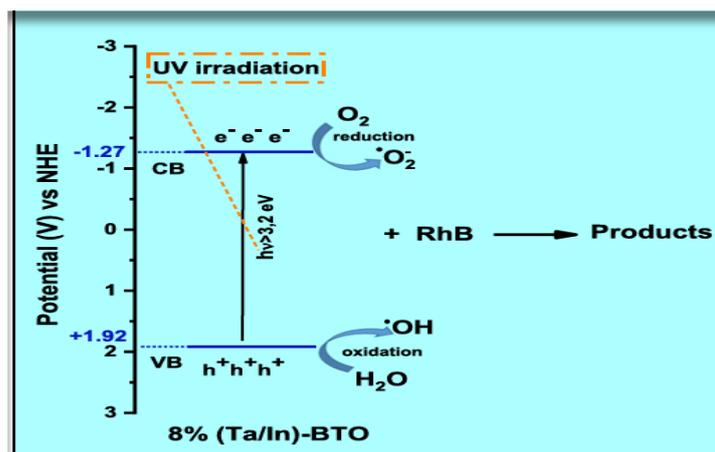


Figure IV.6: Mécanisme photocatalytique du 8%(Ta/In)-BIT pour la dégradation du RhB

IV.2.2. Photocatalyse du $ZnWO_4$

IV.2.2.1. Caractérisation optique du $ZnWO_4$

Comme le montre la figure IV.7, nous avons analysé les propriétés d'absorption optique du $ZnWO_4$. L'intensité d'absorption du $ZnWO_4$ est notable dans la zone UV, tandis qu'elle est moins marquée dans la zone visible (400-500), et son énergie de bande interdite est estimée à $E_g=3,56\text{eV}$, ces résultats sont proches de ceux obtenus par l'étude de Qi Wu, Xiangchun Liu(2021) [14] et Saad M. Alshehri (2018) [15]. Cette valeur E_g légèrement supérieure à celles rapportées par Yu Huang et ses collègues, dont la valeur est de 3.37eV [16]. Cette différence peut être due aux différents environnements structuraux cristallins, tels que les longueurs de liaison W–O. Comme rapporté par Yu Huang [16], $ZnWO_4$, en tant que structure wolframite typique, l'atome de tungstène est entouré de six atomes d'oxygène pour former des octaèdres WO_6 , et sa bande de conduction et sa bande de valence étaient principalement composées d'orbitales W 5d et d'orbitales O 2p. Ainsi, les différentes interactions entre les orbitales des éléments W et O dans différents champs cristallins influenceraient la bande interdite. L'absorption des rayons UV stimule les électrons et génère des paires électron-trou, phases

CHAPITRE IV : Étude photocatalytique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

cruciales pour initier les réactions d'élimination des contaminants. La diminution du pic d'absorption dans la zone visible indique que le ZnWO_4 est adapté aux applications photocatalytiques sous l'effet de la lumière UV. Cependant, son efficacité pourrait se réduire dans les applications qui nécessitent une lumière visible, à moins que sa bande interdite ne soit conçue ou modifiée par dopage ou formation d'un composite avec un autre matériau.

IV.2.2.2. Photodégradation du colorant RhB par le ZnWO_4

Nous avons estimé la capacité du ZnWO_4 à dégrader un polluant organique (la Rhodamine B) dans une solution aqueuse sous l'effet de l'irradiation UV. L'illustration IV.8, décrit le spectre d'absorption de la Rhodamine B (RhB), démontrant ainsi le profil d'absorption pendant la période d'irradiation grâce au catalyseur ZnWO_4 . L'absorption maximale spécifique de la Rhodamine B est indiquée par son pic d'absorption situé à 554 nm. La figure IV.8(b) illustre les tests de photodégradation, démontrant une efficacité de 71,5 % suite à 180 minutes d'exposition aux rayons UV. Les informations indiquent que le ZnWO_4 est performant sous la lumière UV, cependant, une optimisation supplémentaire pourrait être requise afin d'obtenir une dégradation totale dans un temps réduit ou d'optimiser son rendement.

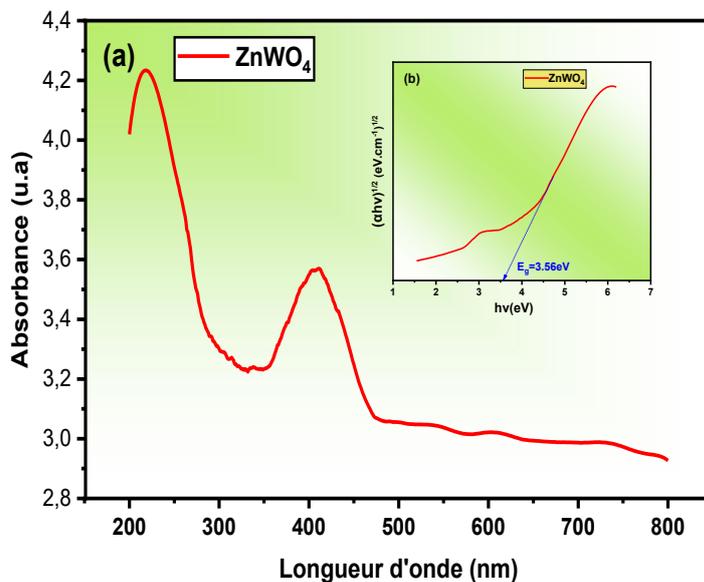
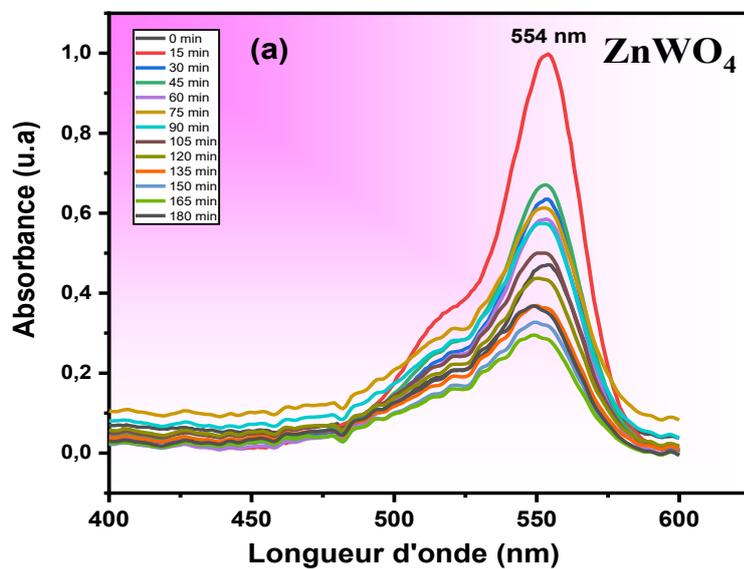


Figure IV.7: (a) Spectre d'absorption de ZnWO₄ (b) les tracés de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) pour ZnWO₄



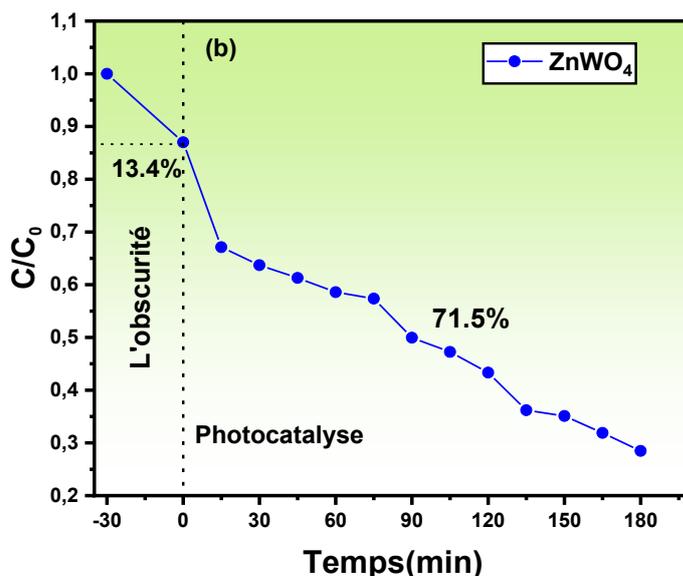


Figure IV.8 : (a) Spectre d'absorption du RhB en présence du ZnWO₄, (b) photodégradation % du RhB en fonction du temps

IV.2.2.3. Cinétique de la dégradation du RhB par le ZnWO₄

La figure IV.9 présente une analyse cinétique qui indique que la dégradation de la Rhodamine B par le ZnWO₄ suit un modèle pseudo-premier ordre, avec une vitesse k_{app} correspondant à $k_{app} = 0,01089 \pm 0,00437 \text{min}^{-1}$, $R^2 = 0,90477$, cette cinétique est caractéristique des réactions photocatalytiques, dans lesquelles le degré de réaction correspond proportionnellement à la teneur en polluant restant. L'adaptation des données d'expérience au modèle non linéaire révèle un accord satisfaisant, confirmant ainsi la performance du catalyseur dans ce mode.

L'évaluation cinétique fournit des détails précieux sur la façon d'améliorer la réaction photocatalytique afin de maximiser le temps de dégradation. Une connaissance plus détaillée des facteurs influençant k_{app} pourrait permettre d'optimiser ultérieurement, en modifiant notamment la concentration du catalyseur, l'intensité de l'irradiation UV ou le pH de la solution.

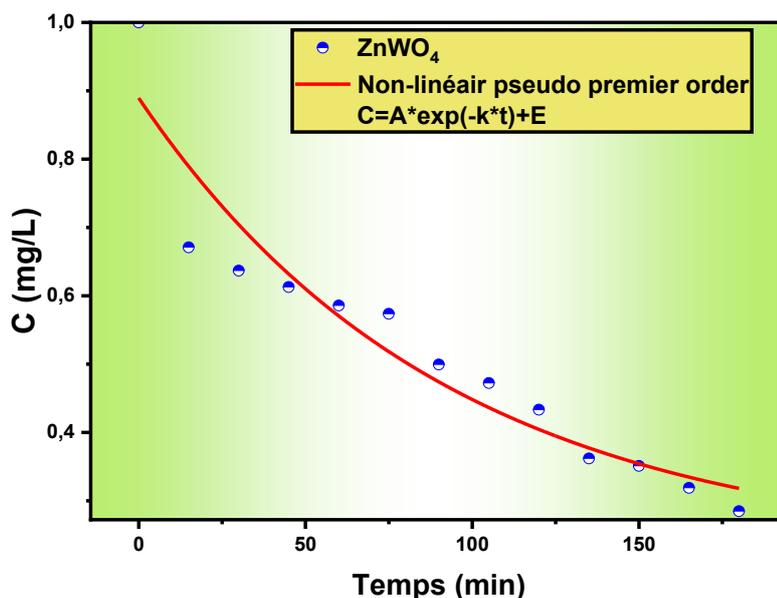


Figure IV.9 : La cinétique expérimentale et du pseudo-premier ordre non linéaire pour la dégradation du RhB par l'échantillon ZnWO₄

IV.2.2.4. Détermination des piègeurs (scavengers) de la photodégradation du RhB par le ZnWO₄

D'après la figure IV.10 et les résultats présentés dans le tableau IV.3, l'efficacité de la dégradation photocatalytique du RhB en présence du catalyseur ZnWO₄ est clairement limitée par l'ajout de Nitrate de sodium et d'alcool isopropanol. Par contre, l'oxalate de sodium influence légèrement la dégradation photocatalytique du RhB. En effet le taux de dégradation atteint 6.20% après l'ajout de NaNO₃ et 15.95% après l'ajout de IPA et 67.25% après l'ajout de C₂Na₂O₄. Par conséquent, les espèces actives ($\bullet\text{O}_2^-$) et ($\bullet\text{OH}$) notamment ($\bullet\text{O}_2^-$) ont un impact significatif sur ce processus, ces résultats ressemblent aux recherches rapportés par Yu Huang et al [16].

Tableau IV.3 : Les valeurs de taux de dégradation du RhB par le catalyseur ZnWO₄ avant et après les tests d'extinction qu'ont été effectués par divers piègeurs

Taux de dégradation de RhB %	
6.20	Nitrate de sodium
15.95	Alcool isopropanol
67.25	Oxalate de sodium
71.5	Sans scavenger

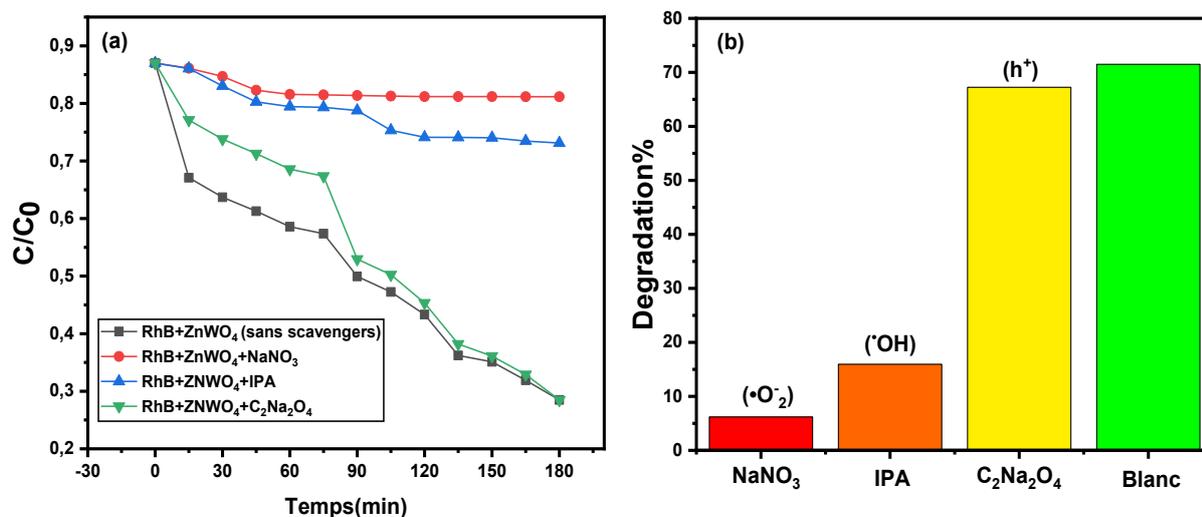
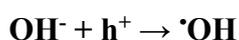
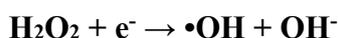
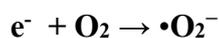


Figure IV.10 : (a) Photodegradation de RhB sans et avec les agents de piégeage, (b) effet des espèces de piégeage actives (scavengers) sur la dégradation du RhB par le photocatalyseur ZnWO₄

IV.2.2.5. Mécanisme de dégradation du RhB par le ZnWO₄

La séparation des paires d'électrons et de trous après irradiation lumineuse est le processus fondamental de la photocatalyse des semi-conducteurs. Les paires d'électrons et de trous pourraient migrer vers les surfaces des semi-conducteurs et être capturées par l'O₂ et l'H₂O adsorbés à la surface pour produire respectivement des radicaux (•O₂⁻) et (•OH). Ces radicaux générés peuvent éventuellement conduire à la destruction efficace de RhB [12]. Les étapes suivantes constituent le parcours de réaction pour éliminer le RhB par le catalyseur ZnWO₄ :



CHAPITRE IV : Étude photocatalytique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

La position de la bande de conduction (CB) et de la bande de valence (VB) du semi-conducteur $ZnWO_4$ peut être calculée par les formules suivantes [14].

$$E_{VB} = \chi - E_e + 0.5E_g$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g$$

Selon l'étude rapportés par Pan Li et al [17], la valeur χ de $ZnWO_4$ est de 4,704 eV. Les potentiels de VB et CB de $ZnWO_4$ avec une bande interdite de **3,56 eV** sont respectivement de **1,984 eV** et **-1,576 eV**, calculés par la formule ci-dessus.

IV.2.3. Photocatalyse du $(Bi_{0,5}, Na_{0,5})Ti_{0,9}(Ta_{0,5}, In_{0,5})_{0,1}O_3$

IV.2.3.1. Caractérisation optique du $(Bi_{0,5}, Na_{0,5})Ti_{0,9}(Ta_{0,5}, In_{0,5})_{0,1}O_3$

Le titanate de bismuth et de sodium (BNT), également connu sous le nom de $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$, est un matériau ferroélectrique sans plomb bien connu est souvent étudié pour ses propriétés piézoélectriques, diélectriques et optiques, cependant, les céramiques BNT ont une bande interdite relativement large, généralement comprise entre 3,1 et 3,5 eV [18].

La figure IV.11(a) présente le spectre d'absorption UV-visible de l'échantillon 10%(Ta/In)-BNT synthétisé par la méthode sels fondus dopé avec l'indium et le tantale, les pics d'absorption suggèrent que le matériau absorbe fortement la lumière dans la région UV, avec une évaluation de la bande interdite de 2.39eV (figure IV.11(b)), cette valeur est inférieur aux résultats rapportés par R.Rahal et al qui atteint (2.73eV) [19], et par Vaishali Gupta et al qui atteint 3.23 eV [20]. Cela indique que le dopage avec de l'indium et du tantale a déplacé sa bande interdite, probablement de la région UV vers le bord inférieur de la région visible. Cette modification de la bande interdite par dopage améliore le potentiel du matériau pour l'activité photocatalytique.

IV.2.3.2. Photodégradation du colorant RhB par le BNT dopé

Le spectre d'absorption de la Rhodamine B (RhB), illustré dans la figure IV.12(a), représente le profil d'absorption pour la période d'irradiation en employant le catalyseur 10%(Ta/In)-BNT. L'absorbance a diminué progressivement, indiquant que la réaction photocatalytique a été initiée sous le contrôle du catalyseur et de l'exposition à la lumière UV. Les expériences de photodégradation illustrées dans la figure IV.11(b) démontrent une efficacité de 62 % après 180 minutes d'exposition au rayonnement UV. Ce résultat est supérieur à celui

CHAPITRE IV : Étude photocatalytique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

réalisé avec d'autres matériaux similaires, comme BNT-NFS qui atteint un taux de dégradation de 60 % en 210 minutes [19].

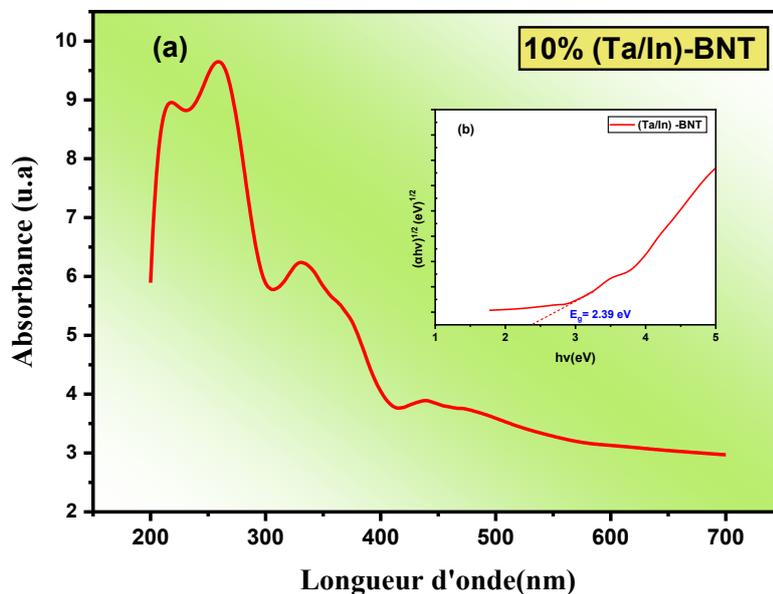


Figure IV.11 : (a) Spectre d'absorption UV-Visible 10%(Ta/In)-BNT, (b) la bande interdite du 10%(Ta/In)-BNT.

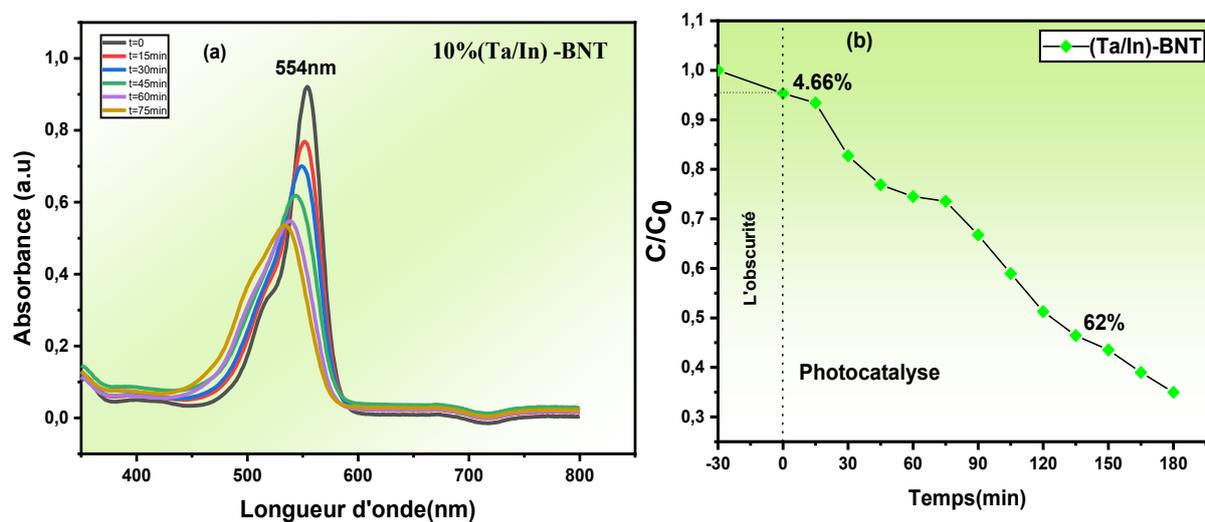
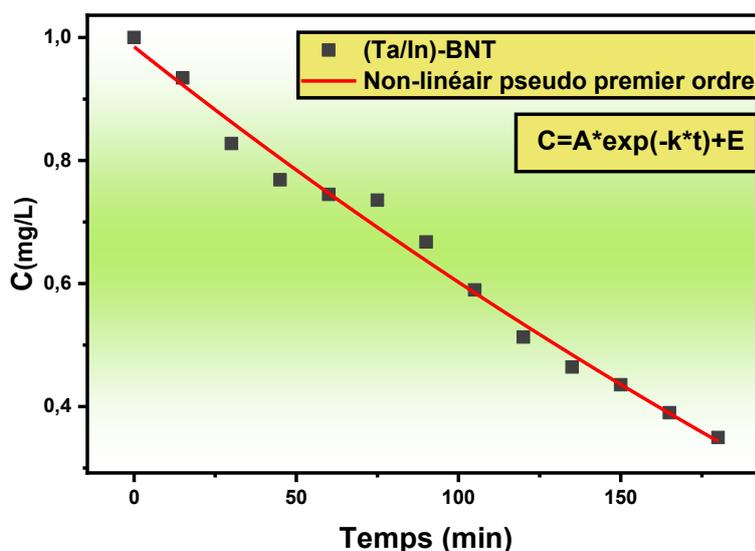


Figure IV.12 : (a) Spectre d'absorption du RhB en présence de 10%(Ta /In)-BNT, (b) photodégradation % du RhB en présence de 10%(Ta /In)-BNT

IV.2.3.3. Cinétique de la dégradation du RhB par 10%(Ta/In)-BNT

La cinétique de dégradation du RhB par le 10%(Ta/In)-BNT illustré dans la figure IV.13, montre que la concentration de RhB diminue exponentiellement, cette diminution accélère efficacement la dégradation du RhB lorsqu'il est exposé à la lumière UV. L'analyse cinétique indique que la dégradation de la Rhodamine B par le 10%(Ta/In)-BNT suit un modèle de pseudo-premier ordre, avec une vitesse **kapp** correspondant à $0,00186 \pm 0,00144\text{min}^{-1}$, $R^2=0,98498$. Cette cinétique est caractéristique des réactions photocatalytiques, dans lesquelles le degré de réaction correspond proportionnellement à la teneur en contaminant restant.

Le dopage avec de l'indium et du tantale améliore son activité photocatalytique sous l'irradiation UV. Ces dopants améliorent les propriétés d'absorption et aident à réduire la recombinaison des paires électron-trou, ce qui conduit à un processus de dégradation plus efficace.



FigureIV.13 : Cinétique de dégradation du colorant RhB par 10%(Ta/In)-BNT

IV.3. Étude photocatalytique de composite

Après avoir examiné les résultats de recherche sur la dégradation photocatalytique du RhB par différents catalyseurs dopés, et observé l'impact du dopage de l'indium et du tantale sur les performances photocatalytiques, nous nous concentrons actuellement sur l'influence de l'hétérojonction de composite à base de BIT tels que : 8(Ta/In)-BIT/ZnWO₄ sur l'efficacité photocatalytique sous l'irradiation UV.

IV.3.1. Photocatalyse de 8%(Ta/In)-BIT/ZnWO₄

IV.3.1.1. Caractérisation optique de 8%(Ta/In)-BIT/ZnWO₄

Nous avons analysé les propriétés d'absorption optique du composite 8%(Ta/In)-BIT/ZnWO₄ comme la montre dans la figure IV.14, le spectre d'absorption UV-Vis du 8 % (Ta/In) BIT/ZnWO₄ présente un pic d'absorption significatif dans la région UV et certain niveau d'absorption s'étendant dans la région visible, similaire à celle rapportés par l'étude de Pan Li et al [17], ce décalage du bord d'absorption vers la région visible indique que le composite (BIT/ZnWO₄) a une absorption lumineuse améliorée par rapport aux composants individuels, (b) ZnWO₄ et (a) BIT, cette absorption plus large confirme un effet synergique entre BIT et ZnWO₄.

La figure IV.14 (b) montre la bande interdite du composite environ 3.15eV ce qui est inférieure à celle du BIT dopé (3.2 eV) et du ZnWO₄ (3.56 eV). Par conséquent la combinaison de ces matériaux diminue la bande interdite à cause de la formation des niveaux d'énergie intermédiaires et la modification de la structure électronique local réduisant ainsi la recombinaison des paires électron-trou, ce qui pourrait optimiser le fonctionnement photocatalytique.

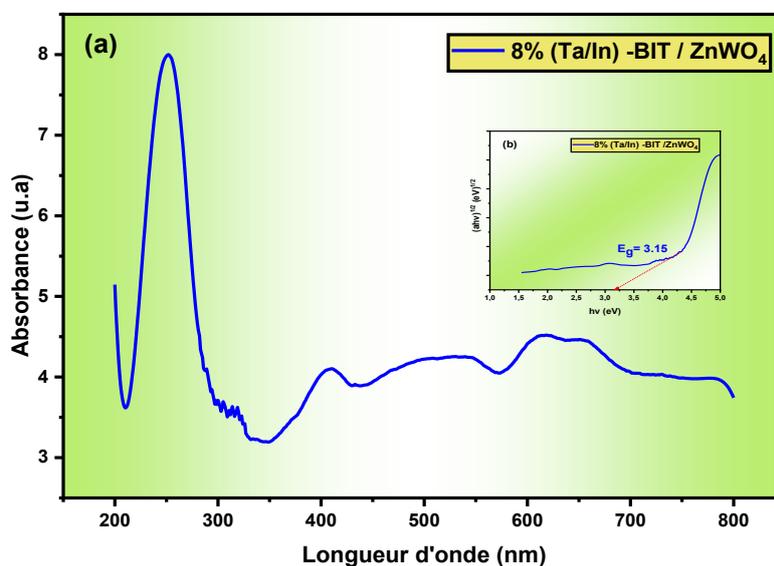


Figure IV.14 : (a) Spectre d'absorption UV-Visible BIT/ZnWO₄, (b) la bande interdite (E_g) du composite BIT/ZnWO₄.

❖ **Photoluminescence**

L'émission de photoluminescence est une technique utile pour étudier la génération, le transfert et la recombinaison des porteurs de charge photogénérés. Une faible intensité des spectres PL indique une efficacité de séparation élevée des paires électron-trou, ce qui est un facteur crucial pour les performances photocatalytiques [21]. Cependant une intensité de PL plus élevée indique généralement un taux plus élevé de recombinaison électron-trou, ce qui signifie que davantage de porteurs de charge (électrons et trous) se recombinent sans contribuer à la photocatalyse [16]. Le spectre de photoluminescence (PL) présenter dans la figure IV.15 illustre le comportement d'émission de trois matériaux : BIT dopé à 8% (Ta/In), $ZnWO_4$ et le composite BIT/ $ZnWO_4$, qui ont été enregistrés avec la longueur d'onde d'excitation à 300 nm. Tous les échantillons présentent de larges pics d'émission de 300 à 600 nm, et des pics centrés à 475 nm, ce qui est proche avec l'étude rapportés par Z. Cui et al [22].

La courbe noire correspond au spectre PL du composite 8 % (Ta/In)-BIT/ $ZnWO_4$, qui montre l'intensité PL la plus faible parmi les trois matériaux, la suppression significative de l'intensité PL dans le composite BIT/ $ZnWO_4$ indique que le taux de recombinaison des porteurs de charge est relativement lent, par conséquent la combinaison de BIT et de $ZnWO_4$ forme une hétérojonction qui favorise une séparation efficace des charges, réduisant encore la recombinaison électron-trou [23]. Cela signifie que le matériau composite 8 % (Ta/In)-BIT/ $ZnWO_4$ a plus de porteurs de charge disponibles (électrons et trous) pour les réactions photocatalytiques, ce qui conduit à une activité photocatalytique plus élevée.

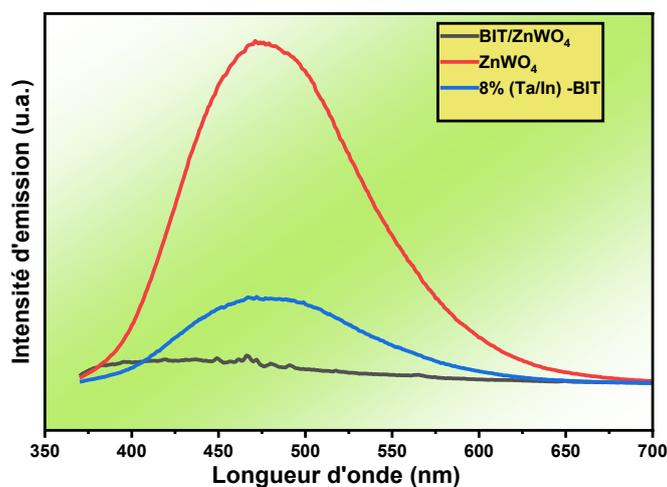


Figure IV.15 : Spectres de photoluminescence pour les échantillons BIT, $ZnWO_4$ et le composite BIT/ $ZnWO_4$

IV.3.1.2. Photodégradation du colorant RhB en présence de 8%(Ta/In)-BIT/ZnWO₄

La Rhodamine B présente une absorption caractéristique maximale qui atteint son pic à 554 nm (figure IV.16). L'absorbance s'atténue progressivement, suggérant que la réaction photocatalytique a débuté grâce au catalyseur (8 % (Ta/In)-BIT/ZnWO₄) et à l'exposition aux rayons UV. La figure IV.16(b) présente des expériences de photodégradation qui montrent une efficacité de 93.05% après 180 minutes. Ce résultat est meilleur que celui enregistré par l'étude précédente du composite Bi₄Ti₃O₁₂/BaTiO₃ qui atteint un taux de dégradation de 43% [24].

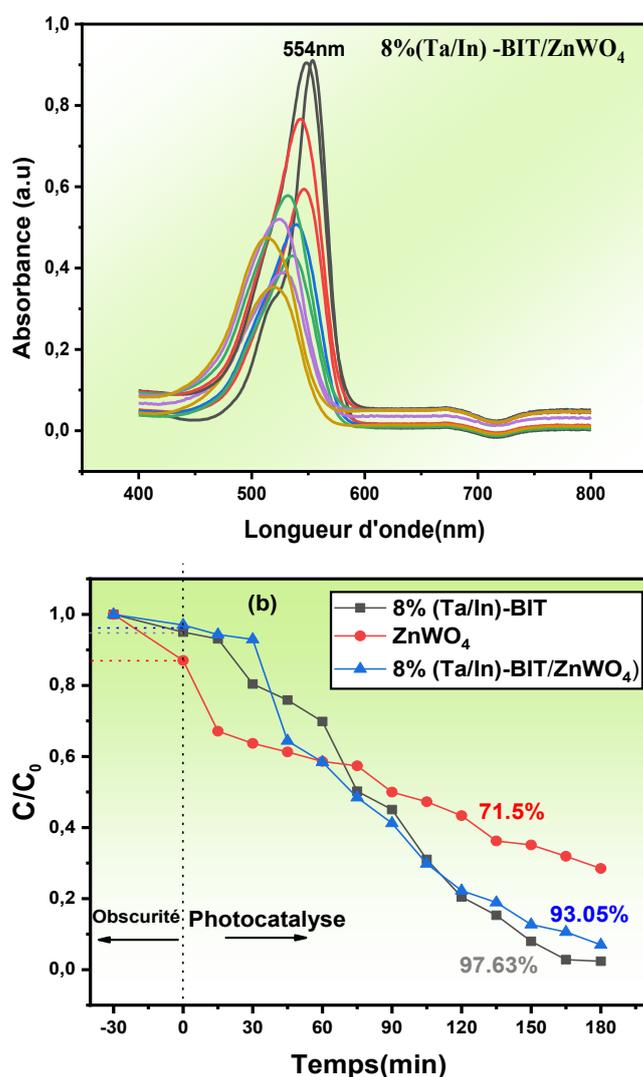


Figure IV.16 : (a) Spectre d'absorption du RhB en présence du BIT/ZnWO₄, (b) photodégradation % du RhB en présence des échantillons BIT, ZW, BIT/ZW

La dégradation de la rhodamine B (93.05 %) indique clairement que l'hétérojonction est bien conçue et contribue à augmenter l'absorption lumineuse, optimiser la séparation des

CHAPITRE IV : Étude photocatalytique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

charges et favoriser la production d'espèces réactives de l'oxygène (ROS), conduisant à une efficacité importante en matière de photocatalyse.

IV.3.1.3. Cinétique de la dégradation du RhB en présence de 8%(Ta/In)-BIT/ZnWO₄

La figure IV.17 représente la cinétique de dégradation du colorant RhB par le composite 8 % (Ta/In)-BIT/ZnWO₄, suit un modèle de pseudo-premier ordre. La bonne adéquation entre les données expérimentales et le modèle, indique que ce composite est très efficace pour dégrader RhB, avec une vitesse k_{app} correspondant à $0.05756 \pm 0.00729 \text{ min}^{-1}$ et $R^2 = 0.97562$, comme présenté dans le tableau IV.4, cela exprime que le composite 8 % (Ta/In)-BIT/ZnWO₄ a une efficacité photocatalytique importante, ce résultat est en accord avec la notion actuelle selon laquelle l'activité photocatalytique d'un semi-conducteur est fortement liée à sa structure, sa surface spécifique et à la taille de ses cristaux [25], tandis que une grande surface spécifique peut probablement faciliter le transfert des charges dans le processus de réaction photocatalytique et peut fournir davantage de sites actifs. Comme indiqué par Yu Huang et al [16], la grande surface spécifique et la cristallinité élevée et la taille des cristaux de nos échantillons puissent améliorer l'activité photocatalytique. La surface spécifique et la taille des particules qu'on a étudiés dans le chapitre précédent confirme la fiabilité de notre étude.

L'Origin 2018 a employé l'approche non linéaire des moindres carrés pour estimer les paramètres constants k_{app} , A et E avec un biais R^2 . Les résultats sont résumés dans le tableau IV.4 suivants :

Tableau IV.4 : Paramètres constants de la cinétique des réactions photocatalyse

Catalyseur	Constante de vitesse k_{app} (min^{-1})	R^2
8%(Ta/In)-BIT	0.0252 ± 0.00572	0.90684
ZnWO ₄	0.01089 ± 0.00437	0.90477
BIT/ZnWO ₄	0.05756 ± 0.00729	0.97562

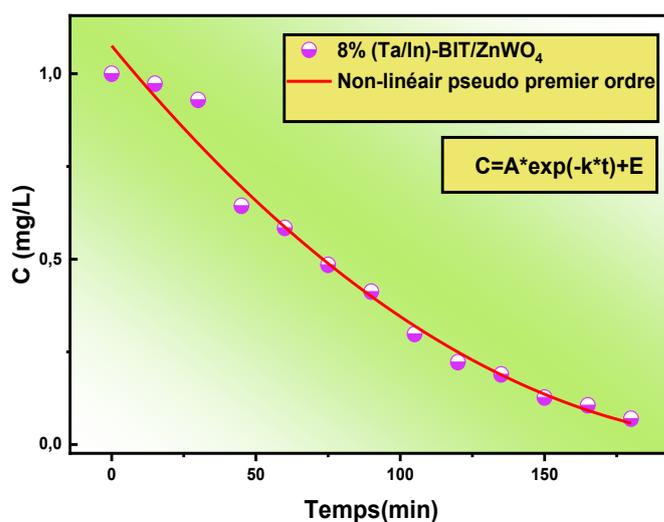


Figure IV.17 : La cinétique de dégradation du colorant RhB par le composite 8%(Ta/In)-BIT/ZnWO₄

IV.3.1.4. Détermination des piègeurs (scavengers) de la photodégradation de RhB par le composite 8%(Ta/In)-BIT/ZnWO₄

Selon la figure IV.18, l'efficacité de dégradation photocatalytique du RhB par le catalyseur composite BIT/ZnWO₄ est clairement restreinte par l'incorporation de l'oxalate de sodium et du nitrate de sodium, qui entravent le fonctionnement des (h⁺) et des anions superoxydes (•O₂⁻). De plus, on constate que l'impact de l'oxalate de sodium sur la dégradation du RhB est quasi inexistant. Effectivement, la dégradation se situe entre 22 %, 35.96 % et 86.04 % suite à l'incorporation de C₂Na₂O₄, de NaNO₃ et d'IPA respectivement. Par conséquent, les espèces actives (•O₂⁻) et (h⁺), en particulier les trous positifs (h⁺) ont une influence notable sur ce processus. Cette constatation est validée par le fait que l'oxalate de sodium entrave considérablement l'activité photocatalytique, mettant en première place l'importance des trous positifs dans la production d'espèces réactives indispensables à la décomposition du RhB [25]. Ces résultats soulignent l'imprévu des processus photocatalytiques et la signification majeure des espèces réactives dans l'efficacité du photocatalyseur.

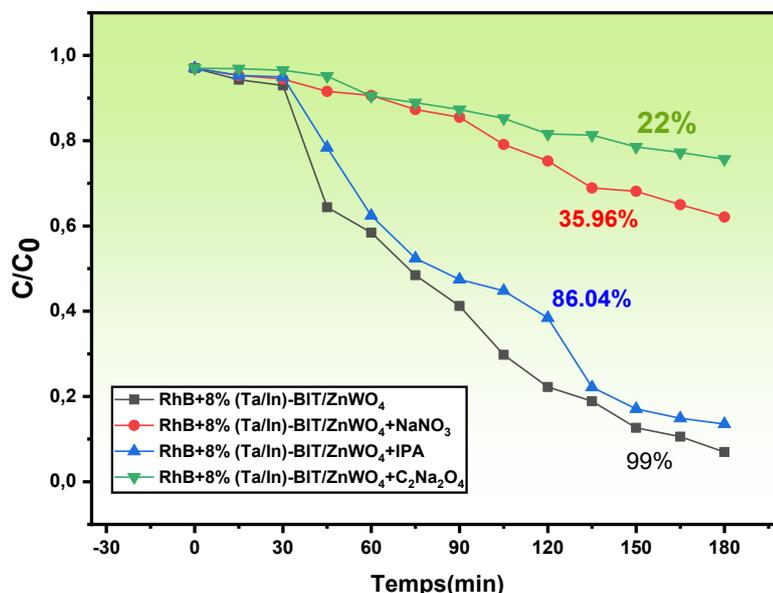


Figure IV.18 : Effet des espèces de piégeage actives (scavengers) sur la dégradation du RhB par le composite 8%(Ta/In)-BIT/ZnWO₄.

IV.3.1.5. Mécanisme de dégradation du RhB par le composite 8%(Ta/In)-BIT/ZnWO₄

La figure IV.19 illustre le processus de dégradation potentielle du colorant organique RhB par le composite 8%(Ta/In)-BIT/ZnWO₄. Les électrons et les trous migrent vers la surface du photocatalyseur et se séparent spatialement, les électrons (e^-) se déplaçant vers la bande de conduction (CB) du ZnWO₄ et les trous (h^+) migrant vers la bande de valence (VB) du 8%(Ta/In)-BIT [26], ensuite les électrons photogénérés (e^-) dans la bande de conduction de ZnWO₄ réduisent les molécules d'oxygène dissous (O_2) présentes dans la solution pour générer des radicaux superoxydes ($O_2^{\bullet-}$) [27], et les trous (h^+) dans la bande de valence de 8%(Ta/In)-BIT oxydent les molécules d'eau (H_2O) ou les ions hydroxyde (OH^-) pour générer des radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) [28]. Dans ce contexte, les trous positifs (h^+) peut créer une partie des radicaux ($\bullet OH$), ce qui le rend un participant dans la décomposition des polluants organiques [25]. Par conséquent l'interaction synergique entre le 8%(Ta/In)-BIT et le ZnWO₄ optimise tout le processus, créant une hétérojonction qui associée aux effets du dopage sur l'indium et le tantale, favorise une séparation des charges efficace et une dégradation photocatalytique améliorée. On peut utiliser les équations ci-dessous pour représenter le mécanisme conduisant à la création de paires électron-trou et d'espèces radicaux actives pendant la décomposition des polluants organiques par le composite 8%(Ta/In)-BIT/ZnWO₄.

CHAPITRE IV : Étude photocatalytique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

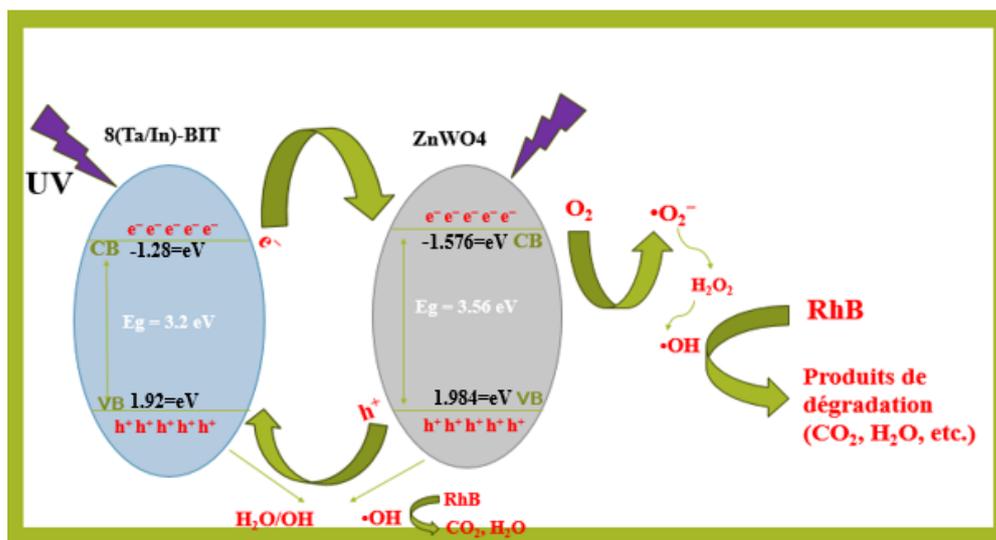
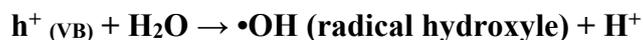
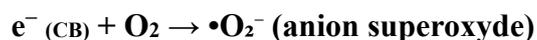
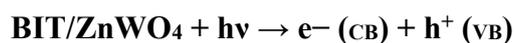


Figure IV.19 : Mécanisme photocatalytique pour la dégradation du RhB par le composite 8%(Ta/In)-BIT/ZnWO₄

IV.3.2. Photocatalyse du Bi_{4.5}Na_{0.5}Ti₄O₁₅ dopé formé par la combinaison du BIT/BNT

IV.3.2.1. Caractérisation optique du Bi_{4.5}Na_{0.5}Ti₄O₁₅ dopé

La figure IV.20(a) illustre le spectre d'absorption UV-visible de l'échantillon Bi_{4.5}Na_{0.5}Ti₄O₁₅ dopé. Les points maximaux d'absorption indiquent que le matériau capte intensément la lumière dans la zone UV et une absorption significative dans la zone visible.

Une évaluation de la bande interdite de 2,81 eV déterminée à l'aide d'un graphique Tauc (figure IV.20(b)), cette valeur est inférieure à celle obtenue aux résultats rapportés par Fatimah Mohammed Alzahrani et al, qui atteint 3.17eV [29]. Cette réduction de la bande interdite résulte de l'hétérojonction entre le BIT dopé et le BNT dopé qui sont formé un matériau de structure

CHAPITRE IV : Étude photocatalytique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

($\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$), renforcée par les dopants, ce qui permet de meilleures transitions électroniques et une efficacité photocatalytique accrue sous lumière UV.

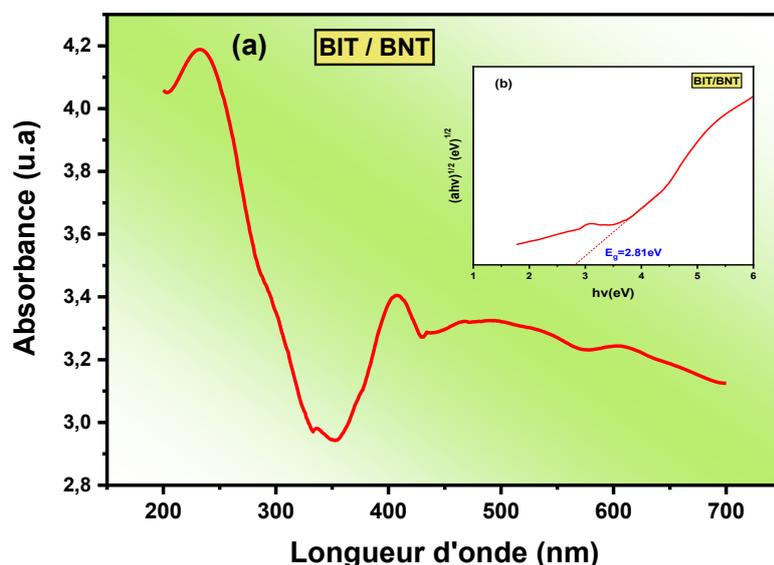


Figure IV.20 : (a) Spectre d'absorption UV-Visible du $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, (b) la bande interdite du $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dopé

IV.3.2.2. Photodégradation du colorant RhB par $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dopé

La baisse régulière de l'intensité d'absorption montrée dans la figure IV.21.(a) indique une dégradation continue du RhB en présence du 8%(Ta/In)-BIT/BNT au fil du temps. La figure IV.21(b) démontre l'efficacité de dégradation du BNT dopé, BIT dopé et $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dopé, révélant que ce dernier possède une activité photocatalytique supérieure à celle du BNT dopé, atteignant environ 65 % de dégradation en 180 minutes, cette progression est sans doute attribuable à l'hétérojonction BIT/BNT dopé, ce qui conduit à la création de nouveau matériau monophasique ($\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$), ce dernier favorise l'absorption lumineuse et la séparation des charges. L'efficacité photocatalytique du matériau est influencée par sa forme et sa taille (la cristallite pour BNT mesure 148.27 Å, tandis que celle pour le $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dopé mesure 107.92 Å). En effet, un photocatalyseur plus petit présente une activité photocatalytique supérieure, ce qui en fait un excellent choix pour des applications comme la décomposition des polluants et la purification de l'eau.

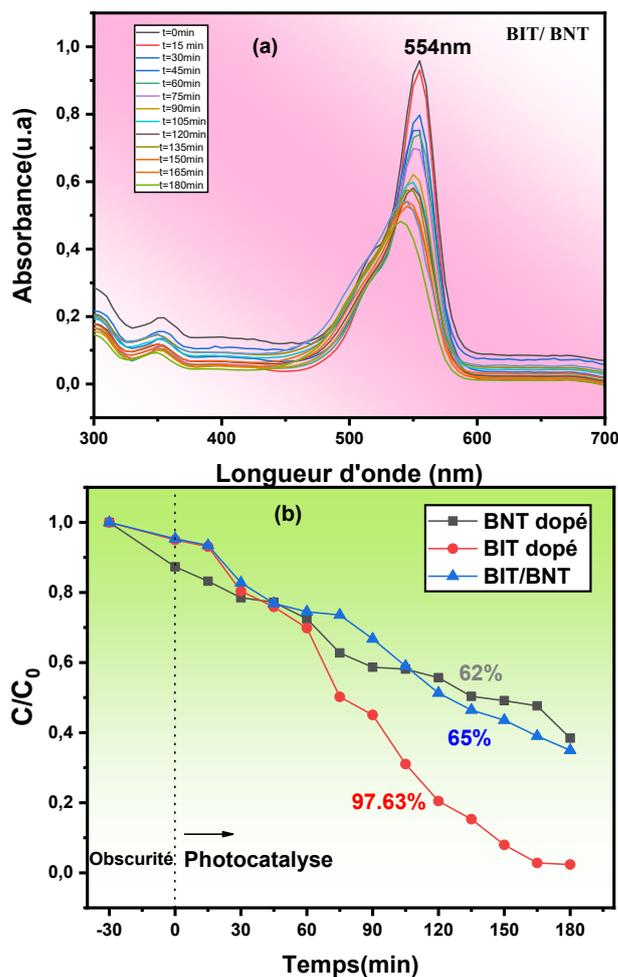


Figure IV.21 : (a) Spectre d'absorption du RhB en présence de $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dopé, (b) photodégradation % du RhB en présence de $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dopé

IV.3.2.3. Cinétique de la dégradation du RhB par $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dopé

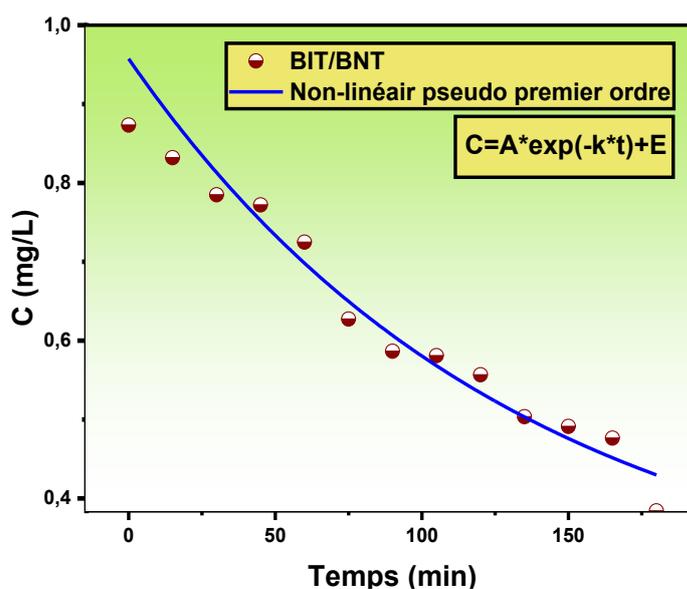
La figure IV.22 illustre la vitesse à laquelle le colorant RhB est dégradé par $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dopé, en suivant un schéma de pseudo-premier ordre. L'adéquation correcte entre les résultats expérimentaux et le modèle montre que ce matériau est capable de décomposer RhB, atteignant une vitesse k_{app} de $0,0076 \pm 0,00234\text{min}^{-1}$, et R^2 de 0,9703 comme indiqué dans le tableau IV.5.

CHAPITRE IV : Étude photocatalytique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

Tableau IV.5 : Les constantes de vitesse et les valeurs de R^2 des échantillons BIT dopé, BNT dopé et $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dopé

Catalyseur	Constante de vitesse k_{app} (min^{-1})	R^2
8%(Ta/In)-BIT	0.0252 ± 0.00572	0,90684
(Ta/In)-BNT	$0,00186 \pm 0,00144$	0,98498
$\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	$0,0076 \pm 0,00234$	0,9703

Il est possible de conclure que le $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dopé présente des propriétés photocatalytiques en raison de sa composition et de sa structure, bien qu'il ne s'agisse pas d'un matériau largement étudié spécifiquement pour la photocatalyse par rapport à d'autres titanates de bismuth comme $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ou $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [30].



FigureIV.22 : Cinétique de dégradation du colorant RhB par $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dopé.

IV.3.2.4. Mécanisme photocatalytique de $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dopé

Un mécanisme suggéré peut justifier la détérioration des colorants, qui constituent des polluants organiques. Une source lumineuse peut provoquer une excitation rapide du semiconducteur. On absorbe les photons dont l'énergie excède ou dépasse celle de sa bande interdite, puis on les excite pour créer des paires électron-trou (e^- et h^+).

CHAPITRE IV : Étude photocatalytique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

Les électrons photogénérés dans la bande de conduction (e^-) et les trous dans la bande de valence (h^+) entraînent des réactions d'oxydation et de réduction à la surface du $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. Ces réactions conduisent à la formation d'espèces réactives de l'oxygène telles que les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) et les anions superoxydes ($\bullet\text{O}_2^-$), qui sont très réactifs et peuvent dégrader les polluants organiques. La détermination des potentiels de bande de conduction (CB) et de bande de valence (VB) pour $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ a été réalisée grâce à l'application des équations (Eq.IV.7 Eq.IV.8), les potentiels de VB et CB de $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ sont respectivement de 1.725 eV et -1.085 eV. Sur la base de toutes les parties précédentes de ce travail, la photodégradation de RhB par le catalyseur $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ peut être décrite à l'aide de la figure IV.23.

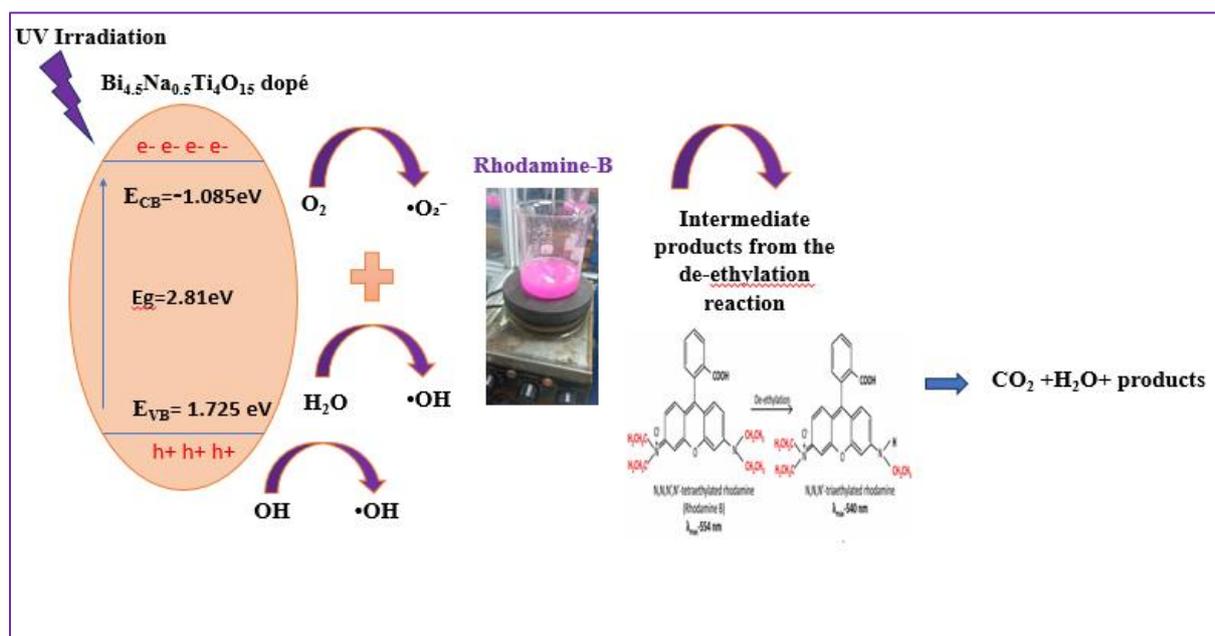


Figure IV.23 : Mécanisme photocatalytique pour la dégradation du RhB par $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dopé

Conclusion

Plusieurs techniques ont été employées pour optimiser le rendement de la photocatalyse, telles que le choix adéquat du catalyseur, le dopage avec divers composants et la fabrication des matériaux composites en associant des semi-conducteurs afin de créer des hétérojonctions appropriées. De plus, ces méthodes ont permis d'optimiser les performances cinétiques liées à la dégradation des polluants, les résultats de nos études ont été significatifs et cohérents.

Premièrement, les caractéristiques de l'optique, telles que les valeurs d'énergie de bande interdite de nos échantillons, ont révélé des bandes dans le domaine UV-visible, allant de 2.39 à 3.56 eV, ce qui indique leur capacité à la photocatalyse.

Les taux de dégradation du RhB ont été notables, avec des taux de 97.63% (Ta/In)-BIT, 71.5% ZnWO₄, 62 % BNT dopé, 93.05% BIT/ZnWO₄ et 65 % Bi_{4.5}Na_{0.5}Ti₄O₁₅, pendant une durée de réaction de 180 minutes. Des constantes de vitesse de 0.0252 min⁻¹ pour (Ta/In)-BIT, 0.01089 min⁻¹ pour ZnWO₄, 0.05756 min⁻¹ pour BIT/ZnWO₄, 0,00186 min⁻¹ pour BNT et 0,0076 min⁻¹ pour Bi_{4.5}Na_{0.5}Ti₄O₁₅ ont été utilisées pour décrire les cinétiques de dégradation.

L'identification des espèces réactives impliquées dans la photodégradation du colorant RhB par des agents de piégeage tels que le nitrate de sodium (NaNO₃), l'oxalate de sodium (C₂Na₂O₄) et l'alcool isopropanol (IPA) ont été utilisés, confirmant que les espèces actives ($\bullet\text{O}_2^-$) et (h^+), en particulier les trous positifs (h^+) ont une influence notable sur la dégradation du polluant RhB en présence du composite BIT/ZnWO₄.

Le dopage avec l'indium et le tantale améliore la mobilité des charges en diminuant la recombinaison électron-trou, et augmente également le nombre de sites actifs à la surface du matériau, ce qui facilite davantage de réactions redox et améliore l'adsorption des polluants ce qui rend le photocatalyseur plus efficace. De plus, l'hétérojonction entre le BIT et le ZnWO₄ permet de former un composite de structure biphasique, joue un rôle crucial en assurant une séparation efficace des charges et une absorption de la lumière plus large, ce qui améliore les performances photocatalytiques globales.

La combinaison entre BIT et BNT, conduit à la formation d'un matériau monophasique (Bi_{4.5}Na_{0.5}Ti₄O₁₅), qui favorise l'absorption lumineuse, réduisant ainsi la recombinaison électron-trou et augmentant les chances que les porteurs de charge participent à des réactions

CHAPITRE IV : Étude photocatalytique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

de surface ce qui en fait un photocatalyseur efficace pour des applications telles que la dégradation des polluants et la purification de l'eau.

Références bibliographiques

- [1] Cheng T, Ma Q, Gao H, Meng S, Lu Z, Wang S, et al. Enhanced photocatalytic activity, mechanism and potential application of Idoped-Bi₄Ti₃O₁₂ photocatalysts. *Mater Today Chem* 2022;23. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100750>.
- [2] Niu S, Zhang R, Zhang X, Xiang J, Guo C. Morphology-dependent photocatalytic performance of Bi₄Ti₃O₁₂. *Ceram Int* 2020;46:6782-6. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.169>.
- [3] Liu Y, Zhu G, Gao J, Hojamberdiev M, Zhu R, Wei X, 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 Environ* 2017;200:72-82. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.069>.
- [4] Kaur D, Bagga V, Behera N, Thakral B, Asija A, Kaur J, et al. SnSe/SnO₂ nanocomposites: novel material for photocatalytic degradation of industrial waste dyes. *Adv Compos Hybrid Mater* 2019;2:763-76. <https://doi.org/10.1007/s42114-019-00130-7>.
- [5] Liu X, Zhou Z, Han D, Wang T, Ma C, Huo P, et al. Interface engineered 2D/2D Ni(OH)₂/Bi₄Ti₃O₁₂ nanocomposites with higher charge transfer towards improving photocatalytic activity. *J Alloys Compd* 2020;816. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152530>.
- [6] Lin X, Guan QF, Li HB, Li HJ, Ba CH, Deng H De. (Chinese Source). *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Phys - Chim Sin* 2012;28:1481-8. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201203313>.
- [7] Lin X, Lǔ P, Guan QF, Li HB, Li HJ, Cai J, et al. Visible light photocatalytic properties of Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ nanowires. *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Phys - Chim Sin* 2012;28:1978-84. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201205172>.
- [8] Benbrika C, Menasra H, Kularkar A, Smaili L, Sbaihi A. Enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B using Fe/Ba-doped Bi₄Ti₃O₁₂ nanostructures: Mechanism

CHAPITRE IV : Étude photocatalytique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

- and performance evaluation. *J Phys Chem Solids* 2024;184:111702. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2023.111702>.
- [9] Ounis A, Menasra H, Ksouri A, Bouzidi S. Enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B by bismuth-based three-layered nanomaterials co-doped with indium and tantalum under UV irradiation. *React Kinet Mech Catal* 2024;137:1175-88. <https://doi.org/10.1007/s11144-023-02544-3>.
- [10] Thiruramanathan P, Manjula S, Karthikeyan N, Srinivasan R, Sivakumar V. Photodegradation behaviour of sol-gel synthesized Bi₄Ti₃O₁₂ for water pollution disinfection. *Mater Today Proc* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.05.709>.
- [11] Cheng T, Gao H, Wang S, Yi Z, Liu G, Pu Z, et al. Surface doping of Bi₄Ti₃O₁₂ with S: Enhanced photocatalytic activity, mechanism and potential photodegradation application. *Mater Res Bull* 2022;149. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111711>.
- [12] Palmisano G, Augugliaro V, Pagliaro M, Palmisano L. Photocatalysis: A promising route for 21st century organic chemistry. *Chem Commun* 2007:3425-37. <https://doi.org/10.1039/b700395c>.
- [13] Menasra H, Necira Z, Bounab K, Benbrika C, Smaili L. Influence of the isothermal annealing time on structural morphological, and photocatalytic characters of BiT/ZnWO₄ composite. *Dig J Nanomater Biostructures* 2023;18:1315-25. <https://doi.org/10.15251/DJNB.2023.184.1315>.
- [14] Wu Q, Liu X, Hou S, Qiang L, Zhang K, Yang Z. Biotemplate synthesis and photocatalysis performance of multilayer porous ZnWO₄ nano-photocatalyst with rose petals as template. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2021;629. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127459>.
- [15] Alshehri SM, Ahmed J, Ahamad T, Alhokbany N, Arunachalam P, Al-Mayouf AM, et al. Synthesis, characterization, multifunctional electrochemical (OGR/ORR/SCs) and photodegradable activities of ZnWO₄ nanobricks. *J Sol-Gel Sci Technol* 2018;87:137-46. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4698-7>.
- [16] Hierarchical Porous ZnWO₄ Microspheres Synthesized by Ultrasonic Spray Pyrolysis: Characterization, Mechanistic and Photocatalytic NO_x s. d.;62336261:1-36.

CHAPITRE IV : Étude photocatalytique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

- [17] Li P, Zhao X, Jia CJ, Sun H, Sun L, Cheng X, et al. ZnWO₄/BiOI heterostructures with highly efficient visible light photocatalytic activity: The case of interface lattice and energy level match. *J Mater Chem A* 2013;1:3421-9. <https://doi.org/10.1039/c3ta00442b>.
- [18] Chen B, Niu M, Peng Z, Qiao X, Liang P, Yang Z, et al. Dielectric properties of lead-free BNT-based ferroelectric ceramics near the morphotropic phase boundary. *Mater Chem Phys* 2020;256. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123639>.
- [19] Rahal R, Abba M, Necira Z, Eddine S. perovskite material used as a photocatalyst for methylene blue degradation under sunlight irradiation. *React Kinet Mech Catal* 2024;137:2377-93. <https://doi.org/10.1007/s11144-024-02635-9>.
- [20] Gupta V, Singh S. Chemistry of Inorganic Materials Improved photocatalytic degradation of Rhodamine B dye using Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ ferroelectric nanoparticles : Optimization of pH and poling. *Chem Inorg Mater* 2024;3:100051. <https://doi.org/10.1016/j.cinorg.2024.100051>.
- [21] Tian L, Rui Y, Sun K, Cui W, An W. Surface decoration of ZnWO₄ nanorods with Cu₂O nanoparticles to build heterostructure with enhanced photocatalysis. *Nanomaterials* 2018;8. <https://doi.org/10.3390/nano8010033>.
- [22] Cui Z, Yang H, Zhao X. Enhanced photocatalytic performance of g-C₃N₄/Bi₄Ti₃O₁₂ heterojunction nanocomposites. *Mater Sci Eng B Solid-State Mater Adv Technol* 2018;229:160-72. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.037>.
- [23] Andrade AOC, Lacerda LH da S, Lage Júnior MM, Sharma SK, Maia da Costa MEH, Alves OC, et al. Enhanced photocatalytic activity of BiOBr/ZnWO₄ heterojunction: A combined experimental and DFT-based theoretical approach. *Opt Mater (Amst)* 2023;138. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113701>.
- [24] Singh S, Kumar A, Pandey SK, Kumar V, Verma MK, Gupta A, 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. *Mater Technol* 2021;36:476-91. <https://doi.org/10.1080/10667857.2020.1774228>.
- [25] Soutenue SL. Doctorat en : Sciences et génie de l' environnement Phases Aurivillius et

CHAPITRE IV : Étude photocatalytique des précurseurs et des composites à base de BIT dopé

dérivées : Effet de quelques cations des métaux alcalins , de transition et de terre rares sur la formation , la morphologie et les propriétés photocatalytiques de BIT Présentée par s. d.

- [26] Reyes C, Fernández J, Freer J, Mondaca MA, Zaror C, Malato S, et al. Degradation and inactivation of tetracycline by TiO₂ photocatalysis. *J Photochem Photobiol A Chem* 2006;184:141-6. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.04.007>.
- [27] Dong S, Cui L, Zhang W, Xia L, Zhou S, Russell CK, et al. Double-shelled ZnSnO₃ hollow cubes for efficient photocatalytic degradation of antibiotic wastewater. *Chem Eng J* 2020;384. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123279>.
- [28] Chen K, Hu R, Feng X, Xie K, Li Y, Gu H. Bi₄Ti₃O₁₂/TiO₂ heterostructure: Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic activity. *Ceram Int* 2013;39:9109-14. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.007>.
- [29] Alzahrani FM, Singh VP, Katubi KM, Alsaiari NS, Kebaili I, Boukhris I, et al. Electrochemical and Photocatalysis Properties of Bi_{0.5}(Na_{0.9}K_{0.1})_{0.5}TiO₃ Based Ceramics. *Integr Ferroelectr* 2024;240:46-52. <https://doi.org/10.1080/10584587.2023.2296324>.
- [30] Anu, Yadav K. Optical and dielectric properties of Bi₂Ti₂O₇/Bi₄Ti₃O₁₂ nanocomposite. *Mater Today Proc* 2020;28:153-7. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.467>.

***CONCLUSION GENERALE
ET PERSPECTIVES***

Conclusion générale

Dans le cadre de cette thèse, nous sommes concentrés sur la synthèse et la caractérisation d'un matériau composite à base de titanates de bismuth (BIT), spécifiquement les multicouches Aurivillius dopé par l'indium et le tantale, ainsi que la pérovskite $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ dopé (BNT) et le ZnWO_4 comme des précurseurs afin de les combinés avec le matériau principale (BIT dopé) pour crée des composites hétérostructurés, en se basant sur l'effet de la substitution des dopants et l'hétérojonctions des composites sur les propriétés photocatalytiques des photocatalyseurs pour dégrader les polluants organiques.

Cette étude se divise en deux parties principales. La première partie traite de la synthèse des matériaux photocatalyseurs tels que : 8%(Ta/In)-BIT, ZnWO_4 , $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ dopé, 8%(Ta/In)-BIT/ ZnWO_4 et BIT/BNT dopé, en utilisant la méthode des sels fondus. La deuxième partie se concentre sur l'étude de l'effet du dopage avec l'indium et le tantale aux sites B ainsi que l'effet de l'hétérojonctions de composite BIT / ZnWO_4 , sur la structure, la morphologie, les propriétés optiques et l'activité photocatalytiques des échantillons.

Nous pouvons conclure les principaux résultats obtenus :

Les analyses par diffraction des rayons X (XRD) et spectroscopie FTIR ont confirmé la structure orthorhombique de type Aurivillius pour le BIT dopé, la structure monoclinique pour le wolframite de type AWO_4 le ZnWO_4 et rhomboédrique pour la pérovskite BNT dopé.

La structure biphasique indique la présence des deux phases, orthorhombique et monoclinique pour le composite BIT/ ZnWO_4 , ainsi que l'interaction significative entre le BIT dopé et le BNT dopé au cours du processus de synthèse conduit à la formation de nouveau matériau a une structure monophasique $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ liée à la famille d'Aurivillius avec le système cristallin tétragonal, De plus, les spectres FTIR et Raman ont fourni des informations précieuses sur la composition chimique et les liaisons moléculaires, confirmant les modifications induites par le dopage et par l'hétérojonctions.

Les analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) montrent la présence de la forme en plaques des particules pour les Aurivillius BIT dopé et $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ et des formes irrégulières de morphologie rectangulaire en blocs, souvent observée dans les structures de pérovskite avec une agglomération des particules pour le BNT dopé ainsi que des particules de

ZnWO₄ présentent une forme des microsphères. La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) confirme l'existence des éléments chimiques pour chaque matériau, ce qui permet de voir leur corrélation avec la structure synthétique de la composition synthétisée.

Concernant l'analyse de la surface spécifique BET de composite BIT/ZnWO₄ est donnée comme étant de 26,9 m²/g qui est une surface inférieure à celle de 8% (Ta/In)-BIT (40.87m²/g), et supérieur à celle de ZnWO₄ (12,9156 m²/g). Cette diminution référée à l'agglomération de particules dans le composite 8% (Ta/In)-BIT/ZnWO₄, mais peut bénéficier de l'interaction synergique de l'hétérojonction entre le BIT et le ZnWO₄ améliorant potentiellement l'efficacité photocatalytique.

Le dopage et l'hétérojonction affectent les caractéristiques structurales et morphologiques qui, à leur tour, ont un effet direct sur les propriétés optiques des matériaux, comme le montrent les mesures d'absorption UV-Vis et les résultats de photoluminescence PL.

Les analyses d'absorption UV-Vis révèlent que tous les matériaux se comportent comme des semi-conducteurs avec des énergies de bande interdite idéales pour une activation efficace sous lumière UV, étaient de 3.2eV (BIT dopé), 3.56eV (ZnWO₄), 2.39 eV (BNT dopé) et 2.81eV Bi_{4.5}Na_{0.5}Ti₄O₁₅, tandis que l'énergie de bande interdite de composite BIT/ZnWO₄ était de 3.15eV.

Cependant, les résultats de la Photoluminescence PL, indiquent que le composite BIT/ZnWO₄ présente l'intensité PL la plus faible, ce qui indique un taux de recombinaison des porteurs de charge relativement lent. Cela signifie que le composite 8% (Ta/In)-BIT/ZnWO₄ a un nombre supérieur de porteurs de charge disponibles (électrons et trous) pour les réactions photocatalytiques, entraînant ainsi une activité photocatalytique accrue.

Des performances remarquables ont été exposées lors des essais de photocatalyse. Les taux de dégradation du RhB ont été notables, avec des taux de 97.63% (Ta/In)-BIT, 71.5% ZnWO₄, 62 % BNT dopé, 93.05% BIT/ZnWO₄ et 65 % Bi_{4.5}Na_{0.5}Ti₄O₁₅, pendant une durée de réaction de 180 minutes. Des constantes de vitesse de 0.0252 min⁻¹ pour (Ta/In)-BIT, 0.01089 min⁻¹ pour ZnWO₄, 0.05756 min⁻¹ pour BIT/ZnWO₄, 0,00186 min⁻¹ pour BNT et 0,0076 min⁻¹ pour Bi_{4.5}Na_{0.5}Ti₄O₁₅ ont été utilisées pour décrire les cinétiques de dégradation.

L'identification des espèces réactives impliquées dans la photodégradation du colorant RhB par des agents de piégeage confirment que les radicaux ($\bullet\text{O}_2^-$) et les trous (h^+), en

particulier les trous positifs (h^+) ont une influence notable favorisant de manière productive la décomposition de RhB en composés moins nuisibles.

Pour résumer, cette étude a favorisé une meilleure compréhension du lien entre la structure, la morphologie et les caractéristiques photocatalytiques des matériaux, bien que l'amélioration des performances photocatalytiques des matériaux examinés a été influencée par plusieurs éléments clés : la diminution de la bande interdite grâce à la dynamique des charges et les transitions électroniques, l'accroissement de la surface spécifique menant à une disponibilité accrue de sites actifs et la réduction du taux de recombinaison des porteurs de charge. Les résultats obtenus indiquent un potentiel élevé des photocatalyseurs, ce qui ouvre des perspectives prometteuses pour l'utilisation de ces matériaux dans le traitement des eaux résiduaires et industrielles.

Perspectives

1. Introduction

Les substances ferroélectriques sont des éléments dotés d'une polarisation électrique spontanée réversible, qui peut être modifiée par l'application d'une tension ou d'un champ électrique. Cette caractéristique de polarisation spontanée reste sur une plage de températures spécifique. Le cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique illustre la variation de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué [1].

Les relaxeurs ferroélectriques sans plomb les plus connus sont $\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BKT) et $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT) en raison de leur grande polarisation rémanente et de leurs propriétés piézoélectriques relativement bonnes [2].

Le $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT) présente une structure cristalline rhomboédrique, contribuant à son comportement ferroélectrique, avec une polarisation résiduelle et des champs coercitifs notables. La perspective de cet essai visant à examiner les caractéristiques ferroélectriques du $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ dopé à l'indium et au tantale.

2. Procédure expérimental

Dans notre procédure d'expérimentation, avant la polarisation, l'échantillon est préparé sous forme d'une pastille fritté à 1150 °C, fine qui est polie afin de créer des surfaces circulaires totalement planes et parallèles. Par la suite, la pastille est métallisée en appliquant des électrodes en argent pour recouvrir intégralement les deux faces circulaires. Ensuite les pastilles de l'échantillon ont été soumises à des polarisations dans un bain d'huile de silicone chauffé à 50 °C grâce à une plaque chauffante (figure.1). Par la suite, une tension de polarisation de 2,5 kV/mm a été appliquée graduellement par paliers de 100 V, dans le but d'éviter tout risque de fracture de la pastille. La tension n'a été mise en œuvre qu'après que la température de l'huile a atteint 50 °C. L'opération a pris approximativement 40 minutes, une fois ce processus achevé, l'échantillon est récupéré et laissé au repos pendant une journée avant d'effectuer les mesures du coefficient piézoélectrique d_{33} et les mesures ferroélectriques.

Des mesures du cycle d'hystérésis ont été effectuées sur des pastilles métalliques d'environ 10 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur, tenues en place par un support et correctement immergées dans un bain d'huile de silicone pour éviter tout danger de décharge électrique. L'intervalle de mesure a été établi à 10 Hz, et le champ électrique imposé au matériau

oscillait entre 10 et 70 kV/cm dans des conditions de température ambiante. La figure.1 présente l'agencement expérimental employé pour mesurer le cycle d'hystérésis.



Figure.1 : Instrument pour la polarisation

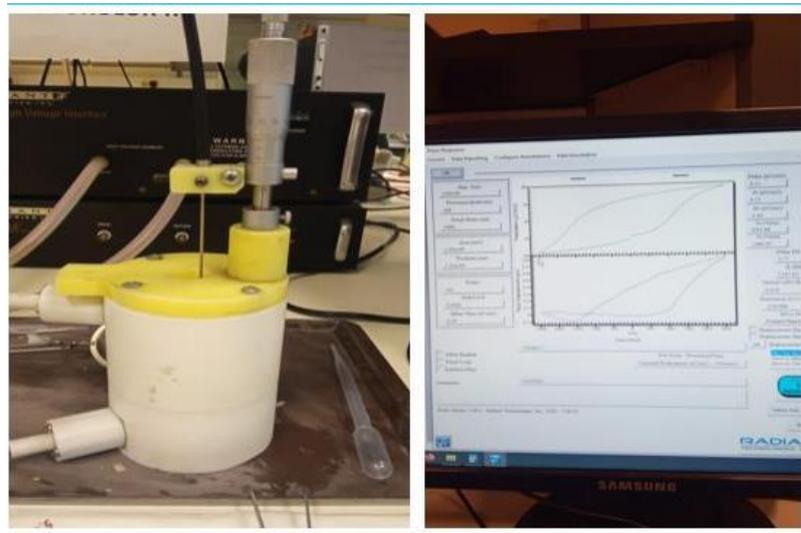


Figure.2 : Instrument employé pour mesurer les propriétés ferroélectriques

3. Étude des propriétés ferroélectriques

Afin d'examiner le caractère ferroélectrique du matériau analysé (BNT dopé), des cycles d'hystérésis ont été réalisés à température ambiante et à une fréquence de 10 Hz, selon la tension utilisée. La figure.3, indique le cycle d'hystérésis de polarisation (P) en fonction du champ électrique (E). Selon la figure 3, on note que la courbe d'hystérésis du matériau BNT dopé

montre une structure et une saturation qui révèlent toutes les propriétés d'un ferroélectrique relaxeur, ces résultats conformément aux résultats précédentes [3,4].

Les caractéristiques ferroélectriques du matériau BNT dopé telles que la polarisation rémanente (P_r), la polarisation à saturation (P_s) et le champ électrique coercitif (E_c), ainsi que le D_{33} de la caractéristique piézoélectrique sont présentés dans le tableau.1.

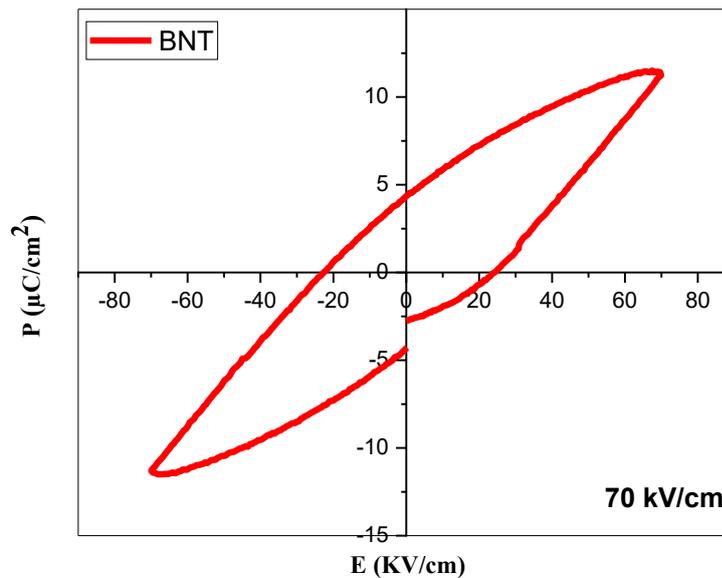


Figure.3 : le cycle d’hystérésis de l’échantillon 10 %(Ta/In)-BNT dopé.

Tableau.1. La polarisation rémanente (P_r), la polarisation à saturation (P_s) et le champ électrique coercitif (E_c), D_{33} , de l’échantillon BNT dopé.

La polarisation (P_s) ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (KV/cm)	La polarisation (P_r) ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	D_{33} (pC/N)
11.5	25	4.26	0

On peut enrichir ce travail par étude approfondie en

- ❖ Etudié les propriétés diélectriques des nanocomposites à base de BIT dopé.
- ❖ Effectuer d’autres applications Biologiques comme l’activité antibactérienne.

Références bibliographiques

- [1] T. P. Obtenir et C. Option, « Remerciements ».
- [2] O. Turki *et al.*, « Structural, dielectric, ferroelectric, and electrocaloric properties of 2% Gd₂O₃ doping (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ ceramics », *J. Appl. Phys.*, vol. 120, n° 5, p. 0-8, 2016, doi: 10.1063/1.4960141.
- [3] R. Dou *et al.*, « The modification of (Nd_{0.5}Ta_{0.5})⁴⁺ complex-ions on structure and electrical properties of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-BaTiO₃ ceramics », *Mater. Res.*, vol. 22, n° 2, 2019, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2018-0720.
- [4] O. Turki, A. Slimani, L. Seveyrat, Z. Sassi, H. Khemakhem, et L. Lebrun, « Enhancement of dielectric, piezoelectric, ferroelectric, and electrocaloric properties in slightly doped (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ ceramic by samarium », *J. Appl. Phys.*, vol. 125, n° 17, p. 0-12, 2019, doi: 10.1063/1.5083670.

ANNEXE

BIT/BNT**Name and formula**

Reference code:	01-074-1319
Compound name:	Sodium Bismuth Titanium Oxide
ICSD name:	Sodium Bismuth Titanium Oxide
Empirical formula:	$\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{O}_{15}\text{Ti}_4$
Chemical formula:	$\text{Na}_{.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I4/mmm
Space group number:	139

a (Å):	3,8400
b (Å):	3,8400
c (Å):	40,7500
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000

Calculated density (g/cm ³):	7,64
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	600,88
Z:	2,00

RIR:	11,81
------	-------

Status, subfiles and quality

Status:	Marked as deleted by ICDD
Subfiles:	Corrosion ICSD Pattern Inorganic
Quality:	Calculated (C)

Comments

ICSD collection code:	027080
Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
ICSD Collection Code:	027080
Temperature Factor:	ITF. Cation ordering in Na.5 Bi4.5 Ti4 O15. g2 e6 d b a (I4/MMM).

References

Primary reference:
Structure:

Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)
Newnham, R.E., *Mater. Res. Bull.*, **2**, 1041, (1967)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	20,37500	4,333	0,7
2	0	0	4	10,18750	8,673	3,4
3	0	0	6	6,79167	13,025	4,8
4	0	0	8	5,09375	17,396	8,6
5	0	0	10	4,07500	21,792	5,9
6	1	0	1	3,82306	23,248	19,2
7	1	0	3	3,69518	24,064	2,6
8	1	0	5	3,47373	25,624	0,8
9	0	0	12	3,39583	26,222	0,5
10	1	0	7	3,20544	27,810	6,5
11	1	0	9	2,92859	30,500	100,0
12	1	1	0	2,71529	32,961	37,6
13	1	0	11	2,66611	33,587	2,4
14	1	1	4	2,62370	34,146	0,8
15	0	0	16	2,54687	35,210	1,6
16	1	1	6	2,52126	35,579	0,8
17	1	0	13	2,42829	36,990	0,8
18	1	1	8	2,39611	37,505	3,4
19	1	1	10	2,25961	39,863	21,0
20	1	0	15	2,21777	40,648	2,0
21	1	1	12	2,12070	42,597	0,2
22	0	0	20	2,03750	44,427	2,1
23	1	0	17	2,03340	44,522	2,2
24	1	1	14	1,98550	45,656	0,7
25	2	0	0	1,92000	47,306	20,4
26	2	0	4	1,88678	48,191	0,3
27	1	0	19	1,87247	48,583	8,6
28	1	1	16	1,85760	48,998	4,1
29	0	0	22	1,85227	49,148	2,6
30	2	0	6	1,84759	49,281	1,0
31	2	0	8	1,79661	50,777	1,7
32	1	1	18	1,73881	52,591	11,9
33	2	1	1	1,71578	53,353	3,8
34	2	1	3	1,70374	53,760	0,6
35	0	0	24	1,69792	53,959	0,4
36	2	1	5	1,68040	54,568	0,2
37	2	0	12	1,67135	54,888	0,2
38	2	1	7	1,64713	55,765	1,5
39	1	1	20	1,62970	56,415	1,0
40	2	1	9	1,60569	57,336	25,6
41	2	0	14	1,60272	57,452	14,0
42	0	0	26	1,56731	58,876	0,1
43	2	1	11	1,55803	59,261	0,7
44	2	0	16	1,53315	60,322	1,2
45	1	1	22	1,53015	60,452	1,0
46	2	1	13	1,50609	61,522	0,4
47	1	0	25	1,50042	61,780	2,7
48	2	0	18	1,46430	63,478	5,1
49	0	0	28	1,45536	63,914	1,4
50	2	1	15	1,45159	64,100	1,5
51	1	1	24	1,43963	64,697	0,2

Annexe

52	1	0	27	1,40466	66,513	1,8
53	2	0	20	1,39734	66,907	1,8
54	2	2	0	1,35765	69,135	5,1
55	2	2	2	1,35464	69,311	2,7
56	2	2	4	1,34575	69,835	0,2
57	2	1	19	1,34053	70,147	4,6
58	2	0	22	1,33306	70,598	0,6
59	2	2	6	1,33131	70,705	0,3
60	1	0	29	1,31960	71,428	1,0
61	2	2	8	1,31185	71,915	0,5
62	2	2	10	1,28804	73,459	0,8
63	1	1	28	1,28272	73,814	2,7
64	3	0	1	1,27937	74,040	2,0
65	3	0	3	1,27344	74,443	0,2
66	2	0	24	1,27191	74,548	0,3
67	3	0	5	1,26450	75,060	0,1
68	2	2	12	1,26063	75,330	0,1
69	3	0	7	1,25014	76,074	0,3
70	1	0	31	1,24367	76,541	0,6
71	3	0	9	1,23173	77,420	4,3
72	3	1	0	1,21431	78,744	4,0
73	3	1	2	1,21216	78,911	2,1
74	3	1	4	1,20578	79,411	0,1
75	0	0	34	1,19806	80,025	0,6
76	3	1	6	1,19536	80,243	0,5
77	2	1	25	1,18224	81,319	2,1
78	1	0	33	1,17556	81,879	0,1
79	2	2	18	1,16374	82,893	3,6
80	2	0	28	1,15982	83,235	2,3
81	1	1	32	1,15294	83,844	0,5
82	3	1	12	1,14341	84,704	0,1
83	2	1	27	1,13366	85,606	1,5
84	2	2	20	1,12980	85,969	0,8
85	3	1	14	1,12070	86,840	0,2
86	1	0	35	1,11420	87,474	0,1
87	2	0	30	1,10889	88,000	0,1
88	3	0	19	1,09913	88,987	1,1
89	3	1	16	1,09610	89,298	2,1

Stick Pattern

