



HAL
open science

Étude de matériaux photocatalytiques à base de phosphates et d'oxychlorures de bismuth $x \text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl} / (1-x) \text{BiPO}_4$ pour la dégradation de polluants organiques sous irradiation visible

Brahim Akhsassi

► **To cite this version:**

Brahim Akhsassi. Étude de matériaux photocatalytiques à base de phosphates et d'oxychlorures de bismuth $x \text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl} / (1-x) \text{BiPO}_4$ pour la dégradation de polluants organiques sous irradiation visible. Chimie. Université de Toulon; Université Ibn Zohr (Agadir, Maroc). Faculté des sciences, 2023. Français. NNT: 2023TOUL0003 . tel-04793050

HAL Id: tel-04793050

<https://theses.hal.science/tel-04793050v1>

Submitted on 20 Nov 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE DOCTORALE 548 - MER ET SCIENCES

Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence

THÈSE en cotutelle présentée par :

Brahim AKHSASSI

soutenue le : 16 septembre 2023

pour obtenir le grade de Docteur en Chimie

Spécialité : Sciences de Matériaux et l'Environnement

**Etude de matériaux photocatalytiques à base
de phosphates et d'oxychlorures de bismuth
 $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ pour la dégradation de
polluants organiques sous irradiation visible**

THÈSE dirigée par :

M. Claude FAVOTTO
M. Bahcine BAKIZ
Mme. Sylvie VILLAIN

Maitre de conférences-HDR, Université de Toulon
Professeur, Université Ibn Zohr Agadir (Maroc)
Maitre de conférences, Université de Toulon

JURY :

Président :

Ali ASSABANE

Professeur, Université Ibn Zohr d'Agadir, Maroc

Rapporteurs :

Sébastien SAITZEK

Professeur, Université d'Artois de Lens, France

Ismael SAADOUNE

Professeur, Mohammed VI Polytechnic University, Maroc

Examineur :

Abdeljalil BENLHACHEMI

Professeur, Université Ibn Zohr d'Agadir, Maroc

Lamia BOURJA

Professeur, Université Hassan II de Casablanca, Maroc



جامعة ابن زهر
+08/06/444 400 3300
UNIVERSITÉ IBN ZOHR



Institut Matériaux Microélectronique
Nanosciences de Provence (IM2NP)



Laboratoire Matériaux
et Environnement



Centre National pour la Recherche
Scientifique et Technique



Dédicace

A mes parents

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une cotutelle internationale entre le Laboratoire Matériaux et Environnement (LME) de la Faculté des Sciences, à l'Université Ibn Zohr d'Agadir (UIZ, Maroc) et l'Institut des Matériaux et de la Microélectronique de Provence (IM2NP, UMR CNRS 6242), à l'Université de Toulon (UTLN, France). Les études réalisées ont été soutenues financièrement par le programme PBER (Programme de Bourses d'Excellence de Recherche) du CNRST sous le numéro 4UIZ2021 et le programme régional de thèse en cotutelle de l'Université de Toulon.

La formation doctorale est avant tout une formation à la recherche et par la recherche, dont le principal accompagnateur est le directeur de thèse. Cette mission lourde a été menée avec efficacité, rigueur et humanisme par les encadrants : le Professeur Monsieur **Bahcine BAKIZ** (UIZ), le Professeur Monsieur **Claude FAVOTTO** (UTLN), le Professeur Monsieur **Abdeljalil BENLHACHEMI** (UIZ) et le Professeur Mme **Sylvie Villain** (UTLN). Je tiens à leur exprimer mes plus vifs remerciements pour leurs orientations, leurs conseils avisés, leur disponibilité, leurs encouragements, l'excellence de leurs conseils, leur aide précieuse, leur soutien, leur disponibilité, leur infinie patience et leur confiance dont ils m'ont honorée tout au long de ces années de travail en commun. Je tiens à leur exprimer ma sincère et profonde gratitude. Je tiens également à remercier le professeur Monsieur **Jean-Raymond GAVARRI** (UTLN) et le professeur Monsieur **Aziz TAOUFYQ** (UIZ) pour leur co-supervision, leurs discussions passionnantes, leur aide et leurs conseils tout au long de mon parcours universitaire.

Je remercie chaleureusement Monsieur **Ismael SAADOUNE**, Professeur à Mohammed VI Polytechnic University (UM6P, Maroc) et Monsieur **Sébastien SAITZEK**, Professeur à l'Université d'Artois de Lens (UA, France) d'avoir accepté la lourde tâche d'être rapporteurs de ce travail, tâche qu'ils ont accomplie avec bienveillance.

Mes remerciements les plus vifs vont à Monsieur **Ali ASSABANE**, Professeur à l'Université Ibn Zohr d'Agadir, qui a eu l'amabilité de rapporter ce travail et en même temps de présider le jury de cette thèse.

Un grand merci à Mme **Sylvie VILLAIN**, Professeur à l'Université de Toulon et Mme **Lamia BOURJA**, Professeur à l'Université Hassan II de Casablanca (UH2C, Maroc), d'avoir voulu examiner ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur **Jean-Christophe VALMALETTE** et Monsieur **Frédéric GUINEETON**, Professeurs à l'Université de Toulon pour leurs contributions à l'analyse de certains résultats de ce travail et leur disponibilité tout au long de ces années de recherche.

Je tiens à remercier tout particulièrement les personnes qui ont participé directement ou indirectement à la réalisation de cette thèse : Mesdames **Patricia MERDY**, **Véronique MADIGOU**, **Marie-Angèle FREMY**, **Floriane DELPY**, **Christine LEROUX**, **Virginie CHEVALLIER**, Messieurs **Hervé BARTHELEMY**, **Amine ELHALABI**, **Antoine LEBEE**, **Yves LUCAS**, **Madjid ARAB**, **Alexandre MERLEN**, **Christian TURQUAT**.

Mes remerciements vont à l'ensemble du personnel administratif de l'Université Ibn Zohr et de l'Université de Toulon qui a participé de près ou de loin à ce travail.

Un grand merci à tous les doctorants et anciens doctorants des deux laboratoires (IM2NP et LME) qui ont su créer une ambiance dynamique et chaleureuse pendant toutes ces années, particulièrement **Abdessalam BOUDDOUCH**, **Yassin NACIRI**, **Elhassan AMATERZ**, **Youssef ETTAHIRI**, **Salma BIKERCHALEN**, **Adrien BONNEAU**, **Kamal FRITAH**, **Ayoub AHDOUR**, **Lhossain MLLAOIY**, **Abdelaziz IMGHARN**, **Ayoub CHAOUI**, **Mohamed BENAFQIR**, **Abdellah AIT EL FAKIR**, **Zakaria ANFAR**, **Abdelghani HSINI**, **Salaheddine FARSAD**, **Asmae AMJELF**, **Nissrine NOUJ**, **Mohamed EL OUARDI**, **Yassine ELAADSSI**, **Khadija BAHEND**, **Mina ELFAZDOUNE**, **Nisrine SADDIK**, **Aboubakr BEN HAMOU**, **Omar OUZAGUINE** et **Ali AIT BAHA**.

Mes très sincères remerciements sont adressés à mes **parents** ainsi qu'à mes **sœurs** et **frères** pour leur soutien permanent tout au long de mes études et plus particulièrement au cours de ce projet de thèse.

Enfin, je voudrais remercier tous les gens qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à la réalisation de ce travail.

“There's only one thing that makes a dream impossible to achieve: the fear of failure.”

Résumé

L'objectif principal de la thèse était de développer des matériaux à base de phosphates et d'oxychlorures de bismuth (BiPO_4 , $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$) pour applications photocatalytiques en milieu aqueux. A partir de ces phases de base, une attention particulière s'est portée sur les propriétés de systèmes biphasés ou composites, susceptibles de présenter des hétérojonctions. Les applications visées portaient sur la photodégradation de colorants comme la rhodamine B, le bleu de méthylène, l'hélianthine, le rouge Congo d'une part, et des médicaments comme l'amoxicilline et la sulfadiazine d'autre part. Les matériaux développés ont fait l'objet de caractérisations thermiques, structurales, microstructurales, optiques, vibrationnelles, électroniques et photoluminescentes.

Dans une première étape, les phosphates de bismuth BiPO_4 , obtenus par coprécipitation en milieu acide, puis traitements thermiques de 400 à 550 °C ont été utilisés pour photodégrader les divers polluants organiques choisis : le système biphasé de polymorphes monocliniques nMBIP/mMBIP, obtenu à 500 °C, a montré, la meilleure efficacité photocatalytique de la série sous irradiation UV. Cette amélioration d'efficacité a été attribuée à la formation d'hétérojonctions entre phases polymorphes. Dans une seconde étape, la synthèse d'oxychlorures $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ ainsi que de système biphasé $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ a été entreprise, et leurs propriétés photocatalytiques ont été comparées. Le système biphasé $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ s'est avéré le plus performant sous irradiation visible. Cette meilleure performance a été attribuée à la formation d'hétérojonctions à schéma en Z entre $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$. Ces hétérojonctions ont été visualisées par le processus de croissance de nanofeuillets 2D de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ sur la surface 3D des micro-grains $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$. Dans une troisième étape, les systèmes composites $[\text{xBi}_3\text{O}_4\text{Cl} + (1-\text{x})\text{BiPO}_4]$ à composition variable avec $0 < \text{x} < 1$ ont été élaborés par la voie solide-solide, et leurs efficacités photocatalytiques sous irradiation dans le visible ont été étudiées. Le composite de composition $\text{x} = 0,7$ ($0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$) a révélé les efficacités photocatalytiques les plus performantes de la série. Cette performance a été en partie attribuée à la formation d'hétérojonction P-N [$\text{P-Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{N-BiPO}_4$] entre les matériaux primitifs $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et BiPO_4 . Les mécanismes de photodégradation des polluants organiques, induits par les divers photocatalyseurs, ainsi que l'effet d'environnement acide/base sur les performances photocatalytiques ont été discutés dans ce travail.

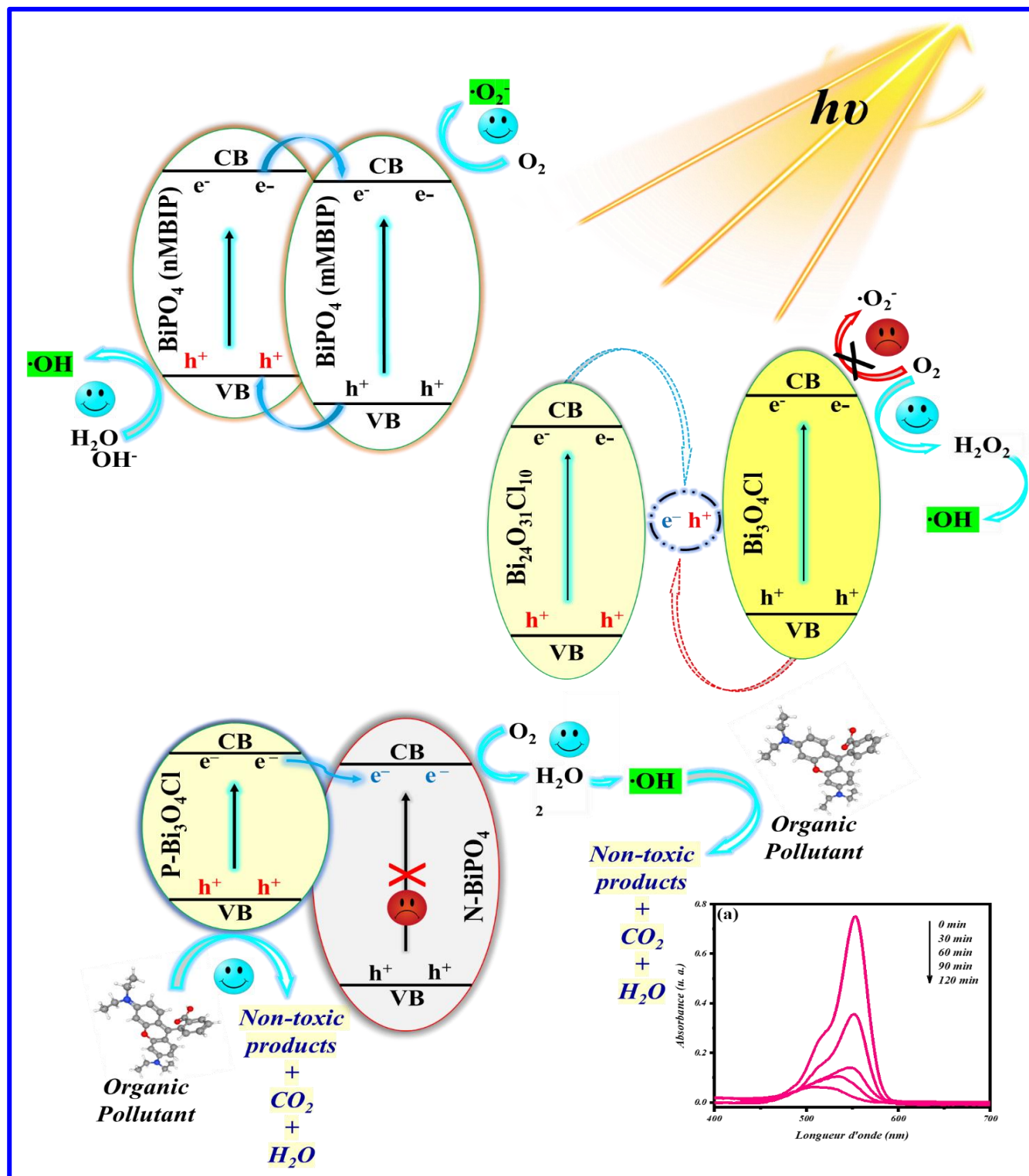
Abstract

The main aim of this thesis was to develop materials based on bismuth phosphates and oxychlorides (BiPO_4 , $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ and $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$) for photocatalytic applications in aqueous media. From these basic phases, particular attention was paid to the properties of two-phases or composite systems, likely to exhibit heterojunctions. The applications targeted were the photodegradation of organic pollutants, dyes such as rhodamine B, methylene blue, Methyl orange and Congo red on the one hand, and drugs such as amoxicillin and sulfadiazine on the other. The materials developed were subjected to thermal, structural, microstructural, optical, vibrational, electronic and photoluminescent characterizations.

In the first stage, BiPO_4 bismuth phosphates, obtained by co-precipitation in an acid medium, followed by thermal treatment at 400 to 550°C, were used to photodegrade the various organic pollutants selected: the two-phases system of monoclinic polymorphs nMBIP/mMBIP, obtained at 500°C, showed the best photocatalytic efficiency of the series under UV irradiation. This improved efficiency was attributed to the formation of heterojunctions between polymorph phases. In a second step, the synthesis of $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ and $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ oxychlorides and $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ two-phases system was undertaken, and their photocatalytic properties were compared. The $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ system performed best. This enhanced performance was attributed to the formation of Z-scheme heterojunctions between $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ and $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$. These heterojunctions were visualized by the growth process of 2D $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ nanosheets on the 3D surface of $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ micro-grains. In a third step, composite systems $[\text{xBi}_3\text{O}_4\text{Cl} + (1-\text{x})\text{BiPO}_4]$ with variable composition with $0 < \text{x} < 1$ were elaborated by the solid-state reaction, and their photocatalytic efficiencies under visible irradiation were studied. The composite with composition $\text{x} = 0.7$ ($0.7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0.3\text{BiPO}_4$) revealed the highest photocatalytic efficiencies of the series. This performance was partly attributed to the formation of $[\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{BiPO}_4]$ heterojunction type P-N between the original $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ and BiPO_4 materials. The mechanisms of photodegradation of organic pollutants, induced by the various photocatalysts, as well as the effect of acid/base environment on photocatalytic performance were discussed in this work.

Keywords: Bismuth phosphate, Bismuth oxychloride, heterojunction, photodegradation, organic pollutants

Graphical Abstract



Study of photocatalytic materials based on phosphates and bismuth oxychlorides $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ for the degradation of organic pollutants under visible irradiation

Table des matières

Résumé.....	C
Abstract	D
Graphical Abstract	E
Table des matières.....	G
Liste des figures	Error! Bookmark not defined.
Liste des tableaux.....	T
Liste des abréviations.....	V
Introduction générale	1
Références bibliographiques	5
Chapitre I : Etude bibliographique.....	12
I. 1. Phosphates de bismuth.....	13
I. 1. 1. Généralités sur les phosphates	13
I. 1. 2. Phosphate de bismuth	14
I. 2. Oxychlorures de bismuth $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$	22
I. 2. 1. Généralités	22
I. 2. 2. Propriétés structurales.....	23
I. 2. 3. Propriétés optiques et électroniques	25
I. 2. 4. Méthodes de synthèse	27
I. 2. 5. Propriétés photocatalytiques.....	27
I. 2. 6. Propriétés photoluminescentes	29
I. 3. Pollution hydrique.....	31
I. 3. 1. Sources principales de contamination des eaux.....	31
I. 3. 2. Polluants organiques persistants.....	31

I. 4.	Procédés de dépollution des eaux usées.....	37
I. 4. 1.	Procédés physiques.....	38
I. 4. 2.	Procédés biologiques	39
I. 4. 3.	Procédés chimiques	39
I. 4. 4.	Photocatalyse hétérogène.....	40
I. 5.	Photoluminescence.....	44
I. 6.	Conclusion du chapitre.....	47
	Références bibliographiques	48
Chapitre II : Méthodes d'élaboration, techniques de caractérisations et d'analyse.....		64
II. 1.	Méthodes d'élaboration.....	65
II. 1. 1.	Coprécipitation	65
II. 1. 2.	Réaction à l'état solide.....	65
II. 2.	Techniques de caractérisation des photocatalyseurs	66
II. 2. 1.	Analyse Thermique Différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique.....	66
II. 2. 2.	Analyse structurale : diffraction des rayons X	67
II. 2. 3.	Microscopie électronique à balayage.....	69
II. 2. 4.	Microscopie électronique à transmission.....	71
II. 2. 5.	Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier.....	73
II. 2. 6.	Spectroscopie Raman.....	74
II. 2. 7.	Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse.....	76
II. 2. 8.	Structures électroniques par théorie de la fonctionnelle de la densité.....	78
II. 3.	Dispositifs expérimentaux de tests photocatalytiques	79
II. 3. 1.	Polluants organiques modèles.....	79
II. 3. 2.	Méthodes analytiques des polluants modèles.....	81
II. 3. 3.	Tests photocatalytiques.....	83

II. 4. Dispositif expérimental de tests de photoluminescence	84
Références bibliographiques	86
Chapitre III : Synthèse, caractérisation des matériaux phosphatés BiPO ₄ pour applications photocatalytiques sous irradiation UV	
88	
III. 1. Enjeux de travail.....	89
III. 2. Synthèse de polymorphes de BiPO ₄	89
III. 3. Caractérisation de polymorphes de BiPO ₄	90
III. 3. 1. Analyse thermique ATG-ATD.....	90
III. 3. 2. Analyse par diffraction des rayons X.....	91
III. 3. 3. Analyse micrographique par microscope électronique à balayage	93
III. 3. 4. Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier	95
III. 3. 5. Spectroscopie Raman	97
III. 3. 6. Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse	98
III. 3. 7. Etude des propriétés électroniques par TFD	99
III. 4. Etude des propriétés photocatalytiques de BiP-θ sous irradiations UV	102
III. 4. 1. Protocole expérimental des tests photocatalytiques	102
III. 4. 2. Etude de l'influence de la photolyse (cas de RhB)	104
III. 4. 3. Etude de l'adsorption des polluants modèles dans l'obscurité.....	105
III. 4. 4. Photodégradation des polluants ciblés par BiP-θ	106
III. 5. Etude des propriétés photoluminescentes.....	118
III. 6. Conclusion.....	121
Références bibliographiques	122
Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des matériaux à base de Bi O-Cl pour des applications photocatalytiques sous illumination visible	
127	
IV. 1. Aspects du travail	128
IV. 2. Synthèse des matériaux Bi-O-Cl	128

IV. 3.	Caractérisation des systèmes à base d'oxychlorures de bismuth	129
IV. 3. 1.	Analyse thermique ATG-ATD.....	129
IV. 3. 2.	Analyse structurale par diffraction des rayons X.....	130
IV. 3. 3.	Analyses spectroscopiques par infrarouge à transformée de Fourier et Raman	136
IV. 3. 4.	Analyse micrographique par microscope électronique à balayage	138
IV. 3. 5.	Analyse par microscopie électronique en transmission	140
IV. 3. 6.	Spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse	141
IV. 3. 7.	Etude des propriétés électroniques.....	143
IV. 4.	Etude des propriétés photocatalytiques sous illumination visible des matériaux Bi-O-Cl	145
IV. 4. 1.	Protocole expérimental pour des tests photocatalytiques.....	145
IV. 4. 2.	Etude de photodégradation en absence de photocatalyseurs (photolyse)	146
IV. 4. 3.	Etude de la photodégradation des polluants.....	148
IV. 4. 4.	Détermination des espèces oxydantes réactives.....	156
IV. 4. 5.	Proposition de mécanisme de dégradation améliorée	157
IV. 4. 6.	Tests de régénération.....	160
IV. 5.	Etude des propriétés photoluminescentes.....	161
IV. 6.	Conclusion.....	163
	Références bibliographiques	164
Chapitre V : Matériaux à base de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{BiPO}_4$ pour des applications photocatalytiques sous lumière visible.....		169
V. 1.	Objectifs de travail.....	170
V. 2.	Synthèse des matériaux mixtes $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{BiPO}_4$	170
V. 3.	Caractérisation des photocatalyseurs mixtes $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$	171
V. 3. 1.	Analyse structurale par diffraction des rayons x	171
V. 3. 2.	Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	173

V. 3. 3. Analyse par spectroscopie Raman.....	174
V. 3. 4. Analyse micrographique par microscopie électronique à balayage.....	175
V. 3. 5. Étude des propriétés optiques par spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse	179
V. 4. Etude des propriétés photocatalytiques des $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ sous irradiation visible	182
V. 4. 1. Etude de la photodégradation de la RhB par $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$	182
V. 4. 2. Investigation de l'activité photocatalytique du photocatalyseur $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$	187
V. 4. 3. Etude de mécanisme de photodégradation	194
V. 4. 4. Etude de régénération de l'hétérojonction P- $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{N-BiPO}_4$	198
V. 5. Etude des propriétés photoluminescentes des systèmes $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$	199
V. 6. Conclusion	201
Références bibliographiques	202
Conclusion et perspectives.....	206
Annexe	210
Annexe IV	211

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

<i>Figure I. 1 : Structures cristallines du BiPO_4 : (a) HBIP, (b) nMBIP et (c) mMBIP [14].</i>	15
<i>Figure I. 2 : Schémas SRD UV-Visible de différentes phases cristallines de BiPO_4 avec la courbe de Tauc représentant les énergies de gap [14].</i>	17
<i>Figure I. 3 : Calculs théoriques (a) TFD et (b) PDOS de BiPO_4 [16–18].</i>	18
<i>Figure I. 4 : Spectre de photoluminescence de (a) nMBIP, (b) HBIP et mMBIP [62,63].</i>	22
<i>Figure I. 5 : La structure en couches du (a) $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$; Les entourages de coordination déformés pour les sites (b) Bi1 et (c) Bi2 [66].</i>	24
<i>Figure I. 6 : Structure cristalline simulée de $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$, dans laquelle les empilements de Bi_2O_2 sont séparés par des couches de Cl. Les balles vertes, jaunes et rouges représentent Bi, Cl et O, respectivement [65].</i>	25
<i>Figure I. 7 : (a) Structure de bande ; (b) DOS / PDOS du $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ [66].</i>	26
<i>Figure I. 8 : (a) Structure de bande et (b) densité d'états calculées (DOS) de $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$[65].</i>	27
<i>Figure I. 9 : (a) Spectres d'émission de la photoluminescence de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$, BiOCl, $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ ($\lambda_{\text{excitation}} = 260 \text{ nm}$) ; (b) Spectres de photoluminescence de $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$, 10 % $\text{AgCl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$, 20 % $\text{AgCl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$, 50 % $\text{AgCl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ ($\lambda_{\text{excitation}} = 251 \text{ nm}$)[64,93].</i>	31
<i>Figure I. 10 : Schéma explicite des étapes de la photocatalyse hétérogène.</i>	41
<i>Figure I. 11 : Schéma réactionnel de la photocatalyse hétérogène.</i>	43
<i>Figure I. 12 : Principe de la photoluminescence.</i>	45
<i>Figure I. 13 : Exemple de Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du YAG:Ce (grenat d'yttrium aluminium activé par le cérium, un scintillateur rapide) commercial [142].</i>	46

Chapitre II : Méthodes d'élaboration, techniques de caractérisations et d'analyse

Figure II. 1: Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl), d_{hkl} est la distance interréticulaire.	67
Figure II. 2 : (a) Schéma de principe et (b) l'image du diffractomètre utilisé (EMPYREAN PANALYTICAL).	68
Figure II. 3 : (a) Schéma simplifié du microscope électronique à balayage ; (b) Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.	70
Figure II. 4 : Dispositif MEB (ZEISS-SUPRA 40 VP/GEMINI COLUMN).	71
Figure II. 5 : Schéma du microscope électronique à transmission.	72
Figure II. 6 : (a) Schéma descriptif de l'interaction rayonnement-matière et (b) différents phénomènes de diffusion élastique (Rayleigh) et inélastique de la lumière : Raman Stokes et anti-Stokes.	75
Figure II. 7 : Schéma simplifié de la sphère d'intégration.	78
Figure II. 8 : Courbes d'étalonnage de (a) la rhodamine B, du (b) bleu de méthylène, de (c) l'hélianthine, du (d) rouge Congo, de (e) l'amoxicilline et de (f) la sulfadiazine.	81
Figure II. 9 : Schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption UV-visible.	82
Figure II. 10 : Schéma approché de montage des photoréacteurs photocatalytiques utilisés.	84
Figure II. 11 : Dispositif expérimental pour les manipulations de luminescence sous excitation UV (364nm).	85

Chapitre III : Synthèse, caractérisation des matériaux phosphatés $BiPO_4$ pour applications photocatalytiques sous irradiation UV

Figure III. 1 : Analyse thermique ATG-ATD de l'échantillon initial préparé à température ambiante (BiP-25).	91
Figure III. 2 : Diagrammes de DRX de BiP-400, BiP-450, BiP-500 et BiP-550.	92
Figure III. 3 : Micrographies MEB de (A) BiP-400, (B) BiP-450, (C) BiP-500 et (D) BiP-550.	94
Figure III. 4 : Spectres EDS de (A) BiP-400, (B) BiP-450, (C) BiP-500 et (D) BiP-550.	95
Figure III. 5 : Spectres IRTF de BiP- θ	96

Figure III. 6 : Spectres Raman des photocatalyseurs BiP- θ	98
Figure III. 7 : Spectres de réflectance diffuse UV-Vis et tracé de T_{auc} de l'énergie de la bande interdite de BiP-400, BiP-450, BiP-500 et BiP-550.	99
Figure III. 8 : Structure cristalline de BiPO ₄ : (A) nMBIP et (B) mMBIP.	100
Figure III. 9 : Structure de bande électronique de (A) nMBIP et (B) mMBIP.	100
Figure III. 10 : Densité projetée d'états PDOS des phases BiPO ₄ : (A) nMBIP et (B) mMBIP. ...	102
Figure III. 11 : Spectres UV-Visible des polluants modèles (A) RhB, (B) BM, (C) Hélianthine et (D) AMX avec leurs longueurs d'onde maximales caractéristiques.	104
Figure III. 12 : Spectres d'absorption UV-Vis de la RhB (5ppm) sous irradiation UV.	105
Figure III. 13 : Tests d'adsorption des polluants examinés sur le BiP-500 après 180 min d'agitation magnétique sans irradiation UV.	106
Figure III. 14 : Spectres d'absorbance de la RhB en présence des matériaux BiP- θ et rayonnements UV : (a) BiP-500 ; (b) BiP-550 ; (c) BiP-400 et (d) BiP-450.....	107
Figure III. 15 : (a) Variation de C/C_0 de la RhB en fonction du temps d'illumination UV et (b) taux de dégradation après 12 minutes en présence des photocatalyseurs BiP- θ	108
Figure III. 16 : (a) Cinétique de pseudo-premier ordre et (b) constantes de vitesse apparentes k (min^{-1}) associées à la photodégradation de la RhB par BiP- θ sous UV.....	109
Figure III. 17 : Évolution des spectres d'absorbance UV-Vis de (a) la RhB, du (b) BM, de (c) l'hélianthine et de (d) l'AMX.	111
Figure III. 18 : Evolution du rapport C/C_0 en fonction du temps d'irradiation UV des colorants RhB, BM et hélianthine (a) et de l'antibiotique AMX (b) en présence du photocatalyseur BiP-500.	112
Figure III. 19 : (a) Cinétique de pseudo-premier ordre et (b) constantes de vitesse apparentes k (min^{-1}) de photodégradation de BM, RhB, Hélianthine et AMX par BiP-500 sous irradiation UV.	112
Figure III. 20 : (a) Analyse du point de charge zéro (pH_{PZC}) du BiP-500 ; (b) photodégradation de l'Hélianthine par le BiP-500 dans différentes solutions de pH pendant 16 minutes de photocatalyse sous UV.	114

Figure III. 21 : Dégradation et constantes de vitesse K des tests de piégeage des espèces oxydantes réactives pour le photocatalyseur BiP-500.....	115
Figure III. 22 : Mécanisme de l'activité photocatalytique améliorée pour la dégradation des polluants organiques examinées par BiP-500 à hétérojonction nMBIP/mMBIP.....	117
Figure III. 23 : Evaluation de la réutilisation du BiP-500 pour la dégradation de la RhB sous irradiation UV.....	118
Figure III. 24 : Spectres de photoluminescence de matériaux BiP- θ excités par $\lambda_{exc} = 364$ nm (a) en fonction de longueur d'onde et (b) en fonction de l'énergie en eV.....	119
Figure III. 25 : (a) Variation de l'intensité maximale de luminescence I_{max} et de l'énergie E_{max} associée à λ_{max} , et (b) comparaison de l'efficacité de la dégradation et de la photoluminescence en fonction de température de calcination θ	120

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des matériaux à base de Bi-O-Cl pour des applications photocatalytiques sous illumination visible

Figure IV. 1 : Organigramme de la synthèse des matériaux Bi3, Bi24 et Bi3/Bi24 à partir du Bi2O3 et BiOCl.....	129
Figure IV. 2 : Analyses ATD/ATG du mélange de précurseurs (Bi2O3 + BiOCl non-calciné.....	130
Figure IV. 3 : Schémas des mailles cristallines des systèmes monocliniques (A) Bi3O4Cl et (B) Bi24O31Cl10. Violet : bismuth ; vert : chlore ; rouge : oxygène.....	131
Figure IV. 4 : Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux Bi-O-Cl : Bi3, Bi24 et Bi3/Bi24 à (a) 10-70° et à (b) 18-40° en 2 θ	131
Figure IV. 5 : Profils de diffraction observés et calculés, à partir d'affinements Rietveld DRX de Bi3O4Cl (I2/a).....	132
Figure IV. 6 : Profils de diffraction observés et calculés, à partir d'affinements Rietveld DRX de (a) Bi24O31Cl10 (A2/m) et (b) Bi24O31Cl10 (P2/c).....	133
Figure IV. 7 : Diffractogrammes DRX de (a) Bi3 et de (b) Bi24 avec leurs fichiers JCPDS...	136
Figure IV. 8 : Spectres IRTF des Bi3, Bi24 et Bi3/Bi2 dans les domaines de longueur d'onde (a) 400-400 cm ⁻¹ et de (b) 400-800 cm ⁻¹	137
Figure IV. 9 : Spectres Raman des matériaux Bi-O-Cl : Bi3, Bi24 et Bi3/Bi24.....	138

Figure IV. 10 : Images MEB des photocatalyseurs Bi-O-Cl tels que synthétisés : (a) $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$, (b) $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ et (c) $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$	139
Figure IV. 11 : Spectres d'analyse EDS des matériaux purs (a) Bi3 et (b) Bi24, et de (c) $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et (d) $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ dans le système mixte Bi3/Bi24.....	140
Figure IV. 12 : (a-b) Images MET du $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 2D/3D ; (c-d) images MET à haute résolution du $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 2D/3D.....	141
Figure IV. 13 : Spectres de réflectance diffuse (SRD) et graphique de T_{auc} des photocatalyseurs Bi3, Bi24 et Bi3/Bi24.....	143
Figure IV. 14 : Structures de bande interdite de (a) $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et (b) $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$. Densité partielle d'états (PDOS) de (c) $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et de (d) $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$	144
Figure IV. 15: Spectres U-VIS de la photolyse de (a) la RhB, (b) le MB, (c) le RC, (d) l'Hélianthine, (e) l'AMX et (f) la SDZ sous irradiation visible.....	147
Figure IV. 16 : (a) Photodégradation sous irradiation visible de la RhB par les photocatalyseurs Bi-O-Cl ; (b) spectres d'absorbance UV-Vis de la RhB de la phase mixte Bi3/Bi24 sous lumière visible ; (c) tests d'adsorption de la RhB dans l'obscurité par les photocatalyseurs Bi-O-Cl ; (d) Courbes d'absorption UV-VIS de la RhB dans l'obscurité par le photocatalyseur Bi3/Bi24 ; (e) Courbes cinétiques de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps de la photodégradation de la RhB ; (f) Constantes de vitesse de dégradation pendant l'application photocatalytique.....	149
Figure IV. 17 : Evolution des spectres d'absorbance UV-VIS des molécules organiques examinées : (a) RhB ; (b) BM ; (c) RC ; (d) hélianthine par photocatalyse du composé de l'hétérojonction à schéma Z Bi3/Bi24 sous irradiation visible.....	151
Figure IV. 18 : (a) Variation du rapport de concentration C/C_0 en fonction du temps d'irradiation visible et (b) taux de photodégradation des colorants organiques MB, RhB, RC et hélianthine après 2 heures d'illumination visible en présence de l'hétérojonction à schéma Z, Bi3/Bi24.....	152
Figure IV. 19 : (a) Cinétique de pseudo-premier ordre et (b) valeurs de la constante de vitesse K (min^{-1}) associées à la dégradation des colorants MB, RhB, RC et hélianthine après 2 heures de l'irradiation visible en présence de l'hétérojonction à schéma Z, Bi3/Bi24.....	152
Figure IV. 20 : Spectres d'absorbances des antibiotiques examinées (a) AMX et (b) SDZ par Bi3/Bi24 à hétérojonction en fonction du temps d'irradiation visible.....	153

Figure IV. 21: Photodégradation des antibiotiques AMX et SDZ sous irradiation visible en présence de l'hétérojonction à schéma Z Bi ₃ /Bi ₂₄ 2D/3D : (a) variation de C/C ₀ en fonction du temps d'illumination et (b) efficacité de photodégradation après 2 h d'irradiation visibles.	154
Figure IV. 22 : (a) Variation de ln(C ₀ /C) en fonction du temps et (b) constantes de vitesse en min ⁻¹ de l'AMX et la SDZ sous illumination visible par l'hétérojonction à schéma Z Bi ₃ /Bi ₂₄ 2D/3D.	154
Figure IV. 23 : (a) Dégradation de l'hélianthine par l'hétérojonction à schéma Z 2D/3D Bi ₃ /Bi ₂₄ pendant 100 minutes de lumière visible ; (b) pH _{pzc} du matériau Bi ₃ /Bi ₂₄	156
Figure IV. 24 : (a) Variation du rapport de concentration et (b) taux de dégradation photocatalytique de la RhB dans des expériences de piégeage sur Bi ₃ /Bi ₂₄ sous lumière visible.	157
Figure IV. 25 : mécanisme de photodégradation des polluants organiques par l'hétérojonction Bi ₃ /Bi ₂₄ à schéma Z sous lumière visible.	160
Figure IV. 26 : (a) Réutilisabilité du Bi ₃ /Bi ₂₄ pendant les cycles de dégradation de la RhB sous lumière visible ; (b) Spectres Raman de Bi ₃ /Bi ₂₄ avant et après 5 cycles de photodégradation.	161
Figure IV. 27 : (a) spectres PL et (b) spectres de décroissance de fluorescence résolues dans le temps des photocatalyseurs Bi-O-Cl développés.	162

Chapitre V : Matériaux à base de Bi₃O₄Cl/BiPO₄ pour des applications photocatalytiques sous lumière visible

Figure V. 1 : Organigramme de la synthèse des matériaux mixtes xBi ₃ O ₄ Cl/(1-x)BiPO ₄ (0,1 ≤ x ≤ 0,9).	171
Figure V. 2 : Diagramme DRX des phases mixtes xBi ₃ O ₄ Cl/(1-x)BiPO ₄	172
Figure V. 3 : Zoom du diffractogramme DRX des phases mixtes xBi ₃ O ₄ Cl/(1-x)BiPO ₄ dans le domaine angulaire 20 – 40°.	172
Figure V. 4 : Diffractogrammes RX de (a) Bi ₃ et de (b) BiP avec leurs fichiers standards JCPDS.	173
Figure V. 5 IR absorption spectra of xBi ₃ O ₄ Cl/(1-x)BiPO ₄ mixtures and their pure Bi ₃ O ₄ Cl and BiPO ₄ phases.	174
Figure V. 6 : Les spectres Raman des matériaux mixtes étudiés xBi ₃ O ₄ Cl/(1-x)BiPO ₄	175

- Figure V. 7 : Micrographes MEB des matériaux mixtes $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$. (a) $x = 0,1$; (b) $x = 0,2$; (c) $x = 0,3$; (d) $x = 0,4$; (e) $x = 0,5$; (f) $x = 0,6$; (g) $x = 0,7$; (h) $x = 0,8$; (i) $x = 0,9$; (j) $x = 0$; (k) $x = 1$ 177
- Figure V. 8 : Spectres EDXS des matériaux synthétisés $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ de fractions : (a) $x = 0,1$; (b) $x = 0,3$; (c) $x = 0,5$; (d) $x = 0,7$; (e) $x = 0,9$ 178
- Figure V. 9 : (a) Spectres de réflectance diffuse UV-Vis et (b) tracé de T_{auc} de l'énergie de la bande interdite des matériaux $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ 181
- Figure V. 10 : Variations des énergies de gap en eV en fonction de la composition x de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ pour les matériaux $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl} / (1-x)\text{BiPO}_4$. Comparaison avec une hypothétique variation linéaire. 181
- Figure V. 11 : Spectres d'absorption UV-Vis de la dégradation de la RhB sous irradiation visible par les matériaux $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ de fractions: (a) $x = 0,3$; (b) $x = 0,5$; (c) $x = 0,7$; (d) $x = 0$ (BiPO_4); (e) $x = 1$ ($\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$). 184
- Figure V. 12 : Efficacité de dégradation des composés $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) après 2 heures de l'irradiation visible. 185
- Figure V. 13 : Evolution des rapport (a) C_t/C_0 et (b) $\ln(C_0/C_t)$ de la RhB en présence des différents composés $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) sous la lumière visible. 186
- Figure V. 14 : Variation de l'énergie de la bande interdite E_g (eV) et constante de vitesse K (min^{-1}) en fonction de la composition x des $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). 187
- Figure V. 15 : Evolution des spectres d'absorbance UV-VIS des molécules organiques examinées : RhB (a) ; BM (b) ; hélianthine (c) ; SDZ (d) ; AMX (e) par photocatalyse en présence de l'hétérojonction $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$ sous irradiation visible. 189
- Figure V. 16 : (a) Variation du rapport de concentration C/C_0 , (b) cinétique de pseudo-premier ordre, (c) taux de photodégradation après 2 h de l'illumination visible et (d) valeurs de la constante de vitesse K (min^{-1}) des colorants organiques examinés RhB, BM, hélianthine, AMX et SDZ en présence de l'hétérojonction $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$ 191
- Figure V. 17 : Détermination du pH_{pzc} du matériau $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$ 192

Figure V. 18 : (a) Cinétique et (b) taux de dégradation de la RhB après 1 h dans différents environnements de pH par le composé $x = 0,7$. (c) Cinétique et (d) taux de dégradation de l'hélianthine après 1 h dans différents environnements de pH par le composé $x = 0,7$ 194

Figure V. 19 : (a) Variation du C/C_0 et (b) du taux de dégradation des tests de piégeage des espèces oxydantes pour le $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$ 195

Figure V. 20 : Mécanisme de la photodégradation des polluants organiques (PO) par l'hétérojonction $P\text{-Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/N\text{-BiPO}_4$ de type II sous rayonnement visible. 198

Figure V. 21 : (a) Taux de photodégradation de la RhB par le performant photocatalyseur $P\text{-Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/N\text{-BiPO}_4$ ($x = 0,7$) durant 5 cycle sous 2 heures de l'irradiation visible ; (b) Spectres Raman du $P\text{-Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/N\text{-BiPO}_4$ avant et après les 5 cycles de la photocatalyse. 199

Figure V. 22 : Spectres de photoluminescence avec zoom des systèmes mixtes $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ ($\lambda_{exc} = 364 \text{ nm}$)..... 200

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I. 1 : Paramètres cristallins des formes de BiPO_4	15
Tableau I. 2 : Comparaison des efficacités de certaines des morphologies de BiPO_4 pour la dégradation de différents polluants organiques.	19
Tableau I. 3 : Comparaison de l'activité photocatalytique de différentes stratégies visant à améliorer la performance photocatalytique de BiPO_4 sous irradiation visible.	21
Tableau I. 4 : Données cristallographiques de la structure $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$	25
Tableau I. 5 : Résumé des processus de synthèse typiques et des activités photocatalytiques de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et de $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$	29
Tableau I. 6 : Les principaux groupements chromophores classés par intensité croissante.	33
Tableau I. 7 : Classification des colorants synthétiques selon classement chimique.....	34
Tableau I. 8 : Principaux colorants synthétiques selon la classification tinctoriale.....	35
Tableau I. 9 : Différent type des POA photochimiques et non-photochimiques.	40

Chapitre II : Méthodes d'élaboration, techniques de caractérisations et d'analyse

Tableau II. 1 : Propriétés physico-chimiques des polluants organiques modèles.....	80
--	----

Chapitre III : Synthèse, caractérisation des matériaux phosphatés BiPO_4 pour applications photocatalytiques sous irradiation UV

Tableau III. 1 : Diffraction des rayons X : paramètres de cellule affinés du nMBIP dans BiP-500, BiP-550 comparés aux structures de nMBIP de la littérature.....	93
Tableau III. 2 : Tailles moyennes et analyse chimique élémentaire EDS des matériaux BiP-400, BiP-450, BiP-500 et BiP-550 en % molaire.	95
Tableau III. 3 : Études computationnelles sur l'amélioration des réactions photocatalytiques du BiPO_4	102

Tableau III. 4 : Corrélation entre les tailles de bâtonnets D à partir des analyses MEB et les constantes de vitesse dans le cas de la photodégradation de la RhB par les matériaux BiP- θ 109

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des matériaux à base de Bi-O-Cl pour des applications photocatalytiques sous illumination visible

Tableau IV. 1 : Paramètres de maille déterminés à partir de calculs Rietveld, comparés aux données de la littérature. 133

Tableau IV. 2 : Analyse élémentaire EDS des échantillons de Bi-O-Cl préparés, comparée aux rapports théoriques Bi₃/Bi₂₄..... 138

Tableau IV. 3 : Paramètres cinétiques de la dégradation de la RhB en présence des photocatalyseurs Bi-O-Cl sous irradiation visible 148

Tableau IV. 4 : Les paramètres cinétiques de l'activité photocatalytique de l'hétérojonction à schéma Z Bi₃/Bi₂₄ 2D/3D vis-à-vis de la dégradation des polluants organiques MB, RhB, RC, hélianthine, SDZ et AMX sous rayonnement visible. 153

Tableau IV. 5 : Electronégativité absolue, bande interdite estimée, bord de la bande de conduction et bord de la bande de valence en eV vs NHE pour les Bi-O-Cl. 156

Chapitre V : Matériaux à base de Bi₃O₄Cl/BiPO₄ pour des applications photocatalytiques sous lumière visible

Tableau V. 1 : Paramètres de maille de BiPO₄ ($x = 0$) et du Bi₃O₄Cl ($x = 1$). 171

Tableau V. 2 : Analyse élémentaire expérimentale EDXS des $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$. Comparaison avec les valeurs théoriques dépendant de x 177

Tableau V. 3 : Valeurs de la bande interdite E_g des systèmes mixtes $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ 179

Tableau V. 4 : Paramètres cinétiques de la dégradation de la RhB en présence des photocatalyseurs $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). 184

Tableau V. 5 : Paramètres cinétiques de la dégradation des contaminants RhB, BM, SDZ, hélianthine et AMX par le photocatalyseur hétérojonction $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$ sous irradiation visible. 189

Tableau V. 6 : Electronégativité absolue, bande interdite estimée, bords de la bande de conduction et de la bande de valence en eV vs NHE pour les semiconducteurs Bi₃O₄Cl et BiPO₄. 194

Liste des abréviations

AMX :	<i>Amoxicilline</i>
ATD :	<i>Analyse Thermique Différentielle</i>
ATG :	<i>Analyse thermogravimétrique</i>
BC :	<i>Bande de conduction</i>
Bi24 :	<i>Bi₂₄O₃₁Cl₁₀</i>
Bi3 :	<i>Bi₃O₄Cl</i>
BiP :	<i>BiPO₄</i>
BM :	<i>Bleu de méthylène</i>
BV :	<i>Bande de valence</i>
CCD :	<i>Charge-Coupled Device</i>
CE50 :	<i>Concentration efficace médiane</i>
DRX :	<i>Diffraction des rayons X</i>
ECS :	<i>Electrode au calomel saturé</i>
EDTA-2Na :	<i>Ethylenediaminetetraacetic acid disodium</i>
EDXS :	<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>
Eg :	<i>Energie de gap</i>
ENH :	<i>Électrode normale à hydrogène</i>
EOR :	<i>Espèces oxydantes réactives</i>
FWHM :	<i>Full width at half maximum</i>
HBIP :	<i>Phase hexagonale P3₁21 de BiPO₄</i>
HOMO :	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
IPA :	<i>Isopropyl Alcohol</i>
IRTF :	<i>Infrarouge à transformée de Fourier</i>
JCPDS :	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LUMO :	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MBC :	<i>Minimum de la bande de conduction</i>
MBV :	<i>Maximum de la bande de valence</i>
MEB :	<i>Microscopie électronique à balayage</i>

MET :	<i>Microscopie électronique en transmission</i>
mMBIP :	<i>Phase monoclinique $P2_1/m$ de $BiPO_4$</i>
nMBIP :	<i>Phase monoclinique $P2_1/n$ de $BiPO_4$</i>
NOEC :	<i>No Observed Effect Concentration</i>
OM :	<i>Orange méthyle</i>
PDOS :	<i>Projected Density o States</i>
PL :	<i>Photoluminescence</i>
POA :	<i>Procédés d'oxydation avancés</i>
POP :	<i>Polluants organiques persistants</i>
PZC :	<i>Point of Zero Charge</i>
RC :	<i>Rouge Congo</i>
RhB :	<i>Rhodamine B</i>
Sc :	<i>Semiconducteur</i>
SCE :	<i>Saturated calomel electrode</i>
SDZ :	<i>Sulfadiazine</i>
SRD :	<i>Spectroscopie en Réflectance Diffuse</i>
TFD :	<i>Théorie de la fonctionnelle de la densité</i>
UV :	<i>Ultraviolet</i>
VC :	<i>Vitamine C</i>
Vis :	<i>Visible</i>

Introduction générale

La disponibilité de l'eau est primordiale dans le monde entier, pour l'homme, la faune et la flore. Cependant, la démographie galopante entraîne une augmentation des activités industrielles et économiques, ce qui se traduit par une importante consommation et contamination des ressources en eau.

Divers polluants organiques récalcitrants, notamment des produits pharmaceutiques, des pesticides, des composés phénoliques, des métaux lourds, des colorants, etc. sont rejetés régulièrement dans la décharge des eaux usées industrielles [1–3]. Ces substances nocives peuvent être les principales causes de diverses maladies mortelles [4,5]. La commission mondiale de l'eau des Nations unies a indiqué qu'environ 3,2 millions de personnes meurent chaque année à cause de ces contaminants toxiques [4,5]. En outre, chaque année, 800 000 tonnes de colorants sont produites et 140 000 tonnes sont rejetées dans l'environnement [1–3,6].

Diverses procédures de décontamination conventionnelles telles que la coagulation, la floculation, l'adsorption, la précipitation, les traitements biologiques, physiques et chimiques [7–13], existent, mais le principal inconvénient de ces techniques est une conversion incomplète des polluants organiques récalcitrants, ainsi que des exigences élevées en matière d'énergie et de coûts [14]. Toutefois, il a été constaté que les procédés d'oxydation avancés (POA) pouvaient être très efficaces pour minéraliser les polluants organiques nocifs, y compris les polluants biodégradables et non biodégradables [15–17], et pour réduire les métaux lourds en composés non ou moins toxiques [18,19].

La photocatalyse hétérogène, l'un des processus d'oxydation avancés, a été découvert pour la première fois lorsque Honda et Fujishima ont démontré que l'eau pouvait se décomposer en O_2 et H_2 sur des électrodes de TiO_2 subissant une oxydation et une réduction simultanées [20]. La photocatalyse hétérogène présente une grande capacité à minéraliser les polluants organiques nocifs, qu'ils soient biodégradables ou non, en utilisant des irradiations ultraviolettes ou visibles. Elle présente plusieurs avantages tels que l'absence de pollution secondaire, une méthode écologique et rentable. Le principe de ce processus est basé sur l'activation d'un semi-conducteur par des photons dont l'énergie est supérieure au gap du semi-conducteur, pour ensuite produire de puissantes espèces oxydantes capables de minéraliser les molécules organiques, dans des milieux aqueux ou atmosphériques [21–23]. La réactivité photocatalytique dépend de nombreux facteurs tels que l'énergie de la bande interdite, les centres actifs de surface et les surfaces spécifiques. De nombreux chercheurs ont tenté de réaliser la

dégradation photocatalytique des polluants organiques à l'aide de divers photocatalyseurs tels que les oxydes métalliques : par exemple, le dioxyde de titane (TiO_2) [24], l'oxyde de zinc (ZnO) [25], l'oxyde de fer ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [26], l'oxyde de tungstène (WO_3) [27] en raison de leurs propriétés exceptionnelles telles que la disponibilité, la stabilité chimique et thermique à long terme. Divers matériaux à base de phosphates se sont révélés comme des photocatalyseurs efficaces dans le cadre de la photodégradation en milieux aqueux, et ont fait l'objet de multiples études en vue d'applications photocatalytiques.

Les principaux photocatalyseurs à base de phosphate mentionnés dans la littérature sont le phosphate d'argent (Ag_3PO_4) [28], le phosphate de zinc ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$) [29], le phosphate tricalcique ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) [21], le phosphate de manganèse ($\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$) [30], le phosphate de fer (FePO_4) [31], le phosphate de samarium (SmPO_4) [32], le phosphate de cérium (CePO_4) [22] et le phosphate de bismuth (BiPO_4) [33–35]. Des études récentes montrent que le phosphate de bismuth présente l'une des efficacités photocatalytiques les plus élevées [36]. Il a été rapporté que l'activité photocatalytique de la phase BiPO_4 était deux fois supérieure à celle des nanoparticules de TiO_2 (Degussa P25) pour la photodégradation du colorant bleu de méthylène [37]. Cela a été attribué à l'effet induit puissant du groupe anionique PO_4^{3-} qui, du fait de sa forte charge, peut attirer les trous (h^+) et repousser les électrons (e^-), ce qui conduit à une séparation e^-/h^+ efficace. En termes d'applications en protection de l'environnement, BiPO_4 a été utilisé pour la photodégradation de molécules organiques dans les eaux usées, telles que les colorants polluants [38], les produits pharmaceutiques [39], ainsi que pour la photo-réduction de CO_2 [40]. En outre, des études sur le fractionnement photocatalytique de l'eau à l'aide de BiPO_4 pour générer de l'hydrogène H_2 et de l'oxygène O_2 ont également été effectuées [41]. Il a été noté que BiPO_4 possède trois structures cristallines : BiPO_4 hexagonal (HP), BiPO_4 en phase monoclinique à basse température (LTMP) et BiPO_4 en phase monoclinique à haute température (HTMP). Seules les phases monocliniques LTMP et HTMP présentent une grande efficacité photocatalytique, sous irradiation UV, du fait notamment de leurs énergies de gap élevées [37].

L'exploitation de matériaux photocatalytiques hautement performants, et à coûts minimisés, exige l'utilisation de sources lumineuses émettant dans le visible, et donc la possibilité d'utiliser l'énergie solaire directement. En raison d'énergies de gap adaptées, les oxyhalogénures de bismuth, riches en bismuth, $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{X}_z$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$), comptent parmi les photocatalyseurs les plus adaptés à des applications sous irradiation dans le visible [42]. En particulier, en raison de leur faible toxicité, de leur structure cristalline, de leur stabilité photochimique, et de leur bande interdite leur permettant d'absorber la lumière visible, les oxychlorures de bismuth, tels que $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ [43–45], $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ [46,47], $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ [48–50], etc. ont déjà fait l'objet d'études en photocatalyse. Ces oxychlorures se

distinguent par leur structure sandwich unique, en couches, composée de plaques $[\text{Bi}_x\text{O}_y]$ intercalées par des anions Cl^- doubles avec un champ électrique statique interne perpendiculaire à chaque couche, favorisant ainsi la séparation des paires électron-trou [51]. Les résultats de la littérature montrent que ces phases présentent des énergies de bandes interdites inférieures à 3 eV, et, par conséquent, permettent des performances photocatalytiques accrues par rapport aux phases BiPO_4 notamment [52]. Pour retarder davantage la recombinaison des paires électron-trou photoinduites à l'interface et à la surface des photocatalyseurs $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$, plusieurs stratégies ont été mises en œuvre, notamment le dopage par divers éléments [53], le chargement de métaux nobles [54] et la formation d'hétérojonctions [55].

Le projet de thèse vise à développer des matériaux composites à base de phosphates de bismuth BiPO_4 et d'oxychlorures de bismuth $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ pour des applications photocatalytiques concernant la dégradation, sous lumière visible ou UV, de polluants organiques. Dans le cadre de la première stratégie, des polymorphes de BiPO_4 ont été synthétisés par coprécipitation en milieu acide, afin de mieux comprendre l'effet d'un tel environnement acide sur les propriétés finales physico-chimiques, structurales, microstructurales, optiques, photoluminescentes et ensuite photocatalytiques des phases BiPO_4 . En outre, le rôle de la décomposition thermique du BiPO_4 a été étudiée pour optimiser les effets photocatalytiques sous rayonnements UV. Cependant, étant donné l'activité photocatalytique limitée du phosphate de bismuth dans le domaine visible, il est prévu de préparer d'autres matériaux afin d'améliorer les propriétés photocatalytiques pour une meilleure dégradation des polluants.

Pour cette raison, le deuxième objectif de la thèse se concentre sur le développement de matériaux photocatalytiques à base d'oxychlorures de bismuth, actifs dans le domaine visible et UV en raison de leur plus faible énergie de bande interdite. La deuxième stratégie se concentre donc sur la synthèse de matériaux à base d'oxychlorures de bismuth $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ en utilisant un seul précurseur d'oxyde de bismuth. Les activités photocatalytiques de chaque phase $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$, ainsi que de systèmes polycristallins composites, de composition x , $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$, ont été analysées au travers de l'étude de la photodégradation de polluants organiques, colorants et produits pharmaceutiques. L'intérêt de ces composites réside dans la possibilité de former, lors de la synthèse de bi-systèmes $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ à hétérojonctions, c'est-à-dire accolées au travers de jonctions permettant une certaine séparation des paires e^-/h^+ sous excitation photonique.

La troisième stratégie consiste à former des composites et/ou des systèmes à hétérojonctions pour produire une série de matériaux composites $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$, de composition x .

Durant ce travail, les propriétés thermiques, structurales, microstructurales, électroniques, vibrationnelles, optiques, photoluminescentes et photocatalytiques ont été étudiées. Les activités photocatalytiques en milieux aqueux ont été évaluées en analysant la photodégradation, sous irradiation UV ou visible, d'une part de colorants anioniques/cationiques, à savoir la rhodamine B, le bleu de méthylène, l'hélianthine et le rouge Congo d'une part, et d'autre part, de médicaments, l'amoxicilline et la sulfadiazine.

Le manuscrit est subdivisé en cinq chapitres.

- i. Le premier chapitre a pour objectif de présenter l'état de l'art sur les propriétés des matériaux concernés par cette thèse : les phosphates de bismuth et les oxychlorures de bismuth, les différents polluants organiques persistants, les méthodes de dépollution, le principe de la photocatalyse et de la photoluminescence.
- ii. Le deuxième chapitre décrit les caractéristiques et les paramètres de diverses techniques de caractérisations thermiques, structurales, microstructurales, optiques, électroniques, vibrationnelles et photoluminescentes, ainsi que les méthodes analytiques utilisées pour suivre la photodégradation.
- iii. Le troisième chapitre porte sur la préparation et la caractérisation des photocatalyseurs à base de phosphates de bismuth (BiPO_4) pour les applications photocatalytiques.
- iv. Le quatrième chapitre est consacré aux oxychlorures de bismuth $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$, à leur synthèse, à leur caractérisation et à leurs performances photocatalytiques.
- v. Le dernier chapitre porte sur l'élaboration, la caractérisation et les activités photocatalytiques des composites $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$.

Références bibliographiques

- [1] M.M. Alam, Z.A. ALOthman, M. Naushad, T. Aouak, Evaluation of heavy metal kinetics through pyridine based Th(IV) phosphate composite cation exchanger using particle diffusion controlled ion exchange phenomenon, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 705–709. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.05.036>.
- [2] J. Xiao, Y. Xie, H. Cao, Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation, *Chemosphere.* 121 (2015) 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.10.072>.
- [3] M. Dakiky, M. Khamis, A. Manassra, M. Mer'eb, Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, *Adv. Environ. Res.* 6 (2002) 533–540. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(01\)00079-X](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(01)00079-X).
- [4] P. Raizada, A. Sudhaik, P. Singh, Photocatalytic water decontamination using graphene and ZnO coupled photocatalysts: A review, *Mater. Sci. Energy Technol.* 2 (2019) 509–525. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.04.007>.
- [5] P. Raizada, P. Singh, A. Kumar, B. Pare, S.B. Jonnalagadda, Zero valent iron-brick grain nanocomposite for enhanced solar-Fenton removal of malachite green, *Sep. Purif. Technol.* 133 (2014) 429–437. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.07.012>.
- [6] H. Ben Mansour, U. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Textiles dyes as a source of wastewater contamination: Screening of the toxicity and treatment methods, *Rev. Des Sci. l'Eau.* 24 (2011) 209–238. <https://doi.org/10.7202/1006453ar>.
- [7] O.S. Amuda, I.A. Amoo, Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 778–783. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.044>.
- [8] A.W. Zularisam, A.F. Ismail, R. Salim, Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment - a review, *Desalination.* 194 (2006) 211–231. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.030>.
- [9] L. Bouna, A.A. El Fakir, A. Benhachemi, K. Draoui, S. Villain, F. Guinneton, Physico-chemical characterization of clays from Assa-Zag for valorization in cationic dye methylene blue adsorption, *Mater. Today Proc.* 22 (2020) 22–27.

<https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2019.08.059>.

- [10] B. Liu, J. Nan, X. Zu, X. Zhang, W. Huang, W. Wang, La-based-adsorbents for efficient biological phosphorus treatment of wastewater: Synergistically strengthen of chemical and biological removal, *Chemosphere*. 255 (2020) 127010. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.127010>.
- [11] T. Azuma, T. Hayashi, On-site chlorination responsible for effective disinfection of wastewater from hospital, *Sci. Total Environ.* 776 (2021) 145951. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.145951>.
- [12] J. Yan, W. Yuan, J. Liu, W. Ye, J. Lin, J. Xie, X. Huang, S. Gao, J. Xie, S. Liu, W. Chen, H. Zhang, An integrated process of chemical precipitation and sulfate reduction for treatment of flue gas desulphurization wastewater from coal-fired power plant, *J. Clean. Prod.* 228 (2019) 63–72. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.04.227>.
- [13] A. Imgharn, L. Anchoum, A. Hsini, Y. Naciri, M. Laabd, M. Mobarak, N. Aarab, A. Bouziani, S. Szunerits, R. Boukherroub, R. Lakhmiri, A. Albourine, Effectiveness of a novel polyaniline@Fe-ZSM-5 hybrid composite for Orange G dye removal from aqueous media: Experimental study and advanced statistical physics insights, *Chemosphere*. 295 (2022) 133786. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.133786>.
- [14] G. Crini, E. Lichtfouse, Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment, *Environ. Chem. Lett.* 2018 171. 17 (2018) 145–155. <https://doi.org/10.1007/S10311-018-0785-9>.
- [15] E. Amaterz, A. Bouddouch, A. Tara, A. Taoufyq, B. Bakiz, A. Benlhachemi, O. Jbara, Electrochemical degradation of Bisphenol A using electrodeposited SrHPO₄ thin films, *Nanotechnol. Environ. Eng.* 2021 61. 6 (2021) 1–9. <https://doi.org/10.1007/S41204-021-00112-5>.
- [16] A. Ait El Fakir, Z. Anfar, M. Enneimy, A. Jada, N. El Alem, Conjugated polymers templated carbonization to design N, S co-doped finely tunable carbon for enhanced synergistic catalysis, *Appl. Catal. B Environ.* 300 (2022) 120732. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2021.120732>.
- [17] A. Chennah, Y. Naciri, H.A. Ahsaine, A. Taoufyq, B. Bakiz, L. Bazzi, F. Guinneton, J.R. Gavarrri, A. Benlhachemi, Electrocatalytic properties of hydroxyapatite thin films electrodeposited on stainless steel substrates, *Mediterr. J. Chem.* 6 (2018) 255–266.

<https://doi.org/10.13171/MJC66/01712241118-GAVARRI>.

- [18] W. Wang, Q. Niu, G. Zeng, C. Zhang, D. Huang, B. Shao, C. Zhou, Y. Yang, Y. Liu, H. Guo, W. Xiong, L. Lei, S. Liu, H. Yi, S. Chen, X. Tang, 1D porous tubular g-C₃N₄ capture black phosphorus quantum dots as 1D/0D metal-free photocatalysts for oxytetracycline hydrochloride degradation and hexavalent chromium reduction, *Appl. Catal. B Environ.* 273 (2020) 119051. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2020.119051>.
- [19] G.W. Woyessa, J. ar B. dela Cruz, M. Rameez, C.H. Hung, Nanocomposite catalyst of graphitic carbon nitride and Cu/Fe mixed metal oxide for electrochemical CO₂ reduction to CO, *Appl. Catal. B Environ.* 291 (2021) 120052. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2021.120052>.
- [20] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature.* 238 (1972) 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- [21] Y. Naciri, A. Hsini, Z. Ajmal, A. Bouddouch, B. Bakiz, J.A. Navío, A. Albourine, J.C. Valmalette, M. Ezahri, A. Benlhachemi, Influence of Sr-doping on structural, optical and photocatalytic properties of synthesized Ca₃(PO₄)₂, *J. Colloid Interface Sci.* 572 (2020) 269–280. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.03.105>.
- [22] A. Bouddouch, E. Amaterz, B. Bakiz, A. Taoufyq, F. Guinneton, S. Villain, J.C. Valmalette, J.R. Gavarrri, A. Benlhachemi, Photocatalytic and photoluminescence properties of CePO₄ nanostructures prepared by coprecipitation method and thermal treatment, *Optik (Stuttg).* 238 (2021) 166683. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166683>.
- [23] Y. Naciri, A. Hsini, A. Ahdour, B. Akhsassi, kamal Fritah, Z. Ajmal, R. Djellabi, A. Bouziani, A. Taoufyq, B. Bakiz, A. Benlhachemi, M. Sillanpää, H. Li, Recent advances of bismuth titanate based photocatalysts engineering for enhanced organic contaminates oxidation in water: A review, *Chemosphere.* 300 (2022) 134622. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.134622>.
- [24] A. Bouziani, M. Yahya, Y. Naciri, A. Hsini, M.A. Khan, M. Sillanpää, G. Celik, Development of polyaniline coated titania-hematite composite with enhanced photocatalytic activity under sun-like irradiation, *Surfaces and Interfaces.* 34 (2022) 102328. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2022.102328>.
- [25] B. Akman, O. Aras, Usability, durability and regeneration of Ag/ZnO coated microreactor for photocatalytic degradation of methylene blue, *J. Mol. Struct.* 1251 (2022) 132003.

<https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2021.132003>.

- [26] A. Lassoued, Synthesis and characterization of Zn-doped α -Fe₂O₃ nanoparticles with enhanced photocatalytic activities, *J. Mol. Struct.* 1239 (2021) 130489. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2021.130489>.
- [27] Y. Naciri, A. Hsini, A. Bouziani, K. Tanji, B. El Ibrahim, M.N. Ghazzal, B. Bakiz, A. Albourine, A. Benlhachemi, J.A. Navío, H. Li, Z-scheme WO₃/PANI heterojunctions with enhanced photocatalytic activity under visible light: A depth experimental and DFT studies, *Chemosphere*. 292 (2022) 133468. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.133468>.
- [28] S. He, C. Zhai, M. Fujitsuka, S. Kim, M. Zhu, R. Yin, L. Zeng, T. Majima, Femtosecond time-resolved diffuse reflectance study on facet engineered charge-carrier dynamics in Ag₃PO₄ for antibiotics photodegradation, *Appl. Catal. B Environ.* 281 (2021) 119479. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2020.119479>.
- [29] B. Akhsassi, A. Bouddouch, Y. Naciri, B. Bakiz, A. Taoufyq, C. Favotto, S. Villain, F. Guinneton, A. Benlhachemi, Enhanced photocatalytic activity of Zn₃(PO₄)₂/ZnO composite semiconductor prepared by different methods, *Chem. Phys. Lett.* 783 (2021) 139046. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2021.139046>.
- [30] A. Bouddouch, E. Amaterz, R. Haounati, Y. Naciri, A. Taoufyq, B. Bakiz, F. Guinneton, S. Villain, J.R. Gavarri, A. Benlhachemi, Synthesis, characterization and luminescence properties of manganese phosphate Mn₃(PO₄)₂, *Mater. Today Proc.* 22 (2020) 16–21. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2019.08.058>.
- [31] I. Mimouni, M. Yahya, A. Bouziani, Y. Naciri, F. ezzahra Maarouf, M. Alaoui El Belghiti, M. El Azzouzi, Iron phosphate for photocatalytic removal of Ibuprofen from aqueous media under sun-like irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 433 (2022) 114170. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2022.114170>.
- [32] A. Bouddouch, E. Amaterz, A. Taoufyq, B. Bakiz, F. Guinneton, S. Villain, J.C. Valmalette, J.R. Gavarri, A. Benlhachemi, Photocatalytic and photoluminescent properties of a system based on SmPO₄ nanostructure phase, *Mater. Today Proc.* 27 (2020) 3139–3144. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.03.803>.
- [33] A. Bouddouch, E. Amaterz, B. Bakiz, A. Taoufyq, F. Guinneton, S. Villain, J.R. Gavarri, J.C. Valmalette, A. Benlhachemi, Phase Transformation, Photocatalytic and Photoluminescent

- Properties of BiPO₄ Catalysts Prepared by Solid-State Reaction: Degradation of Rhodamine B, *Miner.* 2021, Vol. 11, Page 1007. 11 (2021) 1007. <https://doi.org/10.3390/MIN11091007>.
- [34] Y. Zhu, Q. Ling, Y. Liu, H. Wang, Y. Zhu, Photocatalytic performance of BiPO₄ nanorods adjusted via defects, *Appl. Catal. B Environ.* 187 (2016) 204–211. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.012>.
- [35] Q. Zhang, P. Chen, M. Zhuo, F. Wang, Y. Su, T. Chen, K. Yao, Z. Cai, W. Lv, G. Liu, Degradation of indometacin by simulated sunlight activated CDs-loaded BiPO₄ photocatalyst: Roles of oxidative species, *Appl. Catal. B Environ.* 221 (2018) 129–139. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2017.09.008>.
- [36] Y. Naciri, A. Hsini, Z. Ajmal, J.A. Navío, B. Bakiz, A. Albourine, M. Ezahri, A. Benlhachemi, Recent progress on the enhancement of photocatalytic properties of BiPO₄ using π -conjugated materials, *Adv. Colloid Interface Sci.* 280 (2020) 102160. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102160>.
- [37] C. Pan, Y. Zhu, New Type of BiPO₄ Oxy-acid salt photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of dye, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 5570–5574. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/es101223n>.
- [38] Y. Chen, X. Jin, P. Guo, Preparation of Fe₃O₄/BiPO₄ magnetic nanocomposite and its photocatalytic performance, *J. Mol. Struct.* 1171 (2018) 140–149. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2018.05.113>.
- [39] Y. Guo, P. Wang, J. Qian, Y. Ao, C. Wang, J. Hou, Phosphate group grafted twinned BiPO₄ with significantly enhanced photocatalytic activity: Synergistic effect of improved charge separation efficiency and redox ability, *Appl. Catal. B Environ.* 234 (2018) 90–99. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2018.04.036>.
- [40] J. Xiong, H. Huang, B. Lin, J. Xia, J. Di, Lower oxygen vacancy concentration in BiPO₄ with unexpected higher photocatalytic activity, *Chinese Chem. Lett.* (2022) 107844. <https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2022.107844>.
- [41] A.N. El-Shazly, M.A. Hamza, N.K. Allam, Enhanced photoelectrochemical water splitting via engineered surface defects of BiPO₄ nanorod photoanodes, *Int. J. Hydrogen Energy.* 46 (2021) 23214–23224. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2021.04.134>.

- [42] X. Jin, L. Ye, H. Xie, G. Chen, Bismuth-rich bismuth oxyhalides for environmental and energy photocatalysis, *Coord. Chem. Rev.* 349 (2017) 84–101. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.08.010>.
- [43] U. Eggenweiler, E. Keller, V. Krämer, C.A. Meyer, J. Ketterer, Crystal structure of tribismuth tetraoxide chloride, $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$, *Zeitschrift Fur Krist. - New Cryst. Struct.* 213 (1998) 735. <https://doi.org/10.1524/ncrs.1998.213.14.735>.
- [44] H. Che, G. Che, H. Dong, W. Hu, H. Hu, C. Liu, C. Li, Fabrication of Z-scheme $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 2D/2D heterojunctions with enhanced interfacial charge separation and photocatalytic degradation various organic pollutants activity, *Appl. Surf. Sci.* 455 (2018) 705–716. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2018.06.038>.
- [45] L. Xinping, H. Tao, H. Fuqiang, W. Wendeng, S. Jianlin, Photocatalytic Activity of a Bi-Based Oxychloride $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 24629–24634. <https://doi.org/10.1021/JP065373M>.
- [46] M. Passi, B. Pal, Recent advances on visible light active non-typical stoichiometric oxygen-rich $\text{Bi}_2\text{O}_7\text{Cl}_2$ photocatalyst for environment pollution remediation, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 107688. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.107688>.
- [47] Y. Xu, Y. Ma, X. Ji, S. Huang, J. Xia, M. Xie, J. Yan, H. Xu, H. Li, Conjugated conducting polymers PANI decorated $\text{Bi}_2\text{O}_7\text{Cl}_2$ photocatalyst with extended light response range and enhanced photoactivity, *Appl. Surf. Sci.* 464 (2019) 552–561. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2018.09.103>.
- [48] U. Eggenweiler, E. Keller, V. Krämer, Redetermination of the crystal structures of the “arpe compound” $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ and the isomorphous $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Br}_2$, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 56 (2000) 431–437. <https://doi.org/10.1107/S0108768100000550/JZ0008BI24OBRSUP3.HKL>.
- [49] L. Wang, J. Shang, W. Hao, S. Jiang, S. Huang, T. Wang, Z. Sun, Y. Du, S. Dou, T. Xie, D. Wang, J. Wang, A dye-sensitized visible light photocatalyst- $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$, *Sci. Rep.* 4 (2014). <https://doi.org/10.1038/srep07384>.
- [50] X. Jin, L. Ye, H. Wang, Y. Su, H. Xie, Z. Zhong, H. Zhang, Bismuth-rich strategy induced photocatalytic molecular oxygen activation properties of bismuth oxyhalogen: The case of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$, *Appl. Catal. B Environ.* 165 (2015) 668–675.

<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2014.10.075>.

- [51] J. Li, L. Cai, J. Shang, Y. Yu, L. Zhang, Giant Enhancement of Internal Electric Field Boosting Bulk Charge Separation for Photocatalysis, *Adv. Mater.* 28 (2016) 4059–4064. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201600301>.
- [52] R. He, S. Cao, P. Zhou, J. Yu, Recent advances in visible light Bi-based photocatalysts, *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 35 (2014) 989–1007. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(14\)60075-9](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(14)60075-9).
- [53] Y. Dong, D. Xu, Q. Wang, G. Zhang, Q. Zhang, Z. Zhang, L. Lv, Y. Xia, Z. Ren, P. Wang, Tailoring the electronic structure of ultrathin 2D Bi₃O₄Cl sheets by boron doping for enhanced visible light environmental remediation, *Appl. Surf. Sci.* 542 (2021) 148521. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2020.148521>.
- [54] B. Xu, J. Li, L. Liu, Y. Li, S. Guo, Y. Gao, N. Li, L. Ge, Pt/Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ composite nanosheets with significantly enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation, *Chinese J. Catal.* 40 (2019) 713–721. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63156-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63156-0).
- [55] E. Jiang, N. Song, X. Zhang, L. Yang, C. Liu, H. Dong, In-situ fabrication of Z-scheme Bi₃O₄Cl/Bi₁₂O₁₇Cl₂ heterostructure by facile pH control strategy to boost removal of various pollutants in water, *Chem. Eng. J.* 388 (2020) 123483. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123483>.

Chapitre I : Etude bibliographique

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à l'état de l'art des matériaux photocatalyseurs à base de phosphates de bismuth et d'oxychlorures de bismuth utilisés pour des applications de décomposition de polluants organiques. Les généralités sur leurs propriétés physicochimiques, structurale, électroniques, optiques, photoluminescentes et photocatalytiques ont été présentées dans ce chapitre. Les processus de traitement des eaux usées et plus précisément la photocatalyse hétérogène ont été décrits également comme leur principe et les paramètres physicochimiques influençant l'activité photocatalytique ainsi que les efficacités photocatalytiques des matériaux photocatalytiques concernés par ce travail.

I. 1. Phosphates de bismuth

I. 1. 1. Généralités sur les phosphates

I. 1. 1. 1. *Rappel historique*

Le phosphore mirabilis, le nutriment porteur de lumière, a probablement été découvert par un alchimiste du nom d'Alchid Bechil, bien que sa découverte soit généralement attribuée un peu plus tard à Henning Brandt en 1669 [1]. Cet élément a été extrait en traitant une grande quantité d'urine par évaporation et distillation consécutives. Lors d'un réchauffement durable, Alchid Bechil a constaté la présence de matière solide sur les murs de ses autoclaves. Ce gisement émettait une lumière de couleur blanche dans l'obscurité en présence d'air. (ce qui explique la nomenclature du phosphore: du grec phos, lumière et phoros, celui qui la porte). En 1690, Robert Boyle, un Anglais, a optimisé le processus en ajoutant du silicate libérant des scories, dont il est plus pratique de tirer du phosphore. Actuellement, le phosphore est extrait de roches à forte teneur en phosphate. Ces roches existent partout dans le monde ; le phosphore est le 11ème élément le plus répandu dans l'écorce terrestre [2]. Il se présente en trois formes allotropiques : le phosphore blanc ou jaune, hautement nocif, qui brûle immédiatement à 34 °C en cas de contact avec l'oxygène ; le phosphore rouge issu du phosphore précédent par chauffage long ; et le phosphore noir ou violet, obtenu par chauffage à haute pression [3,4].

I. 1. 1. 2. *Définition du phosphate*

Le terme "phosphate" désigne un complexe dont les atomes de phosphore P (pentavalent) sont encadrés par un tétraèdre délimité par les positions de quatre oxygènes, de formule chimique PO_4^{3-} . Les composés dont un ou plusieurs atomes d'oxygène sont substitués par d'autres atomes (S, F, etc.) sont appelés "phosphates substitués" [5].

Le phosphate a un motif structural de tétraèdre $[\text{PO}_4]$ dont les distances P-O varient de 1,45 à 1,65 Å en fonction des différents arrangements, et les valeurs limites des angles O-P-O sont 106,28° et 109,69°.

I. 1. 1. 3. *Catégories de phosphates*

Le rapport des atomes d'oxygène par rapport aux atomes de phosphore dans l'anion phosphate (O/P) est l'un des paramètres de classification des phosphates [6]. Le tétraèdre $(\text{PO}_4)^{3-}$ est considéré comme l'unité de base pour construire l'édifice structural de l'anion. Trois types de phosphates ont été distingués selon ce rapport O/P : les monophosphates (O/P = 4), les phosphates condensés (O/P < 4) et les oxyphosphates (O/P > 4) [7].

- Les monophosphates : Ce sont des sels dérivés de l'acide phosphorique H_3PO_4 . Ils sont également connus sous l'ancien nom d'orthophosphates. Ils sont caractérisés par une partie anionique très simple : un groupe tétraédrique isolé $(PO_4)^{3-}$. Ces groupes sont composés par un atome de phosphore principal entouré par quatre atomes d'oxygène situés aux extrémités d'un tétraèdre semi-régulier. Des diverses classes de phosphates, ce sont les monophosphates les plus abondants, non seulement du fait qu'ils ont été les premiers à être observés, mais aussi du fait qu'ils sont les mieux stabilisés et donc les uniques phosphates existant en nature.
- Les phosphates condensés : Il s'agit de phosphates qui correspondent aux entités anioniques variées constituées de tétraèdres $(PO_4)^{3-}$, caractérisées notamment par la présence d'anions phosphates de formule générale $(P_nO_{3n+1})^{(n+2)-}$, dans laquelle n est le nombre de tétraèdres composant l'entité anionique. Ainsi, le phosphate condensé est un produit contenant des anions à l'intérieur desquels s'établissent des ponts oxygénés de nature P-O-P. Sous ces conditions, si l'atome P est situé au centre d'un tétraèdre qui partage deux atomes d'oxygène avec les tétraèdres $(PO_4)^{3-}$ adjacents, il est nommé atome de phosphore "intérieur", tandis que les autres atomes de phosphore sont des atomes de phosphore "terminaux".
- Les oxyphosphates : Ce type de phosphate est aussi appelé des phosphates basiques. Ils sont plus riches en oxygène et caractérisés par une formule dans laquelle le rapport O/P est supérieur à 4. Leur disposition atomique permet à certains atomes d'oxygène de ne pas être associés au phosphore.

I. 1. 2. Phosphate de bismuth

I. 1. 2. 1. Généralités

Le phosphate de bismuth $BiPO_4$ (BiP) est l'un des photocatalyseurs prometteurs actifs à la lumière UV, qui a montré une activité photocatalytique jusqu'à 1-2 fois plus élevée que le photocatalyseur TiO_2 (P25, Degussa) conventionnel qui est actif à la lumière UV, bien qu'il n'ait que 10 % de la surface spécifique BET du TiO_2 (P25, Degussa) [8]. Le BiP est un semiconducteur présentant faible coût et faible toxicité [9,10]. Grâce à ses propriétés électroniques et optiques exceptionnelles, le BiP a démontré une puissante capacité à minéraliser les polluants organiques bio et non-biodégradables sous irradiation UV [11].

I. 1. 2. 2. Propriétés structurales

Le BiPO_4 a été rapporté comme ayant trois structures cristallines : une phase hexagonale (HBIP) de groupe spatial $P3_121$ (**Figure I. a**), une phase monoclinique (nMBIP) de groupe spatial $P2_1/n$ (**Figure I. b**) et une phase monoclinique (mMBIP) de groupe spatial $P2_1/m$ (**Figure I. c**) [12]. La forme hexagonale se forme à basse température, alors que la phase monoclinique cristallise à haute température. Dans la littérature, il a été rapporté que le monoclinique nMBIP est la forme la plus stable. Cependant, il peut être transformé en phase monoclinique mMBIP lors d'un traitement thermique, tandis que la phase hexagonale HBIP peut être lentement convertie en mMBIP par simple broyage manuel ou broyage à billes [13]. Le **Tableau I. 1** rassemble les paramètres de maille de différentes structures de BiPO_4 .

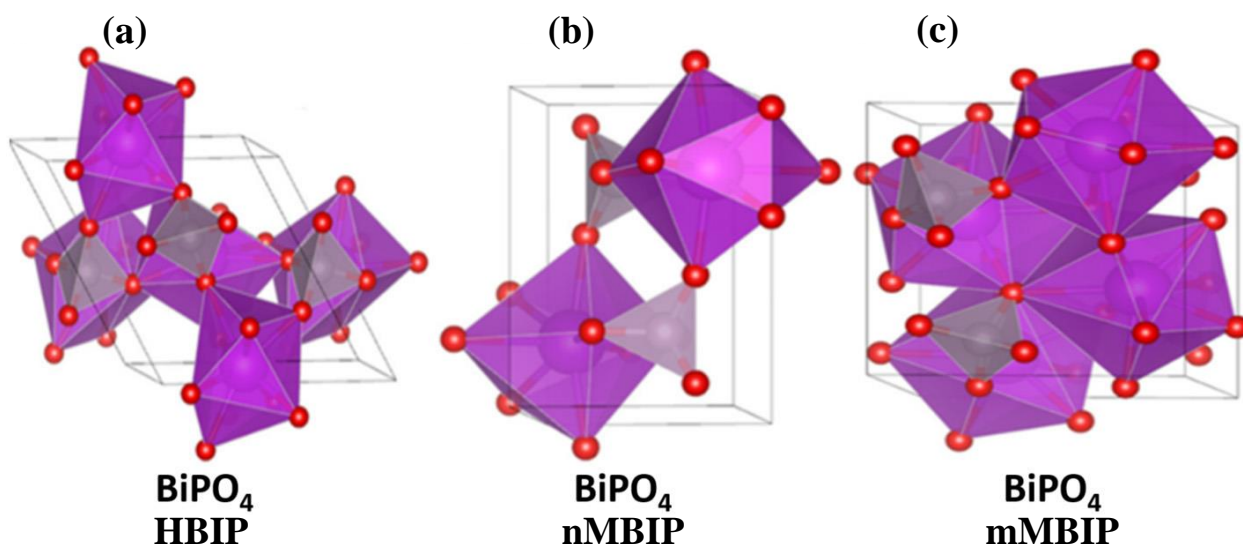


Figure I. 1 : Structures cristallines du BiPO_4 : (a) HBIP, (b) nMBIP et (c) mMBIP [14].

Tableau I. 1 : Paramètres cristallins des formes de BiPO_4 .

BiPO_4	Groupe d'espace	Paramètres de maille				V_{maille} (\AA^3)	Groupe spatial	Z
		a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	β ($^\circ$)			
HBIP	$P3_121$	6,9820	6,9820	6,4764	90	273,42	$P3_121$	3
nMBIP	$P2_1/n$	6,7527	6,9430	6,4745	103,7160	294,89	$P2_1/n$	4
mMBIP	$P2_1/m$	4,8710	7,0730	4,7090	96,2400	161,28	$P2_1/m$	2

I. 1. 2. 3. Propriétés optiques et électroniques

L'activité photocatalytique est proportionnelle aux valeurs de la bande interdite (E_g) du photocatalyseur. En effet, elles donnent des explications sur l'énergie requise pour photo-activer le semiconducteur. La littérature montre que BiPO_4 est un semi-conducteur dont la bande interdite est dépendante de la phase cristalline formée HBIP (4,6 eV), nMBIP (3,8 eV) ou mMBIP (4,2 eV) [8,15].

Néanmoins, la bande interdite dépend fortement de plusieurs facteurs, à savoir la taille, la forme et les défauts des grains, obtenus en fonction des différentes méthodes de synthèse. Cette bande interdite a été étudiée en détail par Pan *et al.* (2011) pour différentes phases du BiPO_4 . La **Figure I. 2** représente la caractérisation des propriétés optiques par la Spectroscopie en Réflectance Diffuse (SRD) ainsi que le tracé de T_{auc} . Les auteurs ont observé la gamme d'absorption de trois phases de BiPO_4 dans la gamme de 400-200 nm et ont ensuite proposé l'existence de plusieurs conditions d'absorption ou bandes d'énergie de défaut dans le nanocristal de BiPO_4 . Pour la phase HBIP, l'état d'absorption maximum a été observé à 234-260 nm, qui s'est déplacé à 233-259 nm pour la phase nMBIP et à 230-257 nm pour la phase mMBIP [14]. En ce qui concerne le type de transition, il est indirect pour le BiPO_4 [14,16].

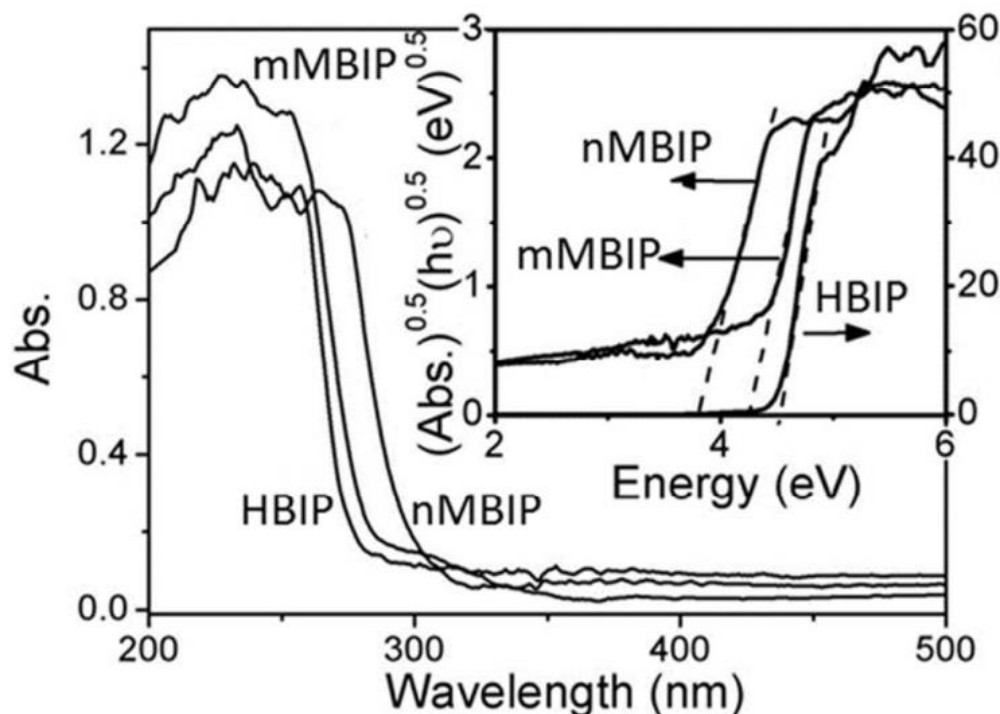


Figure I. 2 : Schémas SRD UV-Visible de différentes phases cristallines de BiPO₄ avec la courbe de Tauc représentant les énergies de gap [14].

Les études théoriques TFD (Théorie de la fonctionnelle de la densité) ou DFT en anglais (Density functional theory) ont été utilisées pour déterminer la densité d'états et la structure de bande du photocatalyseur BiPO₄ [16–18]. Comme le montre la **Figure I. 3-a**, il apparaît clairement que le phosphate de bismuth a une valeur de bande interdite indirecte de 4,41 eV. En revanche, la bande de valence maximale et la bande de conduction minimale sont situées au point A et au point B, avec un maximum de bande de valence (MBV) à 0 eV et un minimum de bande de conduction (MBC) à 4,41 eV [16]. De l'autre côté, les densités d'états projetées par site (PDOS, Projected Density of States) de BiPO₄ présentés dans la **Figure I. 3-b**, montrent que la partie supérieure de la bande de valence (MBV) du cristal BiPO₄ (-4 à 0 eV) est créée principalement à partir des états O 2p, tandis que celle de la bande de valence inférieure (-8 eV à -4 eV) provient des états du phosphore (P 3p et P 3s). En parallèle, une contribution significative de la forme (états Bi 6s) a été observée dans la partie principale et au sommet de la BV à (-10,8 à -9,2 eV) et (-1,7 et -0,2 eV), respectivement. En outre, la partie inférieure de la bande de conduction de BiPO₄ (MBC) (4,2 à 6,8 eV) est principalement entourée d'états Bi 6p et d'une petite quantité d'orbitales O 2p, tandis qu'une bande occupée au sommet de la bande de conduction (au-dessus de 8,6 eV) est constituée d'orbitales O 2p, P 3s et P 3p, avec une petite contribution de l'orbitale Bi 6p.

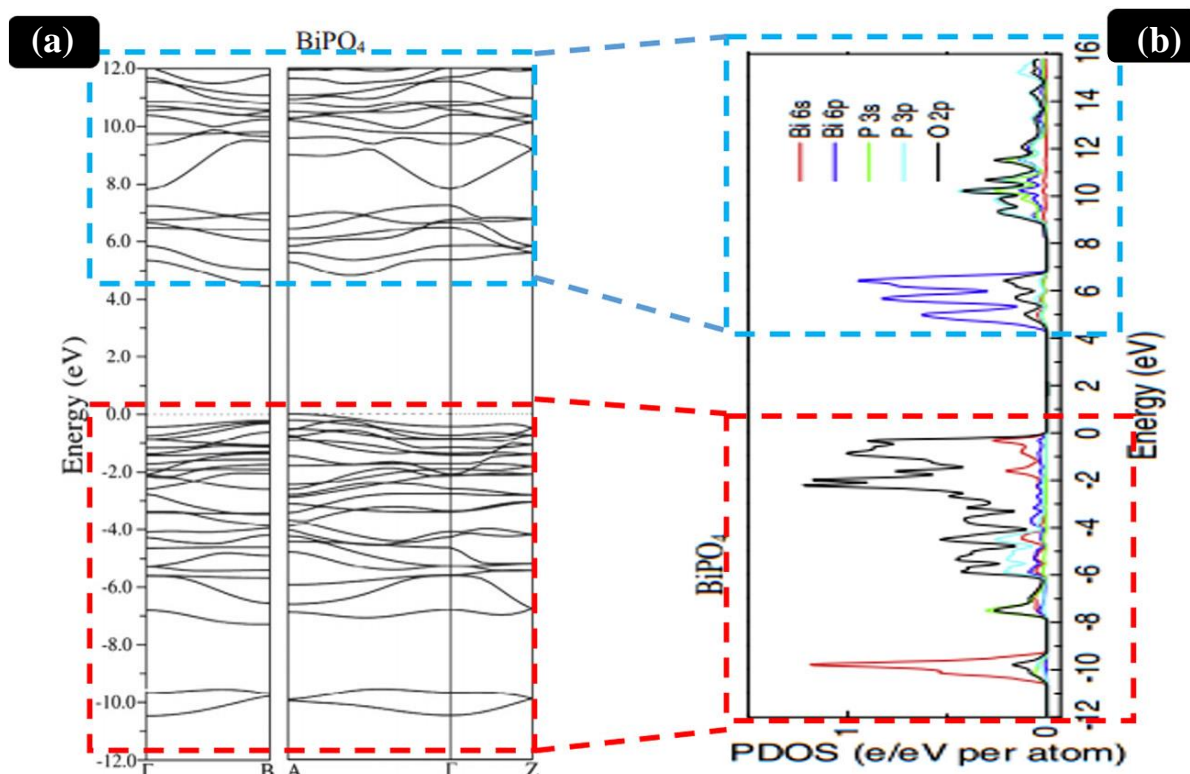


Figure I. 3 : Calculs théoriques (a) TFD et (b) PDOS de BiPO_4 [16–18].

I. 1. 2. 4. Méthodes de synthèse

Les procédures d'élaboration du BiPO_4 peuvent être divisées en deux catégories principales : les méthodes en solution et les méthodes en phase vapeur. En effet, des BiPO_4 de différentes morphologies et tailles ont été synthétisés en contrôlant des facteurs tels que le pH de la solution, la température, le temps de réaction, etc. Comme rapporté dans la littérature, des procédures telles que la méthode hydrothermale [17], la méthode solvothermale [19], la méthode hydrothermale assistée par micro-ondes [20], la méthode de broyage à billes [21], la méthode solvothermale en deux étapes [22], la méthode d'électro-filage [23], ont été utilisées pour synthétiser le BiPO_4 avec la morphologie et la surface souhaitées. Parmi ces voies, des nanotiges préparés par la méthode hydrothermale ont montré une activité photocatalytique maximale contre les polluants organiques [24]. La faible recombinaison des porteurs de charge était la raison principale de cette activité photocatalytique plus élevée que les autres. La comparaison de l'activité photocatalytique des différentes morphologies de BiPO_4 est présentée dans le **Tableau I. 2**.

Tableau I. 2 : Comparaison des efficacités de certaines des morphologies de BiPO₄ pour la dégradation de différents polluants organiques.

Morphologie	Polluant	Lumière	Dose de photocatalyseur/polluant	Efficacité	Réf.
Fleurs	Rhodamine B	UV	100 mg dans 100 ml ; 5 mg/l	94 % en 60 min	[20]
Nano-cubes	Rhodamine B	Visible (420 nm)	100 mg dans 100 ml ; 5 mg/l	70 % en 120 min	[25]
Nano-particules	Méthyle orange	Lumière solaire	100 mg dans 100 ml ; 10 mg/l	100 % en 80 min	[26]
Cubes	Méthyle orange	UV	100 mg dans 200 ml ; 8 mg/l	73 % en 40 min	[27]

I. 1. 2. 5. Propriétés photocatalytiques

La photocatalyse est une technique essentielle pour la sauvegarde de l'environnement. En présence de lumière, les matériaux semi-conducteurs peuvent dégrader les polluants organiques persistants et biodégradables. À cet égard, le BiPO₄ a été étudié par de nombreux chercheurs depuis la dernière décennie en raison de ses propriétés optiques et électroniques intéressantes. Il a montré une excellente activité photocatalytique sous lumière UV contre divers polluants présents dans l'eau [28]. Par ailleurs, il a été prouvé que BiPO₄ tend à être un autre photocatalyseur prometteur avec une activité plus attrayante que celle de TiO₂ (P25) lorsqu'il est irradié sous lumière UV, en raison de la génération de son champ électrostatique en surface induit par les tétraèdres PO₄³⁻, possédant une grande charge négative, favorisant ainsi la partition des paires électron-trou photogénérées, ce qui a beaucoup contribué à une performance photocatalytique supérieure [8]. La photoactivité des différentes structures de BiPO₄ par rapport à la minéralisation des molécules organiques a été étudiée, et il a été montré que la phase nMBIP présente la meilleure efficacité photocatalytique parmi les autres phases mMBIP et HBIP [29,30]. Cette différence de rendement est principalement due à la variation de l'énergie de la bande interdite des trois formes : 3,8 eV pour le nMBIP, 4,2 eV pour le mMBIP et 4,6 eV pour le HBIP [31].

Malgré les nombreux avantages de l'utilisation de BiP comme photocatalyseur, il existe toujours un inconvénient majeur. Actuellement, ces phases ne peuvent être activées que sous excitation UV (> 4 eV) en raison de leur large bande interdite. Pour surmonter ces problèmes, de nombreuses recherches ont été consacrées à l'amélioration des performances photocatalytiques du BiPO₄ sous illumination visible, comme la construction de jonctions à hétérostructure avec des métaux précieux ou des semi-

conducteurs [32,33], le dopage d'ions métalliques [34] et le contrôle des morphologies [34]. Le **Tableau I. 3** regroupe les matériaux composites à base de BiPO_4 pour la dégradation des composés organiques.

Tableau I. 3 : Comparaison de l'activité photocatalytique de différentes stratégies visant à améliorer la performance photocatalytique de BiPO_4 sous irradiation visible.

Photocatalyseur	Polluant examiné	Condition opératoires (masse du catalyseur en mg ; volume en ml ; C_0 du polluant en ppm ; source de lumière en Watt)	% de dégradation ; time	Réf.
BiPO_4 greffé avec un groupe phosphate.	BM	50 mg ; 100 ml ; 5 ppm ; 300 W	99 % ; 24 min	[35]
BiPO_4 par jonction de phase	BM	25 mg ; 50 ml ; 9,6 ppm ; 15 W	99 % ; 40 min	[36]
$\text{BiPO}_4/\text{PANI}$	BM	200 mg ; 20 ml ; 20 ppm ; 300 W	87 % ; 8 h	[37]
Graphène/ BiPO_4	Phenol	25 mg ; 100 ml ; 100 ppm ; 300 W	98 % ; 120 min	[38]
Oxyde de graphène- BiPO_4	BM	50 mg ; 100 ml ; 20 ppm ; 500 W	98 % ; 140 min	[39]
$\text{BiPO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$	RhB	20 mg ; 100 ml ; 15 ppm ; 500 W	> 92 % ; 80 min	[40]
Points de carbone- BiPO_4	Indométacine	50 mg ; 50 ml ; 4 ppm ; 350 W	90 % ; 120 min	[41]
$\text{BiPO}_4/\text{BiWO}_6$	RhB	50 mg ; 10 ppm ; 50 ml ; 500 W	92 % ; 100 min	[42]
$\text{BiOCl}/\text{BiPO}_4$	RhB	100 mg ; 100 ml ; 10 ppm ; 350 W	99 % ; 45 min	[43]

Des études récentes portant sur les diverses phases de BiPO_4 [30,44–46] ont montré que les conditions de synthèse et de traitements thermiques pouvaient jouer fortement sur les propriétés photocatalytiques de particules de BiPO_4 en présence de rhodamine B. Bouddouch *et al.* ont été montré que la synthèse à l'état solide pouvaient conduire à des photocatalyseurs BiPO_4 plus performants que ceux obtenus par coprécipitation, malgré l'obtention de surfaces spécifiques plus faibles [44].

I. 1. 2. 6. Propriétés photoluminescentes

Les progrès de la technologie moderne ont récemment connu une remarquable progression dans la production de matériaux inorganiques destinés à des applications luminescentes, utilisés dans différents domaines tels que les lumières artificielles, la radiographie médicale, les dispositifs d'affichage à laser, les lasers, les LED et la biomédecine [47–54]. Le BiPO_4 est caractérisé par ses puissantes propriétés luminescentes, soit en phase pure, soit en présence d'éléments dopants tels que Sm^{3+} [55], Eu^{3+} [56], Ce^{3+} [57], Tb^{3+} [58], Yb^{3+} [59], Er^{3+} [60], Sc^{3+} [61], etc.

La recherche sur les propriétés optiques du phosphate de bismuth sous irradiation UV n'a été menée qu'au cours des dernières années pour des matériaux nanométriques de BiPO_4 . Pour la phase monoclinique nMBIP, des propriétés photoluminescentes (PL) sont observées à température ambiante caractérisées par deux bandes : une bande majeure dans la région spectrale bleue (460 nm) et une bande moins intense dans la région violette (405 nm) (**Figure I. 4-a**). Ces bandes ont été assignées à la transition $3P_j \rightarrow 1S_0$ dans les ions Bi^{3+} . Pour les phases hexagonales HBIP et monocliniques mMBIP de BiPO_4 , une seule bande d'émission PL intense à 440 nm est observée à température ambiante (**Figure I. 4-b**). Cette bande d'émission PL est également attribuée à la transition $3P_j \rightarrow 1S_0$ des ions Bi^{3+} [62,63].

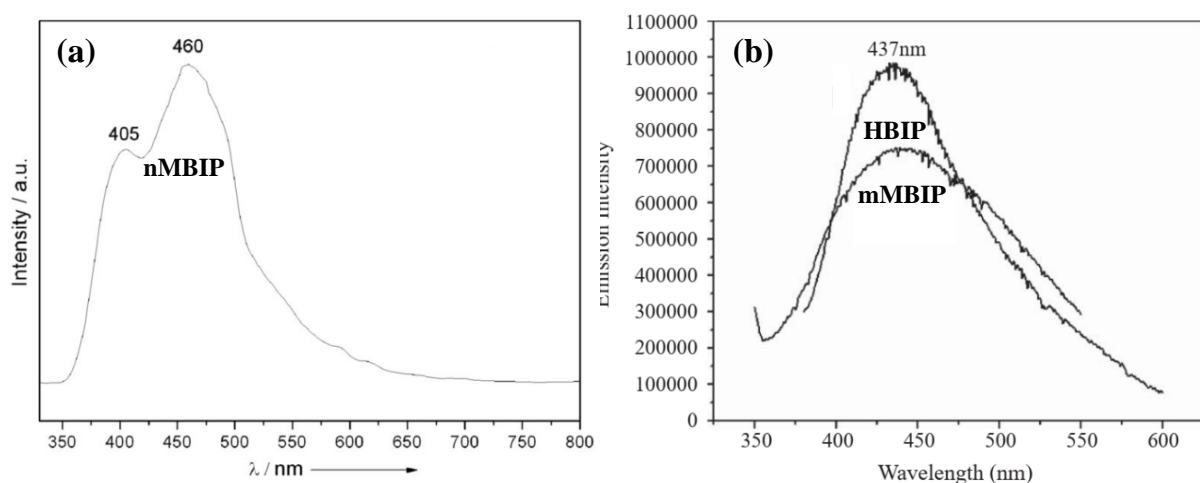


Figure I. 4 : Spectre de photoluminescence de (a) nMBIP, (b) HBIP et mMBIP [62,63].

I. 2. Oxychlorures de bismuth $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$

I. 2. 1. Généralités

Les oxychlorures riches en bismuth $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ (ou oxychlorures de bismuth non stœchiométriques) ont été explorés comme une série de photocatalyseurs prometteurs sous le visible, tels que, $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ [64], $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ [65], $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ [66] et $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ [67]. Ils ont suscité de plus en plus d'intérêt en raison de leur structure cristalline ouverte unique, de leur bande interdite appropriée, de leur plage d'absorption de la lumière visible et de leur grande stabilité photochimique. En outre, les polarisations intrinsèques induites par la paire d'électrons solitaires Bi $6s^2$ en synergie avec les orbitales Bi $6p$ vacantes de Bi^{3+} peuvent faciliter le transport des électrons photoproduits [68]. En outre, leur structure en sandwich consiste en des couches de $[\text{Bi}_x\text{O}_y]$ entre deux plaques d'ions $[\text{Cl}]$ (cas du $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$, **Figure I. 5**) ; avec un champ électrique statique interne perpendiculaire à chaque couche, ce qui peut favoriser

la migration des porteurs de charge photoinduits [69]. En raison de leur grande stabilité chimique et optique, de leur non-toxicité, de leur faible coût et de leur résistance à la corrosion, les oxychlorures de bismuth peuvent également être utilisés dans des applications médicales [70]. Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude des deux formes cristallines $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$, ainsi qu'à l'amélioration de leurs propriétés structurales, optiques, photocatalytiques et photoluminescentes par la construction d'une stratégie d'hétérostructure.

I. 2. 2. Propriétés structurales

➤ $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$

Le composé $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ est une poudre de couleur jaune, qui cristallise dans le groupe spatial I 2/a avec la structure cristalline monoclinique, comme le montre la **Figure I. 5-a** [66,71]. La structure présente une configuration en couches. Les tranches de $[\text{Bi}_3\text{O}_4]$ et de $[\text{Cl}]$ sont empilées une à une de manière ordonnée le long de l'axe c pour former une structure en couches unique. Il existe deux environnements de coordination pour les sites Bi^{3+} (Bi1, Bi2). L'atome Bi1 est coordonné à huit atomes de O pour former un cube Bi1O_8 avec quatre liaisons Bi1-O courtes à 2,19-2,37 Å et quatre longues à 2,73-2,86 Å (**Figure I. 5-b**). Bi2 est coordonné à quatre atomes d'oxygène et quatre atomes de chlore pour former le polyèdre distordu $\text{Bi}_2\text{O}_4\text{Cl}_4$ avec trois liaisons Bi2-O normales ($\sim 2,10$ Å) et une liaison Bi2-O longue (3,33 Å) et quatre liaisons Bi2-Cl (3,22-3,62 Å) (**Figure I. 5-c**) [66].

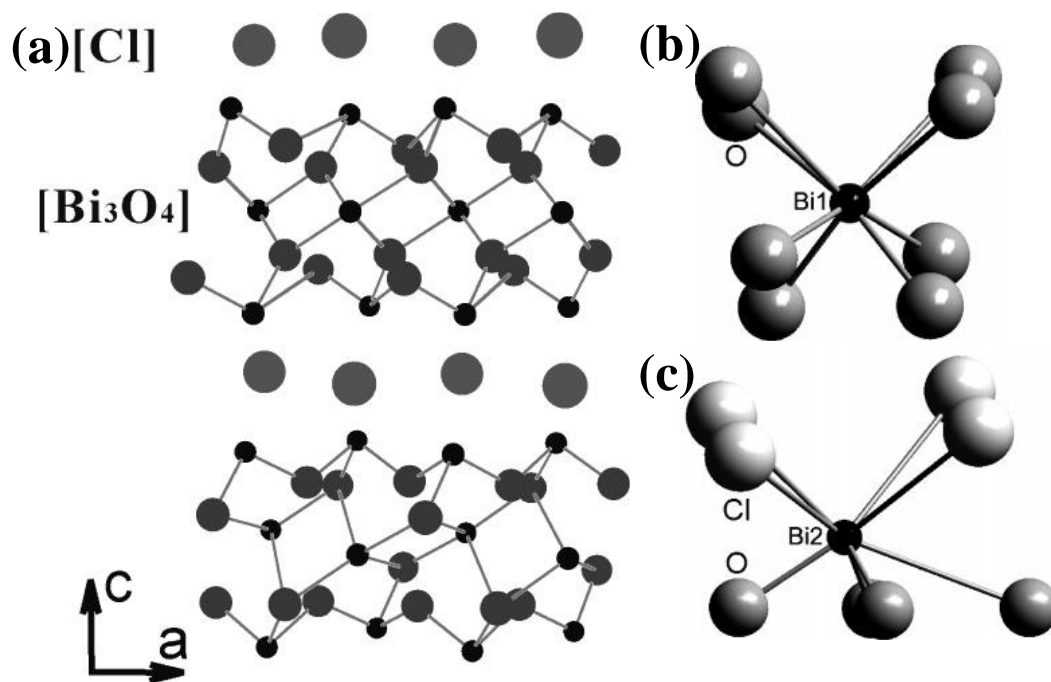


Figure I. 5 : La structure en couches du (a) $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$; Les entourages de coordination déformés pour les sites (b) Bi1 et (c) Bi2 [66].

➤ $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$

$\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$, est un composé d'une couleur jaune pâle et d'un système cristallin monoclinique avec le groupe spatial $A 2/m$ pour une structure désordonnée et $P2/c$ pour une superstructure ordonnée (avec le paramètre b multiplié par 2) [65,72]. La structure cristalline est constituée de couches de $[\text{Bi}_2\text{O}]$ en forme d'escalier connectées à des ions Cl^- partagés, comme le montre la **Figure I. 6**. Les atomes de Bi, Cl et O forment un motif d'empilement en couches [65].

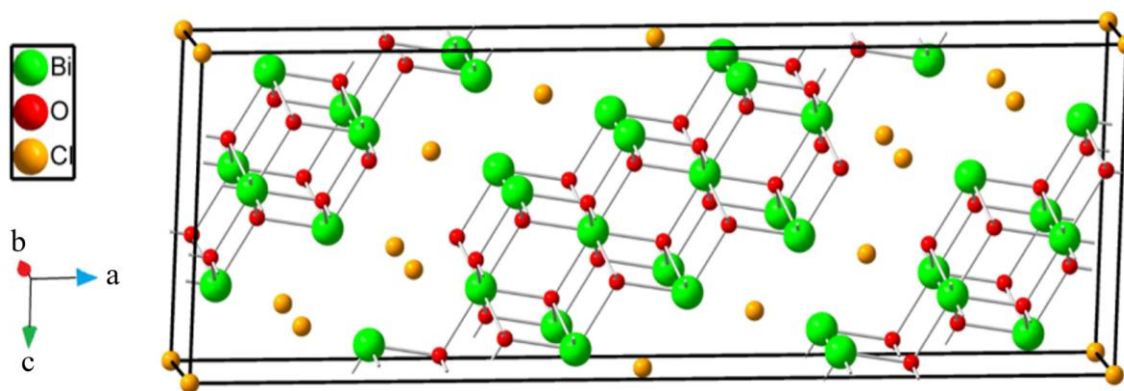


Figure I. 6 : Structure cristalline simulée de $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$, dans laquelle les empilements de Bi_2O_2 sont séparés par des couches de Cl. Les balles vertes, jaunes et rouges représentent Bi, Cl et O, respectivement [65].

Les données cristallographiques de ces deux oxydes $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ sont regroupées dans le **Tableau I. 4**.

Tableau I. 4 : Données cristallographiques de la structure $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$.

$\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$	Paramètres de maille					Groupe spatial	Z	Ref.
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V_{maille} (Å ³)			
$\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$	5,6954	5,6476	18,573	97,523	597,20	I 2/a	4	[71]
$\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$	9,9950	3,9690	29,4400	88,700	1167,59	A 2/m	1	[73]
$\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$	10,0330	7,9745	29,5520	88,742	2363,80	P 2/c	2	[72]

I. 2. 3. Propriétés optiques et électroniques

Xinping Lin *et al.* ont démontré que les transitions optiques pour le $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ sont indirectement permises, ce qui est en bon accord avec la structure de bande (**Figure I. 7-a**) selon laquelle le $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ est un matériau à gap indirect. La valeur de la bande interdite du catalyseur a été estimée à 2,79 eV. Comme illustré sur la **Figure I. 7-a**, la structure de bande de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ montre que l'état inoccupé le plus bas (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital) est situé au point Z, tandis que l'état occupé le plus élevé (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) est au point V. Cela signifie que $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ est un matériau à gap indirect. D'autre part, la **Figure I. 7-b** montre les densités d'états partielles et totales (PDOS et DOS) du $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$, les bandes situées en dessous du niveau de Fermi sont localisées (Cl 3p, O 2p, et Bi 6s), dans lesquelles Bi 6s contribue moins à la bande de valence maximale (MBV) ; les bandes à 3,0~5 eV sont constituées de Bi 6p, O 2p, et Cl 3p (états d'anti-liaison de Bi-O et Bi-Cl) et sont beaucoup plus dispersées. En d'autres termes, le minimum de la bande de conduction (MBC) est

principalement composé d'orbitales Bi 6p ; le maximum de la bande de valence (MBV) est principalement constitué d'orbitales Cl 3p, O 2p et Bi 6s. En résumé, les états hybrides qui peuvent conduire à des dispersions équitables dans les bandes de conduction et de valence peuvent également impliquer une mobilité équitale des charges photogénérées pour parcourir une longue distance, favorisant les séparations électron-trou photo-stimulées et améliorant l'activité photocatalytique du $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ [66].

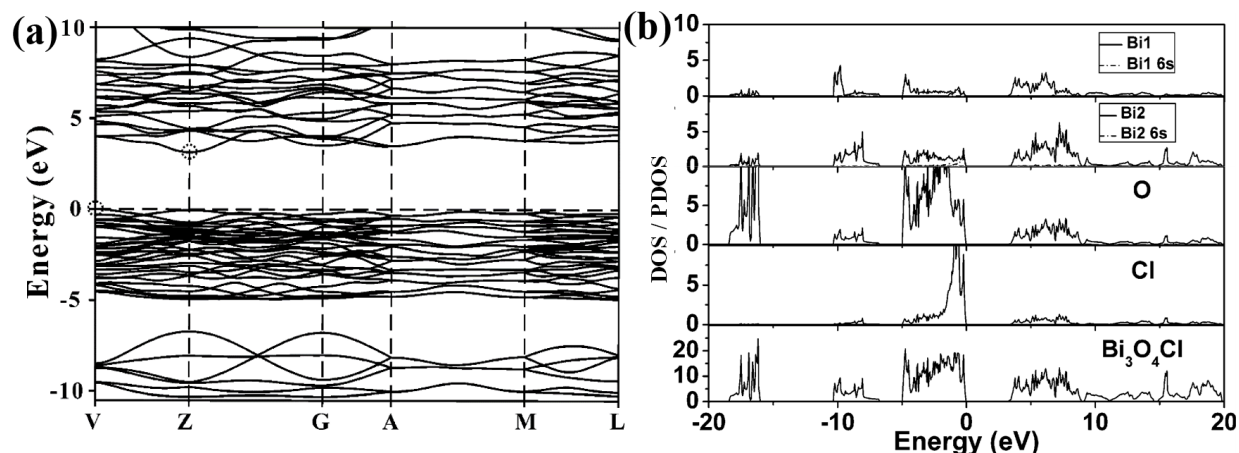


Figure I. 7 : (a) Structure de bande ; (b) DOS / PDOS du $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ [66].

$\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ a été reporté en littérature comme un matériau possédant un profil d'absorption à 445 nm. Cela indique que $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ pouvait absorber efficacement la lumière visible. Selon la formule de Tauc, il a une bande directe d'une valeur de 2,80 eV. Cette valeur énergétique et ce type de transition optique ont été bien confirmés par les calculs théoriques de la structure de bande et de la densité d'états. Comme le montre la **Figure I. 8**, les calculs TFD indiquent que $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ est un semi-conducteur à bande interdite à transition indirecte de 2,20 eV, possédant une bande de conduction (BC) principalement constituée d'orbitales Bi 6p et O 2p hybridées et une bande de valence (BV) contribué par des orbitales Bi 6s, Cl 3p et O 2p hybridées. De manière intéressante, le bas du BC et le haut du BV dans $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ sont construits uniquement à partir des états p et sp, qui répondent exactement aux exigences de bande des photocatalyseurs à bloc p. Ceci est mis en évidence par la dispersion du BC dans le $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ comme le montre la **Figure I. 8-a**. Cela donne aux porteurs de charge photoexcités une petite masse effective, ce qui présente des avantages pour le transport de charge sous irradiation [65].

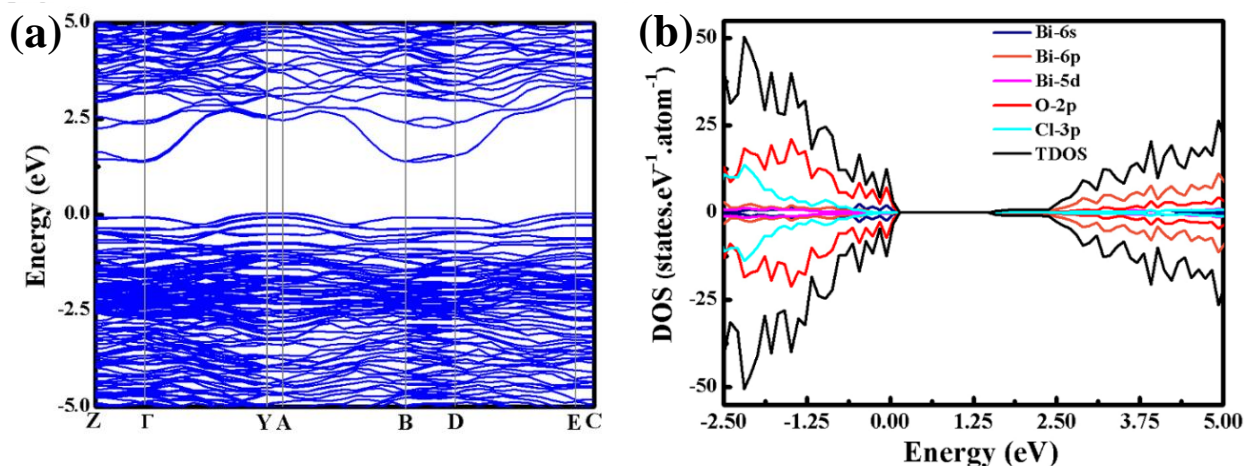


Figure I. 8 : (a) Structure de bande et (b) densité d'états calculées (DOS) de $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ [65].

I. 2. 4. Méthodes de synthèse

Les morphologies répertoriées dans la littérature pour les $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ sont des nanotubes, nanotiges, nanofils et nanoceintures 1D, des nano-plaquettes 2D et des structures hiérarchiques 3D avec des nanoflocons 2D [74,75]. Les sources de bismuth pour la synthèse de photocatalyseurs $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ riches en bismuth comprennent $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Bi_2O_3 , BiCl_3 et BiOCl [76]. La source de chlore est typiquement KCl , NaCl , NH_4Cl ou HCl [77,78]. La valeur du pH, la température de réaction, le temps de réaction, les solvants de réaction (éthanol, éthylène glycol ou glycérol), les rapports molaires des réactifs, la nature d'une base (NaOH , urée ou ammoniac), peuvent tous avoir un effet sur la composition, la morphologie de phase et la taille des particules de $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ [79]. Il est souhaitable de résumer les stratégies efficaces pour la synthèse contrôlée de $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ et de comprendre le mécanisme intrinsèque des processus de formation. Jusqu'à présent, les principales méthodes de synthèse se concentrent sur la réaction à l'état solide à haute température, la décomposition thermique, l'alcalinisation, la déshalogénéation, la réaction de déplacement et les précurseurs moléculaires [80].

I. 2. 5. Propriétés photocatalytiques

Les trois étapes essentielles des réactions photocatalytiques sont (i) la captation de la lumière solaire, (ii) la séparation et le transport des charges, et (iii) les réactions de réduction et d'oxydation catalytiques. Ces étapes dépendent largement des propriétés intrinsèques des photocatalyseurs semi-conducteurs, telles que leur bande interdite, leur énergie de liaison et la masse effective des porteurs de charge. Habituellement, le BiOCl ne présente qu'une activité d'oxydation photocatalytique pour la dégradation des polluants organiques, et ne présente pas d'activité de réduction pour la génération de

combustible solaire [81]. Cependant, la plupart des $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{X}_z$ ont montré une activité de réduction photocatalytique sous irradiation de lumière visible. En outre, la structure bidimensionnelle (2D) en couches permet à $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{X}_z$ de former des nanoparticules ultrafines avec une surface spécifique élevée, ce qui entraîne une meilleure séparation et un meilleur transport des charges. Les photocatalyseurs $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{X}_z$ ont démontré des activités photocatalytiques remarquables pour la dégradation de divers polluants organiques tels que rhodamine B (RhB), orange de méthyle (OM), Orange II, tétracycline (TC), etc. Les différents processus d'élaboration des photocatalyseurs $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ ainsi que leurs propriétés photocatalytiques sont regroupés dans le **Tableau I. 5**.

Tableau I. 5 : Résumé des processus de synthèse typiques et des activités photocatalytiques de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et de $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$.

$\text{Bi}_x\text{O}_y\text{O}_z$	Méthode de synthèse	Polluant examiné	Condition opératoires (masse du catalyseur ; volume ; C_0 du polluant ; source de lumière)	% dégradation ; time	Réf.
$\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ Couches	Solide-solide	OM	400 mg ; 100 ml ; 10 ppm ; 500 W ; 364 nm	99 % ; 45 min	[66]
$\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ Rectangles nanofeuillets	Hydrothermale-calcination	RhB	50 mg ; 100 ml ; 10 ppm ; 300 W ; 420 nm	92 % ; 120 min	[82]
		TC		86 % ; 120 min	
$\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}-\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Nanofeuilles-hexagonales	Hydrothermale	RhB	100 mg ; 100 ml ; 10 ppm ; lumière solaire simulée	99 % ; 60 min	[83]
$\text{Ag}/\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ Nanofeuillets	Hydrothermale-photodéposition	TC	50 mg ; 100 ml ; 10 ppm ; 250 W ; 420 nm	94 % ; 120min	[84]
$\text{AgI}-\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ Microsphères	Solvothermale-Déposition	RhB	50 mg ; 100 ml ; 10 ppm ; 500 W ; lumière solaire simulée	85 % ; 120 min	[85]
		TC		97 % ; 80 min	
$\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}-\text{BiOCl}$ 2D-2D	Hydrothermale	Orange II	10 mg ; 80 ml ; 20 ppm ; 300 W ; 420 nm	70 % ; 120 min	[77]
$\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}$ 2D-3D	Solide-solide	RhB	100 mg ; 100 ml ; 10 ppm ; 350 W ; > 420 nm	90 % ; 120 min	[86]
$\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ Plaques	Coprécipitation	RhB	100 mg ; 100 ml ; 10 ppm ; 300 W ; 420 nm	99% ; 90 min	[65]
$\text{AgI}/\text{Ag}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$	Solvothermale-pécipitation-photoréduction	OM	30 mg ; 50 ml ; 10 ppm ; 300 W ; 400 nm	84 % ; 120 min	[87]
$\text{BiOCl}-\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}/\text{rGO}$	Sono-solvothermale	Ofloxacin e	200 mg ; 25 ppm ; 200 ml ; 400 W ; 315 nm	82 % ; 120 min	[88]
$\text{Pt}-\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ nanofeuillets	Hydrothermale-déposition	OM	30 mg ; 100 ml ; 20 ppm ; 300 W ; 400 nm	75 % ; 180 min	[89]
$\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}/\text{BiOCl}$ 3D-2D	Précipitation	OM	100 mg ; 100 ml ; 10 pm ; 350 W ; 400 nm	75 % ; 90 min	[82]
		RhB		94 % ; 40 min	
$\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ Nano-feuillets	Hydrothermale-calcination	TC-HCl	100 mg ; 100 ml ; 10 ppm ; 250 W ; 420 nm	80 % ; 150 min	[90]

I. 2. 6. Propriétés photoluminescentes

Les propriétés photoluminescentes de matériaux $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{O}_z$ ont été étudiées par rapport à des applications photocatalytiques pour la dégradation de molécules organiques. En particulier, $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ ont été étudiés dans différents systèmes composites, à savoir $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [83],

$\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{BiOCl}$ [77], $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ [86], $\text{AgI}/\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ [85], $\text{B@Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ [91], $\text{Pt}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ [89], $\text{BiOCl}-\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}/\text{rGO}$ [88], $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ [92], $\text{AgCl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ [93], etc. Pour $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$, il est signalé comme un matériau qui présente un pic PL intense à environ 381 nm sous excitation de rayonnement de 260 nm. Comme on peut le voir dans la **Figure I. 9-a**, la recombinaison des charges suit l'ordre $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl} > \text{BiOCl} > \text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$, ce qui suggère que $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ a la plus faible efficacité de séparation des charges parmi BiOCl et $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ [64]. Il convient de noter que ce pic PL à 381 nm peut résulter à la fois des processus I et II : Le processus I est le résultat de la recombinaison des électrons dans différents états excités avec les trous après leur excitation de la BV vers la BC. Simultanément, le phénomène II (bande - bande) se produit lorsque les électrons du bas de la BC sont directement transférés vers le haut de la BV qui accompagne alors le signal PL à 381 nm.

Le processus III est le processus PL excitonique, dans lequel des transitions non radiatives d'électrons excités se produisent d'abord du bas de la BC vers différentes sous-bandes (ou états de surface), et une transition radiative ultérieure de la sous-bande vers le haut de la BC peut avoir lieu (le pic PL 483 nm) [94]. En général, le signal PL excitonique résulte principalement des lacunes et des défauts d'oxygène en surface d'un semi-conducteur. D'autre part, le $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ a également été étudié dans différents systèmes pour des applications photoluminescentes.

Adenuga *et al.* ont étudié le $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ dans le composite $\text{AgCl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$, et ont démontré que le $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ possède à une excitation de 251 nm une émission intéressante à 246 nm (**Figure I. 9-b**). L'intensité de l'émission illustre le taux de séparation électron-trou du photocatalyseur. Plus l'intensité est élevée, plus la probabilité de recombinaison des paires électron-trou est élevée, ce qui entraîne une réduction de l'activité photocatalytique [95]. L'intensité des spectres PL augmente dans l'ordre suivant : $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10} > 10 \% \text{ AgCl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10} > 20 \% \text{ AgCl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10} > 50 \% \text{ AgCl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$. Cette tendance montre que l'assemblage sur la surface du $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ a amélioré la séparation électron-trou, ce qui suggère une meilleure efficacité photocatalytique du matériau [93].

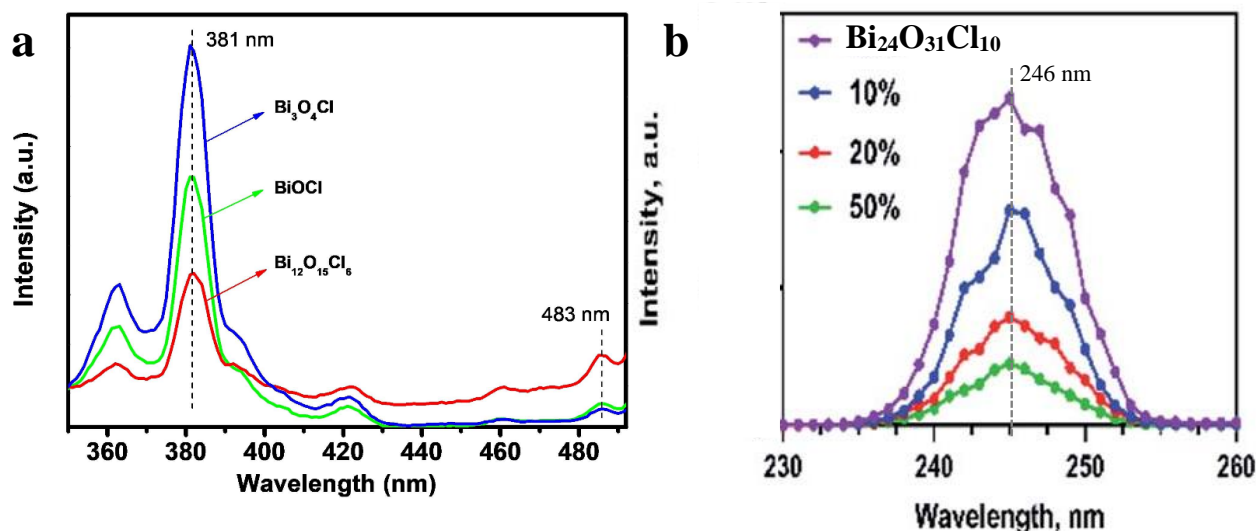


Figure I. 9 : (a) Spectres d'émission de la photoluminescence de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$, BiOCl , $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ ($\lambda_{\text{excitation}} = 260 \text{ nm}$) ; (b) Spectres de photoluminescence de $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$, 10 % $\text{AgCl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$, 20 % $\text{AgCl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$, 50 % $\text{AgCl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ ($\lambda_{\text{excitation}} = 251 \text{ nm}$)[64,93].

I. 3. Pollution hydrique

I. 3. 1. Sources principales de contamination des eaux

La pollution de l'eau a deux sources principales. La première inclut les industries, stations d'épuration des eaux usées et fosses septiques. L'origine de la seconde est plus compliquée, car il est impossible de la rattacher à un lieu précis. Il s'agit du ruissellement des sédiments, des engrais, des produits chimiques, des déchets d'animaux de ferme, des champs, des chantiers de construction et des mines. Les déchets des décharges doivent également être considérés comme source de contamination s'ils entrent en contact avec des effluents aqueux. En général, les eaux des usines posent les problèmes les plus significatifs [96]. Les autres sources, telles que les eaux usées des industries papetières ou textiles, ont un effet important sur l'aspect visuel en raison de leur couleur. Dans cette partie, nous nous intéressons à la définition des principales classes de polluants organiques persistants (POP), ainsi qu'à leurs propriétés physicochimiques et à leur risque sur la faune et la flore.

I. 3. 2. Polluants organiques persistants

Les POP sont des composés organiques classés dans un groupe spécial en fonction de leurs propriétés marquantes. Ces caractéristiques saillantes qui font d'un composé organique un POP sont [97,98] :

- **Persistence** : ils sont extrêmement résistants à la dégradation physique, chimique et biologique. Ils ont une demi-vie longue dans le sol, l'eau et l'air ;
- **Bioaccumulation** : ils s'accumulent dans l'organisme à un niveau qui peut être dangereux pour la santé humaine et l'environnement ;
- **Capacité de transport à longue distance** : les milieux naturels peuvent les transporter vers des sites éloignés où ils n'ont jamais été utilisés ou produits, comme dans les régions arctiques ;
- **Toxicité** : les POP sont extrêmement toxiques et constituent une menace tant pour la santé humaine que pour l'environnement.

Certaines de leurs propriétés physiques et chimiques qui déterminent leur sort dans l'environnement sont leur faible solubilité dans l'eau, leur forte solubilité dans les lipides, leur masse moléculaire élevée et leur faible volatilité. Les polluants organiques qui constituent les POP peuvent être classés en deux grandes catégories : les POP fabriqués intentionnellement et les sous-produits non intentionnels [99].

A ce sujet, on peut citer à titre d'exemple les colorants synthétiques, les composés pharmaceutiques et les pesticides.

1. 3. 2. 1. Colorants synthétiques

Les colorants utilisés à l'époque étaient d'origine naturelle, issus soit de plantes comme l'indigo, ou d'animaux comme le carmin, extrait du coléoptère cochenille. Ces colorants naturels ont été utilisés jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle. Par la suite, ils ont progressivement été substitués par des colorants synthétiques. Actuellement, les colorants constituent un matériau de base dans de nombreuses industries, telles que le textile, le cuir, le papier, les plastiques, les produits pharmaceutiques, les cosmétiques, etc. Au niveau mondial, la production de colorants s'élève à environ 700 000 t/an [100,101].

Par définition, un colorant est un produit permettant de teindre de façon permanente une substance. Il consiste en un ensemble de groupes chromophores, d'autochromes et de structures aromatiques conjuguées. Ceux-ci transforment la lumière blanche du spectre visible en lumière colorée. Ainsi, les chromophores sont des groupes d'atomes qui comportent une ou plusieurs doubles liaisons et qui forment une séquence conjuguée avec le reste de la molécule. Ces groupes sont à l'origine de la coloration de la molécule. Le **Tableau I. 6** énumère les principaux groupes de chromophores par ordre croissant d'intensité. Par ailleurs, les autochromes sont des groupements d'atomes ionisables

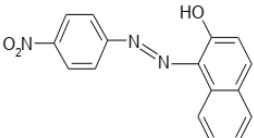
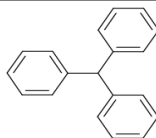
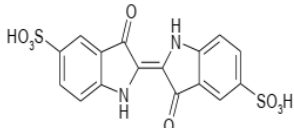
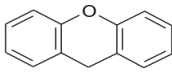
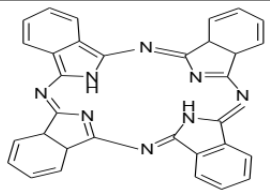
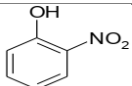
susceptibles de modifier la fréquence d'adsorption d'un chromophore. Ils permettent aux colorants de se lier à la substance [102].

Tableau I. 6 : Les principaux groupements chromophores classés par intensité croissante.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
<i>Azo (-N=N-)</i>	<i>Amino (-NH₂)</i>
<i>Sulphure (>C=S)</i>	<i>Groupements donneurs d'électrons</i>
<i>Nitroso (-NO ou -N-OH)</i>	<i>Méthylamino (-NHCH₃)</i>
<i>Nitro (-NO₂ ou =NO-OH)</i>	<i>Alkoxy (-OR)</i>
<i>Carbonyl (=C=O)</i>	<i>Diméthylamino (-N(CH₃)₂)</i>
<i>Nitro (-NO₂ ou =NO-OH)</i>	<i>Alkoxy (-OR)</i>
<i>Sulphure (>C=S)</i>	<i>Groupements donneurs d'électrons</i>
<i>Vinyl (-C=C-)</i>	<i>Hydroxyl (-HO)</i>

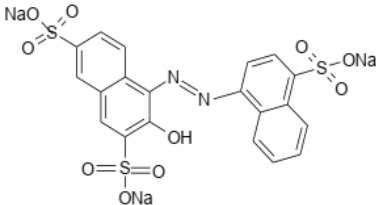
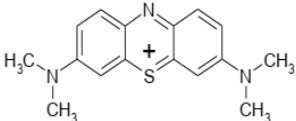
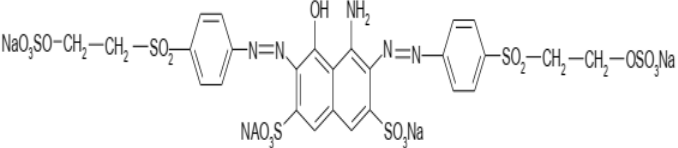
Une classification permettant de distinguer les colorants synthétiques est la classification chimique, qui est basée sur la constitution chimique des colorants. Le **Tableau I.7** regroupe les différents types de colorants synthétiques selon la classification chimique.

Tableau I. 7 : Classification des colorants synthétiques selon classement chimique.

Colorants	Structure chimique	Application
Azoïques		<i>Industrie textile</i>
Triphénylméthanes		<i>Marqueur biologique Agent antifongique</i>
Indigoïdes		<i>Industrie pharmaceutique, dans les diagnostics médicales, en textile, en confiserie, etc.</i>
Xanthènes		<i>Coloration des fibres de polyester, d'acétate et de tri-acétate de cellulose.</i>
Phtalocyanines		<i>Fabrication des encres</i>
Nitrés et nitrosés		<i>Faible intérêt industriel</i>

Selon la manière dont ils sont appliqués sur les substrats (textiles, cuir, papier, etc.), les colorants peuvent être classés selon un système de classification des teintures. Le **Tableau I. 8** présente les principaux types de colorants selon cette classification.

Tableau I. 8 : Principaux colorants synthétiques selon la classification tinctoriale.

Colorants	Structure chimique	Application
Colorants acide ou anionique		Application sur les fibres animales et les fibres acryliques modifiées
Colorants basique ou cationique		Application sur le coton, certains types de polyamides modifiés et le polyester.
Colorants réactifs		Teinture des fibres cellulosiques, des fibres animales et des fibres de polyamide

Cependant, ces composés sont connus pour être toxiques en raison principalement de leurs structures complexes et de leur masse moléculaire élevée qui leur permettent de résister à la biodégradation, en plus de leur accumulation. Par exemple, les colorants azoïques ont des effets cancérigènes pour l'homme. [103,104]. Cet effet cancérigène est essentiellement dû à la formation de composés aminés aromatiques par rupture enzymatique ou chimique des liaisons azoïques. [105,106]. Les colorants indigo peuvent également provoquer des irritations de la peau, des yeux et des voies respiratoires, ainsi que des lésions permanentes de la cornée et de sa conjonctive, notamment lors de la manipulation de la poudre de colorant. Les produits dérivés du triphénylméthane constituent un danger tout aussi important. Ils provoquent des troubles gastriques et de l'eczéma. Des injections répétées peuvent causer des réactions qui peuvent même être cancérigènes [107,108]. En revanche, le bleu de méthylène est considéré comme une espèce toxique pour les petits crustacés et les algues à des concentrations de 2 ppm et 0,1 ppm, respectivement [109].

I. 3. 2. 2. Pesticides

D'un point de vue étymologique, le mot « pesticide » est dérivé à partir du mot français "peste" (fléau, maladie) et du suffixe "-cide" du latin *caedere* (tuer). Au sens littéral, un pesticide est un "tueur de peste". À son origine, il s'agissait d'un "tueur" chimique (arsenic, soufre) employé pour lutter contre les "fléaux" (insectes nuisibles) des cultures agricoles. Durant le 20ème siècle, les pesticides se sont

multipliés et leur application s'est largement répandue. Aujourd'hui, le mot "pesticide" est un nom général pour toutes les substances synthétiques ou naturelles utilisées pour la prévention, le contrôle ou l'élimination des organisations considérées comme indésirables ou nuisibles pour l'agriculture, ainsi que pour des applications telles que la santé publique, l'hygiène, les soins vétérinaires, le traitement des surfaces non-agricoles, etc. [110,111].

En fonction des organismes vivants visés, on peut distinguer trois grandes classes de pesticides sur la base d'une classification biologique : les insecticides, les fongicides et les herbicides.

- **Les insecticides** : ce sont des pesticides utilisés pour protéger des plantes contre les insectes. Ils agissent en les éliminant ou en empêchant leur reproduction, il en existe différents types : les neurotoxines, les insecticides qui agissent sur la respiration et les insecticides qui interfèrent sur l'établissement de la cuticule.
- **Les fongicides** : ils permettent de détruire ou de restreindre le développement des champignons parasites des plantes. Ils peuvent intervenir différemment sur ces organismes, soit en inhibant le système respiratoire ou la division cellulaire, soit en perturbant la biosynthèse des stérols, de l'ARN polymérase ou de l'adénosine désaminase.
- **Les herbicides** : Ils sont destinés à éliminer les plantes qui entrent en compétition avec les plantes à protéger en ralentissant leur croissance. Les herbicides ont différents modes d'action sur les plantes, ils peuvent être des perturbateurs de la régulation d'une hormone de croissance comme des inhibiteurs de la division cellulaire, l'auxine, de la photosynthèse, de la synthèse des lipides, de la cellulose ou des acides aminés.

Comme tous les polluants organiques persistants (POP), les pesticides présentent également une toxicité importante pour l'homme et les différents écosystèmes. Cependant, ces produits sont susceptibles d'être toxiques à court ou à long terme. 15 à 20 % de ces substances chimiques sont notamment cancérigènes et la majorité constituent des perturbateurs endocriniens [112,113]. Toutefois, la localisation des parcelles dans le paysage conditionne fortement la contamination des eaux [114].

I. 3. 2. 3. Produits pharmaceutiques

Les produits pharmaceutiques sont des éléments essentiels pour les êtres vivants. Cependant, ces composés doivent être absorbables, hydrosolubles ou liposolubles et plus ou moins persistants dans le corps afin de produire un effet médical [115]. Ces substances sont les composés les plus utilisés dans le monde. Aujourd'hui, des milliers de ces produits sont synthétisés pour traiter ou prévenir des maladies.

Généralement, ils sont lipophiles et résistants à la biodégradation, ce qui leur confère un potentiel d'accumulation et de persistance dans l'environnement [116]. Il a été reporté qu'il existe environ plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques qui sont rejetés dans les divers matrices environnementales, avec des concentration allant du 1 ng.L⁻¹ jusqu'au 1 g.L⁻¹ [117,118], y compris une grande variété de composés tels que des antibiotiques, des hormones, des anticancéreux, etc.

Selon les propriétés physico-chimiques des molécules et celles de leurs métabolites, certains produits pharmaceutiques peuvent être biodégradables (par exemple l'aspirine). Cependant, leur transformation ne signifie pas une destruction complète ; ces produits peuvent se détériorer en intermédiaires plus actifs. De plus, les métabolites sont généralement plus polaire que les composés parents [119]. Ce qui montre le grand intérêt de l'utilisation des procédés d'oxydation avancés dans le traitement des produits pharmaceutiques.

Les produits pharmaceutiques présents dans l'environnement peuvent provenir d'un certain nombre de sources, telles que les effluents hospitaliers, l'urine des personnes ayant ingéré des médicaments, les eaux urbaines contaminées par les deux sources précédentes et les eaux de lixiviation insuffisamment collectées.

Les principales études écotoxicologiques concernent la toxicité aiguë de certaines molécules sur les organismes aquatiques. En général, la toxicité aiguë CE50 (concentration efficace médiane, c'est à dire la concentration nécessaire pour obtenir un effet de 50 %) pour ces organismes est de l'ordre de 1 à 100 mg.L⁻¹. Bien que les résidus pharmaceutiques soient généralement présents dans les eaux de rivière à des concentrations inférieures à leur NOEC (No Observed Effect Concentration) c.-à-d. la concentration en dessous de laquelle aucune toxicité n'a été mesurée, le risque toxique ne peut être totalement exclu car certains composés peuvent présenter des effets de type synergique [120]. En effet, certains composés peuvent présenter des effets synergiques [121]. Par exemple, le l'ibuprofène et diclofénac présentent un effet toxique pour les daphnies et les algues s'ils sont présents simultanément dans l'eau, même si chacun est à une concentration inférieure à sa NOEC correspondante.

I. 4. Procédés de dépollution des eaux usées

Pour résoudre le problème de la contamination de l'eau et respecter les normes imposées par la réglementation, il faut mettre en œuvre des procédés et des traitements variés et prometteurs, généralement répartis en trois catégories : chimiques, physiques et biologiques.

I. 4. 1. Procédés physiques

I. 4. 1. 1. Adsorption

L'adsorption est une technique qui permet la fixation de molécules à la surface de solides par des liaisons covalentes ou par des interactions spécifiques. Cette technique est largement utilisée pour capter les polluants qu'ils soient de nature organique ou inorganique. Le charbon est l'adsorbant le plus utilisé pour le traitement des polluants organiques. Les phénomènes d'adsorption peuvent les diviser en deux classes :

- Adsorption physique (Physisorption) : caractérisée par des interactions faibles dont l'énergie d'adsorption est inférieure à 40 kJ/mol. Le principe physique fondamental qui décrit les interactions entre les molécules de soluté et de substrat est la force électrostatique. Celles-ci peuvent être des attractions ou des répulsions entre espèces chargées ou des interactions entre dipôles ou encore des interactions de type Van der Waals ou des liaisons hydrogène. Il s'agit d'un processus généralement rapide et réversible [122].
- Adsorption chimique (chimisorption) : les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbé sont fortes et leur énergie d'adsorption est d'environ 80 à 400 kJ/mol. L'adsorption fait intervenir une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbant (substrat) et l'adsorbé (soluté). Ce processus est souvent lent, irréversible et nécessite une énergie d'activation élevée [122].

I. 4. 1. 2. Coagulation-floculation

La coagulation et la floculation sont des méthodes physiques qui sont principalement basées sur l'accélération de la décantation des matières en suspension dans l'eau. Ce processus est utilisé dans le cas où les matières en suspension présentées dans l'eau sont moins décantées. Une proportion importante de ces solides non décantables peut être colloïdale. Leurs surfaces sont chargées négativement, ce qui leur permet de se repousser les unes les autres et de les empêche de s'agréger en masses plus lourdes, appelées floccs, ce qui les rend difficiles à décanter. La coagulation consiste donc à les déstabiliser. Elle consiste à neutraliser leurs charges électrostatiques de répulsion pour permettre leur rassemblement. Alors que la floculation rend compte de leur agglomération en agrégats éliminés par filtration et/ou décantation [123]. Le sulfate d'aluminium hydraté, le chlorure ferrique, le poly-alumino-silico-sulfate, l'aluminate de sodium sont les coagulants les plus couramment utilisés pour le traitement des eaux. Cependant, les flocculants les plus courants sont : les polyélectrolytes et la silice activée.

Le traitement physique présente l'inconvénient majeur de ne pas répondre au problème du traitement des eaux usées, il permet seulement de faire transporter la pollution de l'état liquide à l'état solide. En outre, ces techniques, nécessitent des opérations ultérieures de régénération et de post-traitement des déchets solides.

I. 4. 2. Procédés biologiques

La décomposition des composés organiques est réalisée par des micro-organismes qui produisent des boues et dioxyde de carbone, dans des conditions aérobies, et du biogaz (CO_2 et CH_4) dans des environnements anaérobies [124].

- **Traitement aérobie** : ce sont des traitements qui utilisent des micro-organismes naturellement présents dans le milieu naturel pour dégrader les polluants présents. Les bactéries peuvent être libres (boues activées, lagunage) ou fixées (lit bactérien, filtres plantés, filtres à sable, bio filtre) ou encore sous forme de biodisques [125].
- **Traitement anaérobie** : En comparaison avec le traitement aérobie, la digestion anaérobie consomme peu d'énergie et ne produit que très peu de solides. En outre, le méthane produit peut être utilisé pour chauffer le digesteur, qui fonctionne généralement à $35\text{ }^\circ\text{C}$ [126].

Toutefois, le traitement anaérobie présente l'inconvénient d'être sensible aux substances toxiques. D'autre part, les principaux inconvénients de la digestion aérobie sont : une longue période d'aération, une forte demande énergétique et une production excessive de boues [127].

I. 4. 3. Procédés chimiques

Les techniques chimiques sont généralement utilisées pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et également pour les substances organiques dangereuses en faible concentration. On distingue deux types de procédés d'oxydation chimiques : l'oxydation classique et l'oxydation avancée.

I. 4. 3. 1. Procédés d'oxydation classiques

Les procédés chimiques classiques d'oxydation consistent à ajouter un agent oxydant à l'eau à traiter. Parmi les oxydants les plus couramment utilisés figurent le chlore, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'oxygène (O_2) et l'ozone (O_3). Il a été constaté que ce procédé est parfois insuffisant pour éliminer certains colorants persistants. En ce qui concerne l'utilisation d'agents tels que le chlore, elle peut entraîner la formation de sous-produits cancérigènes pour les humains [128].

I. 4. 3. 2. Procédés d'oxydation avancée

Les Procédés d'oxydation avancée (POA) sont basés sur la génération de radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ qui sont très forts et très réactifs pour oxyder des molécules organiques récalcitrantes. Ils ont le pouvoir de minéraliser partiellement ou totalement la matière organique non-biodégradable en CO_2 et H_2O . De plus, les POA consomment moins d'énergie que d'autres méthodes de traitement. Il faut bien noter que tous les POA peuvent produire non seulement les radicaux $\cdot\text{OH}$, mais aussi des radicaux $\text{HO}_2\cdot$ et $\text{O}_2\cdot^-$. Cependant, les radicaux hydroxyles qui présente un pouvoir oxydant très puissant, en raison de leurs potentiel normal d'oxydoréduction qui est de 2,81 V/ENH [129,130]. Les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ générés grâce à différentes méthodes d'activation sont rassemblés dans le **Tableau I. 9**.

Tableau I. 9 : Différente type des POA photochimiques et non-photochimiques.

POA non-photochimiques	POA photochimiques
<ul style="list-style-type: none"> • Oxydation électrochimique ; • Sonolyse ; • Electro-Fenton ; • Radiolyse ; • Procédé de Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$) ; • Peroxonation ($\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$). 	<ul style="list-style-type: none"> • Photolyse de l'eau ($\text{UV} / \text{H}_2\text{O}$) ; • Photolyse à l'ozone (UV / O_3) ; • Photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$) ; • Photolyse du peroxyde d'hydrogène ($\text{UV} / \text{H}_2\text{O}_2$) ; • $\text{UV} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_3$; • Photocatalyse hétérogène.

Dans ce travail, nous nous focalisons sur la photocatalyse hétérogène, une technique fondée sur des réactions d'oxydoréduction pour la production de radicaux réactifs pour la minéralisation de molécules organiques récalcitrantes telles que les pesticides, les produits pharmaceutiques, les colorants, etc.

I. 4. 4. Photocatalyse hétérogène

I. 4. 4. 1. Définition

La photocatalyse est définie comme un processus consistant à activer un semiconducteur (photocatalyseur) par absorption de photons (rayonnement lumineux) générant des agents oxydants susceptibles de provoquer la dégradation de molécules organiques. Le processus est dit hétérogène car le photocatalyseur est dans un état physique différent de celui des polluants, il ne doit être ni consommé ni altéré. La plupart des photocatalyseurs sont régénérables et peuvent être utilisés pour de nombreux cycles photocatalytiques. Les réactions photocatalytiques se produisent à la surface du photocatalyseur et se déroulent en trois étapes principales : absorption de photons par le photocatalyseur, génération de paires électron-trou photoinduites, puis migration des paires électron-trou vers la surface du

photocatalyseur. Une partie importante des paires électron-trou se recombinent avant de parvenir à la surface [131].

I. 4. 4. 2. Principe

Le principe de la photocatalyse hétérogène peut être résumé en cinq étapes principales indépendantes (**Figure I. 10**) [132] :

1. Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur ;
2. Adsorption du réactif ;
3. Réactions d'oxydation de la phase adsorbée (Réactions photocatalytiques) ;
4. Désorption des produits ;
5. Transfert de ces produits de la surface du catalyseur vers la phase fluide.

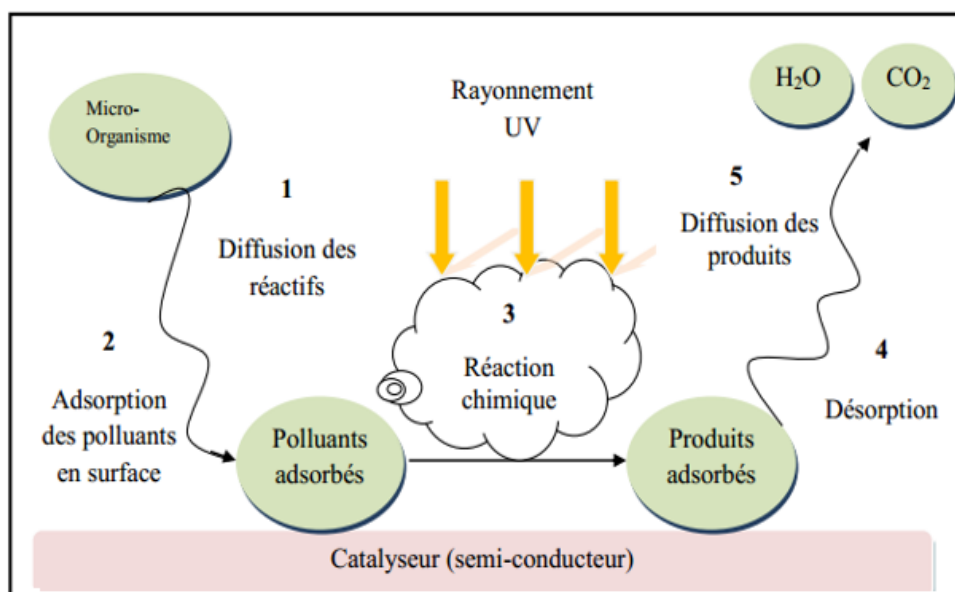
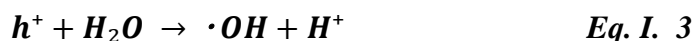


Figure I. 10 : Schéma explicite des étapes de la photocatalyse hétérogène.

Quand le semi-conducteur (Sc) est photoexcité par des photons d'énergie $h\nu$ (eV) supérieure ou égale à celle de la bande d'interdite E_g ($h\nu \geq E_g$), un électron est photo-libéré en effectuant une transition énergétique de l'orbitale occupée de plus haute énergie de la bande de valence BV (HOMO) à l'orbitale inoccupée de plus basse énergie de la bande de conduction BC (LUMO) (**Figure I. 11**). Cette transition génère une paire électron-trou (e^-/h^+) dans le matériau (**Eq. I. 1**) [133].



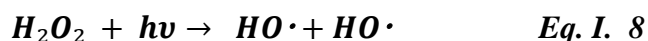
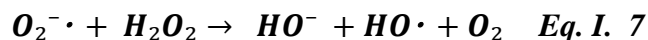
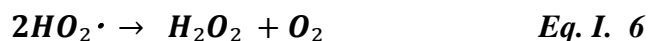
Les trous h^+ réagissent ensuite avec les molécules adsorbées sur la surface du semi-conducteur et produisent des radicaux hydroxyles selon les équations suivantes (Eq. I. 2) et (Eq. I. 3) [134,135].



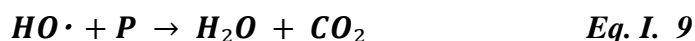
Dans l'autre côté, les électrons présents dans la BC réagissent avec l'oxygène adsorbé pour former les radicaux anions de superoxyde $O_2^{\cdot-}$ selon la réaction suivante (Eq. I. 4) [134,135] :



Le radical superoxyde peut former du peroxyde d'hydrogène en présence de protons adsorbés (Eq. I. 5 et Eq. I. 6), qui peut ensuite réagir comme oxydant (Eq. I. 7) ou être décomposé en radical hydroxyle par clivage homolytique (Eq. I. 8) [134,135].



Finalement, les polluants organiques (P) peuvent ainsi déclencher la dégradation oxydante, qui peuvent conduire à une minéralisation complète ou partielle (Eq. I. 9 et Eq. I. 10) [136].



Un des facteurs qui limite l'efficacité du traitement par la photocatalyse hétérogène est la recombinaison électron-trou [137].

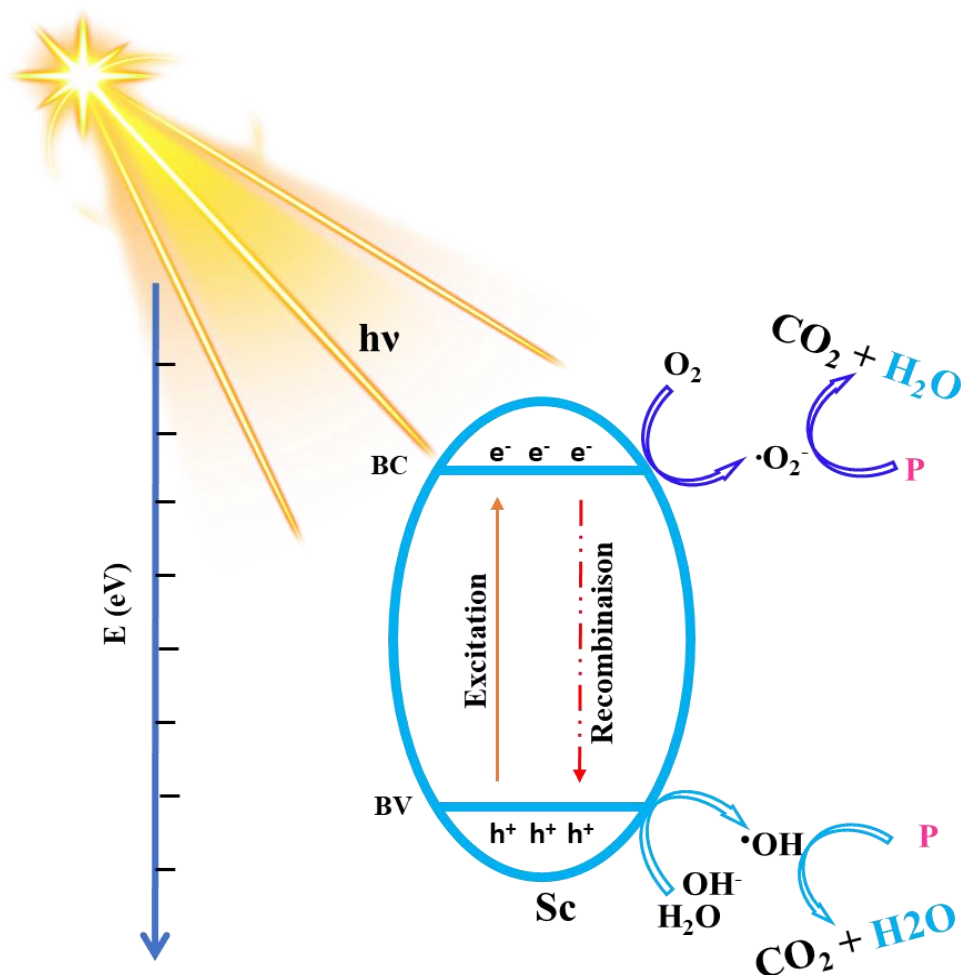


Figure I. 11 : Schéma réactionnel de la photocatalyse hétérogène.

I. 4. 4. 3. Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène dépend de plusieurs facteurs/paramètres. Afin d'atteindre une activité photocatalytique optimale pour la minéralisation de la matière organique, il est nécessaire de prendre connaissance du rôle de chaque paramètre durant la photodégradation.

- **Le pH de la solution :** Les performances des processus photocatalytiques dépendent largement du pH de la réaction et du caractère amphotère du semi-conducteur. Leur charge de la surface dépend du pH de la réaction : le pH auquel la charge de la surface d'un catalyseur est égale à zéro est défini comme le point isoélectrique (IEP) ou le point de charge zéro (pH_{pzc}). Le pH_{pzc} du TiO_2 Degussa P25 se situe entre 6 et 6,5. Ainsi, dans les solutions basiques, la surface de TiO_2 est chargée négativement (TiO^-), favorisant l'attraction des cations, tandis qu'à $\text{pH} < 6,5$, la

surface est chargée positivement (TiOH_2^+), favorisant l'adsorption par attraction électrostatique des anions [138].

- **La température :** La baisse de la température favorise l'adsorption, qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, lorsque la température augmente, l'adsorption exothermique des polluants est défavorable. Par ailleurs, les réactions photocatalytiques en milieu aqueux, et notamment l'épuration photocatalytique de l'eau, sont favorisées d'un point de vue énergétique par l'absence de chauffage. En effet, la température n'a qu'un très faible effet sur la cinétique de décomposition, permettant de réaliser des traitements à température ambiante (optimale entre 20°C et 80°C), et donc de réaliser d'importantes réductions de consommation d'énergie [136].
- **La concentration du photocatalyseur :** Plus la concentration en catalyseur est élevée, plus l'activité photocatalytique est rapide et efficace. Cependant, quand la concentration du catalyseur atteindra une limite, on observera une opacité de la solution et un écran qui empêchera la diffusion de la lumière au cœur de la solution, réduisant ainsi l'efficacité de la réaction photocatalytique [139].
- **La surface spécifique du photocatalyseur ou les tailles de cristallites mises en solution :** plus la surface exposée augmente plus le nombre de molécules adsorbées et photocatalysées augmente. Dans un domaine de concentration où aucun effet d'écran n'apparaîtra la surface spécifique jouera un rôle majeur sur la constante de vitesse.
- **L'intensité lumineuse et l'énergie photonique :** L'intensité lumineuse et l'énergie des photons incidents sont deux critères essentiels de la photodégradation photocatalytique. En effet, une bonne illumination et des énergies supérieures au gap favorisent une augmentation du taux de paires électron-trou formées sur la surface du catalyseur [140].
- **La concentration du polluant :** l'efficacité de la dégradation photocatalytique diminue généralement avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant ; une concentration initiale élevée de polluant entraîne une concentration plus importante de polluant adsorbé sur la surface, ce qui diminue leur efficacité de dégradation. De plus, la pénétration des photons dans la solution serait moindre et difficile (effet d'écran) [141].

I. 5. Photoluminescence

La luminescence a été découverte en 1888 par Eilhard Wiedemann, elle correspond à une émission de lumière qui n'est pas liée au phénomène d'incandescence (émission de rayonnement visible d'origine

thermique). Elle consiste en l'émission de photons par relaxation du système après avoir été excité. En fonction de la source d'excitation utilisée, il existe plusieurs catégories de luminescence. Dans le cas où la lumière est utilisée comme source d'excitation, l'émission qui en résulte porte le terme de photoluminescence (PL). La photoluminescence peut avoir deux formes : fluorescence et phosphorescence (**Figure I. 12**) [142].

- La fluorescence est un phénomène de photoluminescence dont l'émission spontanée est obtenue immédiatement après l'excitation. Elle est le résultat de recombinaisons électroniques permises (c'est-à-dire à multiplicité de spin constante). Les taux d'émission de fluorescence sont généralement de l'ordre de 10^8 s^{-1} , de façon que la durée de vie typique de la fluorescence soit proche de 10 ns.
- La phosphorescence est une émission de lumière à partir d'états excités triplets, dans lesquels l'électron de l'orbitale excitée a la même orientation de spin que l'électron de l'état fondamental. Les transitions vers l'état fondamental sont interdites et les taux d'émission sont lents ($10^3 \text{ à } 10^0 \text{ s}^{-1}$), de sorte que les durées de vie de la phosphorescence sont généralement comprises entre quelques millisecondes et quelques secondes.

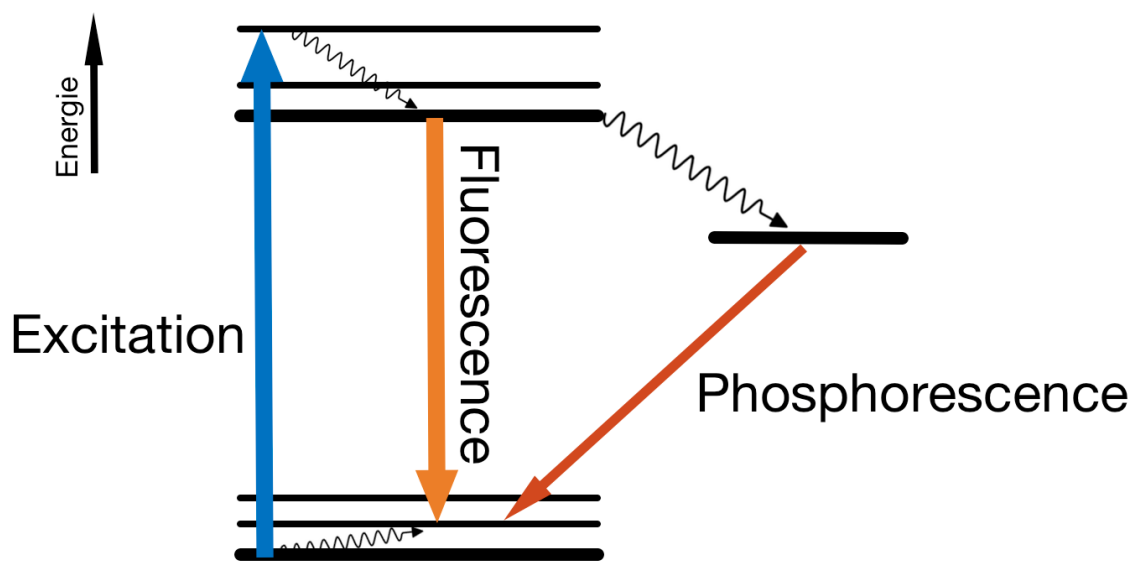


Figure I. 12 : Principe de la photoluminescence.

En général, l'intensité " I " émise par un luminophore est dépendante à la fois de la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} et de la longueur d'onde d'émission λ_{em} . Cependant, il est courant de tracer le spectre d'émission $I(\lambda_{em})$ pour une valeur donnée de λ_{exc} . De la même manière, on peut tracer le spectre

d'excitation $I(\lambda_{exc})$ pour une seule longueur d'onde d'émission. Notons que le spectre d'excitation n'est pas forcément similaire au spectre d'absorption du matériau (**Figure I. 13**). En réalité, une fois le photon exciteur absorbé, ce dernier n'a qu'une faible probabilité de produire un photon émis.

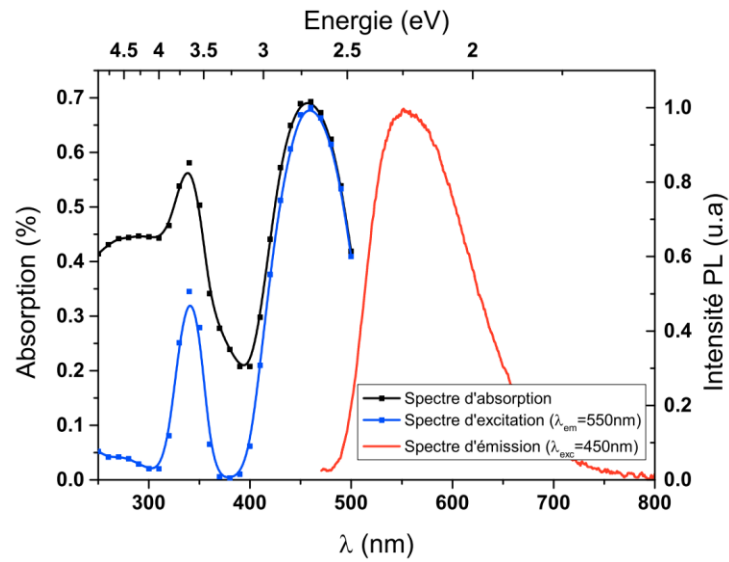


Figure I. 13 : Exemple de Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du YAG:Ce (grenat d'yttrium aluminium activé par le cérium, un scintillateur rapide) commercial [142].

I. 6. Conclusion du chapitre

Pour conclure, cette partie bibliographique nous a amené à mener une étude générale sur les composés photocatalytiques, à savoir des phosphates de bismuth (BiPO_4) et des oxychlorures de bismuth. Les propriétés physico-chimiques de ces matériaux ont été abordées dans ce chapitre afin d'orienter ces matériaux étudiés vers des applications photocatalytiques pour le traitement des polluants organiques rejetés en solutions aqueuses. D'autre part, les différentes méthodes de traitement des eaux souillées ont été détaillées ainsi que les différents polluants organiques intervenant dans les solutions aqueuses. Cependant, en raison de la non-biodégradabilité de certains contaminants organiques et plus précisément des colorants et des produits pharmaceutiques, il est nécessaire de procéder à des techniques de dépollution avancées permettant la minéralisation des molécules organiques récalcitrantes en de simples produits non toxiques, l'eau et le dioxyde de carbone. Pour cela, l'un des procédés d'oxydation avancée est choisi pour notre travail, notamment la photocatalyse hétérogène.

Grâce à leur non-toxicité, leur faible coût, leurs propriétés structurales, optiques et électriques et leur haute efficacité photocatalytique, les photocatalyseurs à base de phosphate de bismuth et d'oxychlorures de bismuth ont été examinés pour la dégradation de polluants organiques récalcitrants en utilisant deux sources d'irradiation : UV et visible. Par ailleurs, leurs propriétés photocatalytiques ont été améliorées en formant des hétérojonctions entre les matériaux bruts, à savoir des hétérojonctions $\text{BiPO}_4(2_1/n)\text{-BiPO}_4(2_1/m)$, $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl-Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ et $\text{BiPO}_4\text{-Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$.

Références bibliographiques

- [1] J. Shapiro, Introductory Lecture at the International Symposium 'Phosphorus in Freshwater Ecosystems', Uppsala, Sweden in October 1985, *Phosphorus Freshw. Ecosyst.* (1988) 9–17. https://doi.org/10.1007/978-94-009-3109-1_2.
- [2] J.R. Van Wazer, Interscience Publishers, 93 (1961).
- [3] H. Thurn, H. Krebs, IUCr, Über Struktur und Eigenschaften der Halbmetalle. XXII. Die Kristallstruktur des Hittorfschen Phosphors, *Urn:Issn:0567-7408.* 25 (1969) 125–135. <https://doi.org/10.1107/S0567740869001853>.
- [4] W. Hittorf, Zur Kenntniss des Phosphors, *Ann. Phys.* 202 (1865) 193–228. <https://doi.org/10.1002/ANDP.18652021002>.
- [5] D.E.C. Corbridge, The structural chemistry of phosphates, *Bull. Minéralogie.* 94 (1971) 271–299. <https://doi.org/10.3406/BULMI.1971.6534>.
- [6] T. Fleitmann, W. Henneberg, Ueber phosphorsaure Salze, *Ann. Der Chemie Und Pharm.* 65 (1848) 304–334. <https://doi.org/10.1002/jlac.18480650304>.
- [7] A. Durif, Crystal chemistry of condensed phosphates, 1995. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9894-4>.
- [8] C. Pan, Y. Zhu, New Type of BiPO₄ Oxy-acid salt photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of dye, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 5570–5574. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/es101223n>.
- [9] Y. Liu, Y. Zhu, J. Xu, X. Bai, R. Zong, Y.Z.-A.C. B, U. 2013, Degradation and mineralization mechanism of phenol by BiPO₄ photocatalysis assisted with H₂O₂, Elsevier. (n.d.). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.049>.
- [10] J. Di, J. Chen, M. Ji, Q. Zhang, L. Xu, J. Xia, H.L.-C. Engineering, U. 2017, Reactable ionic liquid induced homogeneous carbon superdoping of BiPO₄ for superior photocatalytic removal of 4-chlorophenol, Elsevier. (n.d.). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.045>.
- [11] R. Kumar, P. Raizada, A.A.P. Khan, V.H. Nguyen, Q. Van Le, S. Ghotekar, R. Selvasembian, V. Gandhi, A. Singh, P. Singh, Recent progress in emerging BiPO₄-based photocatalysts: Synthesis, properties, modification strategies, and photocatalytic applications, *J. Mater. Sci. Technol.* 108 (2022) 208–225. <https://doi.org/10.1016/J.JMST.2021.08.053>.

- [12] R.C.L. MOONEY-SLATER, Polymorphic forms of bismuth phosphate, *Zeitschrift Für Krist. - Cryst. Mater.* 117 (1962) 371–385. <https://doi.org/10.1524/ZKRI.1962.117.16.371>.
- [13] M. Zhao, L. Li, L. Yang, J. Zheng, G. Li, Exploring the unique electrical properties of metastable BiPO₄ through switchable phase transitions, *CrystEngComm.* 15 (2012) 609–615. <https://doi.org/10.1039/C2CE26168E>.
- [14] C. Pan, D. Li, X. Ma, Y. Chen, Y. Zhu, Effects of distortion of PO₄ tetrahedron on the photocatalytic performances of BiPO₄, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 1399–1405. <https://doi.org/10.1039/C1CY00261A>.
- [15] Y. jian Wang, L. ping Li, J. Zheng, X. song Huang, G. she Li, Synthesis, photoluminescence and photocatalytic performance of BiPO₄ with different phase structures, *Chem. Res. Chinese Univ.* 2013 293. 29 (2013) 556–562. <https://doi.org/10.1007/S40242-013-2277-6>.
- [16] Y.A. Hizhnyi, S.G. Nedilko, V.P. Chornii, M.S. Slobodyanik, I. V. Zatovsky, K. V. Terebilenko, Electronic structures and origin of intrinsic luminescence in Bi-containing oxide crystals BiPO₄, K₃Bi₅(PO₄)₆, K₂Bi(PO₄)(MoO₄), K₂Bi(PO₄)(WO₄) and K₅Bi(MoO₄)₄, *J. Alloys Compd.* 614 (2014) 420–435. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2014.06.111>.
- [17] B. Long, J. Huang, X. Wang, Photocatalytic degradation of benzene in gas phase by nanostructured BiPO₄ catalysts, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 22 (2012) 644–653. <https://doi.org/10.1016/J.PNSC.2012.11.007>.
- [18] Y. Naciri, A. Hsini, Z. Ajmal, J.A. Navío, B. Bakiz, A. Albourine, M. Ezahri, A. Benlhachemi, Recent progress on the enhancement of photocatalytic properties of BiPO₄ using π -conjugated materials, *Adv. Colloid Interface Sci.* 280 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102160>.
- [19] J. Chen, J. Xia, J. Di, M. Ji, H. Li, H. Xu, Q. Zhang, J. Lu, Reactable ionic liquid assisted synthesis of BiPO₄ and the influences of solvent on structure, morphology and photocatalytic performance, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 488 (2016) 110–117. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2015.09.061>.
- [20] H. Lv, J. Guang, Y. Liu, H. Tang, P. Zhang, Y. Lu, J. Wang, Synthesis of ionic liquid-modified BiPO₄ microspheres with hierarchical flower-like architectures and enhanced photocatalytic activity, *RSC Adv.* 5 (2015) 100625–100632. <https://doi.org/10.1039/C5RA14626G>.
- [21] Y. Zhu, Q. Ling, Y. Liu, H. Wang, Y. Zhu, Photocatalytic performance of BiPO₄ nanorods

- adjusted via defects, *Appl. Catal. B Environ.* 187 (2016) 204–211. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.012>.
- [22] Y. Zhang, M. Sillanpää, S. Obregón, G. Colón, A novel two-steps solvothermal synthesis of nanosized BiPO₄ with enhanced photocatalytic activity, *J. Mol. Catal. A Chem.* 402 (2015) 92–99. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2015.03.011>.
- [23] G. Liu, S. Liu, Q. Lu, H. Sun, Z. Xiu, Synthesis of mesoporous BiPO₄ nanofibers by electrospinning with enhanced photocatalytic performances, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 13023–13029. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ie4044357>.
- [24] L.W. Cheng, J.C. Tsai, T.Y. Huang, C.W. Huang, B. Unnikrishnan, Y.W. Lin, Controlled synthesis, characterization and photocatalytic activity of BiPO₄ nanostructures with different morphologies, *Mater. Res. Express.* 1 (2014) 025023. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/2/025023>.
- [25] B. Shi, H. Yin, T. Li, J. Gong, S. Lv, Q. Nie, Synthesis of Surface Oxygen-deficient BiPO₄ Nanocubes with Enhanced Visible Light Induced Photocatalytic Activity, *Mater. Res.* 20 (2017) 619–627. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0569>.
- [26] G. Li, Y. Ding, Y. Zhang, Z. Lu, H. Sun, R. Chen, Microwave synthesis of BiPO₄ nanostructures and their morphology-dependent photocatalytic performances, *J. Colloid Interface Sci.* 363 (2011) 497–503. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2011.07.090>.
- [27] Q. Zhang, H. Tian, N. Li, M. Chen, F. Teng, Controllable growth of novel BiPO₄ dendrites by an innovative approach and high energy facets-dependent photocatalytic activity, *CrystEngComm.* 16 (2014) 8334–8339. <https://doi.org/10.1039/C4CE00852A>.
- [28] J. Xu, L. Li, C. Guo, Y. Zhang, W. Meng, Photocatalytic degradation of carbamazepine by tailored BiPO₄: efficiency, intermediates and pathway, *Appl. Catal. B Environ.* 130–131 (2013) 285–292. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2012.11.013>.
- [29] A. Bouddouch, E. Amaterz, B. Bakiz, A. Taoufyq, F. Guinneton, S. Villain, J.R. Gavarri, M. Ezahri, J.C. Valmalette, A. Benlhachemi, Role of thermal decomposition process in the photocatalytic or photoluminescence properties of BiPO₄ polymorphs, *Water Environ. Res.* 92 (2020) 1874–1887. <https://doi.org/10.1002/WER.1340>.
- [30] A. Bouddouch, E. Amaterz, B. Bakiz, A. Taoufyq, F. Guinneton, S. Villain, J.-R. Gavarri, J.-C.

- Valmalette, A. Benlhachemi, Phase Transformation, Photocatalytic and Photoluminescent Properties of BiPO₄ Catalysts Prepared by Solid-State Reaction: Degradation of Rhodamine B, *Miner.* 2021, Vol. 11, Page 1007. 11 (2021) 1007. <https://doi.org/10.3390/MIN11091007>.
- [31] H. Xu, Y. Xu, H. Li, J. Xia, J. Xiong, S. Yin, C. Huang, H. Wan, Synthesis, characterization and photocatalytic property of AgBr/BiPO₄ heterojunction photocatalyst, *Dalt. Trans.* 41 (2012) 3387–3394. <https://doi.org/10.1039/C2DT11969B>.
- [32] Y. Naciri, A. Chennah, C. Jaramillo-Páez, J.A. Navío, B. Bakiz, A. Taoufyq, M. Ezahri, S. Villain, F. Guinneton, A. Benlhachemi, Preparation, characterization and photocatalytic degradation of Rhodamine B dye over a novel Zn₃(PO₄)₂/BiPO₄ catalyst, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103075. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103075>.
- [33] Y. Naciri, A. Bouddouch, B. Bakiz, A. Taoufyq, M. Ezahri, A. Benlhachemi, Photocatalytic degradation of sulfadiazine by Zn₃(PO₄)₂/BiPO₄ composites upon UV light irradiation, in: *Mater. Today Proc.*, Elsevier Ltd, 2020: pp. 48–51. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.071>.
- [34] M.H. Fulekar, A. Singh, D.P. Dutta, M. Roy, A. Ballal, A.K. Tyagi, Ag incorporated nano BiPO₄: sonochemical synthesis, characterization and improved visible light photocatalytic properties, *RSC Adv.* 4 (2014) 10097–10107. <https://doi.org/10.1039/C3RA44488K>.
- [35] Y. Guo, P. Wang, J. Qian, Y. Ao, C. Wang, J. Hou, Phosphate group grafted twinned BiPO₄ with significantly enhanced photocatalytic activity: Synergistic effect of improved charge separation efficiency and redox ability, *Appl. Catal. B Environ.* 234 (2018) 90–99. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2018.04.036>.
- [36] Y. Zhiu, Y. Liu, Y. Lv, Q. Ling, D. Liu, Y. Zhu, Enhancement of photocatalytic activity for BiPO₄ via phase junction, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 13041–13048. <https://doi.org/10.1039/C4TA01807A>.
- [37] W.J. Yu, Y. Cheng, T. Zou, Y. Liu, K. Wu, N. Peng, Preparation of BiPO₄-Polyaniline Hybrid and its Enhanced Photocatalytic Performance, <https://doi.org/10.1142/S1793292018500091>. 13 (2018). <https://doi.org/10.1142/S1793292018500091>.
- [38] S.B. Gawande, K.B. Gawande, S.R. Thakare, N.R. Manwar, V.R. Mate, Photocatalytic degradation of phenol over novel rod shaped Graphene@BiPO₄ nanocomposite, *J. Phys. Chem. Solids.* 85 (2015) 132–137. <https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2015.04.012>.

- [39] H. Lv, X. Shen, Z. Ji, D. Qiu, G. Zhu, Y. Bi, Synthesis of graphene oxide-BiPO₄ composites with enhanced photocatalytic properties, *Appl. Surf. Sci.* 284 (2013) 308–314. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2013.07.098>.
- [40] Q. Liang, J. Jin, C. Liu, S. Xu, C. Yao, Z. Li, A stable BiPO₄/g-C₃N₄ nanosheet composite with highly enhanced visible light photocatalytic activity, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2017 293. 29 (2017) 2509–2516. <https://doi.org/10.1007/S10854-017-8173-Y>.
- [41] Q. Zhang, P. Chen, M. Zhuo, F. Wang, Y. Su, T. Chen, K. Yao, Z. Cai, W. Lv, G. Liu, Degradation of indometacin by simulated sunlight activated CDs-loaded BiPO₄ photocatalyst: Roles of oxidative species, *Appl. Catal. B Environ.* 221 (2018) 129–139. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2017.09.008>.
- [42] R. Wu, H. Song, N. Luo, G. Ji, Hydrothermal preparation of 3D flower-like BiPO₄/Bi₂WO₆ microsphere with enhanced visible-light photocatalytic activity, *J. Colloid Interface Sci.* 524 (2018) 350–359. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.03.031>.
- [43] D. Zhang, C. Su, S. Yao, H. Li, X. Pu, Y. Geng, Facile in situ chemical transformation synthesis, boosted charge separation, and increased photocatalytic activity of BiPO₄/BiOCl p-n heterojunction photocatalysts under simulated sunlight irradiation, *J. Phys. Chem. Solids.* 147 (2020) 109630. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109630>.
- [44] A. Bouddouch, E. Amaterz, B. Bakiz, A. Taoufyq, F. Guinneton, S. Villain, J.R. Gavarri, J.C. Valmalette, A. Benlhachemi, Customized synthesis of functional bismuth phosphate using different methods: photocatalytic and photoluminescence properties enhancement, *Nanotechnol. Environ. Eng.* 6 (2021). <https://doi.org/10.1007/s41204-020-00097-7>.
- [45] A. Bouddouch, E. Amaterz, B. Bakiz, F. Guinneton, A. Taoufyq, S. Villain, J.R. Gavarri, M. Mansori, J.C. Valmalette, A. Benlhachemi, High photocatalytic performance of bismuth phosphate and corresponding photodegradation mechanism of Rhodamine B, *Res. Chem. Intermed.* 48 (2022) 3315–3334. <https://doi.org/10.1007/S11164-022-04762-1/METRICS>.
- [46] A. Bouddouch, B. Akhsassi, E. Amaterz, B. Bakiz, A. Taoufyq, S. Villain, F. Guinneton, A. El Aamrani, J.-R. Gavarri, A. Benlhachemi, A.E.A.B. Com, Photodegradation under UV Light Irradiation of Various Types and Systems of Organic Pollutants in the Presence of a Performant BiPO₄ Photocatalyst, *Catal.* 2022, Vol. 12, Page 691. 12 (2022) 691. <https://doi.org/10.3390/CATAL12070691>.

- [47] G. Boulon, Luminescence des ions activateurs dans les matériaux inorganiques et applications, *Rev. Phys. Appliquée*. 21 (1986) 689–707. <https://doi.org/10.1051/RPHYSAP:019860021011068900>.
- [48] W. Wang, P. Yang, Z. Cheng, Z. Hou, C. Li, J. Lin, Patterning of red, green, and blue luminescent films based on CaWO₄:Eu³⁺, CaWO₄:Tb³⁺, and CaWO₄ phosphors via microcontact printing route, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 3 (2011) 3921–3928. https://doi.org/10.1021/AM2008008/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AM-2011-008008_0007.GIF.
- [49] A. Karthikeyani, R. Jagannathan, Eu²⁺ luminescence in stillwellite-type SrBPO₅— a new potential X-ray storage phosphor, *J. Lumin.* 86 (2000) 79–85. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(99\)00171-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00171-4).
- [50] E. Ishow, A. Brosseau, G. Clavier, K. Nakatani, P. Tauc, C. Fiorini-Debuisschert, S. Neveu, O. Sandre, A. Léaustic, Multicolor emission of small molecule-based amorphous thin films and nanoparticles with a single excitation wavelength, *Chem. Mater.* 20 (2008) 6597–6599. https://doi.org/10.1021/CM802264C/SUPPL_FILE/CM802264C_SI_001.PDF.
- [51] J.R. O'Connor, UNUSUAL CRYSTAL-FIELD ENERGY LEVELS AND EFFICIENT LASER PROPERTIES OF YVO₄:Nd, *Appl. Phys. Lett.* 9 (2004) 407. <https://doi.org/10.1063/1.1754631>.
- [52] D.K. Chatterjee, M.K. Gnanasammandhan, Y. Zhang, Small Upconverting Fluorescent Nanoparticles for Biomedical Applications, *Small*. 6 (2010) 2781–2795. <https://doi.org/10.1002/SMLL.201000418>.
- [53] E.L. Cates, S.L. Chinnapongse, J.H. Kim, J.H. Kim, Engineering light: Advances in wavelength conversion materials for energy and environmental technologies, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 12316–12328. https://doi.org/10.1021/ES303612P/ASSET/IMAGES/MEDIUM/ES-2012-03612P_0008.GIF.
- [54] F. Wang, W.B. Tan, Y. Zhang, X. Fan, M. Wang, Luminescent nanomaterials for biological labelling, *Nanotechnology*. 17 (2005) R1. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/1/R01>.
- [55] X. Shi, Y. Liu, J. Zhang, K. Zhang, P. Li, H. Zuo, J. Li, Effects of pH and Sm³⁺ doping on the structure, morphology and luminescence properties of BiPO₄:Sm³⁺ phosphors prepared by hydrothermal method, *Ceram. Int.* 41 (2015) 3162–3168. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2014.10.164>.

- [56] X. Sun, X. Sun, J. He, X. Li, J. Lv, Synthesis and luminescence of BiPO₄:xEu³⁺ powders by solid state reaction method, *Ceram. Int.* 40 (2014) 7647–7650. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2013.12.095>.
- [57] Y. Yang, B. Liu, Y. Zhang, X. Lv, L. Wei, X. Wang, Fabrication and luminescence of BiPO₄:Tb³⁺/Ce³⁺ nanofibers by electrospinning, *Superlattices Microstruct.* 90 (2016) 227–235. <https://doi.org/10.1016/J.SPMI.2015.12.020>.
- [58] Y. Wang, H. Huang, C. Quan, N. Tian, Y. Zhang, Hydrothermal fabrication of multi-functional Eu³⁺ and Tb³⁺ co-doped BiPO₄: Photocatalytic activity and tunable luminescence properties, *J. Cryst. Growth.* 433 (2016) 1–6. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2015.09.031>.
- [59] Y. Liu, M. Sun, Y. Liu, G. Chen, X. Zhang, Effects of aging time on phase, morphology, and luminescence by two-photon processes of BiPO₄:Er³⁺, Yb³⁺ in the solvothermal synthesis, *Opt. Mater. (Amst).* 45 (2015) 32–36. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2015.03.004>.
- [60] N. Wang, Z. Fu, Y. Wei, T. Sheng, Investigation for the upconversion luminescence and temperature sensing mechanism based on BiPO₄: Yb³⁺, RE³⁺ (RE³⁺ = Ho³⁺, Er³⁺ and Tm³⁺), *J. Alloys Compd.* 772 (2019) 371–380. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.09.070>.
- [61] P. Li, L. Guo, C. Liang, T. Li, P. Chen, Enhanced dual-wavelength sensitive upconversion luminescence of BiPO₄:Yb³⁺/Er³⁺ phosphors by Sc³⁺ doping, *Mater. Sci. Eng. B.* 229 (2018) 20–26. <https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2017.12.010>.
- [62] M. Guan, J. Sun, F. Tao, Z. Xu, A host crystal for the rare-earth ion dopants: Synthesis of pure and In-doped urchinlike BiPO₄ structure and its photoluminescence, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 2694–2697. https://doi.org/10.1021/CG070642Z/SUPPL_FILE/CG070642Z-FILE005.PDF.
- [63] F. Xue, H. Li, Y. Zhu, S. Xiong, X. Zhang, T. Wang, X. Liang, Y. Qian, Solvothermal synthesis and photoluminescence properties of BiPO₄ nano-cocoons and nanorods with different phases, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 1396–1400. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2009.02.031>.
- [64] W. Gu, J. Xu, F. Teng, Z. Ul Abideen, Investigation on the Different Photocatalytic Properties of Bismuths Oxychlorides: Bi₂O₁₅Cl₆ versus Bi₃O₄Cl versus BiOCl, *ChemistrySelect.* 3 (2018) 10721–10726. <https://doi.org/10.1002/slct.201801318>.

- [65] L. Wang, J. Shang, W. Hao, S. Jiang, S. Huang, T. Wang, Z. Sun, Y. Du, S. Dou, T. Xie, D. Wang, J. Wang, A dye-sensitized visible light photocatalyst-Bi₂₄O₃₁Cl₁₀, *Sci. Rep.* 4 (2014). <https://doi.org/10.1038/srep07384>.
- [66] L. Xinping, H. Tao, H. Fuqiang, W. Wendeng, S. Jianlin, Photocatalytic activity of a Bi-based oxychloride Bi₃O₄Cl, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 24629–24634. <https://doi.org/10.1021/jp065373m>.
- [67] M. Passi, B. Pal, Recent advances on visible light active non-typical stoichiometric oxygen-rich Bi₁₂O₁₇Cl₂ photocatalyst for environment pollution remediation, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 107688. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.107688>.
- [68] G. He, C. Xing, X. Xiao, R. Hu, X. Zuo, J. Nan, Facile synthesis of flower-like Bi₁₂O₁₇Cl₂/β-Bi₂O₃ composites with enhanced visible light photocatalytic performance for the degradation of 4-tert-butylphenol, *Appl. Catal. B Environ.* 170–171 (2015) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.015>.
- [69] A.K. Chakraborty, M.A. Kebede, Preparation and characterization of WO₃/Bi₃O₄Cl nanocomposite and its photocatalytic behavior under visible light irradiation, *React. Kinet. Mech. Catal.* 2012 1061. 106 (2012) 83–98. <https://doi.org/10.1007/S11144-012-0423-7>.
- [70] L. Wang, Y. Liu, G. Chen, M. Zhang, X. Yang, R. Chen, Y. Cheng, Bismuth Oxychloride Nanomaterials Fighting for Human Health: From Photodegradation to Biomedical Applications, *Cryst.* 2022, Vol. 12, Page 491. 12 (2022) 491. <https://doi.org/10.3390/CRYST12040491>.
- [71] U. Eggenweiler, E. Keller, V. Krämer, C.A. Meyer, J. Ketterer, Crystal structure of tribismuth tetraoxide chloride, Bi₃O₄Cl, *Zeitschrift Fur Krist. - New Cryst. Struct.* 213 (1998) 735. <https://doi.org/10.1524/ncrs.1998.213.14.735>.
- [72] U. Eggenweiler, E. Keller, V. Krämer, Redetermination of the crystal structures of the “arppe compound” Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ and the isomorphous Bi₂₄O₃₁Br₁₀, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 56 (2000) 431–437. <https://doi.org/10.1107/S0108768100000550/JZ0008BI24OBRSUP3.HKL>.
- [73] L.G. Sillén, M. Edstrand, On the Crystal Structure of Arppe’s Bismuth Oxychloride, Zi₂₄O₃₁Cl₁₀, and the Isomorphous Oxybromide (“Step-Lattice Oxyhalides”), *Zeitschrift Für Krist. - Cryst. Mater.* 104 (1942) 178–196. <https://doi.org/10.1524/ZKRI.1942.104.1.178>.

- [74] X. Jin, L. Ye, H. Xie, G. Chen, Bismuth-rich bismuth oxyhalides for environmental and energy photocatalysis, *Coord. Chem. Rev.* 349 (2017) 84–101. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.08.010>.
- [75] X. Xiao, C. Liu, R. Hu, X. Zuo, J. Nan, L. Li, L. Wang, Oxygen-rich bismuth oxyhalides: generalized one-pot synthesis, band structures and visible-light photocatalytic properties, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 22840–22843. <https://doi.org/10.1039/C2JM33556E>.
- [76] Z. Wang, M. Chen, D. Huang, G. Zeng, P. Xu, C. Zhou, C. Lai, H. Wang, M. Cheng, W. Wang, Multiply structural optimized strategies for bismuth oxyhalide photocatalysis and their environmental application, *Chem. Eng. J.* 374 (2019) 1025–1045. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.06.018>.
- [77] S. Ning, L. Ding, Z. Lin, Q. Lin, H. Zhang, H. Lin, J. Long, X. Wang, One-pot fabrication of Bi₃O₄Cl/BiOCl plate-on-plate heterojunction with enhanced visible-light photocatalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.* 185 (2016) 203–212. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2015.12.021>.
- [78] M. Du, S. Zhang, Z. Xing, Z. Li, P. Chen, K. Pan, W. Zhou, Dual plasmons-promoted electron-hole separation for direct Z-scheme Bi₃O₄Cl/AgCl heterojunction ultrathin nanosheets and enhanced photocatalytic-photothermal performance, *J. Hazard. Mater.* 384 (2020) 121268. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121268>.
- [79] X. Yang, S. Lu, J. Peng, X. Hu, N. Wu, C. Wu, C. Zhang, Y. Huang, Y. Yu, H.T. Wang, Ambipolar two-dimensional bismuth nanostructures in junction with bismuth oxychloride, *Nano Res.* 14 (2021) 1103–1109. <https://doi.org/10.1007/S12274-020-3157-2/METRICS>.
- [80] J. Xiong, P. Song, J. Di, H. Li, Bismuth-rich bismuth oxyhalides: a new opportunity to trigger high-efficiency photocatalysis, *J. Mater. Chem. A.* 8 (2020) 21434–21454. <https://doi.org/10.1039/D0TA06044E>.
- [81] H. Cheng, B. Huang, Y. Dai, Engineering BiOX (X = Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications, *Nanoscale.* 6 (2014) 2009–2026. <https://doi.org/10.1039/C3NR05529A>.
- [82] E. Jiang, N. Song, X. Zhang, L. Yang, C. Liu, H. Dong, In-situ fabrication of Z-scheme Bi₃O₄Cl/Bi₁₂O₁₇Cl₂ heterostructure by facile pH control strategy to boost removal of various pollutants in water, *Chem. Eng. J.* 388 (2020) 123483. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123483>.

- [83] H. Wang, L. Xu, C. Liu, Z. Jiang, Q. Feng, T. Wu, R. Wang, A novel magnetic photocatalyst Bi₃O₄Cl/SrFe₁₂O₁₉: Fabrication, characterization and its photocatalytic activity, *Ceram. Int.* 46 (2020) 460–467. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.08.283>.
- [84] E. Jiang, X. Liu, H. Che, C. Liu, H. Dong, G. Che, Visible-light-driven Ag/Bi₃O₄Cl nanocomposite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for degradation of tetracycline, *RSC Adv.* 8 (2018) 37200–37207. <https://doi.org/10.1039/C8RA07482H>.
- [85] J. Chen, X. Xiao, Y. Wang, Y. Xiao, AgI nanoparticles decorated Bi₃O₄Cl microspheres: An efficient Z-scheme heterojunction photocatalyst for the degradation of rhodamine B and tetracycline, *Solid State Sci.* 107 (2020) 106357. <https://doi.org/10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2020.106357>.
- [86] Y. Ma, Y. Chen, Z. Feng, L. Zeng, Q. Chen, R. Jin, Y. Lu, Y. Huang, Y. Wu, Y. He, Preparation, characterization of Bi₃O₄Cl/g-C₃N₄ composite and its photocatalytic activity in dye degradation, *J. Water Process Eng.* 18 (2017) 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.06.002>.
- [87] P. Wang, J. Chen, Y. Bai, P. Yang, Y. Du, H. Zhang, Preparation of a novel Z-scheme AgI/Ag/Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ catalyst with enhanced photocatalytic performance via an Ag⁰ electron transfer intermediate, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2019 3011. 30 (2019) 10606–10618. <https://doi.org/10.1007/S10854-019-01405-X>.
- [88] M. Shabani, M. Haghghi, D. Kahforoushan, A. Haghghi, Sono-solvothermal hybrid fabrication of BiOCl-Bi₂₄O₃₁Cl₁₀/rGO nano-heterostructure photocatalyst with efficient solar-light-driven performance in degradation of fluoroquinolone antibiotics, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 193 (2019) 335–350. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2019.01.034>.
- [89] B. Xu, J. Li, L. Liu, Y. Li, S. Guo, Y. Gao, N. Li, L. Ge, Pt/Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ composite nanosheets with significantly enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation, *Chinese J. Catal.* 40 (2019) 713–721. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63156-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63156-0).
- [90] B. Yin, Z. Fang, B. Luo, G. Zhang, W. Shi, Facile Preparation of Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ Nanosheets for Visible-Light-Driven Photocatalytic Degradation of Tetracycline Hydrochloride, *Catal. Lett.* 2017 1478. 147 (2017) 2167–2172. <https://doi.org/10.1007/S10562-017-2115-4>.
- [91] Y. Dong, D. Xu, Q. Wang, G. Zhang, Q. Zhang, Z. Zhang, L. Lv, Y. Xia, Z. Ren, P. Wang, Tailoring the electronic structure of ultrathin 2D Bi₃O₄Cl sheets by boron doping for enhanced

- visible light environmental remediation, *Appl. Surf. Sci.* 542 (2021) 148521. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2020.148521>.
- [92] M. Yang, Y. Jia, Y. Chen, P. Yan, L. Xu, J. Qian, F. Chen, H. Li, Fabrication of a photoelectrochemical aptasensor for sensitively detecting enrofloxacin antibiotic based on g-C₃N₄/Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ heterojunction, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 107208. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.107208>.
- [93] D. Adenuga, S. Skosana, S. Tichapondwa, E. Chirwa, Synthesis of a plasmonic AgCl and oxygen-rich Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ composite heterogeneous catalyst for enhanced degradation of tetracycline and 2,4-dichlorophenoxy acetic acid, *RSC Adv.* 11 (2021) 36760–36768. <https://doi.org/10.1039/D1RA06855E>.
- [94] L. Jing, F. Yuan, H. Hou, B. Xin, W. Cai, H. Fu, Relationships of surface oxygen vacancies with photoluminescence and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles, *Sci. China Ser. B Chem.* 2005 481. 48 (2005) 25–30. <https://doi.org/10.1007/BF02990909>.
- [95] S. Ghattavi, A. Nezamzadeh-Ejhi, A visible light driven AgBr/g-C₃N₄ photocatalyst composite in methyl orange photodegradation: Focus on photoluminescence, mole ratio, synthesis method of g-C₃N₄ and scavengers, *Compos. Part B Eng.* 183 (2020) 107712. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2019.107712>.
- [96] M.A.-E.J. of S. Engineering, U. 2001, Evolution of concrete skyscrapers: from Ingalls to Jin mao, *Ejsei.Com.* (2001) 1. <https://doi.org/https://doi.org/10.56748/ejse.1111>.
- [97] K.C. Jones, P. De Voogt, Persistent organic pollutants (POPs): state of the science, *Environ. Pollut.* 100 (1999) 209–221. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00098-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00098-6).
- [98] H.W. Vallack, D.J. Bakker, I. Brandt, E. Broström-Lundén, A. Brouwer, K.R. Bull, C. Gough, R. Guardans, I. Holoubek, B. Jansson, R. Koch, J. Kuylenstierna, A. Lecloux, D. Mackay, P. McCutcheon, P. Mocarelli, R.D.F. Taalman, N.G. Weavers, Controlling persistent organic pollutants—what next?, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 6 (1998) 143–175. [https://doi.org/10.1016/S1382-6689\(98\)00036-2](https://doi.org/10.1016/S1382-6689(98)00036-2).
- [99] K. Breivik, R. Alcock, Y.F. Li, R.E. Bailey, H. Fiedler, J.M. Pacyna, Primary sources of selected POPs: regional and global scale emission inventories, *Environ. Pollut.* 128 (2004) 3–16. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2003.08.031>.

- [100] G. McMullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, P. Nigam, I.M. Banat, R. Marchant, W.F. Smyth, Microbial decolourisation and degradation of textile dyes, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2001 561. 56 (2001) 81–87. <https://doi.org/10.1007/S002530000587>.
- [101] J.W. Lee, S.P. Choi, R. Thiruvengkatachari, W.G. Shim, H. Moon, Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes, *Dye. Pigment.* 69 (2006) 196–203. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2005.03.008>.
- [102] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, (2008). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00740155> (accessed August 25, 2022).
- [103] B.Y. Chen, Toxicity assessment of aromatic amines to *Pseudomonas luteola*: Chemostat pulse technique and dose–response analysis, *Process Biochem.* 41 (2006) 1529–1538. <https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2006.02.014>.
- [104] R.D. Combes, R.B. Haveland-Smith, A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes, *Mutat. Res. Genet. Toxicol.* 98 (1982) 101–243. [https://doi.org/10.1016/0165-1110\(82\)90015-X](https://doi.org/10.1016/0165-1110(82)90015-X).
- [105] F. Rafii, J.D. Hall, C.E. Cerniglia, Mutagenicity of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics before and after reduction by *Clostridium* species from the human intestinal tract, *Food Chem. Toxicol.* 35 (1997) 897–901. [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(97\)00060-4](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(97)00060-4).
- [106] M.A. Brown, S.C. De Vito, Predicting azo dye toxicity, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 23 (2009) 249–324. <https://doi.org/10.1080/10643389309388453>.
- [107] S. Srivastava, R. Sinha, D. Roy, Toxicological effects of malachite green, *Aquat. Toxicol.* 66 (2004) 319–329. <https://doi.org/10.1016/J.AQUATOX.2003.09.008>.
- [108] C. Fernandes, V.S. Lalitha, K.V.K. Rao, Enhancing effect of malachite green on the development of hepatic pre-neoplastic lesions induced by N-nitrosodiethylamine in rats, *Carcinogenesis.* 12 (1991) 839–845. <https://doi.org/10.1093/CARCIN/12.5.839>.
- [109] H. Zollinger, *Color Chemistry: Syntheses. Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, (2003).
- [110] Produits phytosanitaires dans les eaux de pluie de la Région Nord-Pas-de-Calais, *Eur. j. Water Qual.* 35 (2004) 129–151. <https://doi.org/https://doi.org/10.1051/water/20043502129>.

- [111] J.-N. Aubertot, J.M. Barbier, A. Carpentier, J.-N. Gril, L. Guichard, P. Lucas, S. Savary, M. Voltz, Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux. Expertise scientifique collective Inra-Cemagref (décembre 2005), (2007) 120 p. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01173732> (accessed August 27, 2022).
- [112] J.F. Viel, B. Challier, A. Pitard, D. Pobel, Brain Cancer Mortality among French Farmers: The Vineyard Pesticide Hypothesis, *Arch. Environ. Heal. An Int. J.* 53 (2010) 65–70. <https://doi.org/10.1080/00039899809605690>.
- [113] A. Meyer, J. Chrisman, J.C. Moreira, S. Koifman, Cancer mortality among agricultural workers from Serrana Region, state of Rio de Janeiro, Brazil, *Environ. Res.* 93 (2003) 264–271. [https://doi.org/10.1016/S0013-9351\(03\)00065-3](https://doi.org/10.1016/S0013-9351(03)00065-3).
- [114] A. Belhadi, M. Mehenni, L. Reguieg, H. Et Yakhlef, Pratiques phytosanitaires des serristes maraichers de trois localités de l'est des Ziban et leur impact potentiel sur la sante humaine et l'environnement, / *Rev. Agric. Numéro Spécial.* 1 (2016) 9–16. [http://www:http://revue-agro.univ-setif.dz/](http://www.http://revue-agro.univ-setif.dz/) (accessed August 27, 2022).
- [115] R.J. Cadieux, Drug interactions in the elderly, *Postgrad. Med.* 86 (2016) 179–186. <https://doi.org/10.1080/00325481.1989.11704506>.
- [116] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environ. Int.* 35 (2009) 402–417. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2008.07.009>.
- [117] T. Heberer, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, *Toxicol. Lett.* 131 (2002) 5–17. [https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(02\)00041-3](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(02)00041-3).
- [118] J.P. Bound, N. Voulvoulis, Household Disposal of Pharmaceuticals as a Pathway for Aquatic Contamination in the United Kingdom, *Environ. Health Perspect.* 113 (2005) 1705–1711. <https://doi.org/10.1289/EHP.8315>.
- [119] S. Zorita, L. Mårtensson, L. Mathiasson, Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden, *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 2760–2770. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2008.12.030>.
- [120] M. Cleuvers, Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination

- effects, *Toxicol. Lett.* 142 (2003) 185–194. [https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(03\)00068-7](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(03)00068-7).
- [121] M. Cleuvers, Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 59 (2004) 309–315. [https://doi.org/10.1016/S0147-6513\(03\)00141-6](https://doi.org/10.1016/S0147-6513(03)00141-6).
- [122] F. Meunier, L.M. Sun, F. Kraehenbuehl, F. Stoeckli, A comparison of experimental and theoretical adsorption kinetics of dichloromethane vapour by active carbon under non-isothermal conditions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 84 (1988) 1973–1983. <https://doi.org/10.1039/F19888401973>.
- [123] R. Desjardins, *Le Traitement des Eaux*, 2e Ed. Rev. Ec. Polytech. (1990).
- [124] J.M. Lema, R. Mendez, R. Blazquez, Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: A review, *Water, Air, Soil Pollut.* 1988 403. 40 (1988) 223–250. <https://doi.org/10.1007/BF00163730>.
- [125] B.U. Bae, E.S. Jung, Y.R. Kim, H.S. Shin, Treatment of landfill leachate using activated sludge process and electron-beam radiation, *Water Res.* 33 (1999) 2669–2673. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00488-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00488-6).
- [126] M.S. Sung, D. Chang, H.Y. Lee, Performance improvement of an unstable anaerobic leachate treatment system in an industrial waste landfill, *Water Sci. Technol.* 36 (1997) 333–340. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00743-9](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00743-9).
- [127] M.X. Loukidou, A.I. Zouboulis, Comparison of two biological treatment processes using attached-growth biomass for sanitary landfill leachate treatment, *Environ. Pollut.* 111 (2001) 273–281. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00069-5](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00069-5).
- [128] W.J. Huang, G.C. Fang, C.C. Wang, The determination and fate of disinfection by-products from ozonation of polluted raw water, *Sci. Total Environ.* 345 (2005) 261–272. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2004.10.019>.
- [129] W.H. Glaze, J.W. Kang, D.H. Chapin, *The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation*, <Http://Dx.Doi.Org/10.1080/01919518708552148>. 9 (2008) 335–352. <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>.
- [130] M.I. Maldonado, P.C. Passarinho, I. Oller, W. Gernjak, P. Fernández, J. Blanco, S. Malato,

- Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparison between TiO₂ and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 185 (2007) 354–363. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2006.06.036>.
- [131] N. Fessi, Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering, (2018). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02068199> (accessed September 3, 2022).
- [132] X.D. Maria Trillas, José Peral, Photocatalyzed Degradation of Phenol, 2,4-Dichlorophenol, Phenoxyacetic Acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid over SupportedTiO₂ in a Flow System, 1999. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8).
- [133] A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 108 (1997) 1–35. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00118-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00118-4).
- [134] M.R. Prairie, L.R. Evans, B.M. Stange, S.L. Martinez, An Investigation of TiO₂ Photocatalysis for the Treatment of Water Contaminated with Metals and Organic Chemicals, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 1776–1782. <https://doi.org/10.1021/ES00046A003>.
- [135] M. Trillas, J. Peral, X.D.-J. of Chemical, U. 1996, Photocatalyzed Degradation of Phenol, 2,4-Dichlorophenol, Phenoxyacetic Acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid over SupportedTiO₂ in a Flow System, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 67 (1996) 237–242. [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199611\)67:3%3C237::AID-JCTB567%3E3.0.CO;2-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199611)67:3%3C237::AID-JCTB567%3E3.0.CO;2-4).
- [136] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Res.* 44 (2010) 2997–3027. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2010.02.039>.
- [137] C. Minero, D. Vione, A quantitative evaluation of the photocatalytic performance of TiO₂ slurries, *Appl. Catal. B Environ.* 67 (2006) 257–269. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2006.05.011>.
- [138] C. Kormann, M.R. Hoffmann, D.W. Bahnemann, Photolysis of Chloroform and Other Organic Molecules in Aqueous TiO₂ Suspensions, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 494–500. <https://doi.org/10.1021/ES00015A018>.
- [139] L. Caballero, K.A. Whitehead, N.S. Allen, J. Verran, Inactivation of *Escherichia coli* on

- immobilized TiO₂ using fluorescent light, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 202 (2009) 92–98. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2008.11.005>.
- [140] M. Chong, B. Jin, C. Chow, C.S.-W. Research, U. 2010, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review, Elsevier. (n.d.). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>.
- [141] J. Nishio, M. Tokumura, H.T. Znad, Y. Kawase, Photocatalytic decolorization of azo-dye with zinc oxide powder in an external UV light irradiation slurry photoreactor, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 106–115. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.05.039>.
- [142] J.R. Lakowicz, Principles of fluorescence spectroscopy, *Princ. Fluoresc. Spectrosc.* (2006) 1–954. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4/COVER>.

Chapitre II : Méthodes d'élaboration, techniques de caractérisations et d'analyse

Ce chapitre présente les différentes méthodes et techniques d'élaboration et de caractérisations utilisées pour l'étude des matériaux photocatalyseurs, BiPO_4 , $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$. Les dispositifs expérimentaux destinés aux études de photodégradation ainsi que les caractéristiques des contaminants examinés y sont de même présentés.

II. 1. Méthodes d'élaboration

Afin d'obtenir des propriétés photocatalytiques intéressantes dans le cadre du traitement des polluants organiques récalcitrants, il est important de bien cibler la méthode de synthèse adéquate. Il existe plusieurs critères pour le choix de méthodes de synthèse, chacune d'entre elles ayant ses avantages et ses inconvénients. Un des aspects de ce travail de thèse est l'application de méthodes de synthèse respectueuses de l'environnement. A cet égard, deux méthodes de synthèse ont été choisies : la voie humide utilisant les méthodes soit de précipitation soit de coprecipitation, et la voie solide (réaction solide-solide).

II. 1. 1. Coprecipitation

La méthode de coprecipitation est le procédé le plus utilisé parmi les méthodes de la chimie douce. Cette méthode consiste à faire mélanger les précurseurs de départ dissous sous formes nitrates, chlorures, sulfates, oxalates, etc. pour obtenir une solution liquide homogène, puis provoquer leur précipitation par addition d'un solvant (NaOH, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, etc.). Le précipité est filtré, lavé, séché puis décomposé thermiquement en phase souhaitée.

Parmi les intérêts de ce procédé, figure la possibilité d'obtenir de grandes quantités de poudres ayant des tailles de grains contrôlées, en mettant en jeu des températures de calcination plus faibles (peu coûteuse en énergie) par rapport aux autres méthodes de synthèse [1].

II. 1. 2. Réaction à l'état solide

Cette méthode consiste à faire réagir les précurseurs dans leur état solide, sans solvant, en proportions stœchiométriques [2]. Les précurseurs sous formes d'oxydes, de carbonates ou de nitrates sont finement broyés et traités à haute température. Les températures de calcination des matériaux élaborés par ce procédé sont très élevées par rapport aux celles préparés par d'autres méthodes. Les réactions solide-solide exigeant des températures élevées, plusieurs cycles de broyages – recuits sont généralement nécessaires pour assurer une bonne homogénéité des constituants. Les nacelles utilisées pour les traitements thermiques doivent être résistantes aux hautes températures et sont en général en alumine ou en platine.

Cette méthode présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre. De plus, les produits ne nécessitent pas de traitement particulier pour éliminer les traces de solvant et d'impuretés [3].

II. 2. Techniques de caractérisation des photocatalyseurs

II. 2. 1. Analyse Thermique Différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) permet de déterminer les températures et les quantités de chaleur dégagées, caractéristiques des modifications du matériau en fonction de la température. Le principe consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon $T_{\text{éch}}$ et une référence $T_{\text{réf}}$ thermiquement inerte dans la gamme de température étudiée. La thermogravimétrie (TG) permet de poursuivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température. La variation de la masse au cours d'un traitement thermique pourra être un gain ou une perte de masse. Par ailleurs, l'ATD couplée à la TG nous permet de suivre l'évolution des propriétés thermiques des photocatalyseurs, de déduire les températures de transition permettant la formation des formes cristallines polymorphiques, ainsi que de déterminer les pourcentages d'eau de réseau et de surface (taux d'hydratation) dans les photocatalyseurs synthétisés [4].

Dans ce travail, l'appareil utilisé est le DTG-60 type SHIMADZU. Il est composé d'une balance de haute précision avec une nacelle résistante à la chaleur, d'un four pouvant atteindre des températures élevées jusqu'à 1600 °C, d'un contrôleur de température et d'un débitmètre pour réguler le flux de gaz. L'unité est contrôlée par un ordinateur équipé de deux logiciels : TA60 pour le traitement des données et le moniteur de collecte TA60-WS pour la collecte des données. De plus, l'appareil permet de travailler sous atmosphère contrôlée avec une sensibilité de 1 µg pour les mesures effectuées sous air.

II. 2. 2. Analyse structurale : diffraction des rayons X

II. 2. 2. 1. Principe

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique fondamentalement couramment utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, etc.) car leurs atomes sont disposés dans des plans cristallins spécifiques. Le principal principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientés selon un angle par rapport au faisceau incident (**Figure II. 1**) [5].

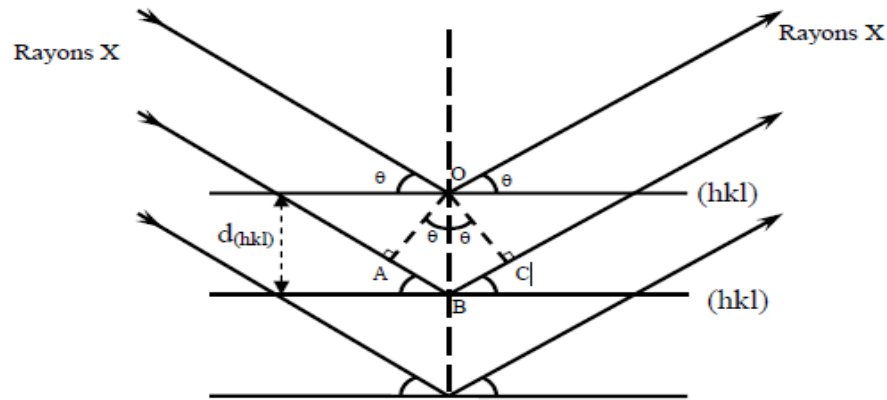


Figure II. 1: Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl), d_{hkl} est la distance interréticulaire.

Les distances inter-réticulaires (d_{hkl}) sont caractéristiques du cristal et peuvent être calculées à partir de diagrammes de diffraction ou diffractogrammes. En effet, un faisceau incident de rayons X monochromatiques de longueur d'onde λ interagit avec un réseau cristallin caractérisé par des distances réticulaires $d_{(hkl)}$ où h, k et l sont les indices de Miller, et enregistre les rayons diffractés par ce réseau selon la loi de Bragg (**Eq. II. 1**).

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad \text{Eq. II. 1}$$

n : est l'ordre de la diffraction ;

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X ;

q : est l'angle de Bragg associé à un pic de diffraction (hkl) ;

d_{hkl} : est la distance interréticulaire (distance entre deux plans réticulaires) et dépend des paramètres de maille et des indices h, k et l.

II. 2. 2. Appareillage

Dans le cadre de nos études, le diffractomètre utilisé est de type « EMPYREAN PANALYTICAL », équipé d'une source de rayons X rotative en cuivre (doublet $\text{Cu K}\alpha_1\text{-K}\alpha_2$: $\lambda = 0,1540/0,1544$ nm), fonctionnant à une intensité $V = 45$ kV et un courant $I = 35$ mA, avec un filtre Ni éliminant les radiations $\text{K}\beta$. Le diffractomètre est équipé d'un détecteur mobile Pixel-1D. La source de rayons X et le détecteur tournaient en configuration q-q, tandis que le porte-échantillon restait dans une position horizontale fixe. L'analyse DRX a été effectuée en mode continu, avec un pas de $0,013^\circ$ et une vitesse de balayage de $0,033^\circ/\text{s}$ (**Figure II. 2**). Les diagrammes expérimentaux obtenus ont été identifiés à l'aide des diagrammes de référence du fichier JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). L'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X a été effectuée en utilisant le logiciel « X'pert Hightscore ».

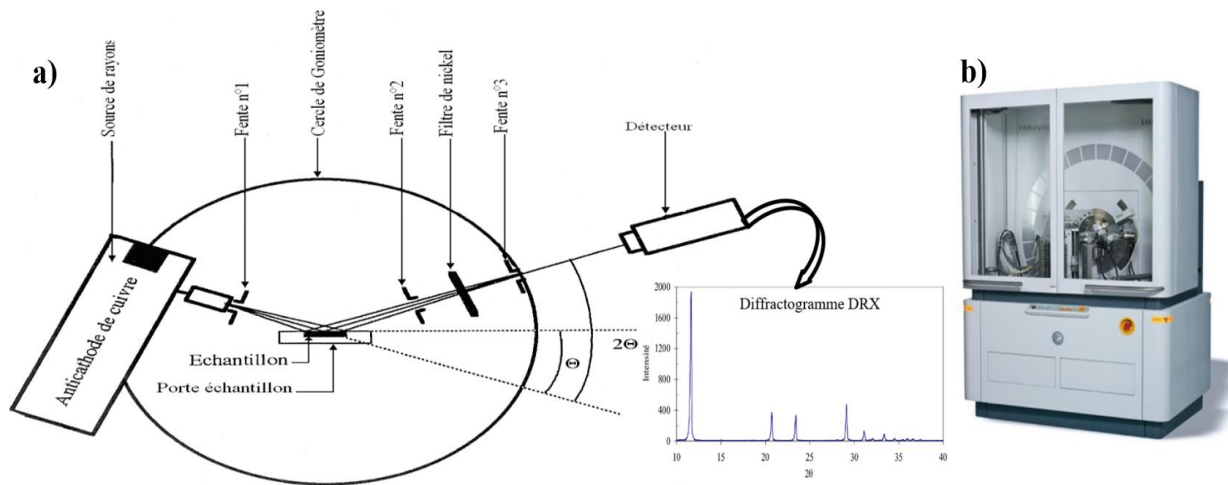


Figure II. 2 : (a) Schéma de principe et (b) l'image du diffractomètre utilisé (EMPYREAN PANALYTICAL).

Dans une deuxième étape, chaque composé a fait l'objet d'affinements structuraux utilisant la méthode Rietveld via le logiciel Fullprof [6]. A ce stade ces affinements permettent de

caractériser les composés cristallins issus de synthèses spécifiques en déterminant les paramètres de mailles cristallines, en vérifiant la présence ou l'absence de phases additionnelles.

II. 2. 3. Microscopie électronique à balayage

II. 2. 3. 1. Principe

Le principe du microscope électronique à balayage (MEB) consiste à utiliser les électrons émis par la surface d'un solide lorsqu'elle est bombardée par un faisceau d'électrons dont l'énergie est de l'ordre de quelques KeV. Le faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène est d'abord accéléré puis concentré. Un dispositif intermédiaire permet au faisceau de balayer la surface à examiner. Au point d'impact, plusieurs rayonnements sont émis (**Figure II. 3**), mais seuls les électrons secondaires et rétrodiffusés contribuent à l'imagerie de la topographie de l'échantillon. Les images sont obtenues par collection avec un détecteur formé par un scintillateur couplé à un photomultiplicateur. Cette technique fournit des informations sur la morphologie des matériaux synthétisés. De plus, un spectre EDXS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) fournit des informations semi-quantitatives sur la composition chimique du matériau.

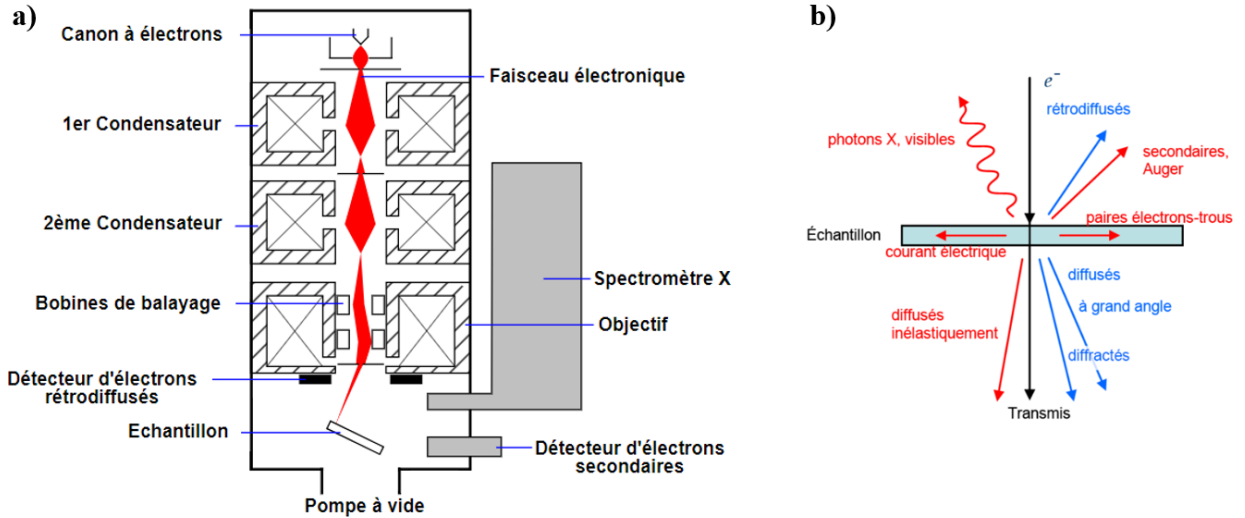


Figure II. 3 : (a) Schéma simplifié du microscope électronique à balayage ; (b) Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

II. 2. 3. 2. Appareillage

Afin d'observer la morphologie et la composition des catalyseurs ainsi synthétisés, les analyses sont réalisées par un dispositif de type ZEISS-SUPRA 40 VP/GEMINI COLUMN (Figure II. 4). Cet appareil est couplé à un détecteur de type EDXS qui permet de déterminer la composition élémentaire quantitative. Il présente une résolution maximale de 100 nm. Les observations sont réalisées sous des tensions allant de 1 à 30 kV, selon le type d'observation et la nature de l'échantillon. Les poudres ont été collées sur du scotch de carbone à double-face, ensuite métallisées en déposant un film superficiel d'or par la méthode de pulvérisation cathodique au moyen d'un métalliseur.



Figure II. 4 : Dispositif MEB (ZEISS-SUPRA 40 VP/GEMINI COLUMN).

II. 2. 4. Microscopie électronique à transmission

II. 2. 4. 1. Principe

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique permettant l'analyse des matériaux à l'échelle atomique. Son principe repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons de "haute" énergie et d'un échantillon très fin (< 100 nm). Ainsi, l'analyse des électrons en interaction élastique est utilisée pour obtenir des informations sur la structure à l'échelle atomique. La diffraction d'électrons peut être ainsi utilisée pour identifier des phases cristallisées à l'échelle locale. En outre, d'autres types d'interaction électron-matière ont lieu, permettant d'obtenir des informations sur la composition chimique du matériau analysé [7]. En effet, les électrons générés par le canon à électrons sont accélérés sous une tension de quelques centaines de kV, puis focalisés sur l'échantillon à l'aide de lentilles condensatrices. Ces électrons arrivent sous forme de faisceaux parallèles et quasi-parallèles sur l'échantillon et deux types de faisceaux sont produits : diffractés et transmis. A l'aide d'un système de lentilles, l'image peut être agrandie

pendant le parcours des électrons (**Figure II. 5**). De plus, la variabilité des courants d'excitation des lentilles de projection permet de visualiser l'image de la première image intermédiaire (mode image) ou l'image du plan focal de l'objectif (mode diffraction) [8]. Pour cela, une caméra CCD (Charge-Coupled Device), l'écran fluorescent du microscope ou un écran ordinaire sont nécessaires.

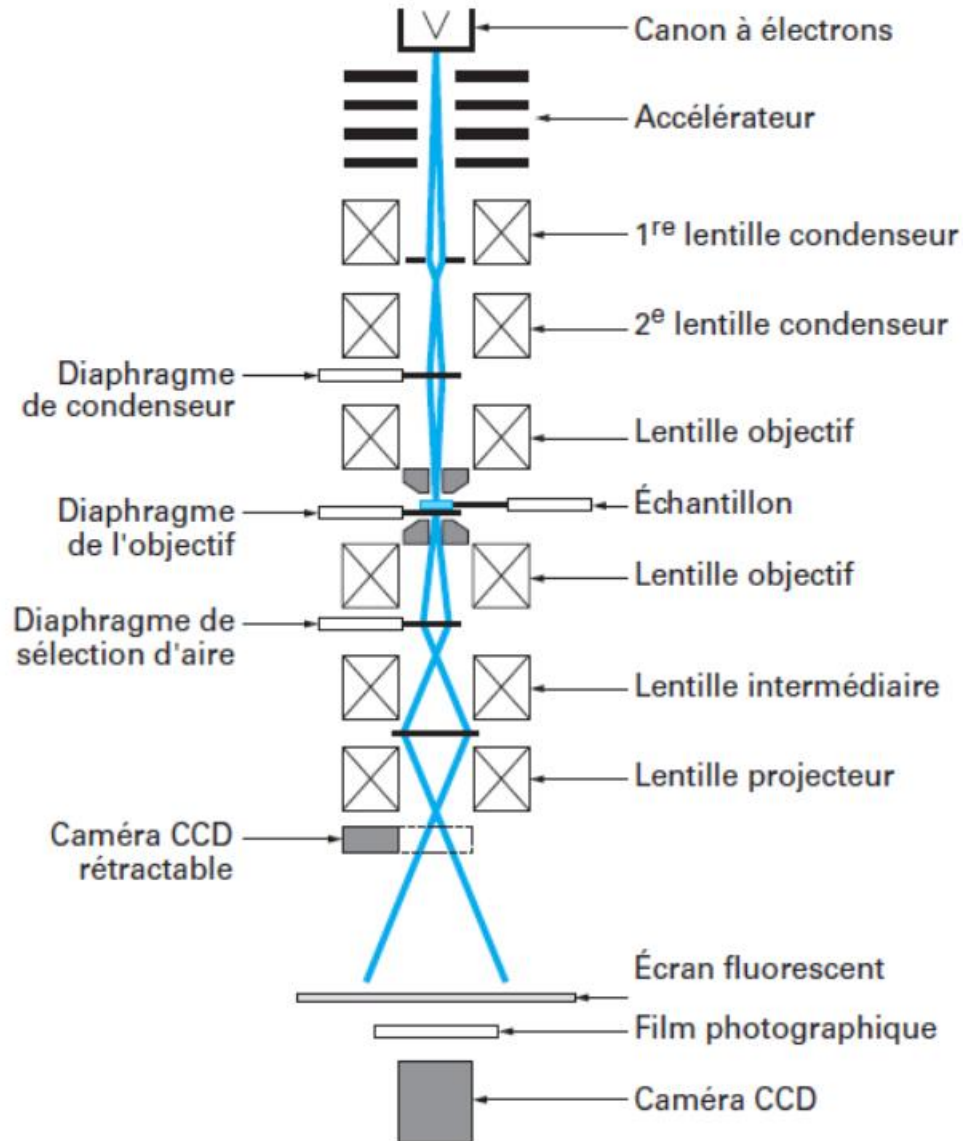


Figure II. 5 : Schéma du microscope électronique à transmission.

II. 2. 4. 2. Appareillage

Le dispositif utilisé dans notre cas, est un appareil Tecnai G256 dont la tension d'accélération est de 200 kV. Il est muni d'un canon à électrons avec une pointe en LaB6. L'échantillon, sous forme de poudre, est dispersé sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone. Cet appareil est équipé d'un système d'analyse par rayons X de type EDAX qui permet d'obtenir des indications qualitatives et quantitatives sur les éléments chimiques contenus dans les échantillons.

II. 2. 5. Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier

II. 2. 5. 1. Principe

En spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), l'irradiation d'un échantillon par une énergie proche de celle des vibrations conduit à une transition entre deux niveaux de vibration par absorption de l'énergie du rayonnement incident. Cette absorption d'énergie se traduit par une diminution de l'intensité transmise ou réfléchi. L'approche classique de la spectroscopie d'absorption IR montre que seules les vibrations induisant une variation du moment dipolaire μ , formé sous l'action du champ électromagnétique, donnent lieu à une absorption IR. En d'autres termes, les modes de vibration centrosymétriques sont inactifs en spectroscopie d'absorption IR. L'analyse est effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier, qui envoie un rayonnement infrarouge sur l'échantillon et mesure les longueurs d'onde absorbées par le matériau et les intensités d'absorption.

II. 2. 5. 2. Appareillage

Les analyses de spectroscopie d'absorption IR ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre IR à transformée de Fourier de marque SHIMADZU IRAffinity-1S. Les échantillons ont été analysés dans la gamme de fréquence 400 - 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Cependant, le protocole d'analyse consiste à mélanger 1% de l'échantillon et 99 % du KBr, le tout étant broyé et pastillé avant l'analyse IR.

II. 2. 6. Spectroscopie Raman

II. 2. 6. 1. Principe

Lorsque la lumière réagit avec la matière, plusieurs phénomènes peuvent se produire tels que l'absorption, la réflexion, la diffusion ou la luminescence. Dans lesquels, on peut distinguer deux types de diffusion [9] :

La diffusion élastique ou Rayleigh, résultant de la lumière diffusée de la même longueur d'onde du faisceau incident (avec une énergie cinétique qui est conservée). Elle a une contribution majeure de la partie diffusée. En parallèle, la diffusion inélastique ou diffusion Raman, est celle qui résulte de la diffusion d'une composante du faisceau incident dont la longueur d'onde est différente de celle du faisceau. Cette collision ne présente pas de conservation d'énergie ; il y a une perte d'énergie. Cependant, cette diffusion ne présente que des contributions très minoritaires par rapport à la diffusion élastique (**Figure II. 6-a**).

Ces phénomènes élastiques et inélastiques sont illustrés dans la **Figure II. 6-b**. Dans la spectroscopie Raman, lorsque les niveaux vibrationnels initiaux et finaux sont différents, les photons incidents et diffusés sont énergétiquement différents, créant un gap correspondant à la différence d'énergie entre les niveaux vibrationnels consécutifs. En fonction de cet écart, deux processus peuvent être distingués :

- Diffusion Raman Stokes : l'énergie des photons diffusés est inférieure à celle des photons incidents ; elle correspond à la différence d'énergie entre l'état électronique excité virtuel et le premier niveau vibrationnel excité E_1 ($v=1$) du niveau électronique fondamental. La perte d'énergie du photon incident correspond à une excitation de la vibration, c'est-à-dire à la création d'un phonon ;
- Diffusion Raman anti-Stokes : l'énergie du photon diffusé est plus élevée que celle du photon incident ; elle correspond à la différence d'énergie entre l'état électronique excité virtuel et le niveau vibrationnel fondamental E_0 ($v = 0$) du niveau électronique fondamental. Le gain d'énergie par rapport au photon incident correspond à l'annihilation d'un phonon (**Figure II. 6-b**).

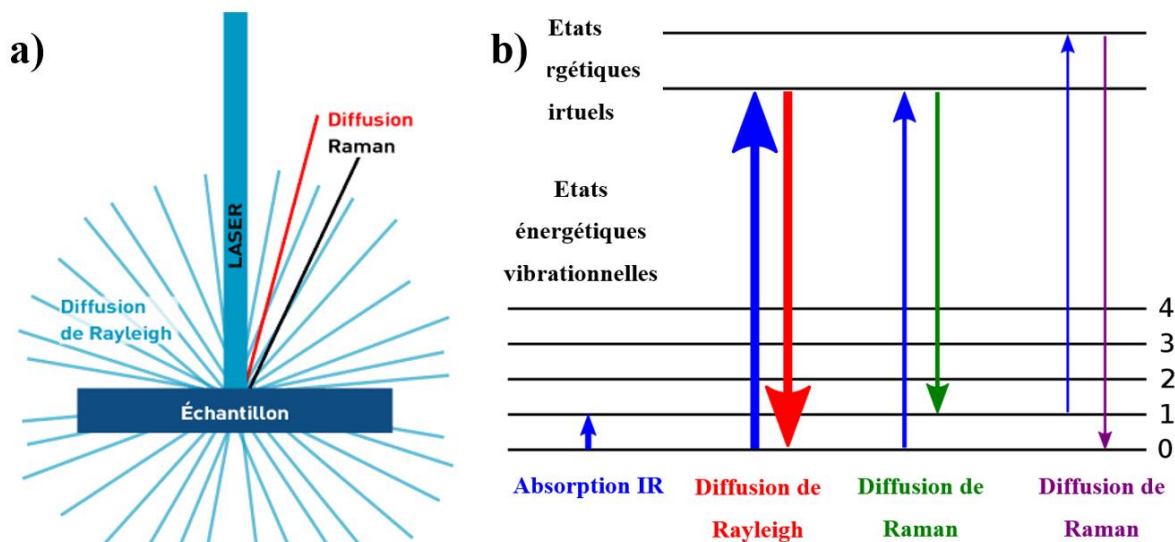


Figure II. 6 : (a) Schéma descriptif de l'interaction rayonnement-matière et (b) différents phénomènes de diffusion élastique (Rayleigh) et inélastique de la lumière : Raman Stokes et anti-Stokes.

Pour la diffusion Rayleigh, le spectre de différence de fréquence entre le photon excitant et le photon diffusé présente une bande intense au même niveau que l'onde lumineuse incidente ou excitante. En revanche, le spectre de la diffusion Raman Stokes et anti-Stokes présente des lignes symétriques faibles par rapport à la bande de la diffusion Rayleigh. De plus, l'intensité des pics Raman anti-Stokes est plus faible que celle des pics Raman Stokes (les plus utilisés). En général, les positions des pics Raman sont exprimées en nombres d'onde (cm^{-1}), liés à la ligne de Rayleigh, et les amplitudes sont caractéristiques de la molécule et indépendantes de la ligne excitatrice utilisée. La spectroscopie Raman permet donc de produire un spectre de différence en fréquence Raman comportant plusieurs bandes caractéristiques des modes vibrationnels du matériau. En effet, les éléments chimiques constituant la phase caractérisée peuvent être analysés par les positions des bandes qui sont reliées aux énergies des modes de vibration du matériau. Celles-ci ne dépendent pas uniquement de la composition du matériau analysé, mais également de la structure cristalline, de la température, etc. [10]. Cependant, pour les matériaux non cristallins, les bandes apparaissent plus étendues.

Les spectroscopies Raman et infrarouge constituent en effet des méthodes complémentaires. Elles permettent d'accéder aux niveaux vibrationnels (rotationnels) de la molécule selon des

règles de sélection différentes. Quelquefois les vibrations entre les atomes seront actives pour les deux ou pour aucun.

II. 2. 6. 2. Appareillage

Les spectres Raman ont été obtenus et exploités à partir d'un spectromètre Horiba Jobin Yvon modèle LabRam HR800, en configuration rétrodiffusion. Il est doté d'un microscope associé à une optique confocale garantissant une résolution spatiale de l'ordre du micron. Un Laser Ar-Kr émettant une raie à une longueur d'onde de 633 nm a été utilisé comme source excitatrice. Dans tous les cas, le faisceau a été appliqué à une puissance assez faible sur le matériau afin d'éviter tout échauffement. La détection de signaux est assurée par un détecteur CCD refroidi.

II. 2. 7. Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse

I. 2. 7. 1. Principe

La spectroscopie en réflexion diffuse (SRD) est une technique qui permet de mesurer de façon indirecte le domaine d'absorption optique des matériaux polycristallins et de déterminer leur énergie de gap (E_g). Son principe repose principalement sur l'absorption du rayonnement UV-visible par le matériau. Lorsque l'échantillon interagit avec le faisceau lumineux, il subit une transition électronique d'un état fondamental à un état excité, ce qui entraîne l'absorption de certaines raies du rayonnement incident.

Cependant, pour déterminer les propriétés optiques des poudres, il est indispensable de relier à l'équipement, une sphère d'intégration afin de capter les rayonnements réfléchis par le matériau analysé. En effet, la réflexion est un paramètre non négligeable qui est important à mesurer, car les photocatalyseurs ont généralement des couleurs blanches ou claires réfléchissantes ainsi que des surfaces rugueuses capables de réfléchir la lumière incidente d'une manière accentuée et anarchique [11]. La sphère intégratrice est une sphère creuse revêtue intérieurement d'un induit diffusant blanc et parfaitement réfléchissant qui est en général du sulfate de baryum ($BaSO_4$). Le principe consiste à mesurer les fractions du flux lumineux transmis T et réfléchi R en tenant compte d'une référence parfaitement réfléchissante. La fraction du flux absorbé A par l'échantillon en fonction des flux transmis et réfléchi est donnée par la formule (*Eq. II. 2*) [12] :

$$A = 1 - (R + T) \quad \text{Eq. II. 2}$$

L'énergie de la bande interdite peut donc être calculée selon la théorie de Kubelka-Munk présenté en 1931 [13] sous la forme suivante (**Eq. II. 3**) :

$$F(R) = \alpha = (1-R)^2 / 2R \quad \text{Eq. II. 3}$$

où F(R) est la fonction de Kubelka-Munk, α est le coefficient d'absorption, et R est le coefficient de réflexion de l'échantillon issu des mesures.

La méthode dite de Tauc repose sur l'hypothèse que le coefficient d'absorption α dépend des énergies des photons absorbés et de l'énergie de gap (E_g) du matériau, et peut être exprimé par l'équation suivante (**Eq. II. 4**) [14] :

$$(\alpha \cdot hv)^{1/\gamma} = B \cdot (hv - E_g) \quad \text{Eq. II. 4}$$

où B est une constante, h la constante de Planck, ν la fréquence du photon incident et γ un exposant caractéristique associé à la nature de la transition (directe ou indirecte) du semi-conducteur. La méthode de Tauc consiste à représenter la courbe $Y = (\alpha \cdot hv)^{1/\gamma}$ fonction de $X = hv$, et à déterminer E_g en extrapolant à $Y = 0$ la partie linéaire de la courbe.

I. 2. 7. 2. Appareillage

Dans ce travail, les propriétés optiques des matériaux synthétisés ont été étudiées par la spectroscopie UV-VIS-NIR, modèle Shimadzu UV-2600i, équipée d'une sphère d'intégration modèle ISR-2600 (**Figure II. 7**). Les mesures ont été effectuées dans un domaine de longueurs d'onde de 200 à 800 nm, avec une vitesse de 75 nm.min⁻¹ à température ambiante. Tous les spectres ont été traités par le logiciel Labsolutions UV-Vis.

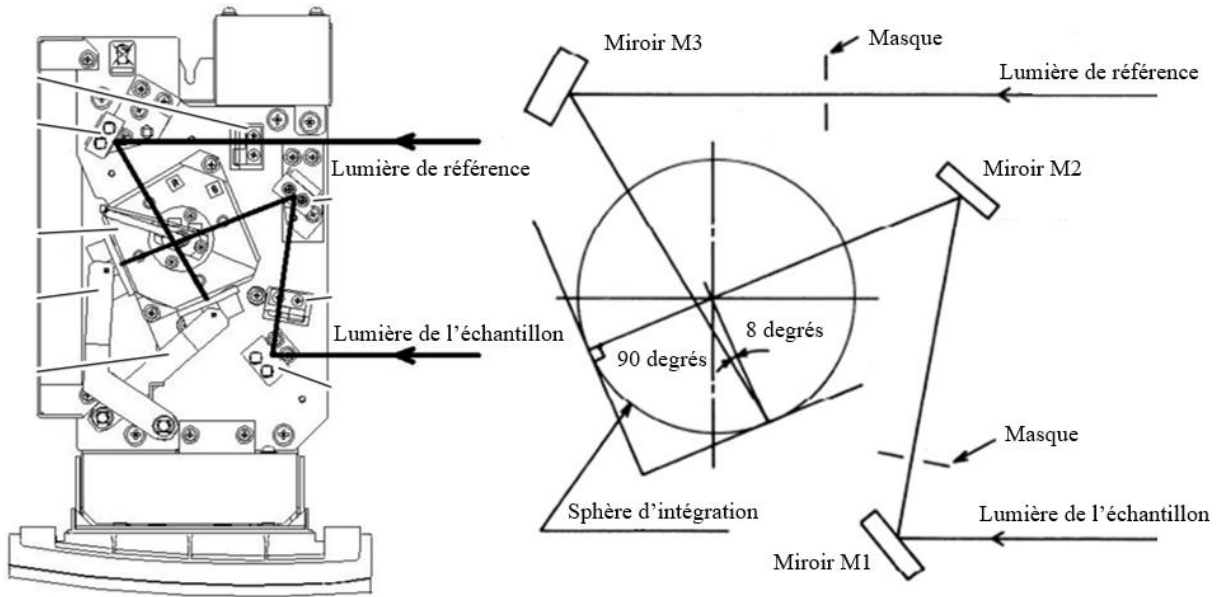


Figure II. 7 : Schéma simplifié de la sphère d'intégration.

II. 2. 8. Structures électroniques par théorie de la fonctionnelle de la densité

Des calculs faisant appel à la théorie de la fonctionnelle de densité (TFD) ont été appliqués aux différentes structures de BiPO_4 , $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$. L'objectif de ces approches est de comparer les structures de bandes de ces composés, de définir la nature des transitions (directe ou indirecte) et notamment de classer les énergies de gap des divers matériaux. Les calculs de densités d'états et de structures de bandes ont utilisé la TFD polarisée en spin, via le programme Quantum Espresso (version 5.0.1) [15] à $T = 0 \text{ K}$, en utilisant l'approximation de gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) en tant que potentiel d'échange et de corrélation. Les calculs ont été étendus à un ensemble de base d'ondes planes dans des seuils d'énergie cinétique de 80 Ry et avec 720 Ry pour la densité de charge. Les pseudo-potentiels ont été obtenus à partir de la bibliothèque PPs (PseudoPotentials) (version 1.0.0) [16]. Tous les paramètres du réseau et les coordonnées des atomes ont été optimisés sans aucune contrainte par l'algorithme quasi-Newton Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS). En ce qui concerne les électrons de valence, les matériaux étudiés présentent les configurations atomiques suivantes : Bi : $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$, P : $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$, O : $[\text{He}] 2s^2 2p^4$ et Cl : $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$.

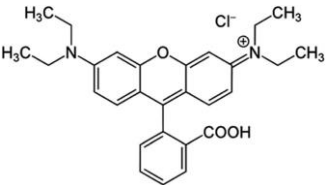
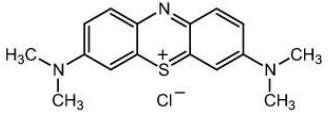
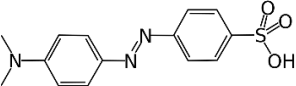
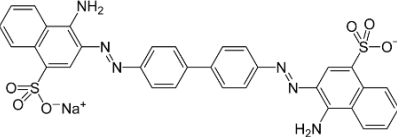
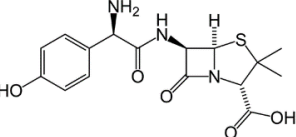
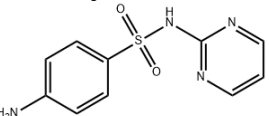
II. 3. Dispositifs expérimentaux de tests photocatalytiques

II. 3. 1. Polluants organiques modèles

La pollution de l'eau peut être définie comme la dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles par des déchets ou des sous-produits solides, liquides ou gazeux d'origines diverses. Ce phénomène, qui touche les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat d'énormes quantités de rejets aqueux qu'ils reçoivent sans traitement préalable ou avec un niveau de traitement insuffisant. Cependant, dans ce travail de thèse, nous allons nous intéresser à la pollution générée par les effluents aqueux des industries, en particulier à celle causée par les colorants organiques et les composés phénoliques. Les polluants choisis pour cette étude sont la rhodamine B, le bleu de méthylène, l'hélianthine et le rouge Congo en tant que colorants synthétiques d'une part, et d'autre part l'amoxicilline et la sulfadiazine en tant que produits pharmaceutiques. Le choix de ces polluants organiques a été principalement guidé par leur non-biodégradabilité et leur présence massive dans les effluents industriels.

Les propriétés physico-chimiques de différents polluants récalcitrants étudiés sont regroupées dans le **Tableau II. 1**. Leurs spectres d'absorption sont mentionnés dans la **Figure II. 8**.

Tableau II. 1 : Propriétés physico-chimiques des polluants organiques modèles.

	Formule brute	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Solubilité (g.L ⁻¹) dans l'eau à 20 °C	λ _{max} (nm)
<p>Rhodamine B</p> 	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	479,01	50	554
<p>Bleu de méthylène</p> 	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	319,852	40	664
<p>Hélianthine</p> 	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	452,38	5,2	464
<p>Rouge Congo</p> 	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	696,67	25	500
<p>Amoxicilline</p> 	$C_{16}H_{19}N_3O_5S$	365,40	3,43	273
<p>Sulfadiazine</p> 	$C_{10}H_{10}N_4O_2S$	250,28	77	264

L'étalonnage des polluants utilisés a été effectuée en préparant dans un premier temps la solution mère de concentration donnée. Ensuite, différentes solutions filles de concentrations bien déterminées ont été préparées à partir de cette solution mère. Afin de pouvoir utiliser la relation linéaire entre concentration et absorbance optique, seules des solutions de faibles concentrations en polluants ont été utilisées. Les droites d'étalonnages des différents polluants examinés sont présentées dans la **Figure II. 8**.

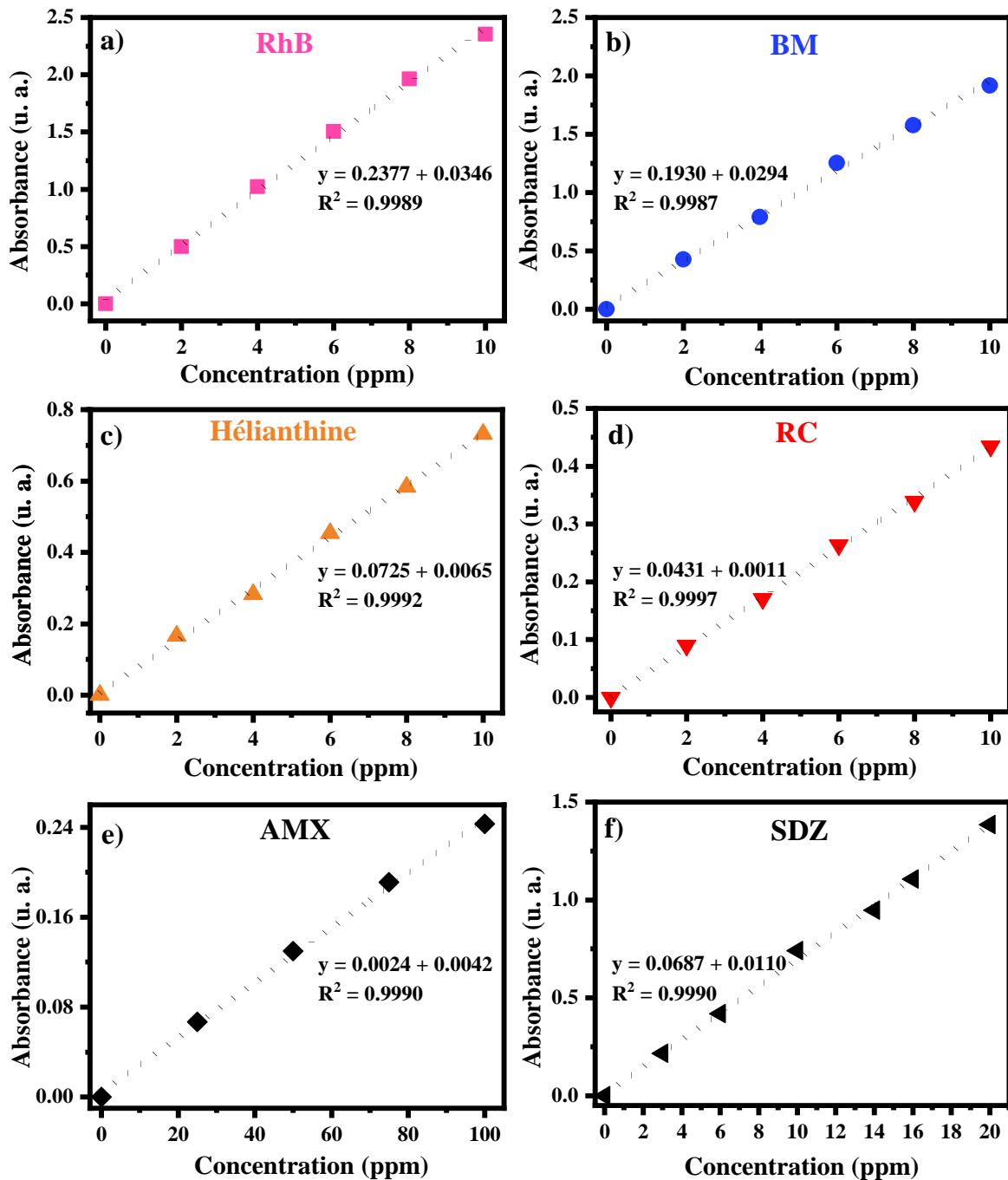


Figure II. 8 : Courbes d'étalonnage de (a) la rhodamine B, du (b) bleu de méthylène, de (c) l'hélianthine, du (d) rouge Congo, de (e) l'amoxicilline et de (f) la sulfadiazine.

II. 3. 2. Méthodes analytiques des polluants modèles

II. 3. 2. 1. Spectrométrie d'absorption UV-visible

La spectrométrie d'absorption UV-visible ou la spectrophotométrie est une technique analytique quantitative qui mesure de l'absorbance optique d'une substance chimique dans une solution. Cette méthode est basée sur la mesure de la différence entre lumière incidente (I_0) et lumière transmise (I) par la solution (**Figure II. 9**). Une courbe d'absorbance correspond à une différence $DI = I_0 - I$ en fonction de la longueur d'onde des photons incidents.

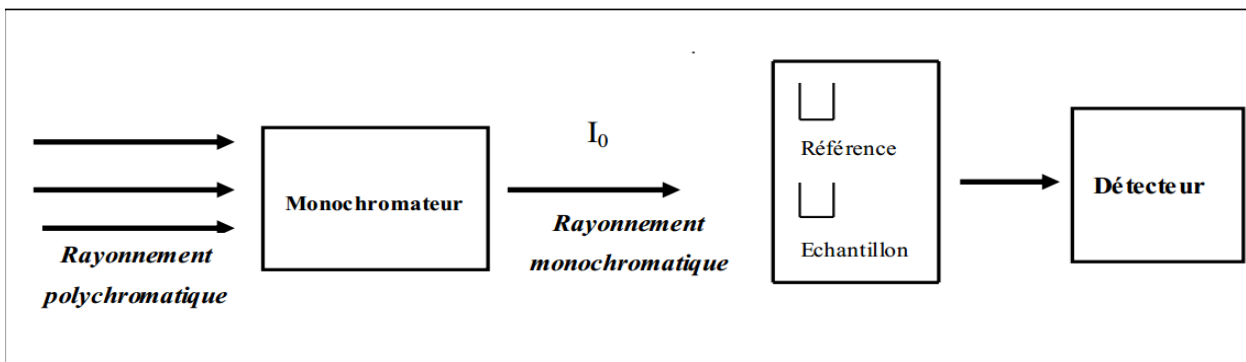


Figure II. 9 : Schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption UV-visible.

La loi de Beer-Lambert montre que, pour une longueur d'onde λ , l'intensité transmise I est reliée à l'intensité incidente I_0 par la relation suivante (**Eq. II. 5**) :

$$I = I_0 \exp(-\epsilon_{\lambda} L C) \quad \text{Eq. II. 5}$$

Dans cette expression, le paramètre ϵ_{λ} désigne le coefficient d'extinction spécifique du soluté, L est le trajet optique (épaisseur de la cellule), C est la concentration en soluté.

Lorsque le produit $\epsilon_{\lambda} L C$ est suffisamment petit, donc aux faibles concentrations, on peut développer l'expression sous la forme (**Eq. II. 6**) :

$$I = I_0 (1 - \epsilon_{\lambda} L C) \quad \text{Eq. II. 6}$$

ce qui permet de définir la relation (**Eq. II. 7**) entre intensité absorbée et concentration C dépendante du temps :

$$A = (I_0 - I) / I_0 = DI = \epsilon_{\lambda} l C \quad \text{Eq. II. 7}$$

Les variations en fonction du temps des intensités des bandes d'absorption DI des molécules concernées représenteront la variation de la concentration C en fonction du temps.

II. 3. 2. 2. *Appareillage*

Dans nos études, l'appareil utilisé est un spectrophotomètre UV-visible JENWAY 6705. Les spectres sont enregistrés en absorbance avec une résolution de 0,5 nm dans domaine de longueur d'onde variant entre 200 et 800 nm.

II. 3. 3. **Tests photocatalytiques**

Ce travail consiste à étudier d'une part les propriétés photocatalytiques sous irradiations UV et d'autre part sous illumination visible. Deux montages photocatalytiques ont été choisis en fonction du type d'application souhaité : un photoréacteur en irradiation UV et un photoréacteur en irradiation visible. Le réacteur UV consiste à réaliser des irradiations suffisamment énergétiques mais en faible puissance, alors que le réacteur fonctionnant dans le visible utilisera une plus haute puissance. Pour cela, les tests UV ont été effectués avec un photoréacteur constitué de 5 lampes UV de type Osram HNS S Puritec mises en parallèle, avec une puissance de 7 W pour chaque lampe (35 W au total). Le photoréacteur fonctionnant dans le visible est équipé d'une seule lampe type HST E40 SUPER Sodium à haute pression, avec une puissance totale de 250 W. Tous les dispositifs de la photocatalyse ont été accompagnés de deux systèmes de refroidissement : un à eau et un à air, afin d'éviter les phénomènes thermiques pendant les applications photocatalytiques.

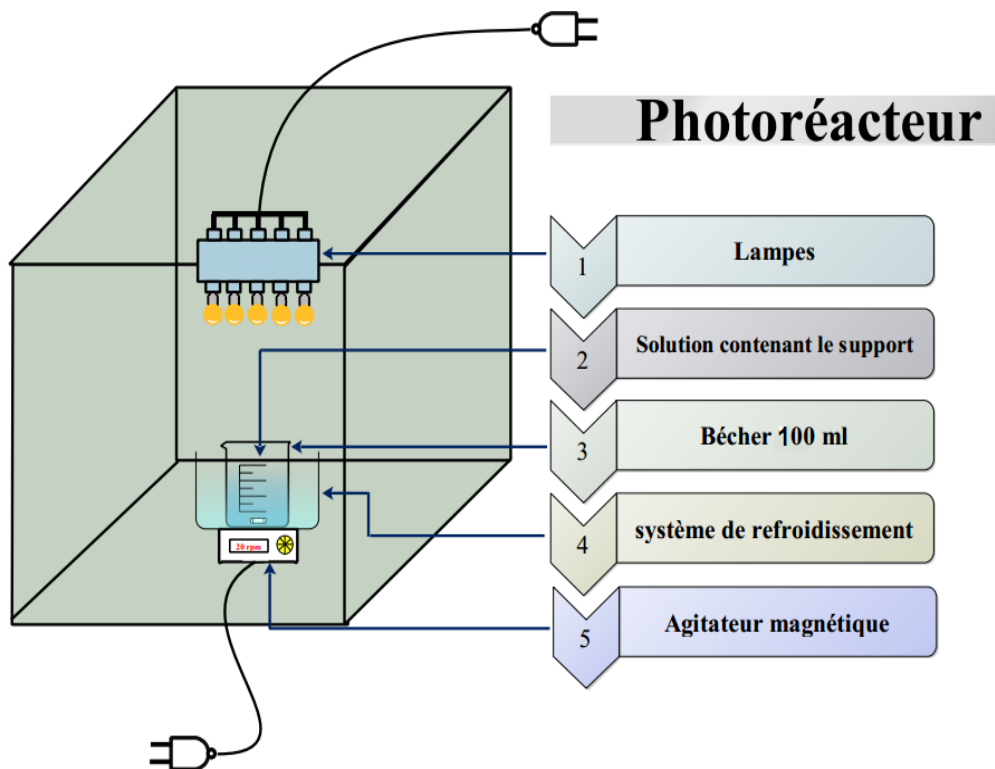


Figure II. 10 : Schéma approché de montage des photoréacteurs photocatalytiques utilisés.

II. 4. Dispositif expérimental de tests de photoluminescence

Les propriétés photoluminescentes (PL) des photocatalyseurs synthétisés ont été investiguées par un dispositif fonctionnant sous excitation UV. La **Figure II-6** présente un schéma du dispositif de PL utilisé. Tous les tests de photoluminescence ont été effectués à l'aide du spectromètre Horiba Jobin-Yvon HR800 LabRam (Horiba France SAS, Palaiseau, France) équipé d'un laser ionisé à l'argon. Les expériences ont été réalisées sous la source d'excitation UV avec une longueur d'onde de 364 nm (3,4 eV) et avec une puissance fixe de 5 μ W. Les enregistrements ont été effectués dans la gamme spectrale 400 - 800 nm avec 5 s comme temps d'acquisition. La fente de passage, positionnée derrière le filtre, est un diaphragme de diamètre variant entre 50 et 500 μ m. Les rayonnements lumineux émis sont dispersés par le réseau à 600 lignes par millimètre qui permet de créer une fente spectrale, puis détectés par un récepteur de type caméra CCD refroidi à -71 °C. Concernant la préparation des échantillons à analyser, ils sont disposés sur une lame de verre, puis irradiés sur 1 mm².

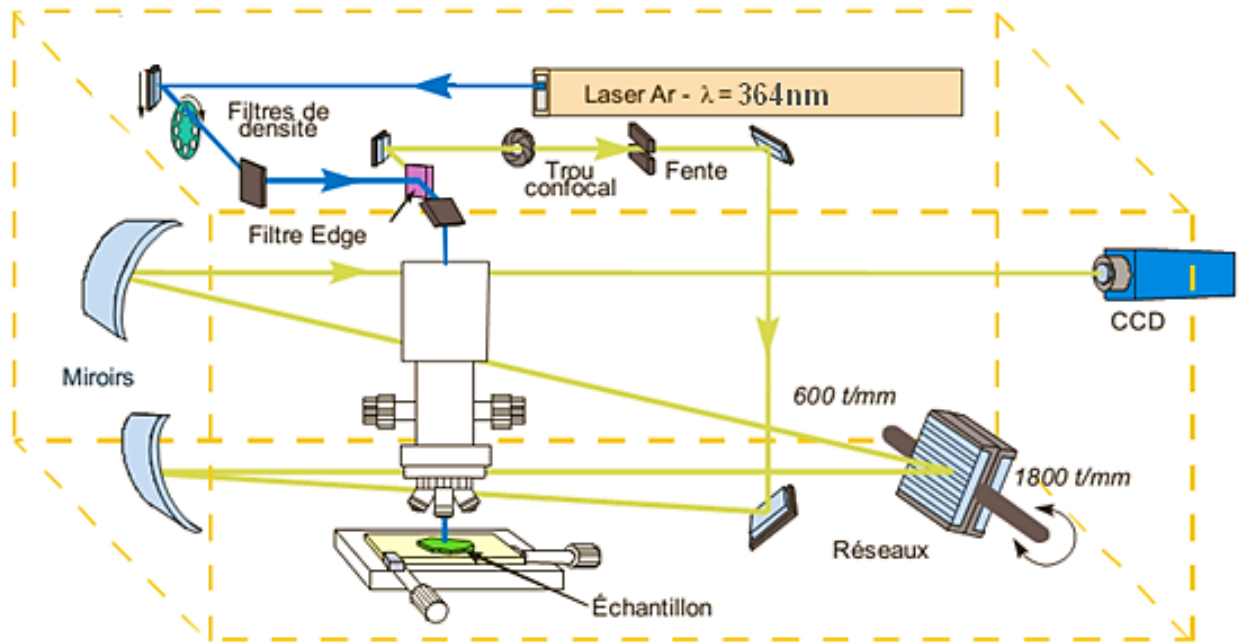


Figure II. 11 : Dispositif expérimental pour les manipulations de luminescence sous excitation UV (364nm).

Références bibliographiques

- [1] G. D'Costa, D. Pisal, A. Rane, Report on Synthesis of nanoparticles and functionalization: Co precipitation method, (2012).
- [2] G. Rothenberg, A.P. Downie, C.L. Raston, J.L. Scott, Understanding solid/solid organic reactions, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 8701–8708. <https://doi.org/10.1021/ja0034388>.
- [3] D. Bradley, *Chemistry in Britain*, (2002) 42.
- [4] T. Sugiyama, K. Sugiyama, M. Maeno, T. Tsukamoto, TG-DTA study on the high T_c superconductor $YBa_2Cu_3O_x$, *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*; 96:1111 (1988).
- [5] J.-P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Ed. Bordas. (1989) 614.
- [6] J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Phys. B Condens. Matter.* 192 (1993) 55–69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I).
- [7] F. Louchet, J.-L. Verger-Gaugry, J. Thibault-Desseaux, P. Guyot, *Microscopie électronique en transmission Transmission conventionnelle et balayage en transmission*, Les Tech. l'Ingenieur. P875_v1 (1988). <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03148337> (accessed September 7, 2022).
- [8] R. Chen, F. Huang, J. Guo, H. Ding, Y. Su, J. Yang, H. Fu, Effect of parameters on the grain growth of silicon ingots prepared by electromagnetic cold crucible continuous casting, *J. Cryst. Growth.* 332 (2011) 68–74. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2011.07.013>.
- [9] S.P. Mulvaney, C.D. Keating, Raman Spectroscopy, *Anal. Chem.* 72 (2000). <https://doi.org/10.1021/A10000155>.
- [10] P. Vandenabeele, H.G.M. Edwards, L. Moens, A decade of Raman spectroscopy in art and archeology, *Chem. Rev.* 107 (2007) 675–686. <https://doi.org/10.1021/CR068036I/ASSET/IMAGES/LARGE/CR068036IF00002.JPEG>.
- [11] C. Dorion, Étude de catalyseurs déposés pour réacteur photocatalytique de traitement des eaux, (1996). <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776341> (accessed September 11, 2022).

- [12] S.M. Ould-Mame, Contribution au génie de la dégradation photocatalytique de polluants organiques de l'eau sur TiO₂ en lit fixe, (1998). <http://www.theses.fr/1998INPL101N> (accessed September 11, 2022).
- [13] P. Kubelka, F.R.A.N.. Munk, A contribution to the optics of pigments., *Z. Tech. Phys.* 12.593 (1931) 193.
- [14] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *Phys. Status Solidi.* 15 (1966) 627–637. <https://doi.org/10.1002/PSSB.19660150224>.
- [15] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. De Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantumsimulations of materials, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009) 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
- [16] A. Dal Corso, Pseudopotentials periodic table: From H to Pu, *Comput. Mater. Sci.* 95 (2014) 337–350. <https://doi.org/10.1016/J.COMMATSCI.2014.07.043>.

Chapitre III : Synthèse, caractérisation des matériaux phosphatés BiPO₄ pour applications photocatalytiques sous irradiation UV

Ce chapitre présente la synthèse par coprécipitation en milieu acide suivie de traitements thermiques entre 400 °C et 550 °C d'une série de photocatalyseurs à base de phosphate de bismuth BiPO₄. L'effet des traitements thermiques a été corrélé à la formation de trois types de polymorphes BiPO₄ et à l'amélioration des activités photocatalytiques. Le phosphate de bismuth calciné à 500 °C a montré les performances photocatalytiques les plus élevées pour la photodégradation de la rhodamine B sous irradiation UV. Ce photocatalyseur efficace a également été utilisé pour photodégrader une gamme plus large de polluants organiques : bleu de méthylène, orange de méthyle (ou hélianthine) et amoxicilline. Un mécanisme de photodégradation est proposé à partir d'expériences de piégeage d'espèces radicales actives, de mesures de photoluminescence, d'analyses optiques et électroniques.

III. 1. Enjeux de travail

Dans des travaux antérieurs sur le phosphate de bismuth BiPO_4 , la coprécipitation a déjà été réalisée dans des conditions basiques (à $\text{pH} = 9$) mais cette méthode de synthèse a montré une diminution des activités photocatalytiques de ce matériau sous irradiation UV [1]. Cependant, selon la littérature, la synthèse de BiPO_4 par coprécipitation en milieu acide n'a jamais été tentée à ce jour. Afin de mieux comprendre l'effet d'un tel environnement acide sur les propriétés photocatalytiques de BiPO_4 , le chapitre III vise à préparer des polymorphes de BiPO_4 par cette voie simple : coprécipitation en milieu acide. Par ailleurs, l'influence de la température de traitement thermique a été étudiée pour obtenir des effets photocatalytiques améliorés sur une série de quatre composés organiques : la rhodamine B (RhB) et le bleu de méthylène (BM) comme colorants cationiques, l'orange de méthyle (OM) comme colorant anionique et l'amoxicilline (AMX) comme molécule antibiotique.

III. 2. Synthèse de polymorphes de BiPO_4

Les polymorphes de phosphate de bismuth BiPO_4 (BiP) ont été synthétisés par une méthode de coprécipitation spécifique utilisant $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98,0\%$, Sigma-Aldrich) et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (98,0 %, ProLabo) comme précurseurs, en milieu acide. Dans une procédure typique, deux solutions distinctes ont été préparées :

- i. Une première solution de nitrate de bismuth avec 6 g (12,4 mmol) de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dissous dans 50 ml d'acide nitrique;
- ii. Une seconde solution de phosphate d'ammonium avec 1,4 g (12,4 mmol) de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ solubilisée dans 50 ml d'acide nitrique.

Les deux mélanges ont d'abord été placés séparément sous agitation magnétique pendant 30 minutes. Puis, la seconde solution a été ajoutée goutte à goutte à la première. Après 2 heures d'agitation, le pH initial de la solution était très acide ($\text{pH} < 0,8$), sans précipité observé. Par la suite, pour induire le précipité, le pH de l'ensemble du mélange a été ajusté à 1 en ajoutant de très petites quantités d'ammoniaque très dilué. Ensuite, à l'aide d'un système de filtration sous vide, le précipité a été recueilli après avoir été lavé plusieurs fois à l'eau distillée et à l'éthanol absolu. Le précipité a été séché dans l'étuve pendant 12 heures à $70\text{ }^\circ\text{C}$ et, enfin, différents traitements thermiques à $400\text{ }^\circ\text{C}$, $450\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$ et $550\text{ }^\circ\text{C}$ ont été appliqués. Les poudres ont été broyées manuellement dans un mortier en agate, avant et après chaque traitement thermique. Les échantillons obtenus ont été notés $\text{BiP-}\theta$, où θ est la température en $^\circ\text{C}$ de traitement thermique de l'échantillon.

III. 3. Caractérisation de polymorphes de BiPO_4

Il existe selon la littérature trois types courants de polymorphes de formule BiPO_4 : une variété hexagonale notée HBIP, obtenue à basse température, deux variétés monocliniques notées nMBIP mMBIP, stables dans les intervalles 350-450°C et 550-620°C, respectivement [2,3].

III. 3. 1. Analyse thermique ATG-ATD

Les analyses thermiques ATG/ATD du BiP-25 (BiP préparé sans calcination) représentées sur la **Figure III. 1**, montrent clairement trois phénomènes principaux, avec une perte de masse totale de 3,82 % :

- i. Dans la plage de 50 à 200 °C, une perte de masse, correspondant à l'élimination de l'eau adsorbée et de l'eau du réseau, et suivie de la formation de la phase hexagonale anhydre du HBIP à 205 °C avec un pic exothermique ;
- ii. A partir de 380 °C, le large pic exothermique est associé au début de la cristallisation de la phase monoclinique nMBIP ;
- iii. A partir de 560 °C, le pic exothermique correspond à la formation totale de phase monoclinique mMBIP [1].

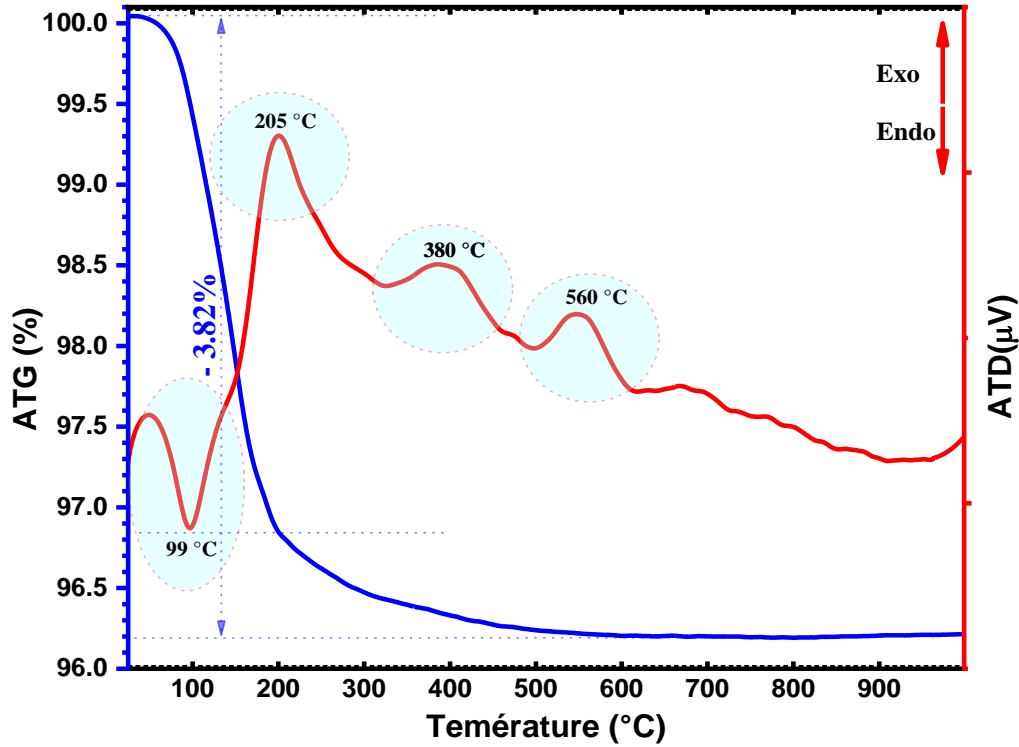


Figure III. 1 : Analyse thermique ATG-ATD de l'échantillon initial préparé à température ambiante (BiP-25).

III. 3. 2. Analyse par diffraction des rayons X

La **Figure III. 2** rassemble les diffractogrammes de différents échantillons BiP- θ . Dans les diagrammes des échantillons BiP-400 et BiP-450, trois phases coexistent : la phase hexagonale HBIP de groupe spatial $P3_121$ (JCPDS : 00-015-0766), la phase monoclinique nMBIP de groupe spatial $P2_1/n$ (JCPDS 01-080-0209) et la phase monoclinique mMBIP de groupe spatial $P2_1/m$ (JCPDS 01-077-2208). Dans les échantillons BiP-400 et BiP-450, la variété HBIP est la phase majeure, avec de faibles pics de Bragg des phases mineures nMBIP et mMBIP. L'intensité des pics de la phase HBIP diminue progressivement avec l'augmentation de la température. A partir de 500 °C, tous les pics attribués à la phase HBIP ont complètement disparu, et ceux de la phase nMBIP deviennent prédominants, surtout dans l'échantillon BiP-550. Les paramètres de maille de chacun des BiP-500 et BiP-550 (échantillons où le nMBIP est le plus répandu) ont été calculés et comparés avec les paramètres publiés dans la littérature (**Tableau III. 1**).

On observe ainsi que les deux échantillons BiP-500 et BiP-550 sont caractérisés par la présence de la phase nMBIP majoritaire, avec des paramètres et volumes de maille proches de ceux indiqués dans la littérature, malgré de légères différences avec les valeurs de la référence connues (JCPDS 01-080-

0209) : cela peut être dû à l'origine différente des échantillons, notamment au mode de synthèse en milieu acide et aux traitements thermiques, à la présence de défauts de cristallisation et à la formation d'un système biphasé avec des traces de la phase mMBIP.

L'étude des largeurs à mi-hauteur des pics de Bragg a été rendue difficile du fait du réseau monoclinique : une approche qualitative a montré l'existence de faibles élargissements des raies de diffraction, liés à d'éventuels effets de taille de cristallites ou de distorsion de réseau. Une évaluation très approximative de ces élargissements indique l'existence de tailles moyennes supérieures à 200 nm environ. Ce résultat sera conforté par l'étude des morphologies par microscopie électronique à balayage.

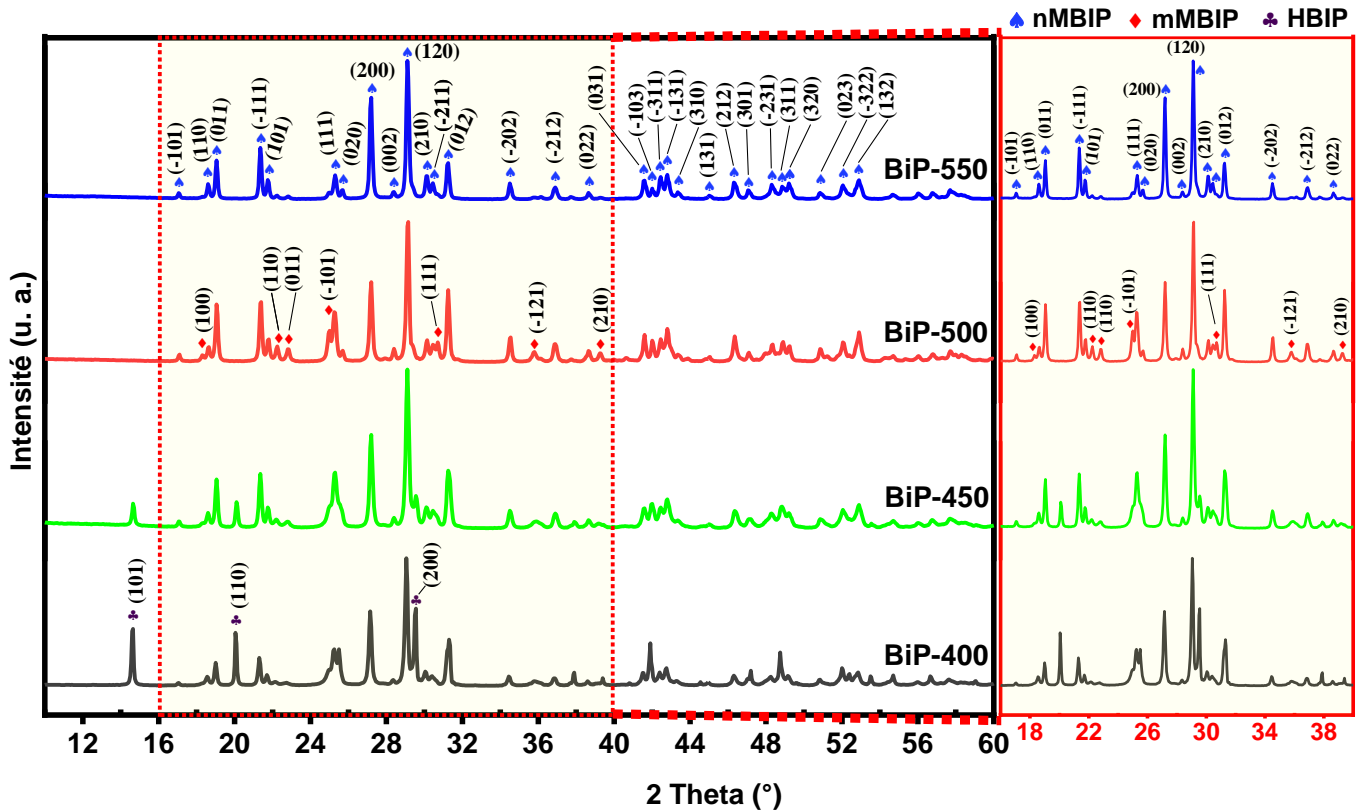


Figure III. 2 : Diagrammes de DRX de BiP-400, BiP-450, BiP-500 et BiP-550.

Tableau III. 1 : Diffraction des rayons X : paramètres de cellule affinés du nMBIP dans BiP-500, BiP-550 comparés aux structures de nMBIP de la littérature.

BiP- θ	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	Ref.
BiP-500	6,7929(2)	6,9307(1)	6,4513(1)	103,316(1)	295,562(2)	Ce Travail
BiP-550	6,7908(1)	6,9368(2)	6,4512(5)	103,486(1)	295,52(1)	
BiPO ₄ (nMBIP)	6,7626	6,9516	6,4822	103,736	296,020	[2]
BiPO ₄ (nMBIP)	6,7699	6,9462	6,4782	103,674	296,140	[1]
BiPO ₄ (nMBIP)	6,7552	6,9417	6,4772	103,691	295,100	[4]
BiPO ₄ (nMBIP)	6,7553	6,9419	6,4772	103,690	295,115	[5]
JCPDS 01-080 0209	6,7626	6,9516	6,4822	103,736	296,018	[6]

III. 3. 3. Analyse micrographique par microscope électronique à balayage

Les micrographies MEB des **Figures III. 3 A** et **3 B** correspondant aux échantillons BiP-400 et BiP-450 montrent la formation de grains constitués de grands bâtonnets de dimensions variables (longueurs = 2 à 6 μm , largeurs = 1 à 2 μm) avec présence de sous-structures lamellaires. La **Figure III. 3 C** montre pour l'échantillon BiP-500, une forte diminution de la taille des bâtonnets (dimensions $\approx 0,1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$), avec une séparation accrue entre les bâtonnets : ceci est caractéristique de la cristallisation de la phase nMBIP, alors que, dans le cas de l'échantillon BiP-550 (**Figure III. 3 D**), on observe une augmentation de la taille des cristallites (0,5 $\mu\text{m} \times 1,5 \mu\text{m}$). Parmi ces échantillons, l'échantillon BiP-500 semble être caractérisé par la plus petite taille moyenne de bâtonnets, ce qui indiquerait une surface spécifique la plus élevée de la série. L'analyse chimique locale a également été réalisée sur les échantillons pour s'assurer de l'homogénéité de la composition locale des cristallites de BiPO₄. Comme le montrent le **Tableau III. 2** et la **Figure III. 4**, les pourcentages relatifs des éléments constitutifs Bi, P et O du BiPO₄ sont conformes aux éléments théoriques calculés, avec des rapports Bi/P proches de 1.

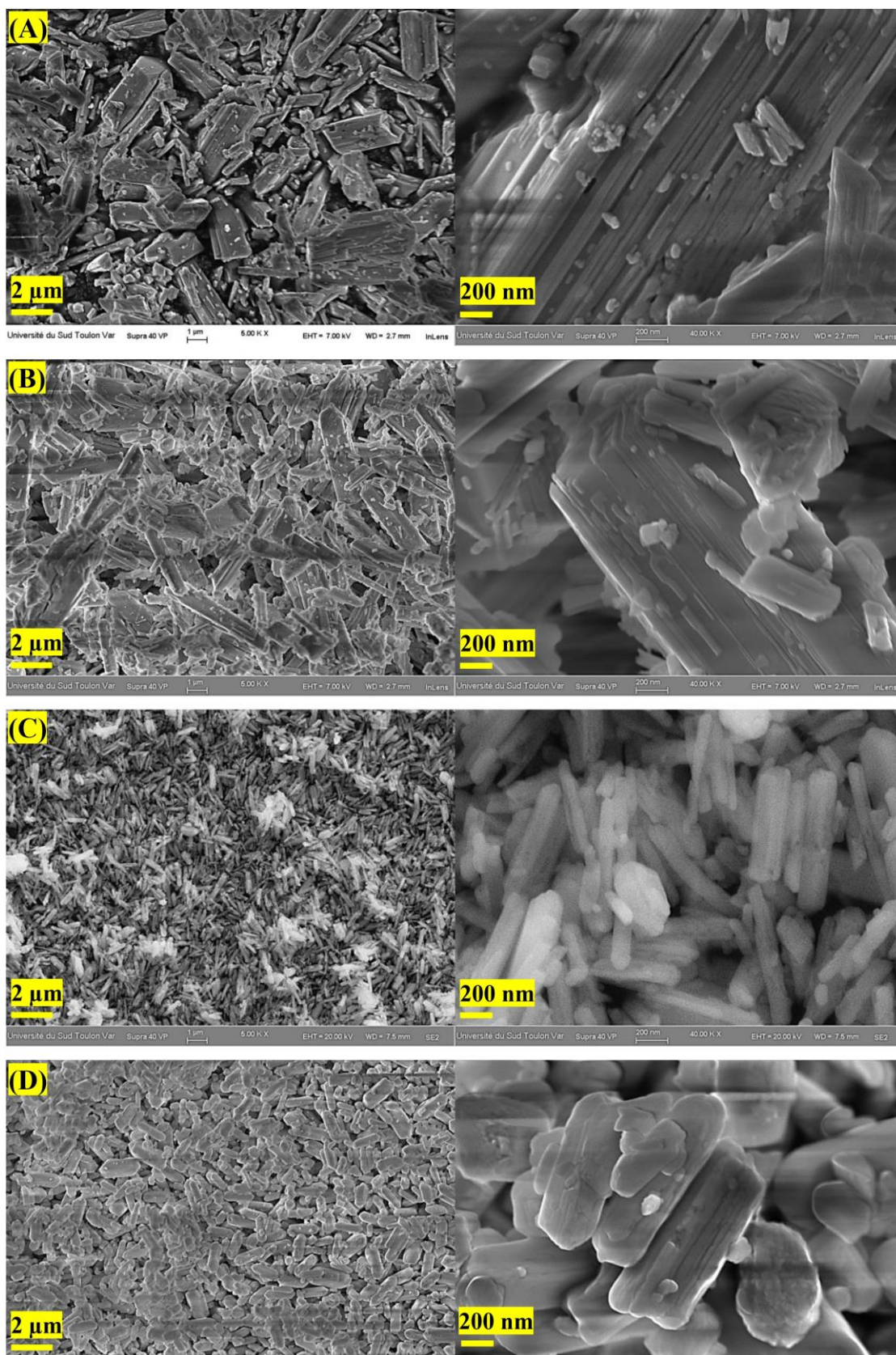


Figure III. 3 : Micrographies MEB de (A) BiP-400, (B) BiP-450, (C) BiP-500 et (D) BiP-550.

Tableau III. 2 : Tailles moyennes et analyse chimique élémentaire EDS des matériaux BiP-400, BiP-450, BiP-500 et BiP-550 en % molaire.

	<i>BiP-400</i>	<i>BiP-450</i>	<i>BiP-500</i>	<i>BiP-550</i>	<i>Composition idéale BiPO_4</i>
<i>Tailles moyennes</i>	$6 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$	$4 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$	$1 \text{ mm} \times 0,1 \text{ mm}$	$1,5 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$	
<i>Bi (%)</i>	18	17	16	18	17
<i>P (%)</i>	16	15	17	16	17
<i>O (%)</i>	66	68	67	66	66

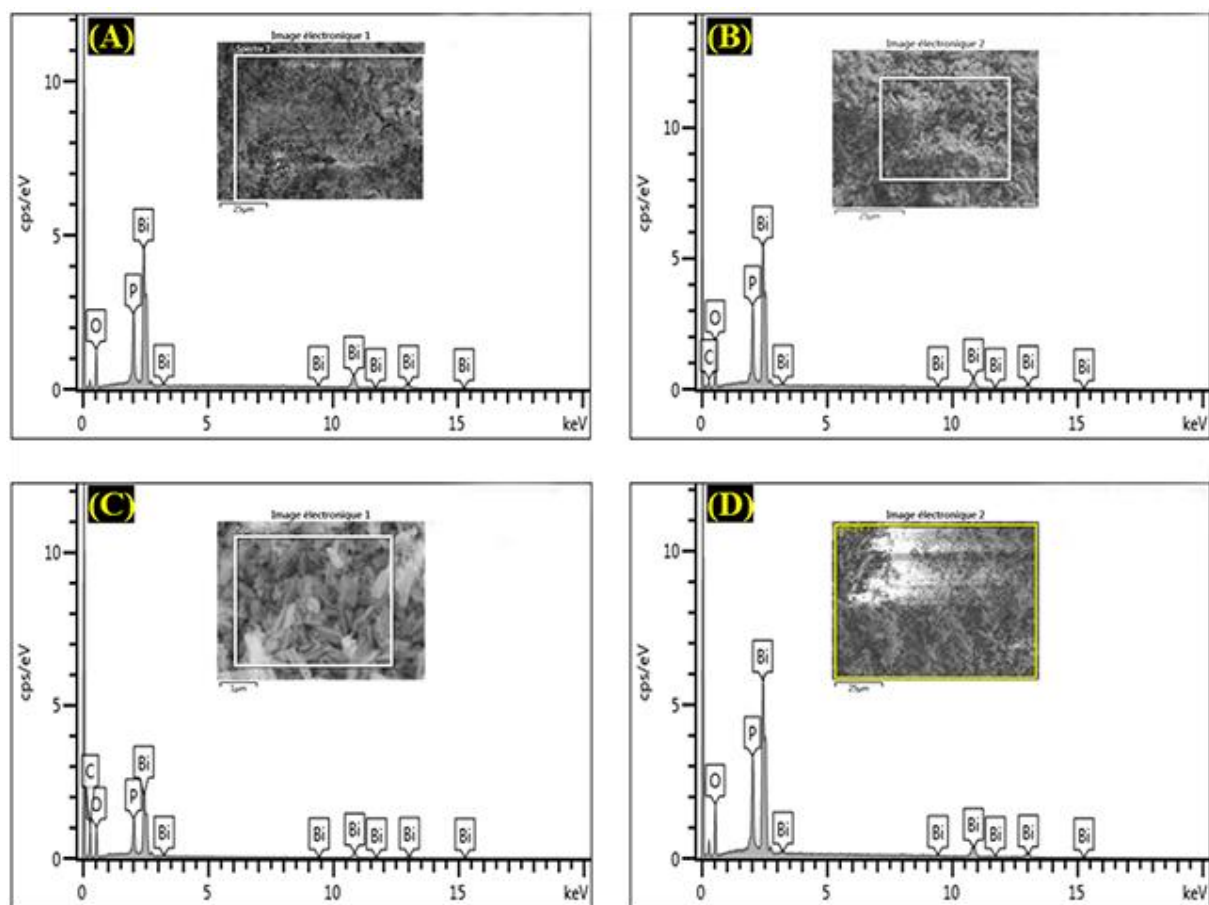


Figure III. 4 : Spectres EDS de (A) BiP-400, (B) BiP-450, (C) BiP-500 et (D) BiP-550.

III. 3. 4. Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des échantillons de $\text{BiP-}\theta$ rapportée dans la **Figure III. 5** montre des modes vibrationnels caractéristiques des groupes PO_4 . Expérimentalement, en solution aqueuse, les vibrations des anions isolés PO_4^{3-} peuvent être caractérisées par quatre nombres d'onde de 938, 420, 1017 et 567 cm^{-1} comme modes ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_4 ,

respectivement [7]. Cependant, lorsque les groupes PO_4 sont intégrés dans un réseau cristallin, leurs modes présentent un décalage vers le bleu ou vers le rouge, avec des gammes de nombres d'onde : $866 \text{ cm}^{-1} < \nu_1 < 948 \text{ cm}^{-1}$; $422 \text{ cm}^{-1} < \nu_2 < 510 \text{ cm}^{-1}$; $948 \text{ cm}^{-1} < \nu_3 < 1180 \text{ cm}^{-1}$ et $510 \text{ cm}^{-1} < \nu_4 < 734 \text{ cm}^{-1}$. Comme présenté dans la **Figure III. 5**, les positions des bandes ont été progressivement déplacées de BiP-400 à BiP-550 : en comparant celles de BiP-500 et BiP-550, certaines bandes ν_2 (471 et 594 cm^{-1}) ont disparu pendant la transition de BiP-500 à BiP-550, tandis que la vibration d'étirement ν_3 a donné lieu à plusieurs composantes dans l'échantillon BiP-550, ce qui est caractéristique de la phase nMBIP. Ceci peut être interprété comme étant dû à la faible présence de phase mMBIP dans l'échantillon BiP-550 et est cohérent avec la présence d'un système polymorphe mixte observé dans les analyses de DRX dans l'échantillon BiP-500.

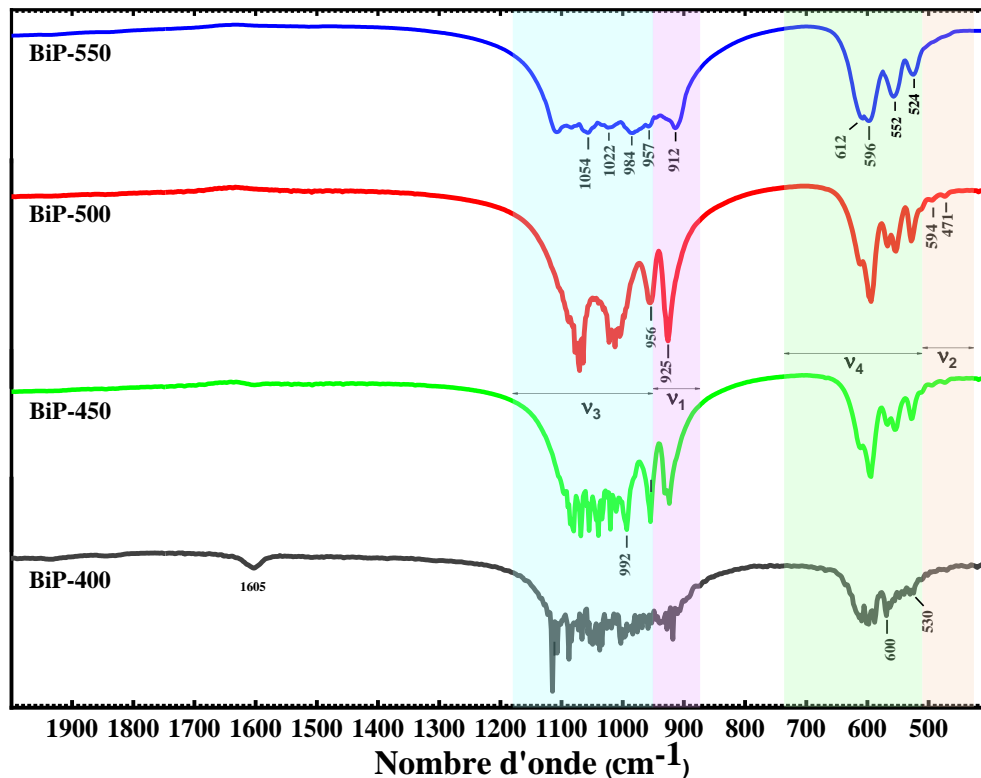


Figure III. 5 : Spectres IRTF de $\text{BiP-}\theta$.

Selon les études rapportées sur différents phosphates [8,9], les bandes à 522, 552, 596 et 612 cm^{-1} pourraient être attribués à la vibration de flexion O-P-O de PO_4 . Les vibrations d'étirement asymétriques ν_3 des liaisons P-O de PO_4 apparaissent à 957 et 1022 cm^{-1} , tandis que la vibration symétrique est attribuée à 925 cm^{-1} . La bande à 1605 cm^{-1} pourrait être attribuée aux vibrations de

déformation de OH, en raison de l'absorption d'eau pendant les expériences, qui est intense aux basses températures de recuit [10].

III. 3. 5. Spectroscopie Raman

Les spectres de diffusion Raman des échantillons de BiP- θ sont représentés sur la **Figure III. 6** dans la gamme de 50-1200 cm⁻¹. La plupart des bandes des phases nMBIP et mMBIP sont communes. Les bandes Raman de mMBIP à 485 cm⁻¹ (modes de flexion ν_2 de PO₄), 546 cm⁻¹ (modes de flexion ν_4 de PO₄), 609 cm⁻¹ (modes de flexion ν_4 de PO₄) et à 983 cm⁻¹ (modes d'étirement asymétrique ν_3 de PO₄) ont des intensités significativement plus faibles dans le BiP-550, indiquant que le mMBIP est faiblement formé dans cet échantillon.

D'un autre côté, le nMBIP présente onze bandes principales : celles de plus haute énergie positionnées à 1037 et 968 cm⁻¹ sont attribuées aux modes d'étirement asymétriques de PO₄, les bandes situées à 598 et 554 cm⁻¹ correspondent aux modes de flexion ν_4 de PO₄, et les bandes situées à 461, 405 et 386 cm⁻¹ sont attribuées aux modes de flexion double et triple de ν_2 (PO₄) [11]. Cependant, à des nombres d'onde plus faibles, le nMBIP montre des bandes à 281, 233, 168 et 129 cm⁻¹, caractéristiques des modes de flexion O-Bi-O. Les spectres Raman confirment les analyses par IRTF et sont en accord avec les résultats obtenus par DRX.

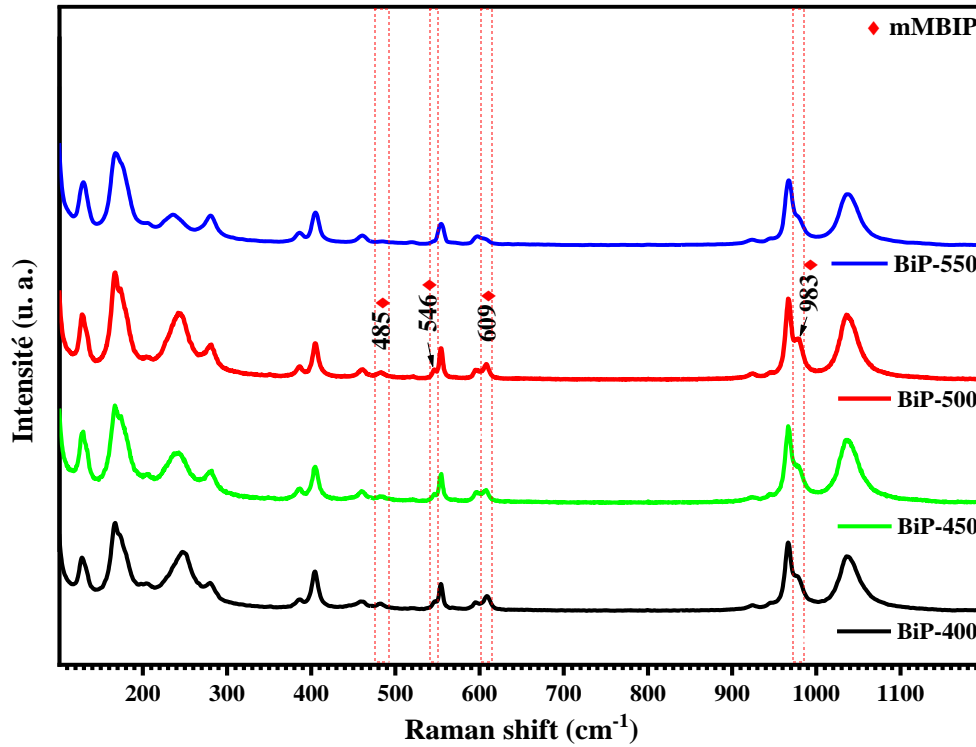


Figure III. 6 : Spectres Raman des photocatalyseurs $\text{BiP-}\theta$.

III. 3. 6. Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse

Afin de comparer la photoactivité des différents photocatalyseurs élaborés dans ce travail, l'énergie de bande interdite a été déterminée à l'aide de l'analyse par spectroscopie de réflectance diffuse (SRD). La **Figure III. 7** rassemble les courbes de réflectance R (%) en fonction de la longueur d'onde des photons incidents, obtenues pour les différents photocatalyseurs $\text{BiP-}\theta$: les valeurs de R augmentent fortement dans le domaine de 260 nm à 450 nm.

Les énergies de bandes interdites E_g ont été calculées en utilisant la méthode de Tauc (*Eq. II. 2-4, chapitre II*) [12].

D'après la littérature, BiPO_4 est un semi-conducteur indirect : le facteur γ est donc égal à 2 ($\gamma = 2$) [13]. Les différentes valeurs de E_g de chaque composé ont été déterminées comme étant de 4,39 eV pour BiP-400 , de 4,37 eV pour BiP-450 , de 4,28 eV pour BiP-500 et de 4,38 eV pour BiP-550 (valeurs à $\pm 0,05$ eV). La phase BiP-500 constituée d'un système biphasé ($n\text{MBIP} + m\text{MBIP}$) présente l'énergie E_g ($4,28 \pm 0,05$ eV) la plus basse. Il est toutefois difficile d'interpréter les variations expérimentales de ces valeurs de E_g du fait de la variation granulométrique des échantillons qui peut introduire des dérives expérimentales lors des mesures de R .

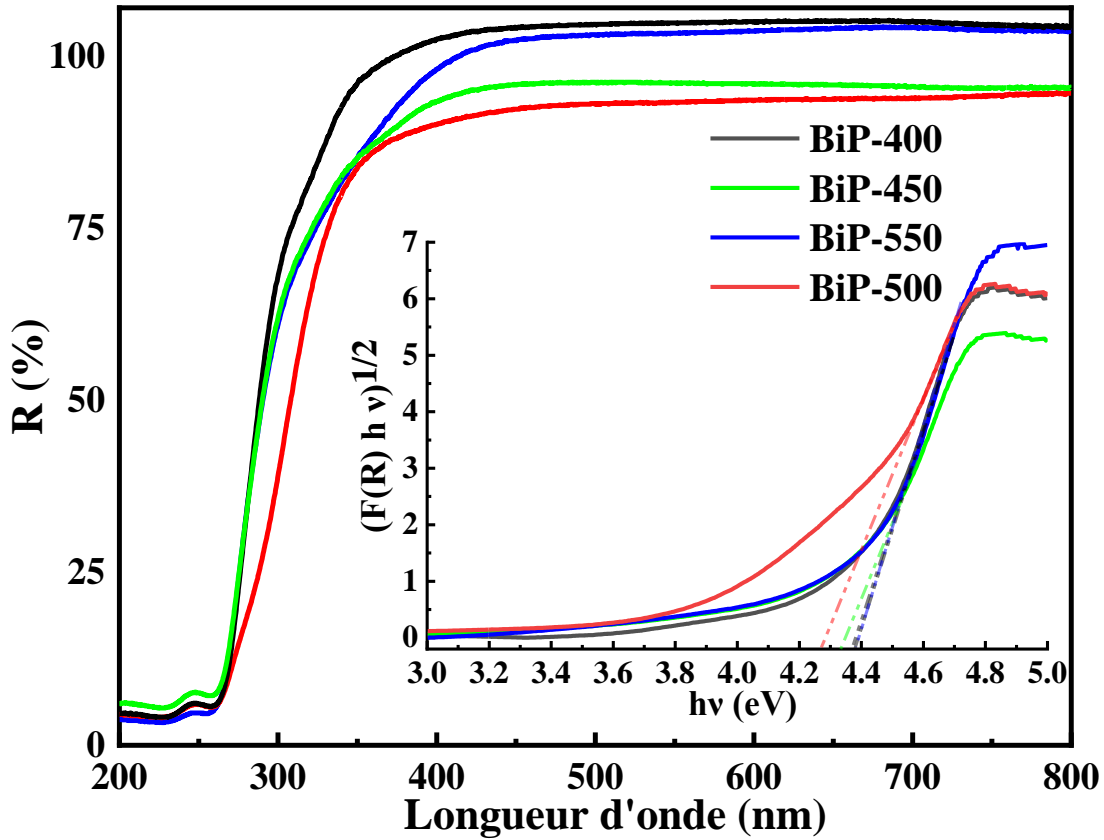


Figure III. 7 : Spectres de réflectance diffuse UV-Vis et tracé de Tauc de l'énergie de la bande interdite de BiP-400, BiP-450, BiP-500 et BiP-550.

III. 3. 7. Etude des propriétés électroniques par TFD

Des calculs appliquant la théorie de fonctionnelle de densité (TFD) sur les deux structures monocliniques des phases nMBIP et mMBIP ont été effectués afin de représenter les densités d'états électroniques et d'évaluer les énergies de bandes interdites.

Les **Figures III. 8-a** et **8-b** représentent les structures cristallographiques des deux polymorphes de BiPO_4 , nMBIP et mMBIP, respectivement. La **Figure III. 9** montre la structure de bande électronique calculée des deux phases monocliniques de BiPO_4 . La phase nMBIP présente un minimum de bande de conduction (MBC) situé au point Z, tandis que le maximum de bande de valence (MBV) est situé au point D. D'autre part, la phase mMBIP a un MBC avec une large bande au point Z, mais également proche de celle de D, tandis que le MBV est situé aux points D et Γ .

Ces calculs de structures électroniques indiquent pour la phase nMBIP une bande interdite de 4,25 eV, tandis que la phase mMBIP présenterait une bande interdite d'environ 4,48 eV. Nos propres valeurs expérimentales issues d'extrapolations de mesures de réflexion diffuse sont 4,28 ($\pm 0,05$) eV

pour BiP-500 (mélange nMBIP + mMBIP) et 4,38 ($\pm 0,05$) eV pour BiP-550 (nMBIP). On notera que les valeurs calculées résultent d'un modèle théorique simplifié et que les valeurs expérimentales résultent aussi d'une extrapolation issue d'un modèle : toutes ces valeurs n'en demeurent pas moins cohérentes entre elles. Notons aussi que les valeurs théoriques des énergies de la bande interdite sont cohérentes avec celles indiquées dans les articles rapportés précédemment, confirmant le fait que la structure nMBIP aurait la plus petite bande interdite parmi les polymorphes de BiPO_4 [14,15].

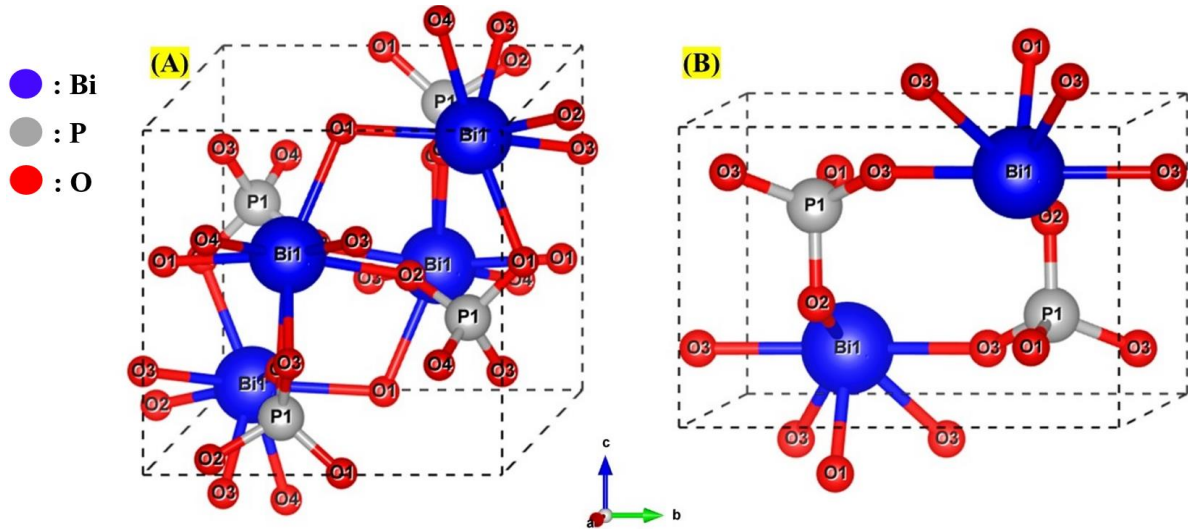


Figure III. 8 : Structure cristalline de BiPO_4 : (A) nMBIP et (B) mMBIP.

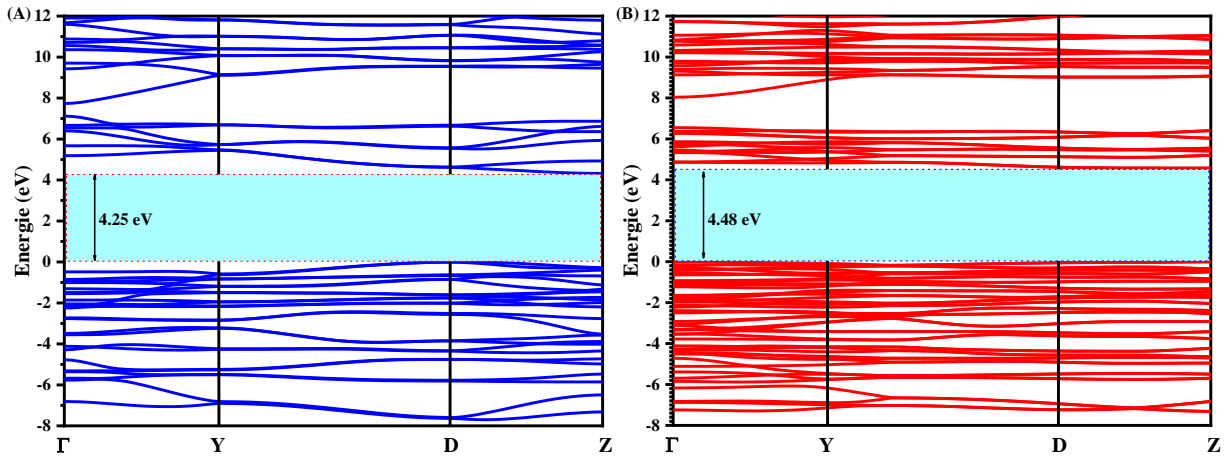


Figure III. 9 : Structure de bande électronique de (A) nMBIP et (B) mMBIP.

Les densités d'états projetées PDOS (Projected Density Of States) de nMBIP et mMBIP sont représentées dans les **Figures III-10 (A) et (B)**, respectivement, et pourraient fournir des informations importantes sur les orbitales contribuant aux activités photocatalytiques. Pour la phase nMBIP, on constate que la bande de conduction (BC) est divisée en deux plages principales, la partie inférieure de

la BC est essentiellement composée d'états Bi 6p, tandis que la section supérieure est composée de P 3p et d'une faible contribution des états P 3s et O 2p. Cependant, la bande de valence (BV) de la phase nMBIP est principalement composée d'états O 2p avec une légère contribution de Bi 6s. D'autre part, pour la phase mMBIP, sa bande de valence est principalement composée d'états O 2p et de quelques états Bi 6s. La BC de la phase mMBIP est divisée en deux parties distinctes : la partie inférieure est principalement composée de Bi 5d, tandis que la partie supérieure est principalement constituée de P 3p et de quelques légères contributions des états P 3s et O 2p. En résumé, les états contribuant à la fois à la nMBIP et à la mMBIP, que ce soit sur BV ou sur BC, sont majoritairement identiques. En excluant des gammes MBC, les états O 2s possèdent une contribution prédominante sur la nMBIP plutôt que sur la mMBIP. De plus, la phase nMBIP présente une densité d'états élevée sur la BV, alors que dans la phase mMBIP, c'est la BC qui a une grande densité.

La différence de bande interdite entre la nMBIP et la mMBIP peut conduire à la formation d'une hétérostructure, ce qui induirait une réduction significative de la recombinaison électron-trou, et par conséquent l'amélioration des activités photocatalytiques. Ainsi, il a été rapporté que le nMBIP avec un gap de 4,10 eV pouvait créer une hétérostructure avec Ag_3PO_4 , induisant une photodégradation plus importante que celle produite par la phase BiPO_4 pur [16]. Xinguo *et al.* ont étudié l'hétérojonction entre nMBIP et g- C_3N_4 et ont constaté qu'elle est composée d'orbitales hybrides de g- C_3N_4 et de BiPO_4 ($\text{P}_{21/n}$), ce qui entraîne une légère diminution de la bande interdite des échantillons purs [17]. Le **Tableau III. 3** rassemble les études computationnelles liées à l'activité de photodégradation du catalyseur BiPO_4 . Les potentiels de bandes de conduction des phases nMBIP et mMBIP sont respectivement de -1,0 V et - 0,98 V par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS). Cependant, les potentiels de bandes de valence sont de 0,28 V et 0,32 V par rapport au l'ECS pour les phases nMBIP et mMBIP, respectivement [18]. Par conséquent, une possible hétérojonction pourrait être établie entre des cristallites de nMBIP et de mMBIP, permettant la réduction de la recombinaison électron-trou aux surfaces des polymorphes de BiPO_4 .

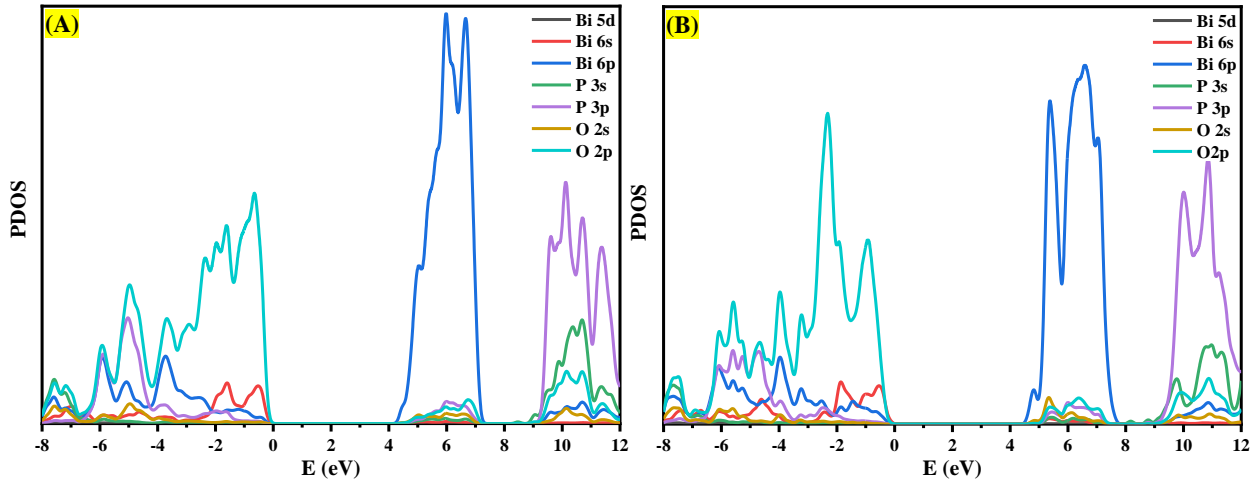


Figure III. 10 : Densité projetée d'états PDOS des phases BiPO_4 : (A) *nMBIP* et (B) *mMBIP*.

Tableau III. 3 : Études computationnelles sur l'amélioration des réactions photocatalytiques du BiPO_4 .

Catalyseur	Groupe d'espace du BiPO_4	Méthode TFD	Band interdite (eV)	Efficacité photocatalytique	Réf
$\text{BiPO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$	$P2_1/n$	GGA-PBE	BiPO_4 : 4,10 Ag_3PO_4 : 2,36	95 % / 2 h	[16]
$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiPO}_4$	$P2_1/n$	PBE-OBS	$g\text{-C}_3\text{N}_4$: 2,70 BiPO_4 : 3,91	-	[17]
$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiPO}_4$	$P2_1/n$	PBE-GGA	BiPO_4 : 3,967 $g\text{-C}_3\text{N}_4$: 2,736	97 % / 2 h	[19]
BiPO_4	$P2_1/n$	B3LYP	4,60	79 % / 1 h	[20]
BiPO_4	$P3_121$		5,40	85 % / 1 h	
BiPO_4/PVP	$P2_1/n$	PBE-GGA	BiPO_4 : 3,82	89 % / 20 min	[21]
$N\text{-BiPO}_4$	$P2_1/n$	GGA	BiPO_4 : 3,85	90 % / 1 h	[22]
Polypyrrole- $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiPO}_4@\text{TNTs}$	$P3_121$	PBE-GGA	BiPO_4 : 3,840 Ag_3PO_4 : 2,173	81 % / 2 h	[23]
<i>nMBIP/mMBIP</i>	$P2_1/n$	PBE-GGA	4,25	99 % / 12 min	Ce travail
	$P2_1/m$		4,48		

III. 4. Etude des propriétés photocatalytiques de $\text{BiP-}\theta$ sous irradiations UV

III. 4. 1. Protocole expérimental des tests photocatalytiques

Les activités photocatalytiques des échantillons obtenus, calcinés à 400 °C, 450 °C, 500 °C et 550 °C, ont d'abord été évaluées dans le cas de la dégradation de solutions de la Rhodamine (RhB).

Tous les tests photocatalytiques ont été réalisés sous illumination UV dans un photoréacteur composé de 5 lampes UV modèle Puritec, HNS S 7W. La température du réacteur a été stabilisée par un système de refroidissement. De plus, d'autres tests ont été effectués pour le meilleur photocatalyseur en dégradant d'autres polluants organiques tels que l'antibiotique amoxicilline (AMX), les colorants : bleu de méthylène (BM) et orange de méthyle (Hélianthine). Les polluants modèles ont été examinés avec des quantités initiales de 5 ppm (5 mg.L⁻¹) pour la RhB (0,0104 mmol.L⁻¹), le BM (0,0156 mmol.L⁻¹), l'Hélianthine (0,0153 mmol.L⁻¹), et de 75 ppm (0,2053 mmol.L⁻¹) pour l'AMX [24]. Dans chaque expérience, 100 mg du photocatalyseur ont été ajoutés à 100 ml de la solution. Ensuite, avant l'illumination par la lumière, l'équilibre d'adsorption du mélange catalyseur-solution a été assuré par 10 min d'ultrasons suivis de 30 min d'agitation magnétique dans l'obscurité. Pendant la photocatalyse, 2 ml de solution ont été collectés en fonction du temps pour poursuivre le taux de photodégradation par spectrométrie UV-visible-2300.

La **Figure III. 11** montre les spectres UV-Visible de chaque contaminant avec la bande d'absorption caractéristique et leurs longueurs d'onde caractéristiques correspondant à l'intensité d'absorption maximale : 554 nm pour RhB, 664 nm pour BM, 464 nm pour Hélianthine et 273 nm pour AMX. Le taux de photodégradation I (%) et les constantes de vitesse K (min⁻¹) ont été déterminés à l'aide des formules (**Eq. III. 1**) et (**Eq. III. 2**), respectivement [25,26].

$$I = 100 * (C_0 - C_t) / C_0 \% \quad \text{Eq. III. 1}$$

$$\ln (C_t / C_0) = - Kt \quad \text{Eq. III. 2}$$

Où C_0 et C_t sont les concentrations du contaminant au moment initial et au moment de la photodégradation, respectivement. K (min⁻¹) est la constante de vitesse de premier ordre de la réaction photocatalytique dans le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

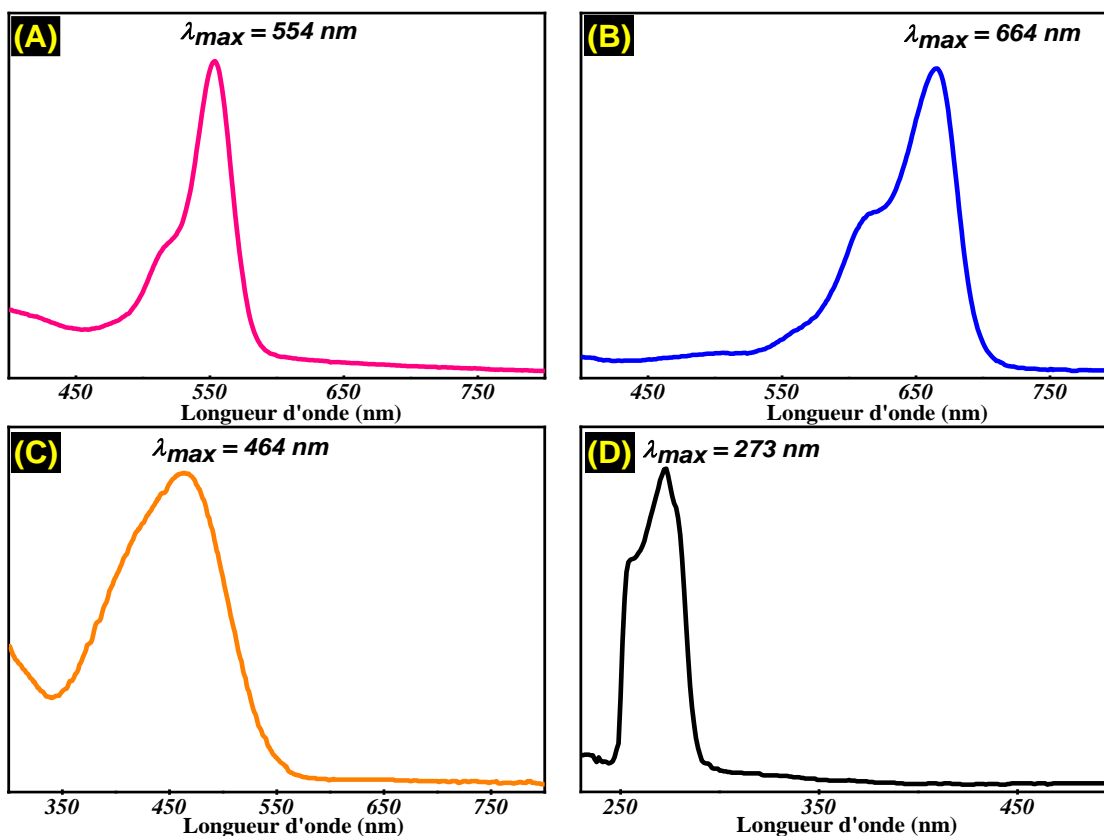
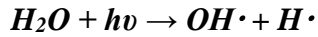


Figure III. 11 : Spectres UV-Visible des polluants modèles (A) RhB, (B) BM, (C) Hélianthine et (D) AMX avec leurs longueurs d'onde maximales caractéristiques.

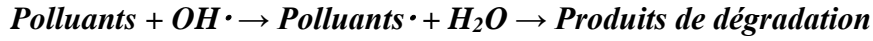
Afin d'étudier le mécanisme de photocatalyse du photocatalyseur synthétisé, des tests visant à piéger les principales espèces oxydantes réactives (EOR) responsables de la photodégradation des contaminants organiques modélisés ont été réalisés. Les piègeurs utilisés dans ce travail sont l'acide éthylènediamine-tétraacétique disodique (EDTA-2Na), l'alcool isopropylique (Isopropyl Alcohol, IPA) et le L-ascorbique (Vitamine C, VC) avec une concentration de 4 mmol.L^{-1} [27].

III. 4. 2. Etude de l'influence de la photolyse (cas de RhB)

Pour étudier l'influence de la photolyse sur les échantillons synthétisés, un test sous illumination UV et sans aucun photocatalyseur (photolyse) a été réalisé. Comme le montre la **Figure III. 12**, l'efficacité de la photolyse n'a pas dépassé 17 % de la dégradation après 5 heures de l'irradiation UV. Par conséquent, la dégradation des polluants organiques n'était pas due à la photolyse. Cette faible efficacité de dégradation observée peut être due seulement à la photolyse selon les réactions suivantes (*Eq. III. 3* et *Eq. III. 4*) :



Eq. III. 3



Eq. III. 4

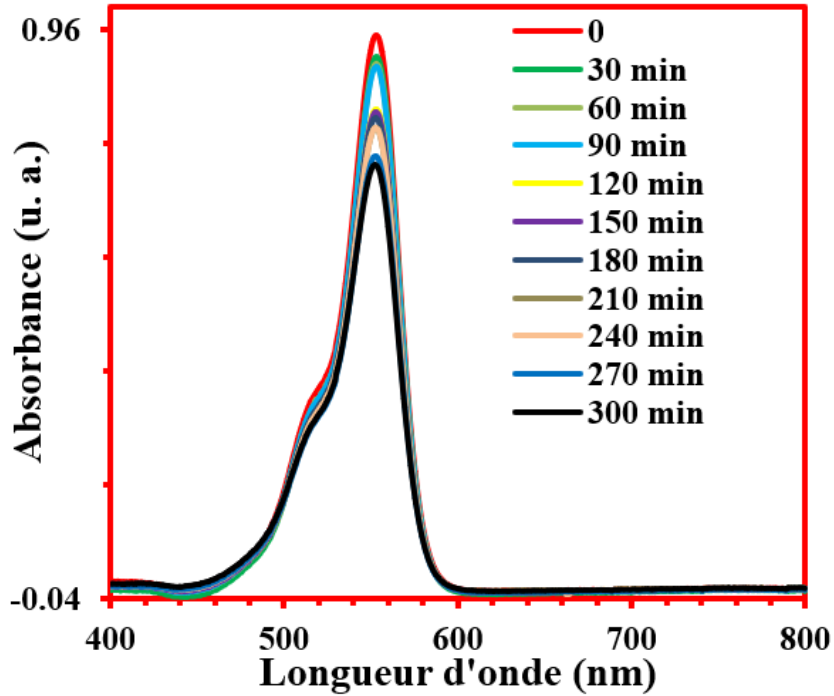


Figure III. 12 : Spectres d'absorption UV-Vis de la RhB (5ppm) sous irradiation UV.

III. 4. 3. Etude de l'adsorption des polluants modèles dans l'obscurité

Afin de s'assurer que la décontamination se fait par photocatalyse et non par adsorption, il est primordial de procéder à des tests d'adsorption des contaminants ciblés. A cet égard, les manipulations ont été réalisées sur le photocatalyseur BiP-500. Pour chaque polluant, 100 mg du photocatalyseur ont été introduits dans un bécher de volume $V = 100$ ml, à l'obscurité et avec des quantités suivantes : [RhB] = [BM] = [Hélianthine] = 5 ppm ; [AMX] = 75 ppm. Les échantillons ont été suivis pendant une durée de 180 minutes, avec des prélèvements toutes les 30 minutes.

Comme le montre la **Figure III. 13**, les polluants modèles montrent des taux d'adsorption plus faibles après 3 heures d'agitation sans UV. C'est-à-dire, environ 6 % pour la RhB, 8 % pour le BM, 7 % pour l'hélianthine et 4 % pour l'AMX. Il est clair que l'adsorption des polluants examinés n'est pas un processus actif sur les semi-conducteurs BiP étudiés. Cette étude a bien confirmé la séparation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de nos systèmes BiP- θ sous irradiation UV.

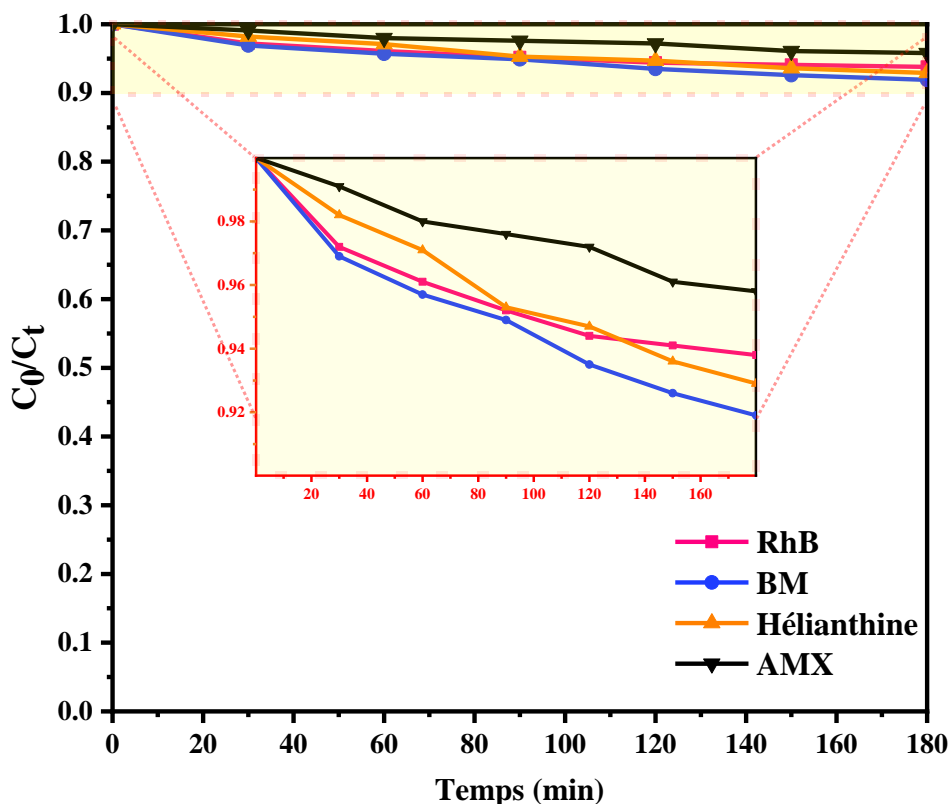


Figure III. 13 : Tests d'adsorption des polluants examinés sur le BiP-500 après 180 min d'agitation magnétique sans irradiation UV.

III. 4. 4. Photodégradation des polluants ciblés par BiP- θ

III. 4. 4. 1. Photodégradation de RhB par BiP- θ

L'activité photocatalytique des matériaux phosphates BiP- θ a été examinée vis-à-vis de la photodégradation du colorant synthétique, la RhB. La **Figure III. 14** montre l'évolution de la bande d'absorbance maximale ($\lambda_{\max} = 554 \text{ nm}$) du colorant en fonction du temps d'irradiation UV. L'intensité de la bande λ_{\max} de la RhB décroît graduellement en fonction du temps d'illumination ; elle est abaissée jusqu'à sa disparition totale en 12 min pour BiP-500, 30 min pour BiP-550 et 60 min pour BiP-450. Cependant, la disparition de la bande est partielle pour BiP-400 au bout de 60 minutes d'irradiation UV. Il est donc clair que le BiP-500 présente la meilleure efficacité photocatalytique dans le cas de la photodégradation de la RhB, avec une disparition totale après seulement 12 min d'illumination UV.

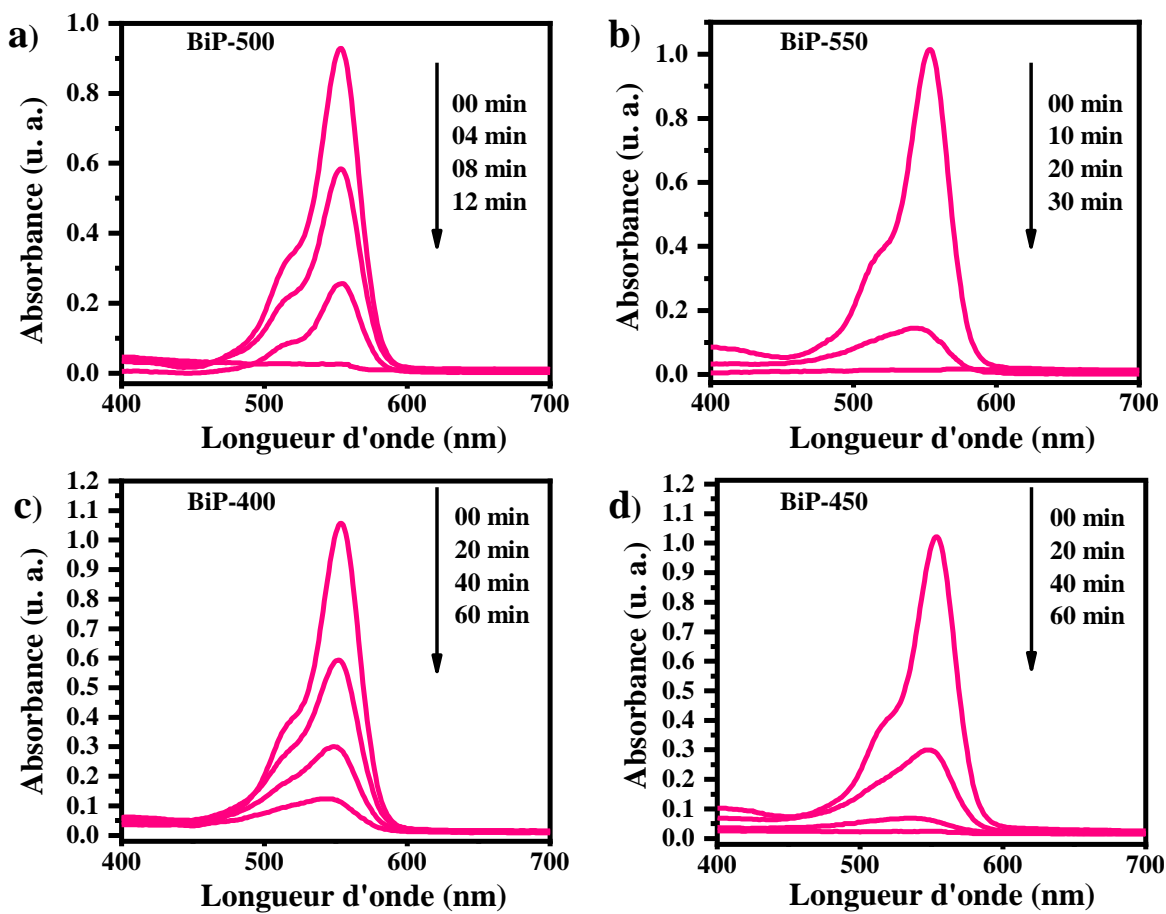


Figure III. 14 : Spectres d'absorbance de la RhB en présence des matériaux $\text{BiP-}\theta$ et rayonnements

UV : (a) BiP-500 ; (b) BiP-550 ; (c) BiP-400 et (d) BiP-450 .

III. 4. 4. 2. Aspect cinétique de dégradation de RhB par $\text{BiP-}\theta$

L'efficacité de dégradation de la RhB par les photocatalyseurs $\text{BiP-}\theta$ en fonction de temps d'irradiations UV, est analysée, en représentant la variation du rapport de concentration (C/C_0) en fonction du temps d'exposition aux rayonnements UV. La **Figure III. 15-a** illustre ce rapport C/C_0 en fonction de temps d'irradiation de BiP-400 , BiP-450 , BiP-500 et BiP-550 . D'après la **Figure III. 15**, tous les photocatalyseurs sont actifs pour la photodégradations de la RhB. Après 12 minutes, 62 %, 99 %, 48 % et 26 % du colorant ont été dégradés par BiP-550 , BiP-500 , BiP-450 et BiP-400 , respectivement. Les taux les plus élevés sont donc obtenus avec les photocatalyseurs BiP-500 et BiP-550 (**Figure III. 15-b**).

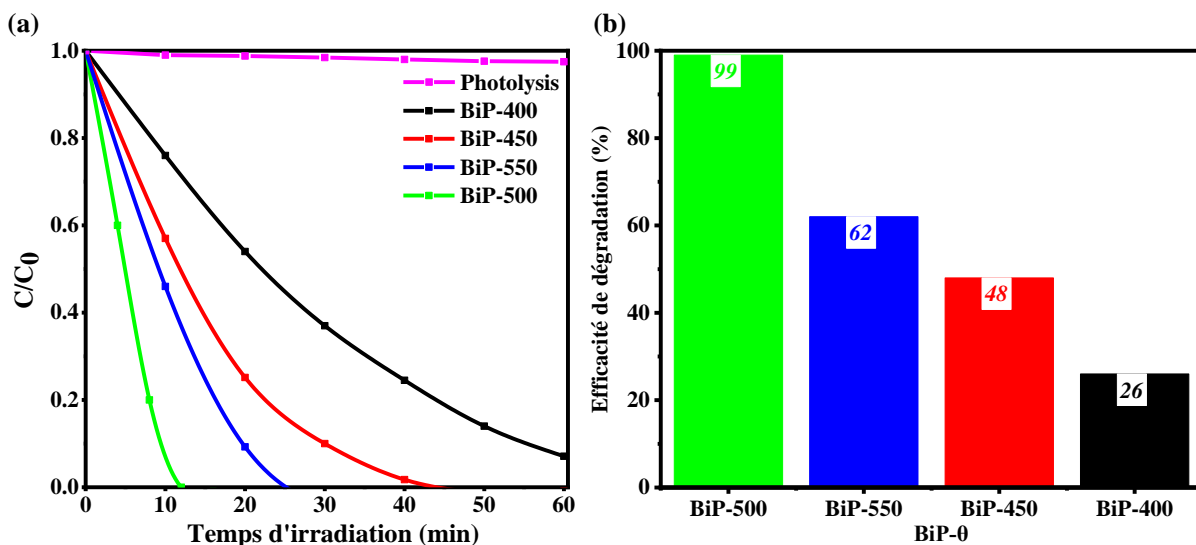


Figure III. 15 : (a) Variation de C/C_0 de la RhB en fonction du temps d'illumination UV et (b) taux de dégradation après 12 minutes en présence des photocatalyseurs BiP- θ .

Les constantes de vitesse K (min^{-1}) sont déterminées par application d'une cinétique de pseudo-premier ordre. La **Figure III. 16-a** montre la variation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps de la photocatalyse. Les valeurs des constantes de vitesse K (min^{-1}) sont rassemblées dans la **Figure III. 16-b**. Les allures des courbes $\ln(C_0/C)$ fonction de t s'écartent légèrement de la linéarité attendue pour une cinétique du premier ordre, ce qui induit une incertitude sur les valeurs de K . La légère courbure observée résulte de plusieurs causes possibles : incertitudes sur les mesures, modification du milieu au fur et à mesure de la dégradation des molécules. La phase BiP-500 présente la constante de vitesse la plus élevée $K = 0,28 \text{ min}^{-1}$ qui est le double de celle mesurée pour la phase BiP-550, et qui est 7 fois plus élevée que celle observée avec le photocatalyseur BiP-400.

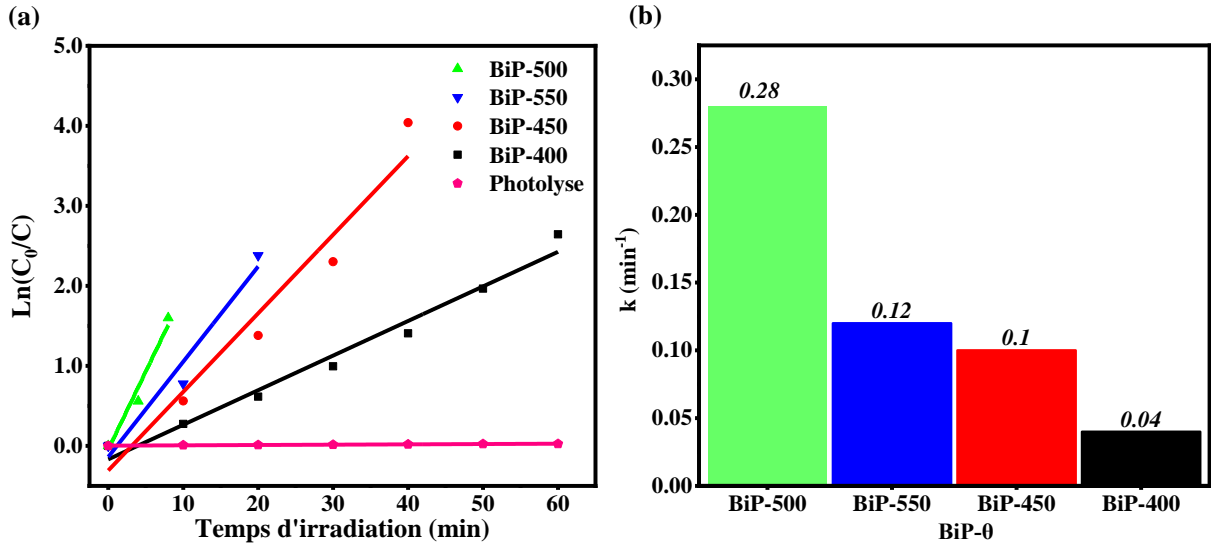


Figure III. 16 : (a) Cinétique de pseudo-premier ordre et (b) constantes de vitesse apparentes k (min^{-1}) associées à la photodégradation de la RhB par BiP- θ sous UV.

L'activité photocatalytique accrue de BiP-500 peut être interprétée en faisant appel à deux effets distincts pouvant influencer les valeurs de constantes K :

- La formation d'hétérojonctions entre phases polymorphes de type [nMBIP/mMBIP], induisant une meilleure séparation des paires $[e^-/h^+]$.
- Une surface spécifique importante, suggérée par l'analyse MEB révélant des tailles moyennes de cristallites plus petites par rapport aux autres échantillons BiP- θ ,

Le **Tableau III. 4** présente une corrélation entre les tailles des bâtonnets formés provenant des analyses MEB et les constantes de vitesse pour chaque échantillon BiP- θ . Il est clair que la performance photocatalytique la plus élevée est liée à la petite taille des bâtonnets de BiP-500 constitués d'un système biphasique de polymorphes nMBIP et mMBIP. Dans d'autres travaux, il a été constaté que la formation de la jonction de phases nMBIP/mMBIP pouvait être établie lors du recuit du HBIP à 500 °C [15,28].

Tableau III. 4 : Corrélation entre les tailles de bâtonnets D à partir des analyses MEB et les constantes de vitesse dans le cas de la photodégradation de la RhB par les matériaux BiP- θ .

BiP- θ	BiP-400	BiP-450	BiP-500	BiP-550
Taille des grains ($l \times L$) (nm)	2000 × 6000	1000 × 4000	100 × 1000	500 × 1500
Constante de vitesse k (min^{-1})	0,04	0,10	0,28	0,12

III. 4. 4. 3. Exploration de l'activité photocatalytique de nMBIP/mMBIP (BiP-500)

a. Photodégradation des polluants organiques récalcitrants par BiP-500

Pour s'assurer de l'activité photocatalytique de BiP-500, des tests supplémentaires ont été réalisés sur la dégradation de plusieurs polluants organiques : Bleu de méthylène, hélianthine et amoxicilline. L'équilibre d'adsorption-désorption est atteint après une heure d'agitation sans UV. La vitesse de dégradation a été suivie en mesurant l'absorbance de la longueur d'onde à l'absorbance maximale λ_{max} pour chaque contaminant modèle.

L'évolution de l'intensité des diverses bandes des polluants est présentée sur la **Figure III. 17**. Nous constatons nettement que ces intensités à λ_{max} diminuent avec le temps d'illumination UV ; la bande de l'antibiotique AMX a partiellement diminué après 50 minutes d'UV, celles des colorants cationiques RhB et BM a complètement disparu après 12 minutes d'illumination UV et celle du colorant anionique hélianthine a montré une extinction partielle même après 20 minutes d'irradiation.

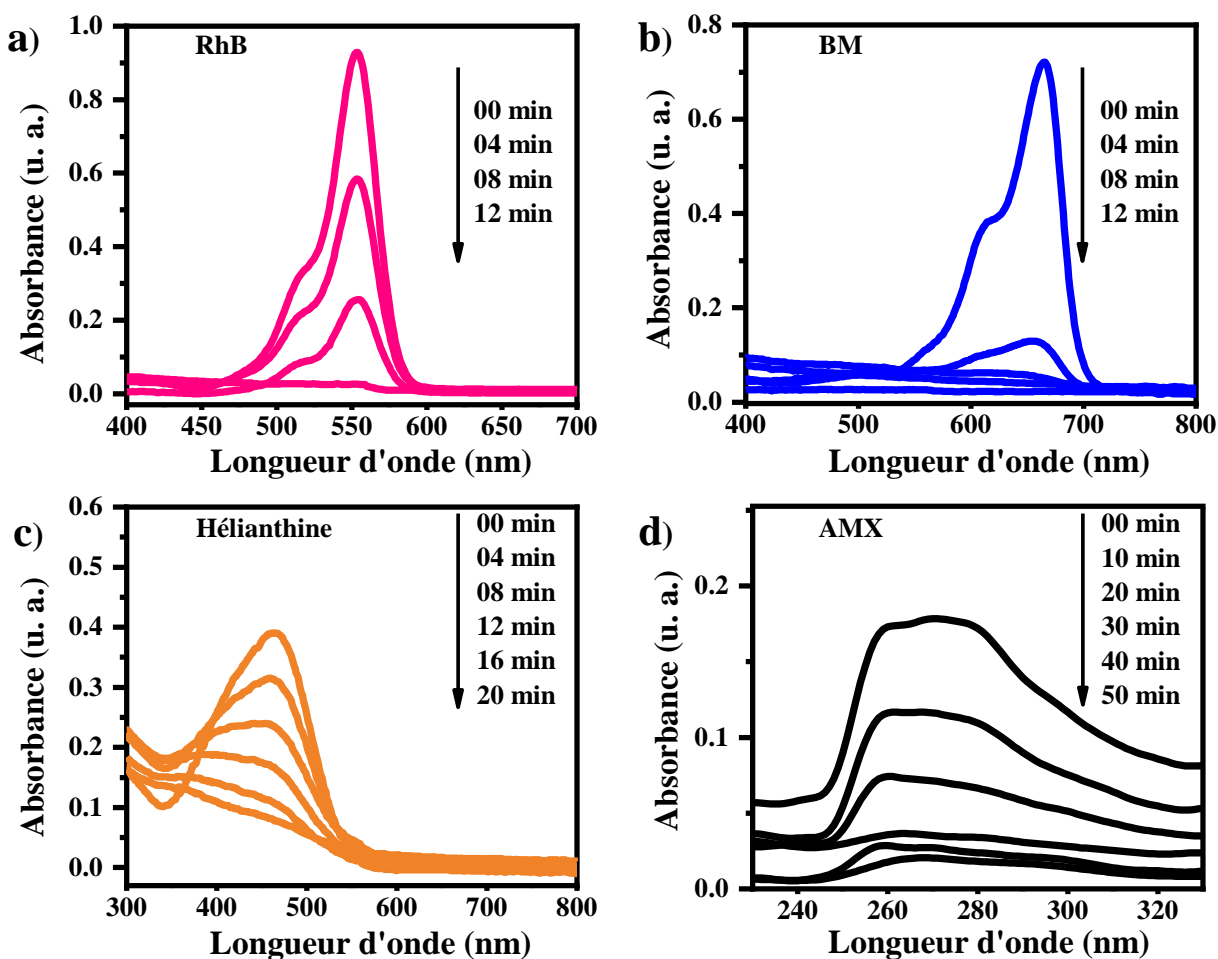


Figure III. 17 : Évolution des spectres d'absorbance UV-Vis de (a) la RhB, du (b) BM, de (c) l'hélianthine et de (d) l'AMX.

b. Aspect cinétique et ordre de dégradation des polluants modèles par BiP-500

Les courbes C/C_0 des polluants RhB, BM et Hélianthine, en fonction du temps d'illumination, sont rassemblées dans la **Figure III. 18-a**, et celle de l'antibiotique AMX est présentée dans la **Figure III. 18-b**. La dégradation maximale du colorant BM est atteinte au bout de 14 minutes d'irradiation UV. Cependant, pour le colorant anionique hélianthine, la dégradation est d'environ 81 % après 20 minutes de rayonnement. D'autre part, l'AMX subit une dégradation de 92 % après 50 minutes.

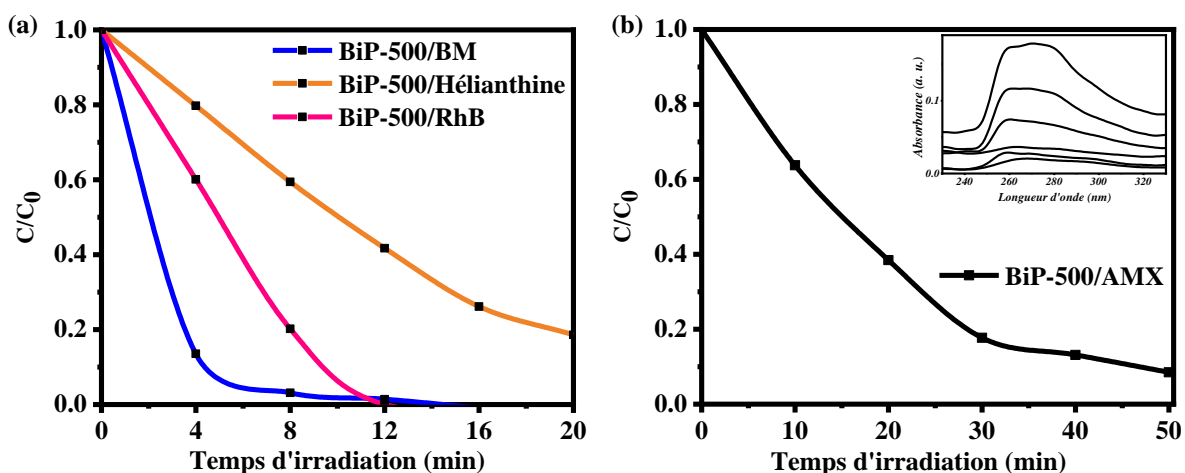


Figure III. 18 : Evolution du rapport C/C_0 en fonction du temps d'irradiation UV des colorants RhB, BM et hélianthine (a) et de l'antibiotique AMX (b) en présence du photocatalyseur BiP-500.

La **Figure III. 19-a** rassemble les courbes cinétiques $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation. Nous observons que le contaminant le plus rapide dégradé est le colorant BM, avec une constante de vitesse K de l'ordre de $0,36 \text{ min}^{-1}$. La RhB, l'hélianthine et l'amoxicilline ont des constantes de vitesse K de $0,28$, $0,09$ et $0,05 \text{ min}^{-1}$, respectivement (**Figure III. 19-b**). Le colorant anionique hélianthine ($K = 0,09 \text{ min}^{-1}$) a subi une photodégradation réduite par rapport aux colorants cationiques, ce qui pourrait être expliquée par la contradiction de charges sur la surface du photocatalyseur. Ces activités ont montré que le photocatalyseur BiP-500 n'était pas sélectif et pouvait dégrader plusieurs contaminants organiques en milieu aqueux.

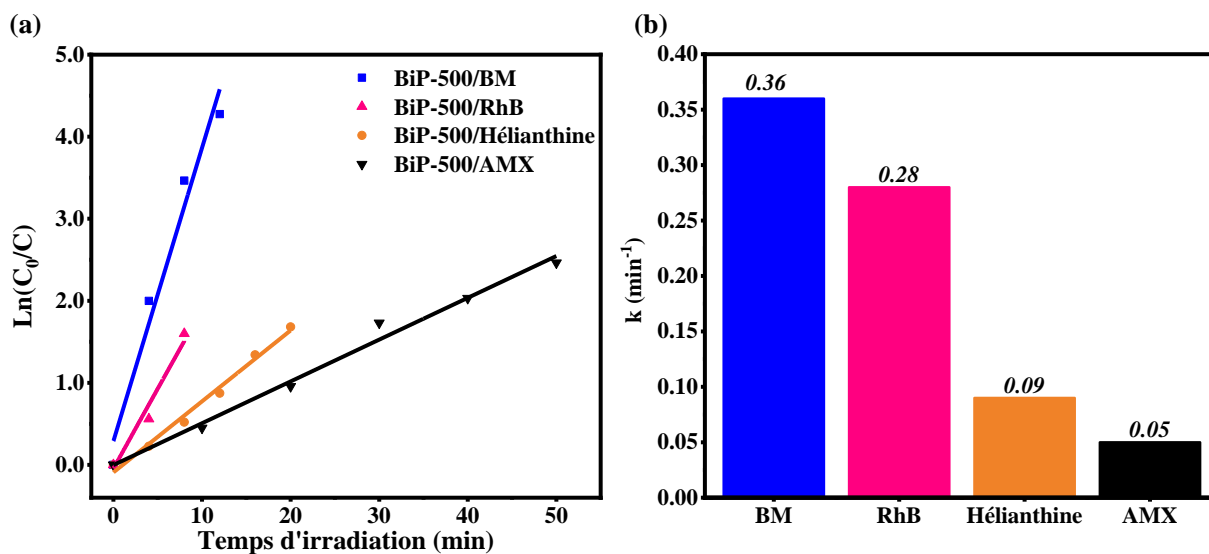


Figure III. 19 : (a) Cinétique de pseudo-premier ordre et (b) constantes de vitesse apparentes k (min^{-1}) de photodégradation de BM, RhB, Hélianthine et AMX par BiP-500 sous irradiation UV.

c. Effet de pH sur la décomposition des polluants par BiP-500

Nous étudions dans cette section l'effet du pH du milieu sur la photodégradation du contaminant anionique, l'Hélianthine, en présence du photocatalyseur BiP-500. Pour cela, il est indispensable de déterminer le point de charge zéro (pH_{PZC} , Point of Zero Charge) du catalyseur BiP-500. Par définition, le pH_{PZC} est un concept lié au phénomène d'adsorption, et il décrit la condition dans laquelle la densité de charge électrique sur la surface est nulle. Il est lié aux espèces de charge sur la surface du catalyseur pour lesquelles la densité de charge électrique est égale à zéro. En d'autres termes, il est lié aux propriétés amphotères du catalyseur dans lequel les groupes fonctionnels acides peuvent compenser les groupes basiques [29].

Pour déterminer expérimentalement le pH_{PZC} du catalyseur efficace, BiP-500, cinq solutions de différents pH (2, 4, 6, 8 et 10) ont été préparées dans une solution de NaCl (0,5 M). Ensuite, après 24 heures d'agitation, le pH final (pH_f) a été mesuré et présenté comme le tracé de la différence $\Delta pH = pH_f - pH_i$. Comme le montre la **Figure III. 20-a**, la valeur ΔpH était égale à zéro pour $pH_i = pH_{PZC} = 5,5$. En dessous de ce point ($pH < pH_{PZC}$), la surface du BiP-500 est chargée positivement tandis qu'au-dessus ($pH > pH_{PZC}$), la surface du catalyseur est chargée négativement. Les grandes efficacités photocatalytiques concernant les colorants cationiques RhB et BM sont dues à l'attraction électrostatique entre les colorants et le catalyseur BiP-500 qui est chargé négativement au pH naturel de la solution ($pH = 7$). La faible efficacité du composé anionique Hélianthine est due à la répulsion électrostatique entre le catalyseur et le colorant qui est chargé négativement.

L'effet du pH de la solution sur la photocatalyse a été étudié pour l'élimination de l'Hélianthine. La **Figure III. 20-b** représente le taux de dégradation de l'Hélianthine dans 3 milieux de pH différents 3, 6 et 9, sur 16 minutes d'illumination. Les activités photocatalytiques du colorant anionique ont été développées dans la solution acide ($pH = 3$) avec une efficacité maximale de 85 % au lieu de 74 % dans la solution à pH 6. Alors que l'efficacité a diminué pour atteindre moins de 38 % lorsque le pH tend vers une valeur basique. On peut conclure que, lorsque le pH est inférieur à $pH_{PZC} = 5,5$, la surface du catalyseur est supposée être chargée positivement, ce qui pourrait minimiser la répulsion électrostatique de colorant-catalyseur, alors qu'en augmentant le pH, les répulsions électrostatiques sont plus élevées entre le catalyseur chargé négativement et le colorant anionique Hélianthine : ceci pourrait être à l'origine de la diminution des efficacités photocatalytiques en milieu basique.

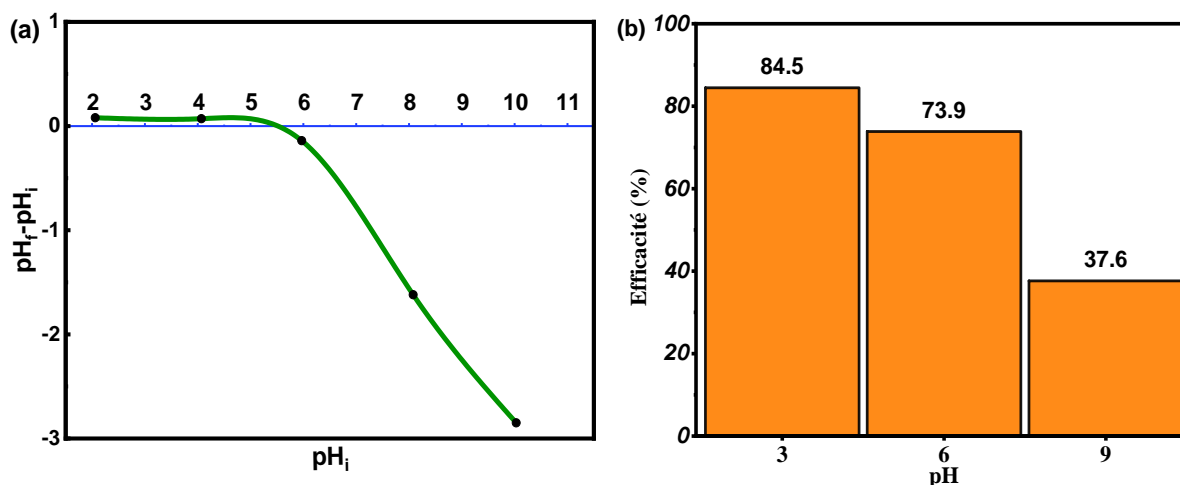


Figure III. 20 : (a) Analyse du point de charge zéro (pH_{PZC}) du BiP-500 ; (b) photodégradation de l'Hélianthine par le BiP-500 dans différentes solutions de pH pendant 16 minutes de photocatalyse sous UV.

III. 4. 4. 4. Mécanisme de dégradation améliorée du BiP-500

Afin d'explorer le mécanisme de dégradation des polluants organiques examinés, des tests de piégeage ont été réalisés pour identifier les espèces oxydantes réactives (EOR) qui pourraient apparaître lors de la dégradation des polluants organiques en présence du photocatalyseur sous lumière UV. Chaque espèce oxydante réactive contribue à la photodégradation : les trous photogénérés (h^+), les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) et les radicaux superoxydes ($\cdot\text{O}^{2-}$). Ainsi, pour identifier ces espèces oxydantes réactives, il a été nécessaire d'utiliser des piègeurs diversifiés. Le photocatalyseur mixte BiP-500 a été utilisé dans le cas de la photodégradation de la RhB. Pour distinguer h^+ , $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}^{2-}$ comme des espèces possibles, nous avons utilisé l'acide disodique éthylène diamine tétra-acétique (EDTA-2Na) pour piéger h^+ , l'alcool isopropylique (IPA,) pour piéger $\cdot\text{OH}$ et l'acide L-ascorbique pour piéger les espèces $\cdot\text{O}^{2-}$. Les tests photocatalytiques ont été réalisés en présence des piègeurs pendant 12 minutes d'illumination UV.

La **Figure III. 21** montre le taux d'efficacité des piègeurs ainsi que leurs constantes k liées à la cinétique de photodégradation. On y observe ainsi que, en l'absence de piègeurs, la photodégradation de la RhB par BiP-500 est maximale, ce qui signifie que toutes les espèces oxydantes sont actives dans ce cas. En présence de piègeurs et de photocatalyseur, l'activité photocatalytique diminue : les piègeurs IPA et EDTA-2Na ont inhibé l'action de $\cdot\text{OH}$ et h^+ , respectivement, tandis que l'acide L-ascorbique a inhibé l'action de $\cdot\text{O}^{2-}$ et a fortement limité le mécanisme de photodégradation (2 %). De plus, l'étude cinétique démontre clairement que la réaction photocatalytique en présence du piègeur des espèces $\cdot\text{O}^{2-}$

était très lente avec une constante k de $0,0013 \text{ min}^{-1}$, alors que celles des autres piègeurs $\cdot\text{OH}$ et h^+ étaient plus rapides avec des constantes k de $0,0600 \text{ min}^{-1}$ et $0,0290 \text{ min}^{-1}$, respectivement. En d'autres termes, toutes les espèces oxydantes réactives : h^+ , $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}_2^-$ contribuent à la photodégradation de la RhB dans le système mixte nMBIP/mMBIP, avec un taux élevé pour les radicaux superoxydes ($\cdot\text{O}_2^-$).

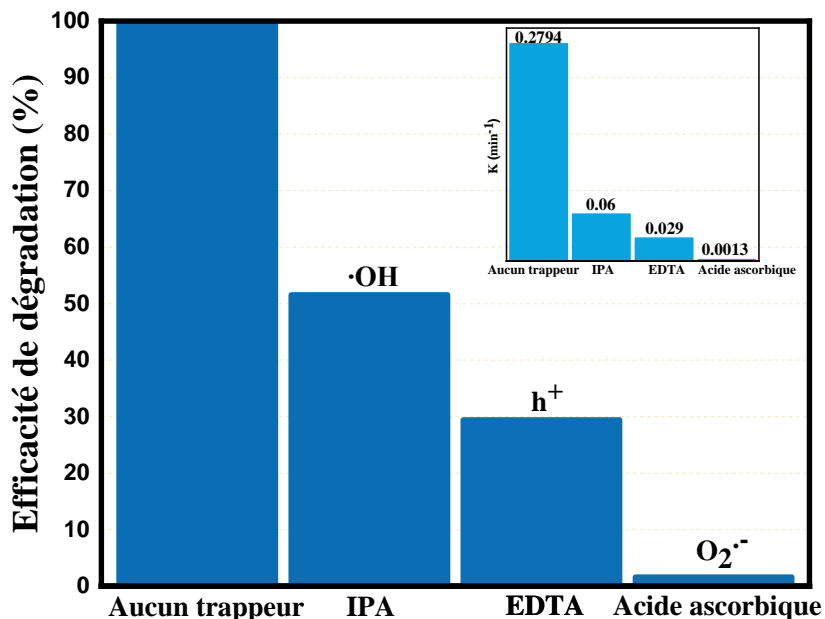
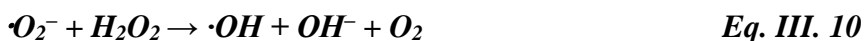
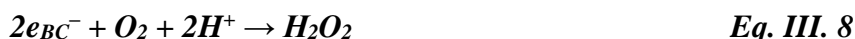
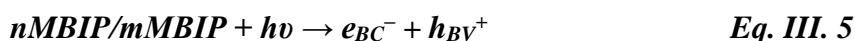


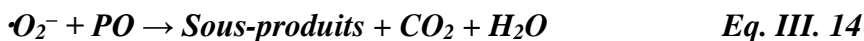
Figure III. 21 : Dégradation et constantes de vitesse K des tests de piégeage des espèces oxydantes réactives pour le photocatalyseur BiP-500.

L'amélioration observée de l'activité photocatalytique du BiP-500 pourrait être donc attribuée à la formation de jonctions entre phases monocliniques mMBIP et nMBIP, qui ont conduit à la génération d'une hétérojonction de type II. De plus, il a été rapporté que le mécanisme photocatalytique et le comportement de transfert des porteurs sont fortement liés au type de semi-conductivité du photocatalyseur, à son niveau de Fermi et à ses potentiels de bord de bande de conduction (BC) et bande de valence (BV) [30–32]. La différence entre la fonction de travail des deux semi-conducteurs purs peut conduire à la formation d'un champ électrique intégré à l'interface d'hétérojonction et, par la suite, au transfert de porteurs de charge [33]. Des recherches antérieures ont démontré que l'hétérojonction de type II nMBIP/g- C_3N_4 peut être formée grâce à leurs fonctions de travail de 6,85 eV et 4,68 eV pour nMBIP et g- C_3N_4 , respectivement [17]. Les potentiels BC/BV (par rapport au SCE) sont calculés, sur la base des données rapportées, comme étant -1,00/0,28 pour le nMBIP et -0,98/0,32 pour le mMBIP [18]. Les potentiels BC/BV du nMBIP sont plus négatifs que ceux du mMBIP, ce qui favorise une meilleure séparation des porteurs de charge dans l'hétérojonction nMBIP/mMBIP et

améliore ainsi son activité photocatalytique. Le mécanisme de la dégradation photocatalytique améliorée des polluants organiques examinés par l'hétérojonction nMBIP/mMBIP est illustré graphiquement dans la **Figure III. 22**. Ainsi, lorsque le système mixte nMBIP/mMBIP est éclairé par la lumière UV, les électrons s'excitent vers la bande de conduction et laissent simultanément les trous dans leur bande de valence, selon la réaction de l'équation (**Eq. III. 5**). Les électrons dans la BC inférieure (e_{BC}^-) réagissent avec l'oxygène pour former $\cdot O_2^-$ et ensuite $\cdot OH$, en raison des potentiels de $O_2/\cdot O_2^-$ (0,371 V vs. SCE) et O_2/H_2O_2 (0,457 vs. SCE) qui sont plus positifs que la BC, par les formules de réaction chimique (**Eq. III. 6-10**) [34,35]. D'autre part, en raison des potentiels d'oxydoréduction de $H_2O/\cdot OH$ (2,479 vs SCE) et de $OH^-/\cdot OH$ (1,649 vs SCE) qui sont supérieurs, les trous photogénérés au niveau de la BV (h_{BV}^+) réagissent avec OH^- et H_2O pour produire les radicaux $\cdot OH$, via les réactions photocatalytiques des **Eq. III. 11-12** [36,37].



Ainsi, les radicaux hydroxyle ($\cdot OH$) et superoxyde ($\cdot O_2^-$) réagiront avec les polluants organiques (PO) pour produire des sous-produits non toxiques, CO_2 et H_2O , selon les réactions **Eq. III. 13-14**. En outre, les trous photo-induits (h_{BV}^+) réagiront également directement avec les molécules organiques examinées pour former de petites molécules non toxiques, CO_2 et H_2O , selon la réaction photocatalytique de l'**Eq. III. 15**.



Sur la base des expériences de piégeage des EOR, il a été déduit que tous les h^+ , $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}_2^-$ participent à la photodégradation par l'hétérojonction nMBIP/mMBIP, ce qui est cohérent avec le mécanisme de photodégradation proposé.

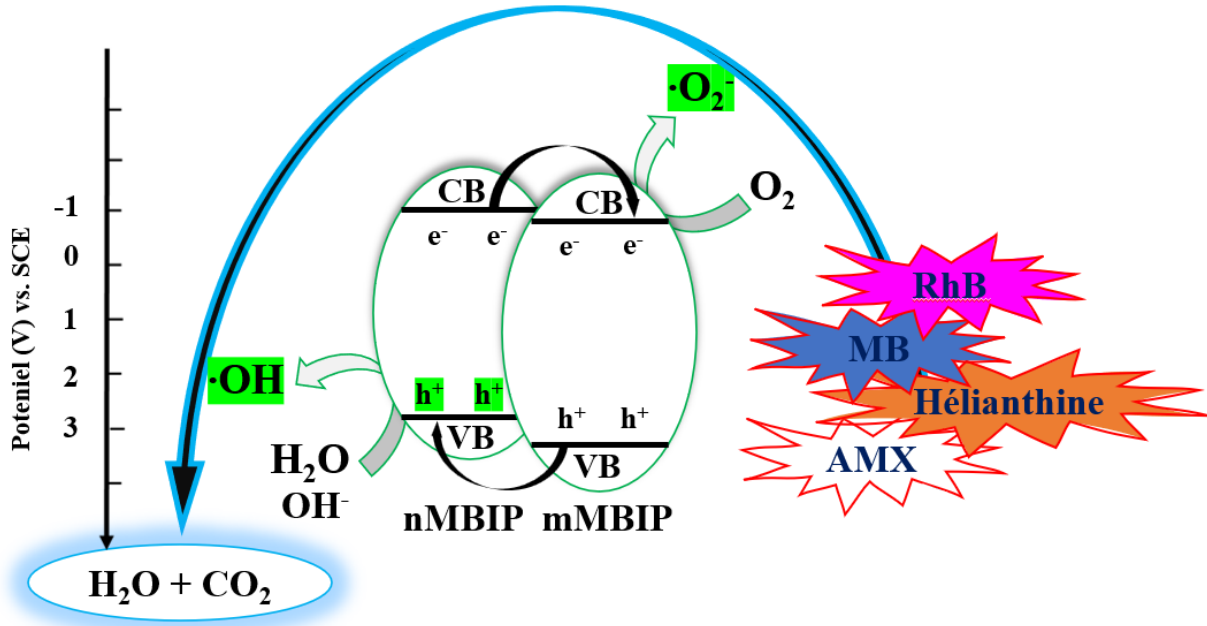


Figure III. 22 : Mécanisme de l'activité photocatalytique améliorée pour la dégradation des polluants organiques examinés par BiP-500 à hétérojonction nMBIP/mMBIP.

III. 4. 4. 5. Tests de régénération

La régénération du photocatalyseur BiP-500 a été étudiée en effectuant 4 cycles de photodégradation de la RhB. Les tests de régénération présentés dans la **Figure III. 23**, révèlent la grande stabilité et la réutilisabilité du BiP-500. Après chaque cycle de photocatalyse, l'activité photocatalytique diminue modérément de seulement 2 %, en diminuant après 4 cycles à 93 % de dégradation. Ces résultats montrent clairement la haute efficacité du système mixte BiP-500 pour la photodégradation des polluants organiques après plusieurs cycles de photocatalyse par le même catalyseur, BiP-500.

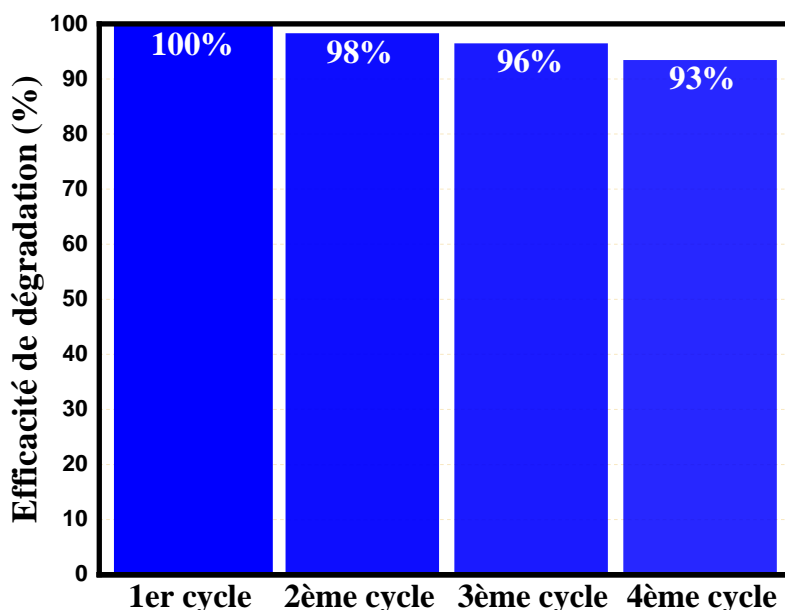


Figure III. 23 : Evaluation de la réutilisation du BiP-500 pour la dégradation de la RhB sous irradiation UV.

III. 5. Etude des propriétés photoluminescentes

Les spectres de photoluminescence des échantillons BiP- θ ont été enregistrés sur une large gamme de longueur d'onde de 400 à 1200 nm (soit, de 3,1 à 1,03 eV), avec l'utilisation d'une source d'excitation de $\lambda_{\text{exc}} = 364$ nm. A l'aide du programme Labspec, les spectres de la photoluminescence des photocatalyseurs BiP-400, BiP-450, BiP-500 et BiP-550 sont rassemblés sur la **Figure III. 24**. Nous observons de larges bandes d'émission dans la gamme 400 - 1200 nm pour tous les BiP- θ ($\theta = 400, 450, 500$ et 550 °C), avec un maximum d'émission autour de 518 nm, correspondant à une luminescence verte. Il est signalé dans la littérature que les cations Bi^{3+} , de configuration de niveaux d'énergie par ordre croissant : $^1\text{S}_0, ^3\text{P}_0, ^3\text{P}_1, ^3\text{P}_2$ et $^1\text{P}_1$, peuvent émettre à des longueurs d'onde voisines de 470 nm, attribuée aux transitions $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ [38]. Dans le cas de BiPO_4 , Fei *et al.* ont montré que pour $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm, le polymorphe hexagonal HBIP et le monoclinique $\text{P}2_1/\text{n}$ nMBIP affichent la même position d'émission à 437 nm ; cependant, l'intensité d'émission de BiPO_4 dans la phase monoclinique $\text{P}2_1/\text{n}$ est plus élevée que celle de BiPO_4 dans la phase hexagonale en raison de la variation de la morphologie dans les deux phases [39].

Dans notre travail, on constate que les composés BiP-400 et BiP-450 sont caractérisés par une émission singulière à 518 nm (2,4 eV) associée à la fois à la phase hexagonale $\text{P}3_121$ (HBIP) et à la phase monoclinique $\text{P}2_1/\text{n}$ (nMBIP). Les composés BiP-500 et BiP-550 ont montré les mêmes

émissions à 518 nm (2,40 eV) (luminescence verte) et 610 nm (2,03 eV) (luminescence orange), qui correspondent aux phases monocliniques nMBIP et mMBIP respectivement [1,40]. L'émission à 437 nm de la littérature est observée dans nos spectres mais avec une faible intensité. Les émissions vertes (518 nm) et oranges (610 nm) de nos échantillons sont très probablement dues aux défauts structuraux (lacunes et ou interstitiels) impliquant des niveaux d'énergie supplémentaires dans la bande interdite.

Il faut remarquer que les émissions de BiP-500 et BiP-550 sont faibles par rapport à celles des autres composés ce qui pourrait être lié à une recombinaison réduite des paires électron-trou photoexcitées. Les résultats de photoluminescence sont en bon accord avec les activités photocatalytiques améliorées pour la dégradation des composés organiques testés.

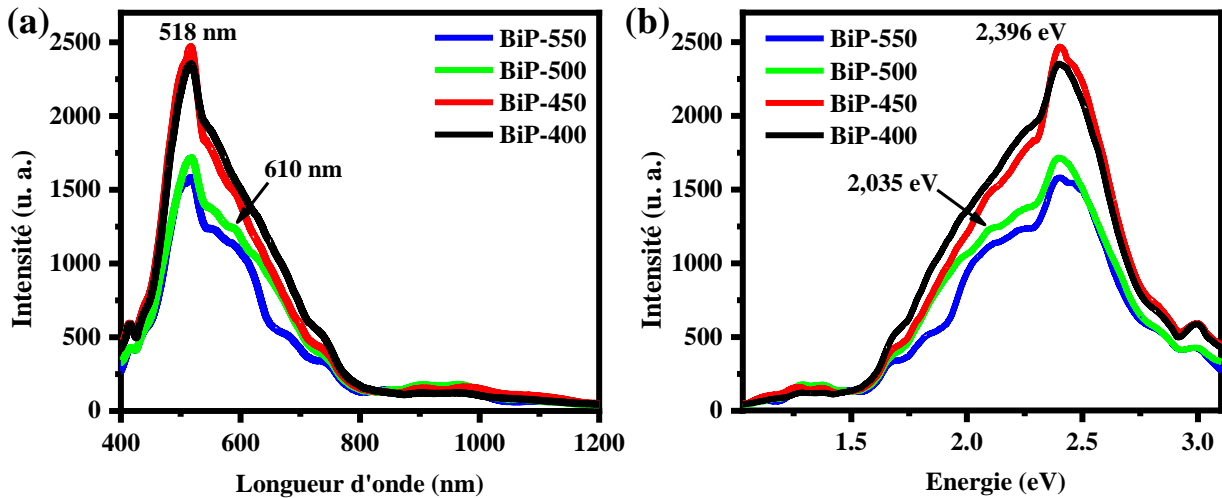


Figure III. 24 : Spectres de photoluminescence de matériaux $\text{BiP-}\theta$ excités par $\lambda_{\text{exc}} = 364 \text{ nm}$ (a) en fonction de longueur d'onde et (b) en fonction de l'énergie en eV.

La **Figure III. 25** représente l'intensité maximale I_{max} de la bande de photoluminescence à λ_{max} , l'énergie E_{max} (eV) associée à λ_{max} et la constante de vitesse apparente K (min^{-1}) en fonction de la température de calcination θ . D'après la **Figure III. 22-a**, l'énergie maximale E_{max} (eV) reste constante tout au long de la température de calcination, ce qui montre que les photocatalyseurs $\text{BiP-}\theta$ subissent des émissions uniformes en énergie. En revanche, l'intensité photoluminescente montre une augmentation pour le BiP calciné à 400 et à 450 °C (BiP-400 et BiP-450) par rapport à ceux calcinés à 500 et à 550 °C (BiP-500 et BiP-550). Ce changement d'intensité est en adéquation avec les propriétés photocatalytiques des $\text{BiP-}\theta$. D'après la **Figure III. 22-b** qui relie à la fois l'évolution des propriétés photoluminescentes et photocatalytiques sur les matériaux $\text{BiP-}\theta$, nous observons que l'intensité de

photoluminescence des matériaux est inversement proportionnelle aux activités photocatalytiques ; les intensités d'émission PL concernant BiP-400 et BiP-450 sont significatives mais elles correspondent à des activités photocatalytiques faibles en relation avec des taux élevés des recombinaisons des paires électron-trou photo-induites.

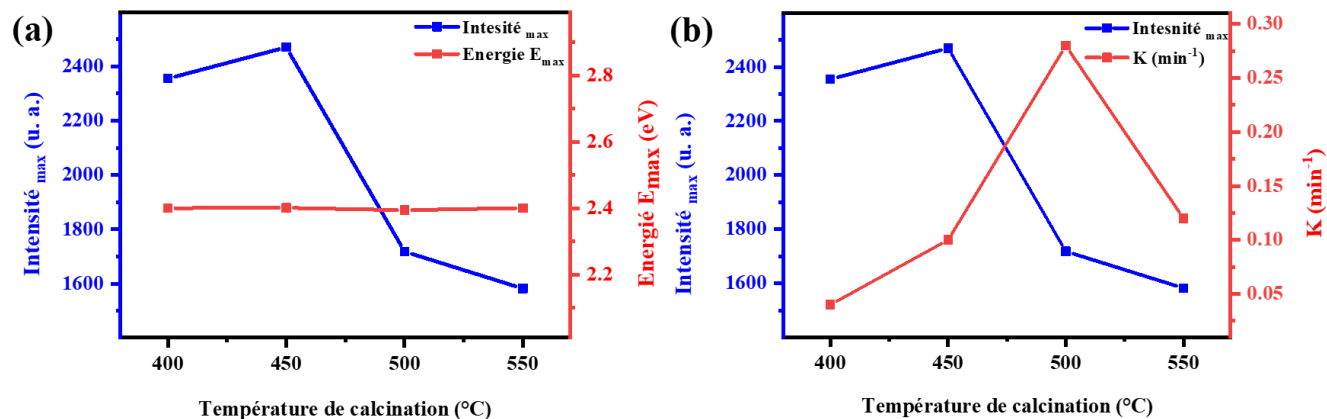


Figure III. 25 : (a) Variation de l'intensité maximale de luminescence I_{max} et de l'énergie E_{max} associée à λ_{max} , et (b) comparaison de l'efficacité de la dégradation et de la photoluminescence en fonction de température de calcination θ .

III. 6. Conclusion

Dans ce chapitre, des photocatalyseurs polymorphes BiPO₄ ont été synthétisés avec succès par une approche nouvellement développée, reposant sur un processus de coprécipitation en milieu acide suivi de traitements thermiques de 400 à 550 °C. Différents polymorphes de BiPO₄ ont été obtenus en fonction de la température de traitement thermique. Le système obtenu à 500 °C est constitué d'un système biphasé constitué de phases monocliniques nMBIP et mMBIP.

L'étude des activités photocatalytiques de la série a permis de comparer les efficacités photocatalytiques en fonction de la température de traitement thermique : la meilleure performance photocatalytique a été obtenue pour le système mixte biphasé (nMBIP/mMBIP) BiP-500. Cette amélioration a été attribuée à deux effets : l'augmentation de la surface spécifique du système biphasé et la formation d'hétérojonctions entre cristallites [nMBIP / mMBIP].

Le photocatalyseur BiP-500 a été expérimenté pour photodégrader plusieurs polluants organiques tels que les colorants RhB, BM, hélianthine et l'antibiotique AMX. L'effet du pH sur la photodégradation a montré que le photocatalyseur BiP-500 était très efficace pour les polluants organiques anioniques dans un environnement acide, en raison des répulsions plus faibles entre le photocatalyseur et le contaminant. Des tests de piégeage sur les actions des trous photoinduits h⁺, des espèces ·OH et ·O₂⁻ ont mis en évidence que toutes les espèces oxydantes réactives sont photogénérées lors des dégradations photocatalytiques avec un taux majeur provenant de ·O₂⁻.

L'analyse de la photoluminescence des échantillons BiP-θ sous excitation UV a révélé des émissions photoluminescentes avec une luminescence verte et orange due aux défauts structuraux. Les intensités PL les plus faibles ont été attribuées à BiP-500, ce qui est cohérent avec une meilleure séparation trou-électron induite par les systèmes d'interfaces nMBIP/ mMBIP.

Références bibliographiques

- [1] A. Bouddouch, E. Amaterz, B. Bakiz, A. Taoufyq, F. Guinneton, S. Villain, J.R. Gavarri, M. Ezahri, J.C. Valmalette, A. Benlhachemi, Role of thermal decomposition process in the photocatalytic or photoluminescence properties of BiPO₄ polymorphs, *Water Environ. Res.* 92 (2020) 1874–1887. <https://doi.org/10.1002/wer.1340>.
- [2] R.C.L. MOONEY-SLATER, Polymorphic forms of bismuth phosphate, *Zeitschrift Für Krist. - Cryst. Mater.* 117 (1962) 371–385. <https://doi.org/10.1524/ZKRI.1962.117.16.371>.
- [3] M. Zhao, L. Li, L. Yang, J. Zheng, G. Li, Exploring the unique electrical properties of metastable BiPO₄ through switchable phase transitions, *CrystEngComm.* 15 (2012) 609–615. <https://doi.org/10.1039/C2CE26168E>.
- [4] S.N. Achary, D. Errandonea, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández, F.J. Manjón, P.S.R. Krishna, S.J. Patwe, V. Grover, A.K. Tyagi, Experimental and theoretical investigations on the polymorphism and metastability of BiPO₄, *Dalt. Trans.* 42 (2013) 14999–15015. <https://doi.org/10.1039/C3DT51823J>.
- [5] A. Bouddouch, B. Akhsassi, E. Amaterz, B. Bakiz, A. Taoufyq, S. Villain, F. Guinneton, A. El Aamrani, J.-R. Gavarri, A. Benlhachemi, A.E.A.B. Com, Photodegradation under UV Light Irradiation of Various Types and Systems of Organic Pollutants in the Presence of a Performant BiPO₄ Photocatalyst, *Catal.* 2022, Vol. 12, Page 691. 12 (2022) 691. <https://doi.org/10.3390/CATAL12070691>.
- [6] B. Romero, S. Bruque, M.A.G. Aranda, J.E. Iglesias, Syntheses, Crystal Structures, and Characterization of Bismuth Phosphates, *Inorg. Chem.* 33 (2002) 1869–1874. <https://doi.org/10.1021/IC00087A023>.
- [7] O. Pawlig, V. Schellenschläger, H.D. Lutz, R. Trettin, Vibrational analysis of iron and zinc phosphate conversion coating constituents, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 57 (2001) 581–590. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(00\)00410-8](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(00)00410-8).
- [8] E.N. Silva, A.P. Ayala, I. Guedes, C.W.A. Paschoal, R.L. Moreira, C.K. Loong, L.A. Boatner, Vibrational spectra of monazite-type rare-earth orthophosphates, *Opt. Mater. (Amst).* 29 (2006) 224–230. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2005.09.001>.
- [9] H. Assaoudi, A. Ennaciri, A. Rulmont, Vibrational spectra of hydrated rare earth

- orthophosphates, *Vib. Spectrosc.* 25 (2001) 81–90. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(00\)00109-0](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(00)00109-0).
- [10] S.Y. Oh, D. Il Yoo, Y. Shin, G. Seo, FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide, *Carbohydr. Res.* 340 (2005) 417–428. <https://doi.org/10.1016/J.CARRES.2004.11.027>.
- [11] W. Bues, W. Brockner, D. Grünwald, Verbesserte probenanordnung zur aufnahme von Ramanspektren geschmolzener salze, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 28 (1972) 1519–1524. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(72\)80121-1](https://doi.org/10.1016/0584-8539(72)80121-1).
- [12] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *Phys. Status Solidi.* 15 (1966) 627–637. <https://doi.org/10.1002/PSSB.19660150224>.
- [13] Z. Wu, J. Liu, Q. Tian, W. Wu, Efficient Visible Light Formaldehyde Oxidation with 2D p-n Heterostructure of BiOBr/BiPO₄ Nanosheets at Room Temperature, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 5008–5017. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.7B00412>.
- [14] Y.A. Hizhnyi, S.G. Nedilko, V.P. Chornii, M.S. Slobodyanik, I. V. Zatovsky, K. V. Terebilenko, Electronic structures and origin of intrinsic luminescence in Bi-containing oxide crystals BiPO₄, K₃Bi₅(PO₄)₆, K₂Bi(PO₄)(MoO₄), K₂Bi(PO₄)(WO₄) and K₅Bi(MoO₄)₄, *J. Alloys Compd.* 614 (2014) 420–435. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2014.06.111>.
- [15] Y. Guo, P. Wang, J. Qian, Y. Ao, C. Wang, J. Hou, Phosphate group grafted twinned BiPO₄ with significantly enhanced photocatalytic activity: Synergistic effect of improved charge separation efficiency and redox ability, *Appl. Catal. B Environ.* 234 (2018) 90–99. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2018.04.036>.
- [16] X. Zhu, Y. Yan, Y. Wang, T. Long, J. Wan, C. Sun, Y. Guo, A facile synthesis of Ag₃PO₄/BiPO₄ p-n heterostructured composite as a highly efficient photocatalyst for fluoroquinolones degradation, *Environ. Res.* 203 (2022) 111843. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2021.111843>.
- [17] X. Ma, J. Hu, H. He, S. Dong, C. Huang, X. Chen, New Understanding on Enhanced Photocatalytic Activity of g-C₃N₄/BiPO₄ Heterojunctions by Effective Interfacial Coupling, *ACS Appl. Nano Mater.* 1 (2018) 5507–5515. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01012>.

- [18] C. Pan, D. Li, X. Ma, Y. Chen, Y. Zhu, Effects of distortion of PO₄ tetrahedron on the photocatalytic performances of BiPO₄, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 1399–1405. <https://doi.org/10.1039/c1cy00261a>.
- [19] X. Zhu, Y. Wang, Y. Guo, J. Wan, Y. Yan, Y. Zhou, C. Sun, Environmental-friendly synthesis of heterojunction photocatalysts g-C₃N₄/BiPO₄ with enhanced photocatalytic performance, *Appl. Surf. Sci.* 544 (2021) 148872. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2020.148872>.
- [20] A.C.M. Tello, M. Assis, R. Menasce, A.F. Gouveia, V. Teodoro, N. Jacomaci, M.A. Zaghete, J. Andrés, G.E. Marques, M.D. Teodoro, A.B.F. Da Silva, E. Longo, Microwave-Driven Hexagonal-to-Monoclinic Transition in BiPO₄: An In-Depth Experimental Investigation and First-Principles Study, *Inorg. Chem.* 59 (2020) 7453–7468. https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.0C00181/ASSET/IMAGES/LARGE/IC0C00181_004.JPEG.
- [21] X. Li, D. Wu, J. Yang, Q. Zhu, J. Wang, Y. Peng, T. Xie, H. Chen, Monoclinic BiPO₄: Preparation, photocatalytic properties in experiment and theoretical calculation, *Sol. Energy.* 220 (2021) 440–449. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2021.03.043>.
- [22] J. Li, H. Yuan, Z. Zhu, First-principles energy band calculation and one step synthesis of N-doped BiPO₄, *J. Alloys Compd.* 640 (2015) 290–297. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2015.04.028>.
- [23] D. Zhang, Y. Li, X. Chen, C. Li, L. Dong, Z. Wang, Wide spectra-responsive Polypyrrole-Ag₃PO₄/BiPO₄ co-coupled TiO₂ nanotube arrays for intensified photoelectrocatalysis degradation of PFOA, *Sep. Purif. Technol.* 287 (2022) 120521. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2022.120521>.
- [24] E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process, *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) 445–449. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.08.104>.
- [25] A. Bouddouch, E. Amaterz, R. Haounati, Y. Naciri, A. Taoufyq, B. Bakiz, F. Guinneton, *Materials Today: Proceedings Synthesis*, characterization and luminescence properties of manganese, *Mater. Today Proc.* 3 (2019) 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.058>.
- [26] L.Y. Yang, S.Y. Dong, J.H. Sun, J.L. Feng, Q.H. Wu, S.P. Sun, Microwave-assisted preparation, characterization and photocatalytic properties of a dumbbell-shaped ZnO photocatalyst, *J.*

- Hazard. Mater. 179 (2010) 438–443. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.023>.
- [27] T. Jia, J. Li, F. Long, F. Fu, J. Zhao, Z. Deng, X. Wang, Y. Zhang, Ultrathin g-C₃N₄ Nanosheet-Modified BiOCl Hierarchical Flower-Like Plate Heterostructure with Enhanced Photostability and Photocatalytic Performance, *Cryst.* 2017, Vol. 7, Page 266. 7 (2017) 266. <https://doi.org/10.3390/CRYST7090266>.
- [28] Y. Zhiu, Y. Liu, Y. Lv, Q. Ling, D. Liu, Y. Zhu, Enhancement of photocatalytic activity for BiPO₄ via phase junction, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 13041–13048. <https://doi.org/10.1039/C4TA01807A>.
- [29] Y. Naciri, H. Ait Ahsaine, A. Chennah, A. Amedlous, A. Taoufyq, B. Bakiz, M. Ezahri, S. Villain, A. Benlhachemi, Facile synthesis, characterization and photocatalytic performance of Zn₃(PO₄)₂ platelets toward photodegradation of Rhodamine B dye, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 1840–1847. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.009>.
- [30] L. Li, X. Sun, T. Xian, H. Gao, S. Wang, Z. Yi, X. Wu, H. Yang, Template-free synthesis of Bi₂O₂CO₃ hierarchical nanotubes self-assembled from ordered nanoplates for promising photocatalytic applications, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 24 (2022) 8279–8295. <https://doi.org/10.1039/D1CP05952A>.
- [31] Y. Gu, B. Guo, Z. Yi, X. Wu, J. Zhang, H. Yang, Morphology modulation of hollow-shell ZnSn(OH)₆ for enhanced photodegradation of methylene blue, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 653 (2022) 129908. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2022.129908>.
- [32] H. Yang, A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms, *Mater. Res. Bull.* 142 (2021) 111406. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2021.111406>.
- [33] Y. Wang, X. Sun, Z. Yi, X. Wu, G. Liu, Z. Pu, H. Yang, Construction of a Z-scheme Ag₂MoO₄/BiOBr heterojunction for photocatalytically removing organic pollutants, *Dalt. Trans.* 51 (2022) 18652–18666. <https://doi.org/10.1039/D2DT03345C>.
- [34] S. Wang, M. Li, H. Gao, Z. Yin, C. Chen, H. Yang, L. Fang, V. Jagadeesha Angadi, Z. Yi, D. Li, Construction of CeO₂/YMnO₃ and CeO₂/MgAl₂O₄/YMnO₃ photocatalysts and adsorption of dyes and photocatalytic oxidation of antibiotics: Performance prediction, degradation pathway and mechanism insight, *Appl. Surf. Sci.* 608 (2023) 154977.

<https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2022.154977>.

- [35] S. Wang, X. Chen, L. Fang, H. Gao, M. Han, X. Chen, Y. Xia, L. Xie, H. Yang, Double heterojunction CQDs/CeO₂/BaFe₁₂O₁₉ magnetic separation photocatalysts: Construction, structural characterization, dye and POPs removal, and the interrelationships between magnetism and photocatalysis, *Nucl. Anal.* 1 (2022) 100026. <https://doi.org/10.1016/J.NUCANA.2022.100026>.
- [36] M. Li, S. Wang, H. Gao, Z. Yin, C. Chen, H. Yang, L. Fang, J. Angadi Veerabhadrapa, Z. Yi, D. Li, Selective removal of antibiotics over MgAl₂O₄/C₃N₄/YMnO₃ photocatalysts: Performance prediction and mechanism insight, *J. Am. Ceram. Soc.* 106 (2023) 2420–2442. <https://doi.org/10.1111/JACE.18946>.
- [37] S. Wang, H. Gao, Y. Jin, X. Chen, F. Wang, H. Yang, L. Fang, S. Tang, D. Li, Defect engineering in novel broad-band gap hexaaluminate MA₁₂O₁₉ (M=Ca, sr, Ba)-Based photocatalysts Boosts Near ultraviolet and visible light-driven photocatalytic performance, *Mater. Today Chem.* 24 (2022) 100942. <https://doi.org/10.1016/J.MTCHEM.2022.100942>.
- [38] A. Wolfert, E.W.J.L. Oomen, G. Blasse, Host lattice dependence of the Bi³⁺ luminescence in orthoborates LnBO₃ (with Ln = Sc, Y, La, Gd, or Lu), *J. Solid State Chem.* 59 (1985) 280–290. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90295-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90295-6).
- [39] F. Xue, H. Li, Y. Zhu, S. Xiong, X. Zhang, T. Wang, X. Liang, Y. Qian, Solvothermal synthesis and photoluminescence properties of BiPO₄ nano-cocoons and nanorods with different phases, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 1396–1400. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2009.02.031>.
- [40] A. Bouddouch, E. Amaterz, B. Bakiz, A. Taoufyq, F. Guinneton, S. Villain, J.R. Gavarri, J.C. Valmalette, A. Benlhachemi, Phase Transformation, Photocatalytic and Photoluminescent Properties of BiPO₄ Catalysts Prepared by Solid-State Reaction: Degradation of Rhodamine B, *Miner.* 2021, Vol. 11, Page 1007. 11 (2021) 1007. <https://doi.org/10.3390/MIN11091007>.

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des matériaux à base de Bi O-Cl pour des applications photocatalytiques sous illumination visible

Dans ce chapitre nous développons des matériaux polycristallins pour applications photocatalytiques à base d'oxychlorures de bismuth $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ (Bi3), $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ Bi(24) et d'un système mixte Bi3/Bi24 présentant d'hétérojonction à schéma Z. Chaque phase a fait l'objet de caractérisations thermiques, optiques, vibrationnelles, structurales et microstructurales. Les propriétés photocatalytiques de chaque matériau (Bi3, Bi24 et Bi3/Bi24) ont été étudiées en analysant les photodégradations de divers polluants organiques, sous irradiation dans le domaine du visible. Les performances améliorées du photocatalyseur mixte Bi3/Bi24 comparées à celles de Bi3 et Bi24 sont attribuables à l'existence d'hétérojonctions à schéma Z facilitant la séparation des paires électrons-trous et accélérant les réactions avec les espèces oxydantes.

IV. 1. Aspects du travail

L'objectif de ce travail est de développer des matériaux pour applications photocatalytiques, à base d'oxychlorures $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$. Les phases cristallines ont été synthétisées à partir d'oxyde de bismuth Bi_2O_3 et d'oxychlorure BiOCl obtenu par hydrolyse de Bi_2O_3 . Trois types de phases ont été élaborées : les phases primaires $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$, $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$, et mixte $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$. Les phases synthétisées ont été analysées par ATD-ATG, diffraction de rayons X (DRX), spectroscopie Raman, spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET), spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (SRD), émissions photoluminescentes (PL). Des calculs de structures électroniques (théorie de la fonctionnelle de la densité) ont été effectués sur chaque phase primaire afin de caractériser les bandes de conduction et de valence. Finalement, les efficacités photocatalytiques en fonction du temps de chaque système ont été étudiées sous illumination visible en analysant la photodégradation de six molécules organiques persistantes : la rhodamine B (RhB), le bleu de méthylène (BM), l'hélianthine (méthylorange, OM), le rouge Congo (RC), l'amoxicilline (AMX) et la sulfadiazine (SDZ).

IV. 2. Synthèse des matériaux Bi-O-Cl

Dans cette étude, les oxychlorures de bismuth Bi-O-Cl : $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ (Bi3), $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ (Bi24) et $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ (Bi3/Bi24), ont été synthétisés à partir de même précurseur primaire : l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 (Fluka Chemica > 99 %).

Tout d'abord, le BiOCl a été synthétisé par hydrolyse à partir de Bi_2O_3 [1]. Ensuite, le BiOCl et Bi_2O_3 ont été mélangés dans leurs coefficients stœchiométriques a et b, respectivement, selon la réaction suivante (*Eq. IV. 1*) :



Comme le montre la **Figure IV. 1**, le mélange a été broyé dans un mortier en agate pendant 30 minutes. La poudre préparée a ensuite été placée dans le four pour un traitement thermique à 650 °C/6h, 800 °C/10h et 800 °C/2h pour Bi24, Bi3 et Bi3/Bi24, respectivement.

Les réactions chimiques globales délivrant les trois types de composés peuvent être exprimées comme suit (Eq. IV. 2, Eq. IV. 3 et Eq. IV. 4) :

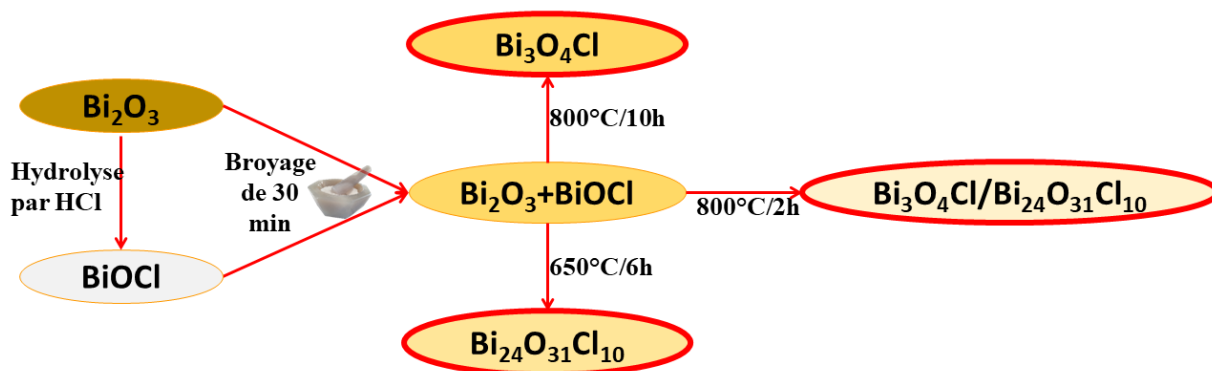
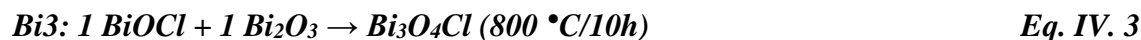
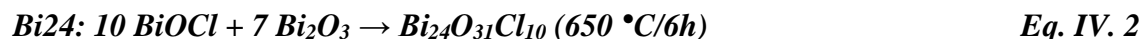


Figure IV. 1 : Organigramme de la synthèse des matériaux Bi3, Bi24 et Bi3/Bi24 à partir du Bi_2O_3 et BiOCl .

IV. 3. Caractérisation des systèmes à base d'oxychlorures de bismuth

IV. 3. 1. Analyse thermique ATG-ATD

Une analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à l'analyse thermique différentielle (ATD) du mélange broyé des précurseurs BiOCl et Bi_2O_3 a été effectuée de la température ambiante à 1000°C . Les analyses thermiques ont été étudiées, sous air, avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

La Figure IV. 2 illustre les analyses thermiques : thermogravimétrie et différentielle du précurseur de matériaux Bi-O-Cl. Les thermogrammes de l'ATG/ATD, montrent des pertes de masses dans la gamme de 50 à 650°C . Ces pertes sont attribuées à la vaporisation de l'eau libre autour de 140°C , accompagnée d'un faible pic endothermique. Des décompositions observées autour de 295°C ($-0,38\%$) et 540°C ($-0,43\%$), pourraient être attribuées aux précurseurs BiOCl et $\text{Bi}(\text{OH})\text{Cl}$ qui n'ont pas réagi dans la réaction solide-solide [2,3], respectivement. Cependant, ces décompositions restent négligeables et ne dépassent pas $0,5\%$. De plus, la phase $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ reste stable thermiquement jusqu'à la température 945°C . Au-delà de cette température, la présence d'un pic endothermique intense dans la courbe d'ATD indique un début de décomposition du composé $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ [4].

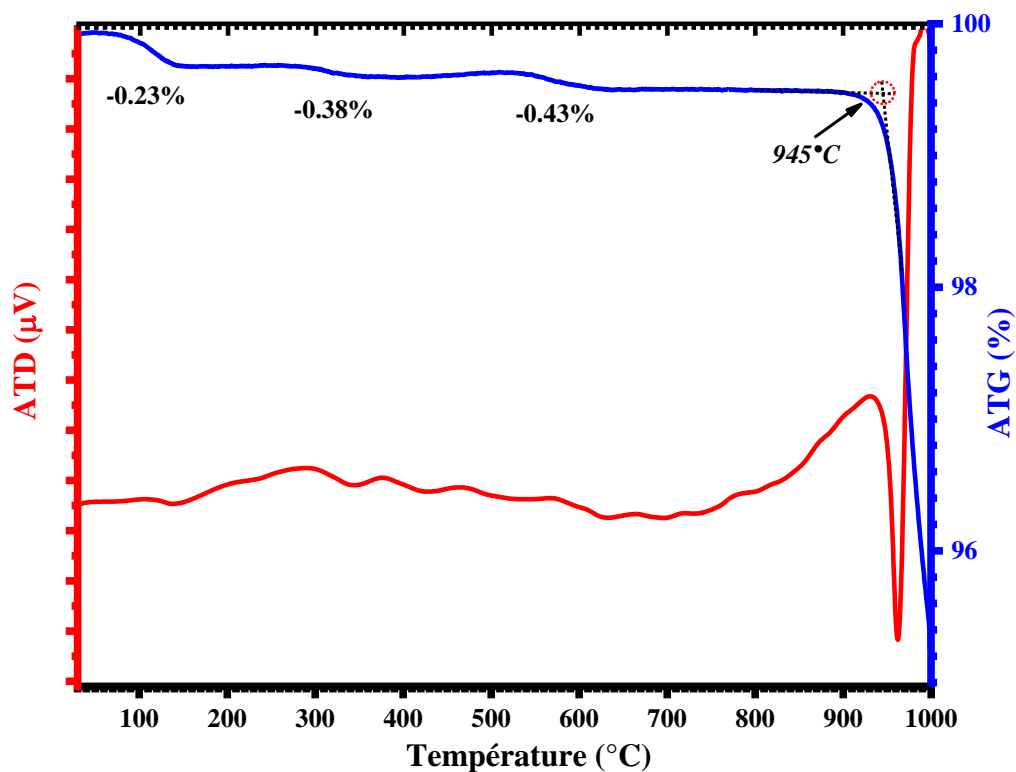


Figure IV. 2 : Analyses ATD/ATG du mélange de précurseurs ($\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{BiOCl}$) non-calciné.

IV. 3. 2. Analyse structurale par diffraction des rayons X

L'analyse par la diffraction des rayons X (DRX) des matériaux synthétisés a été enregistrée en mode continu à température ambiante avec un pas de $0,01^\circ$ dans le domaine angulaire en 2θ de $10^\circ - 70^\circ$. La **Figure IV. 3** représente les deux structures de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ (groupe spatial, I2/a) et $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ (groupe spatial, A2/m).

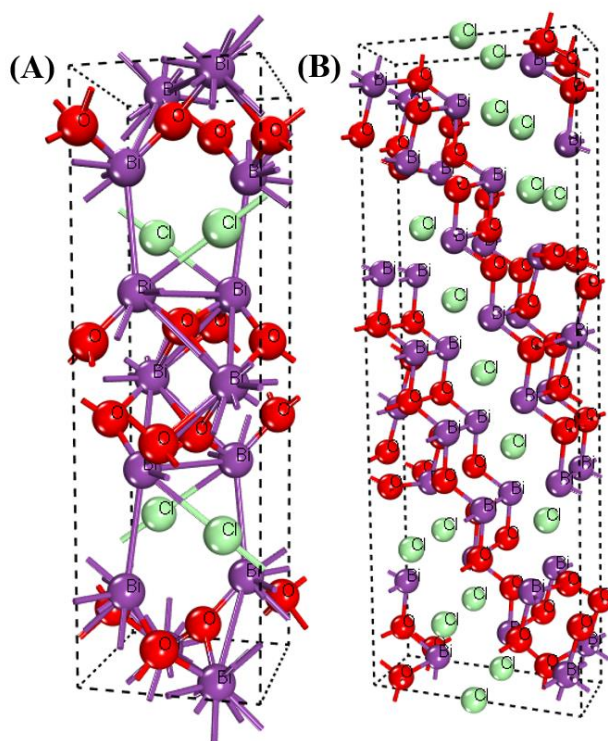


Figure IV. 3 : Schémas des mailles cristallines des systèmes monocliniques (A) $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et (B) $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$. Violet : bismuth ; vert : chlore ; rouge : oxygène.

Les diffractogrammes des rayons X des phases Bi_3 , Bi_{24} et mixte $\text{Bi}_3/\text{Bi}_{24}$ sont représentés dans la Figure IV. 4.

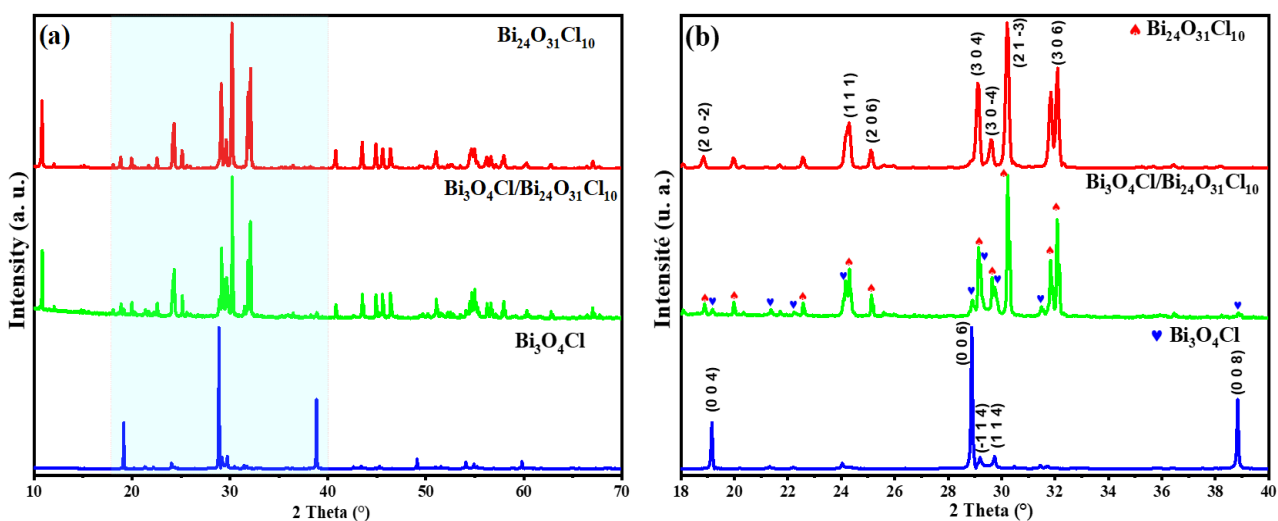


Figure IV. 4 : Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux Bi-O-Cl : Bi_3 , Bi_{24} et $\text{Bi}_3/\text{Bi}_{24}$ à (a) $10\text{-}70^\circ$ et à (b) $18\text{-}40^\circ$ en 2θ .

Les diffractogrammes X des phases $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ (Bi3) et $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ (Bi24) ainsi obtenues ont été interprétés à l'aide d'analyses des profils de diffraction utilisant la méthode de Rietveld, afin de déterminer les paramètres de maille de chaque structure, et de vérifier l'adéquation avec les coordonnées atomiques proposées dans la littérature [5,6]. Les données cristallographiques standard des structures Bi3 et Bi24 issues de la littérature ([5,6]) ont été introduites dans les calculs et maintenues fixes. Compte tenu du grand nombre de coordonnées atomiques pouvant être affinées et du nombre restreint de données indépendantes, il a été nécessaire de fixer ces coordonnées. Les seuls paramètres variables affinés ont été : les paramètres des mailles monocliniques (a , b , c , β), les paramètres de profils et de bruits de fonds. Des paramètres d'orientations préférentielles ont été introduits systématiquement, ce qui a été utile dans le cas de la phase en feuillets $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$. Pour cette phase, le groupe spatial $I2/a$ a été utilisé pour les affinements.

Les principaux résultats cristallographiques issus du logiciel Fullprof [7] pour les matériaux $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ (groupe spatial $I2/a$), $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ (groupe spatial $A2/m$ ou $P2/c$) sont présentés dans les **Figure IV. 5**, **Figure IV. 6-a** et **Figure IV. 6-b**, respectivement. Les coordonnées atomiques affinées sont présentées dans l'annexe des **Tableaux An. IV. 1-3**.

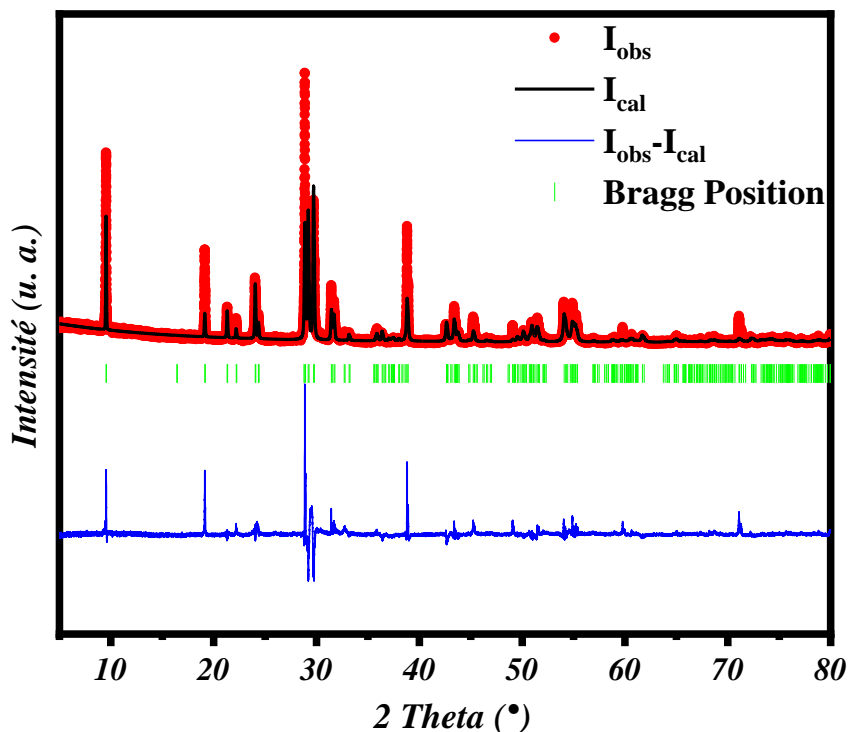


Figure IV. 5 : Profils de diffraction observés et calculés, à partir d'affinements Rietveld DRX de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ ($I2/a$).

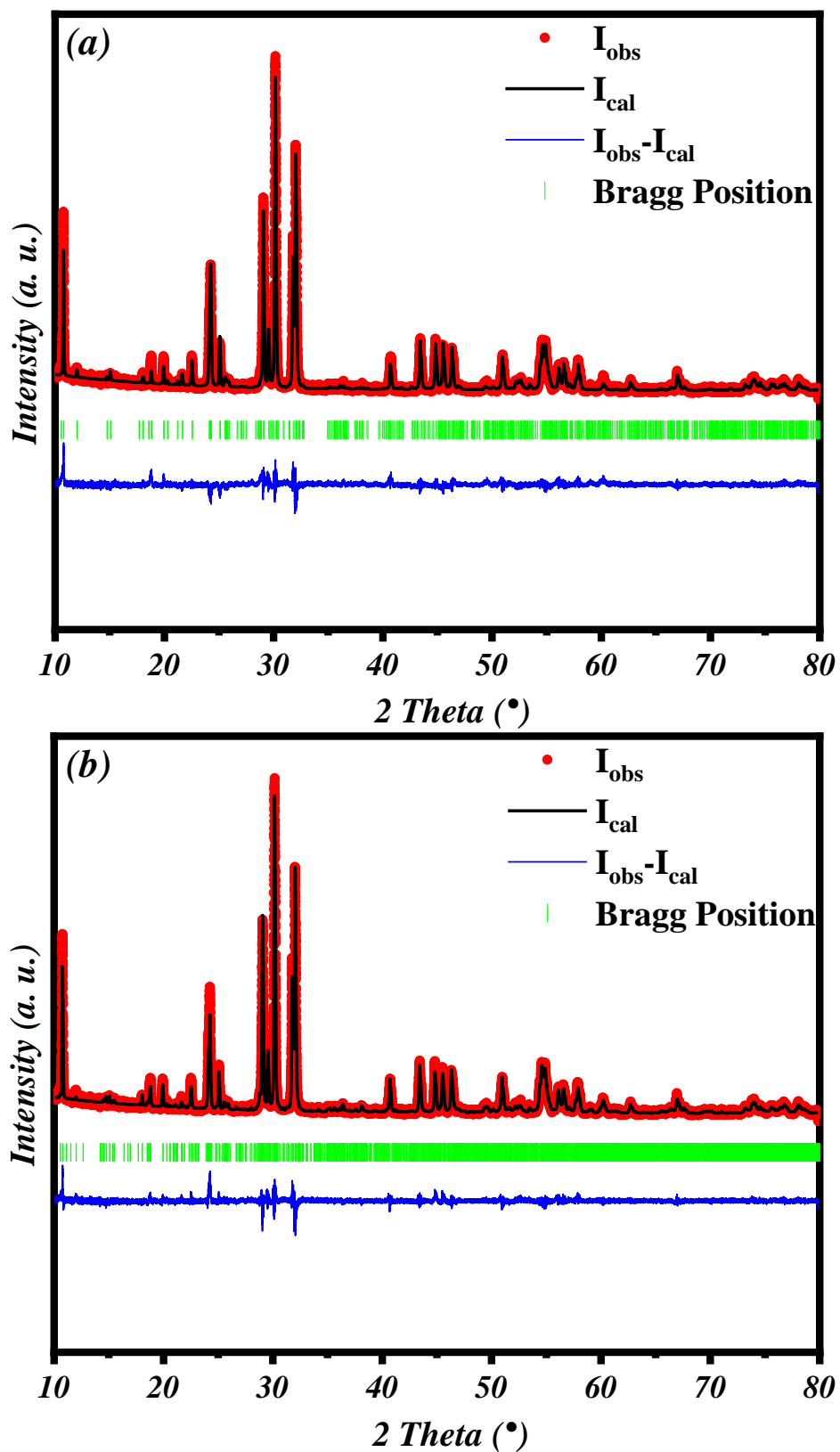


Figure IV. 6 : Profils de diffraction observés et calculés, à partir d'affinements Rietveld DRX de (a) $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ (A2/m) et (b) $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ (P2/c).

Dans le cas du composé Bi₂₄, deux groupes d'espace A2/m pour une structure désordonnée et P2/c pour une superstructure ordonnée (avec le paramètre b multiplié par 2) ont été discutés par les auteurs [6]. Compte tenu de la complexité de la structure, nous avons choisi d'utiliser le groupe d'espace A2/m pour calculer les paramètres de maille. Un pic de Bragg de type (0 1 0) de faible intensité, interdit dans le cas du choix du groupe spatial A2/m, est observé autour de 22,4° en 2θ, et suggère la formation probable de la superstructure correspondant au groupe spatial P2/c. Les principales données structurales sont énumérées dans le **Tableau IV. 1**.

Tableau IV. 1 : Paramètres de maille déterminés à partir de calculs Rietveld, comparés aux données de la littérature.

Paramètres cristallins	Bi3	Bi₃O₄Cl		Bi₂₄O₃₁Cl₁₀		Bi₂₄O₃₁Cl₁₀
		(01-086- 2221)	Bi24 (*)	(01-075- 0887)	Bi24 (**)	(01-070- 4761)
Réf.	Ce travail	[5]	Ce travail	[8]	Ce travail	[6]
Groupe d'espace	I2/a	I2/a	A2/m	A2/m	P2/c	P2/c
a (Å)	5,6878(2)	5,6954(4)	10,0325(2)	9,9950	10,0318(1)	10,033(2)
b (Å)	5,6423(2)	5,6476(8)	3,9805(1)	3,9690	7,9606(1)	7,9745(16)
c (Å)	18,5541(5)	18,573(2)	29,4995(4)	29,4400	29,4984(3)	29,552(6)
β (°)	91,4223(15)	91,5230(8)	88,7641(7)	88,700	88,7645(6)	88,742(4)
V (Å ³)	595,3	597,2	1177,7	1167,59	2355,2	2363,8(8)
R _{wp} (%)	14,6	--	8,18	--	7,36	--
R _{exp} (%)	9,14	--	6,59	--	6,58	--
G ²	2,55	--	1,54	--	1,25	--

(*) Calculs basés sur un modèle structural désordonné.

(**) La superstructure correspond à un paramètre de structure A2/m multiplié par 2.

$$G^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2$$

Dans le cas de la structure Bi3, les paramètres cristallins sont en adéquation avec ceux de la phase standard [5]. Dans le cas du composé Bi24, il y a accord relatif avec les paramètres cristallins issus des travaux antérieurs, mais un problème majeur réside dans le conflit entre le nombre de sites d'oxygènes disponibles (32) et la composition chimique exigeant 31 oxygènes au lieu de 32 : en d'autres termes, le groupe A2/m utilisé imposerait l'existence d'un désordre associé à une nonstœchiométrie apparente.

L'analyse des intensités des pics de Bragg révèle des orientations préférentielles dans le cas de la phase Bi₃O₄Cl avec de fortes intensités (0 0 l) révélant les morphologies lamellaires ou en feuillets de cette phase, correspondant à des structures de type 2D, ce qui n'est pas observé pour la phase Bi24

(Figure IV. 7). L'analyse Rietveld a confirmé l'existence d'orientations préférentielles fortes (0 0 1) dans le cas de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$. L'existence de ce type d'orientation préférentielle est prise en compte dans les calculs Rietveld, mais cela induit une légère détérioration des facteurs de confiance R_{wp} et R_p . On observe ainsi de meilleurs facteurs de confiance pour la phase Bi24 pour laquelle aucune orientation préférentielle n'est observée. Pour cette phase, des affinements ont été tentés en imposant un taux d'occupation des sites oxygènes correspondant au rapport 31/32 dans le cas de nos calculs utilisant le groupe A2/m mais sans effet significatif sur les facteurs de confiance R_{wp} .

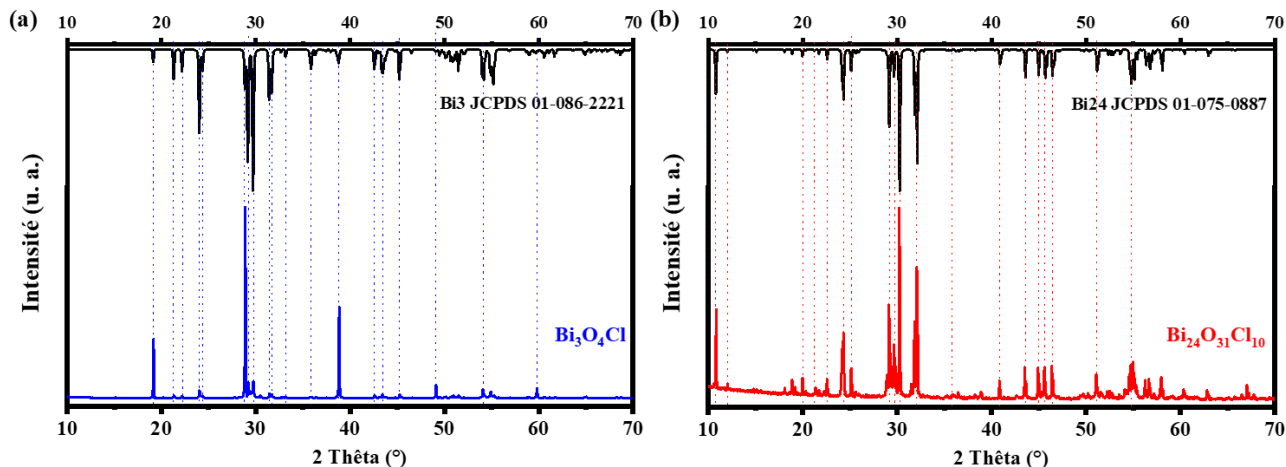


Figure IV. 7 : Diffractogrammes DRX de (a) Bi3 et de (b) Bi24 avec leurs fichiers JCPDS.

La qualité de résultats d'affinement peut être évaluée à partir des facteurs R_{wp} et le rapport $G^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2$ (voir **Tableau IV. 1**). L'analyse des profils de diffraction et des FWHM (Full Width at Half Maximum) des pics de Bragg, résultant des calculs de Rietveld, a montré que les différentes phases polycristallines étaient caractérisées par un haut niveau de cristallisation (avec des tailles de grains supérieures à 100 nm). Par conséquent, l'utilisation de la formule de Scherrer ou du modèle de Williamson-Hall pour déterminer les tailles moyennes des grains n'a pas été tentée, principalement en raison du réseau monoclinique de chaque phase, qui implique un élargissement supplémentaire de certains pics de Bragg (h k l).

IV. 3. 3. Analyses spectroscopiques par infrarouge à transformée de Fourier et Raman

La **Figure IV. 8** représente les spectres IRTF préparés des photocatalyseurs d'oxychlorure de Bi-O-Cl dans la gamme de nombres d'onde $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ présente trois bandes principales situées à 650 cm^{-1} , 575 cm^{-1} et 445 cm^{-1} qui correspondent à la vibration d'étirement symétrique de la liaison Bi-O de $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ [9]. $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ montre une large bande à $440\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, attribuée aux

vibrations d'élongation de la liaison Bi-O [10]. Les bandes larges autour de 400-700 cm^{-1} sont attribuées à l'étirement des halogénures d'alkyle (Cl) [11]. Cependant, le système mixte $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ présente les deux catégories de bandes caractéristiques de la liaison Bi-O dans Bi_3 et Bi_{24} .

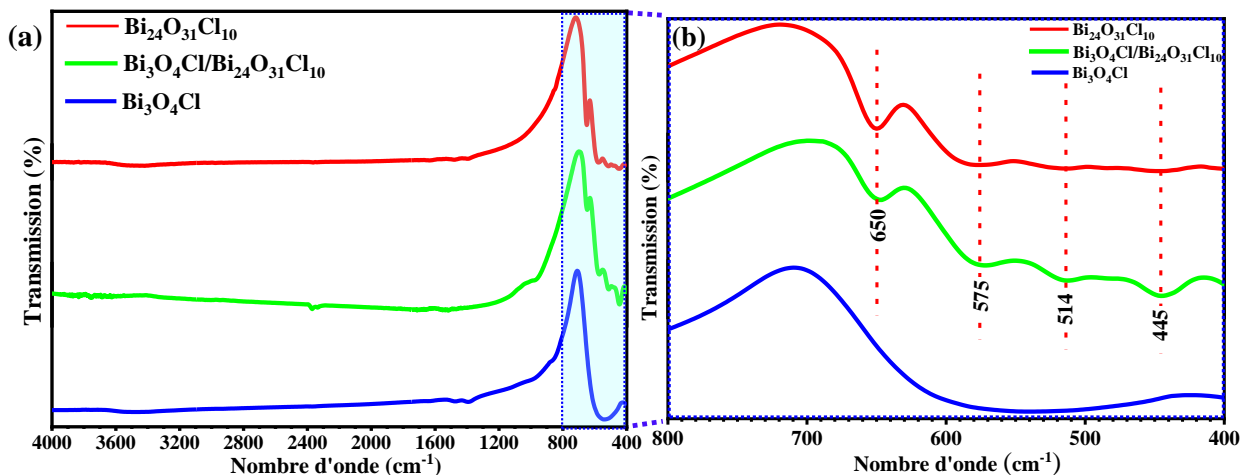


Figure IV. 8 : Spectres IRTF des Bi_3 , Bi_{24} et $\text{Bi}_3/\text{Bi}_{24}$ dans les domaines de longueur d'onde (a) 400-400 cm^{-1} et de (b) 400-800 cm^{-1} .

L'analyse par spectroscopie Raman des trois matériaux Bi_3 , Bi_{24} et $\text{Bi}_3/\text{Bi}_{24}$ est représentée sur la **Figure IV. 9**. La phase $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ possède 7 pics allant de 100 à 800 cm^{-1} [12] ; les pics à 144 cm^{-1} et 206 cm^{-1} sont attribués aux vibrations A_{1g} et E_g du mode d'étirement de la liaison Bi-Cl [13], respectivement, tandis que ceux à 163, 277, 388, 501 et 631 cm^{-1} correspondent à la vibration de la liaison Bi-O [14]. $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ lui-même présente quatre pics ; deux sont communs avec Bi_3 (165 cm^{-1} et 142 cm^{-1}), et deux autres à environ 133 cm^{-1} et 116 cm^{-1} sont attribués au décalage vers le rouge des modes A_{1g} et E_g . [12]. Dans la phase $\text{Bi}_3/\text{Bi}_{24}$, les deux catégories de bande associées au Bi_3 et Bi_{24} sont apparues, démontrant la formation adéquate du système mixte. Par ailleurs, les modes A_{1g} se déplacent légèrement vers des nombres d'onde plus élevés, ce qui peut être attribué à la formation de l'hétérostructure entre $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ [15].

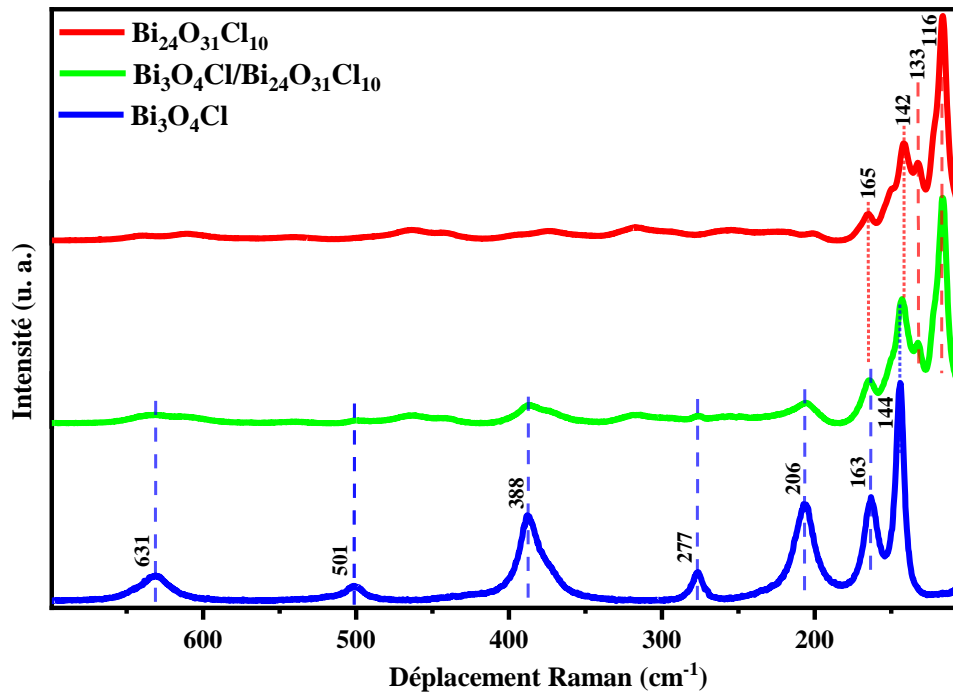


Figure IV. 9 : Spectres Raman des matériaux Bi-O-Cl : Bi₃, Bi₂₄ et Bi₃/Bi₂₄.

IV. 3. 4. Analyse micrographique par microscope électronique à balayage

Les morphologies des grains des diverses phases Bi₃, Bi₂₄ et du système Bi₃/Bi₂₄ ont été analysées par microscopie électronique à balayage. Comme le montre la **Figure IV. 10**, le composé Bi₃O₄Cl présente des structures 2D avec de faibles agrégations de grains (**Figure IV. 10-a**), formant des « nanofeuillets » d'une épaisseur moyenne de 30 nm et d'une longueur de 100 nm à 300 nm. En revanche, le matériau Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ présente une importante agrégation de grains de formes 3D et de tailles submicroniques (**Figure IV. 10-b**) variant de 300 nm à 5 µm. En outre, la phase mixte Bi₃O₄Cl/Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ représentée sur la **Figure IV. 10-c** est caractérisée par la formation de particules de morphologies variées 2D et 3D, correspondant à Bi₃O₄Cl et Bi₂₄O₃₁Cl₁₀, respectivement.

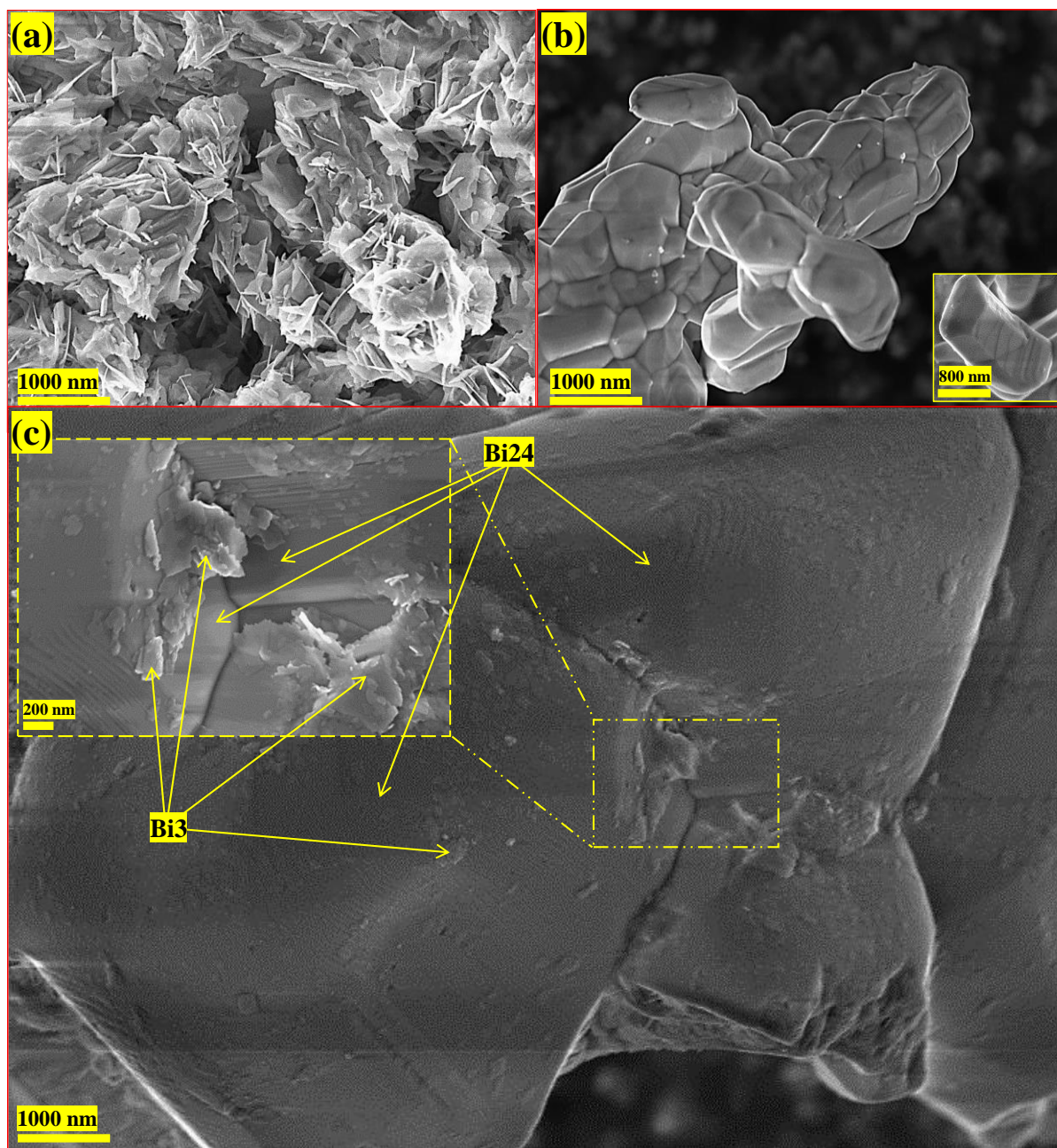


Figure IV. 10 : Images MEB des photocatalyseurs Bi-O-Cl tels que synthétisés : (a) $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$, (b) $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ et (c) $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$.

Afin de vérifier la composition chimique à l'échelle des grains des matériaux préparés et les corréler aux deux formes obtenues, une analyse élémentaire par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDXS, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) a été effectuée. Les rapports atomiques Bi/Cl expérimentaux dans les échantillons Bi3, Bi24 et le mixte Bi3/Bi24 sont présentés dans le **Tableau IV. 2** et la **Figure IV. 11**. Il est évident d'après le tableau que les rapports Bi/Cl expérimentaux des phases Bi3 et Bi24 sont cohérents avec les rapports atomiques théoriques. De plus,

la composition chimique de la phase choisie pour l'analyse EDXS présentée dans les **Figures IV. 11 c** et **d** pour Bi3 et Bi24, respectivement, a confirmé la formation de nanofeuillets Bi3 2D sur des gros grains Bi24 3D. Le rapport du Bi/Cl de Bi3 (3,1) dans le système mixte est plus proche du Bi/Cl théorique qui est de 3. D'autre part, celui de Bi24 (2,7) dans le système Bi3/Bi24 est proche de la valeur théorique 2,4 de Bi₂₄O₃₁Cl₁₀.

Tableau IV. 2 : Analyse élémentaire EDS des échantillons de Bi-O-Cl préparés, comparée aux rapports théoriques Bi3/Bi24.

	Bi3	Bi24	Bi3/Bi24		Bi ₃ O ₄ Cl	Bi ₂₄ O ₃₁ Cl ₁₀
			Bi3	Bi24		
Bi/Cl	3,1	2,8	3,1	2,7	3	2,4

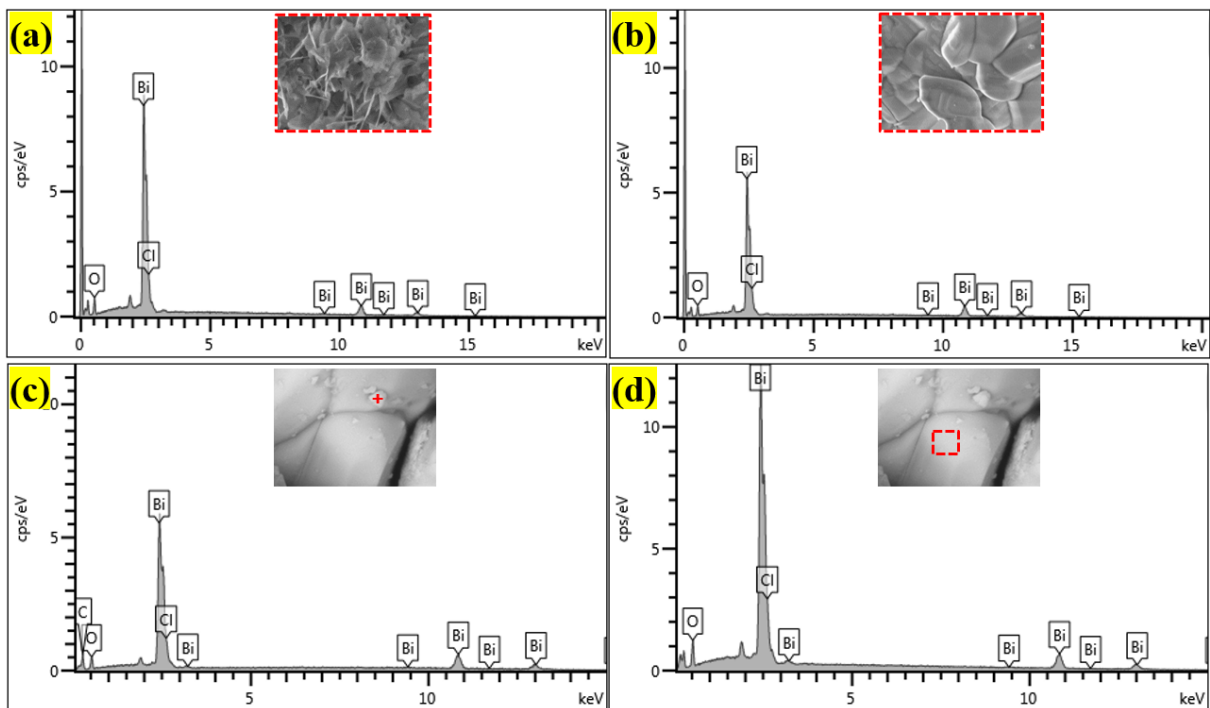


Figure IV. 11 : Spectres d'analyse EDS des matériaux purs (a) Bi3 et (b) Bi24, et de (c) Bi₃O₄Cl et (d) Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ dans le système mixte Bi3/Bi24.

IV. 3. 5. Analyse par microscopie électronique en transmission

Les analyses MET et MET-HR (**Figure IV. 12 (a)-(d)**) semblent confirmer l'hypothèse de la formation de l'hétérojonction 2D/3D Bi3/Bi24. On observe notamment à partir des images MET de la

Figure IV. 12-a, des interfaces étroites entre grains de Bi₃ (2D) reposant sur la surface des particules de Bi₂₄ (3D). Des balayages MET à haute résolution (**Figure IV. 12 (b)-(d)**) ont été effectués pour étudier en détail ces interfaces étroites. Comme on peut le voir sur la **Figure IV. 12-b**, la microscopie à haute résolution a révélé l'apparition de deux types de réseau distincts avec une distance interréticulaire (d) de 0,28 nm, correspondant au plan (2 1 -3) de Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ (**Figure IV. 12-c**), sur un côté de l'image, et une distance d de 0,31 nm, correspondant au plan (0 0 6) de Bi₃O₄Cl (**Figure IV. 12-d**), sur l'autre côté.

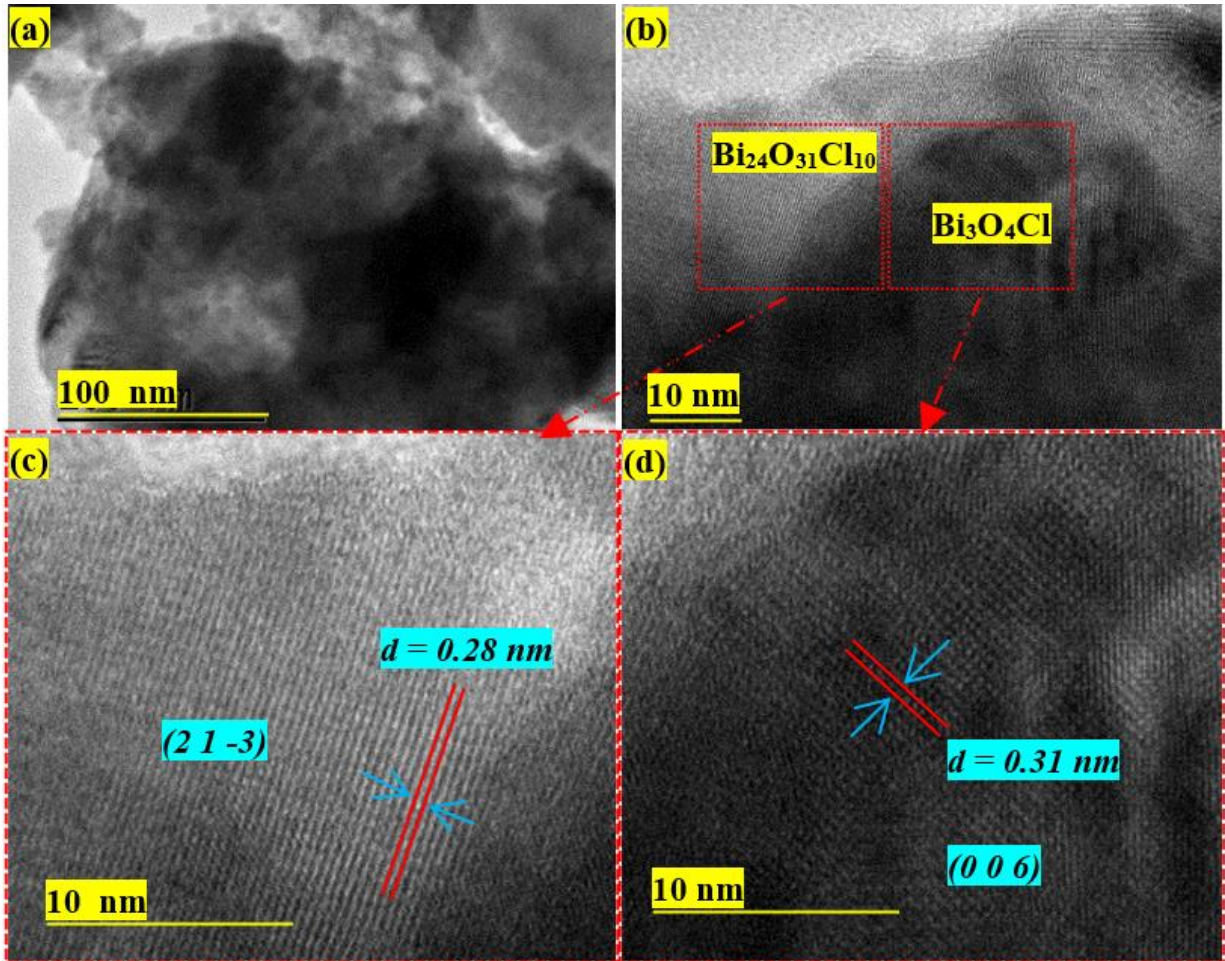


Figure IV. 12 : (a-b) Images MET du Bi₃O₄Cl/Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ 2D/3D ; (c-d) images MET à haute résolution du Bi₃O₄Cl/Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ 2D/3D.

IV. 3. 6. Spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse

La détermination de la bande interdite des semi-conducteurs synthétisés a été réalisée à l'état solide en utilisant la spectroscopie de réflectance diffuse équipée d'une sphère d'intégration permettant de capter les radiations réfléchies.

La **Figure IV. 13** montre les mesures de réflectances UV-Vis dans la gamme de longueurs d'onde de 200 à 900 nm. Les trois matériaux Bi₃, Bi₂₄ et Bi₃/Bi₂₄ sont caractérisés par une forte augmentation de réflectance R corrélée à une forte variation d'absorbance, lorsque les longueurs d'onde varient de 350 nm (3,54 eV) à 600 nm (2,07 eV).

L'évaluation des énergies de bandes interdites E_g a été effectuée selon la méthode Tauc simplifiée [16], en utilisant les formules détaillées dans la section **II. 2. 7** du chapitre II (**Eq. II. 2-4**).

Dans notre cas, les matériaux Bi-O-Cl ont été annoncés comme étant caractérisés par des transitions indirectes ($\gamma = 2$) [17,18]. La représentation consiste alors à reporter les valeurs de $(F(R_{\infty}) \cdot h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ (**Figure IV. 13**).

Par extrapolation linéaire, les valeurs des E_g ont été déterminées avec une incertitude découlant des mesures et du modèle utilisé. Les énergies E_g ont été estimées à 2,93 (2), 2,81 (2), et 2,76 (2) eV pour Bi₃O₄Cl, Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ et Bi₃O₄Cl/Bi₂₄O₃₁Cl₁₀, respectivement. Il peut être clairement discerné que Bi₃/Bi₂₄ a une faible énergie de bande interdite parmi les photocatalyseurs préparés ce qui peut être attribué à une forte absorption de lumière visible par la phase mixte.

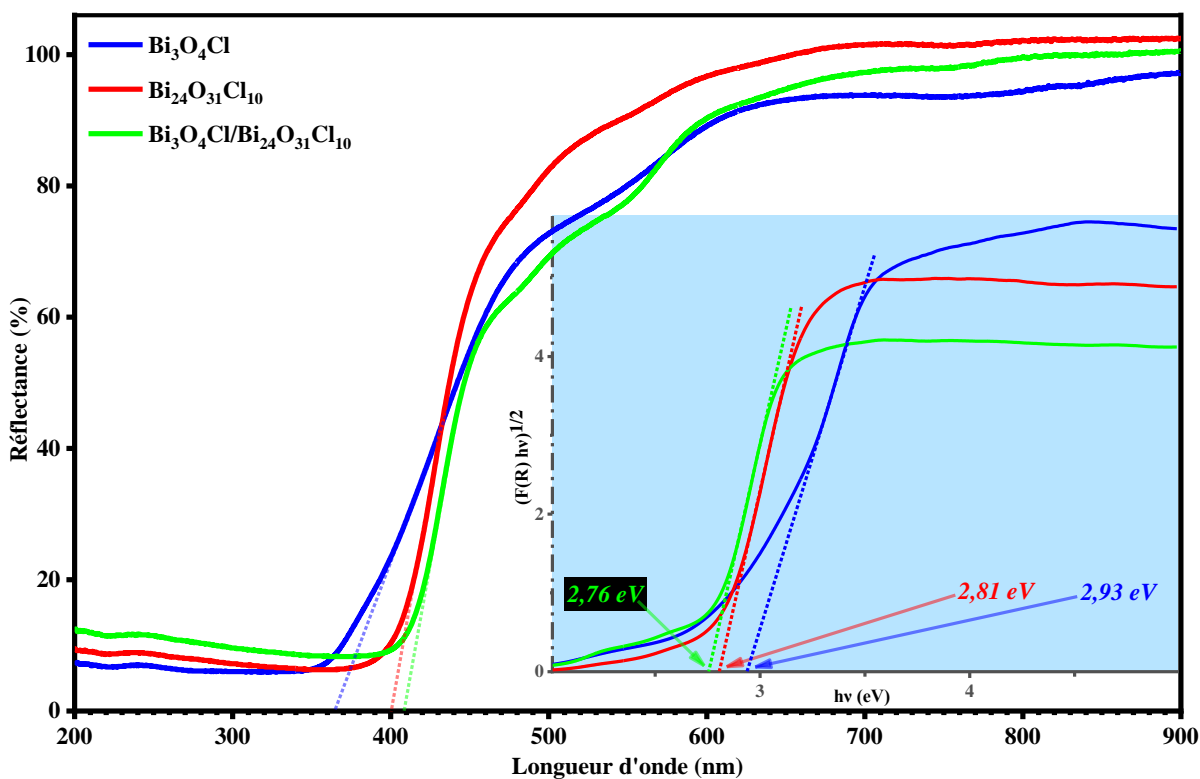


Figure IV. 13 : Spectres de réflectance diffuse (SRD) et graphique de Tauc des photocatalyseurs

Bi3, Bi24 et Bi3/Bi24.

IV. 3. 7. Etude des propriétés électroniques

Des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (TFD) ont été effectués dans ce travail sur les composés purs, Bi3 (**Figure IV. 3-a**) et Bi24 (**Figure IV. 3-b**). Ces calculs considèrent les structures des matériaux comme étant idéales et ne prennent pas en compte les défauts structuraux de type lacunes, interstitiels et distorsions de réseau. Or, ces défauts, notamment ceux de surface, peuvent jouer un rôle majeur dans les réactions photocatalytiques.

Les structures de bande et la densité partielle d'états (PDOS, Partial Density of States) sont affichées dans la **Figure IV. 14**. Les calculs théoriques indiquent que la bande de conduction (BC) de Bi₃O₄Cl et Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ est principalement constituée d'orbitales *Bi 6s*, *Bi 6p* et *O 2p* hybridées, tandis que les orbitales *Bi 6s*, *O 2p* et *Cl 3p* sont les principales orbitales contribuant à la bande de valence (BV). Il ressort des structures de bande que le maximum de la bande de valence (MBV) et le minimum de la bande de conduction (MBC) sont situés à des points différents pour les deux structures, ce qui révèle que Bi₃O₄Cl et Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ sont des semi-conducteurs à bande interdite indirecte avec un gap de 2,36 et 2,14 eV, respectivement. Ces valeurs sont sous-estimées par rapport aux valeurs

expérimentales, qui sont en conformité avec les premiers principes de la TFD et d'autres études de la littérature [9,19]. Il est intéressant de noter que les catalyseurs semi-conducteurs à bloc p nécessitent la contribution des états s et sp par le biais de la MBV et de la MBC pour que leur structure de bande soit adéquate pour une performance photocatalytique appropriée [20]. Les photocatalyseurs Bi3 et Bi24 subissent une MBV et une MBC composées uniquement d'états s et sp , ce qui est exactement compatible avec les exigences de bande des photocatalyseurs à bloc p . La forte dispersion de la BC et de la BV dans les deux matériaux confère aux porteurs de charge photoexcités une faible masse, ce qui constitue un support favorable au transport de ces charges [21,22]. Les structures électroniques de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ présentent donc des caractéristiques uniques qui leur confèrent d'excellentes propriétés en photocatalyse, ce qui a été prouvé expérimentalement par le présent travail.

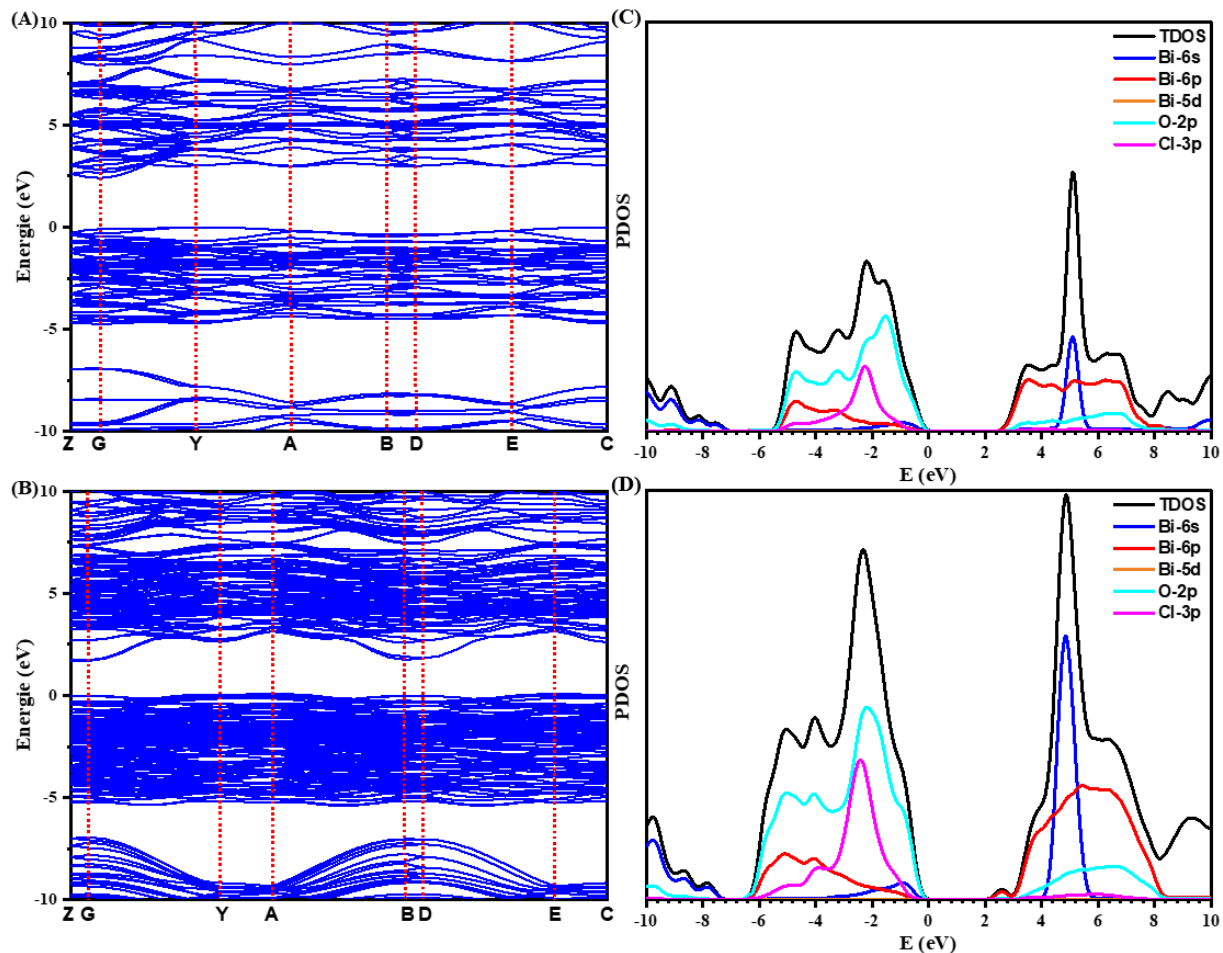


Figure IV. 14 : Structures de bande interdite de (a) $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et (b) $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$. Densité partielle d'états (PDOS) de (c) $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et de (d) $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$.

IV. 4. Etude des propriétés photocatalytiques sous illumination visible des matériaux Bi-O-Cl

IV. 4. 1. Protocole expérimental pour des tests photocatalytiques

Afin d'étudier les propriétés photocatalytiques des matériaux Bi-O-Cl synthétisés, la masse des photocatalyseurs est fixée à 100 mg et le volume des polluants organiques modèles est de 100 ml. Les tests photocatalytiques ont d'abord été réalisés avec 5 ppm ($1,04 \cdot 10^{-2}$ mmol.L⁻¹) du colorant cationique Rhodamine B (RhB) sous irradiation visible dans un photoréacteur constitué d'une seule lampe de 250 W de puissance, avec un système d'agitation pour atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption tout au long des applications photocatalytiques. L'effet de la température du milieu sur la performance de la photodégradation est négligé grâce à un système de refroidissement sous ventilation et circulation d'eau. Ainsi, la température de la solution est monitorée par un thermomètre et ne dépasse pas 25 °C. Après les tests photocatalytiques vis-à-vis de la photodégradation de la RhB, l'activité photocatalytique du meilleur photocatalyseur est étendue par des études supplémentaires sur d'autres molécules organiques, à savoir le bleu de méthylène (BM, 5 ppm, $1,56$ mmol.L⁻¹), l'hélianthine (OM, 5 ppm, $1,52 \cdot 10^{-2}$ mmol.L⁻¹), le rouge Congo (CR, 5 ppm, $0,78 \cdot 10^{-2}$ mmol.L⁻¹), l'amoxicilline (AMX, 15 ppm, $4,11 \cdot 10^{-2}$ mmol.L⁻¹) et la sulfadiazine (SDZ, 15 ppm, $5,99 \cdot 10^{-2}$ mmol.L⁻¹) [23]. Les tests d'adsorption (photocatalyseur/polluant) et de photolyse (polluant/irradiation visible) ont été réalisés pour s'assurer que ces tests n'affectent pas la décomposition des matières organiques examinées.

Les taux de photodégradation I et les cinétiques des réactions photocatalytiques supposées de pseudo-premier ordre sont définies par les formules suivantes *Eq. IV. 5* et *Eq. IV. 6* :

$$I = 100 \cdot (C_0 - C_t) / C_0 (\%) \quad \text{Eq. IV. 5}$$

$$\ln (C_t / C_0) = - Kt \quad \text{Eq. IV. 6}$$

avec C_0 , C_t et K sont respectivement la concentration avant application, la concentration au temps t et la constante de vitesse de premier ordre de la réaction photocatalytique dans le modèle de Langmuir-Hinshelwood qui est exprimé en min⁻¹. Des expériences de piégeage des espèces oxydantes réactives (EOR) telles que les trous (h^+), les radicaux hydroxyle ($\cdot OH$) et les radicaux superoxyde ($O_2^{\cdot -}$) ont été effectuées par l'acide éthylènediamine-tétraacétique disodique (EDTA-2Na), l'alcool isopropanolique (IPA) et l'acide L-ascorbique (Vitamine C, VC), respectivement.

IV. 4. 2. Etude de photodégradation en absence de photocatalyseurs (photolyse)

Afin de bien séparer les effets de photolyse et de photocatalyse sur la dégradation, des tests préliminaires ont été réalisés sur les polluants ciblés seuls, sans ajout du photocatalyseur (c.-à-d. la photolyse). Comme le montre la **Figure IV. 15**, après 2 heures d'irradiation visible, l'efficacité de la photodécomposition des polluants organiques examinés : la RhB, SDZ, RC, AMX, Hélianthine et BM, en l'absence des photocatalyseurs, est de 4 %, 8 %, 11 %, 18 %, 22 % et 40 %, respectivement. Les rendements de photolyse sont généralement faibles, à l'exception du BM, qui est davantage photodégradé sous irradiation visible que sous irradiation UV [24]. Par conséquent, les photodégradations significatives de molécules organiques en présence de photocatalyseurs obtenues dans ce travail sont associées à la photocatalyse.

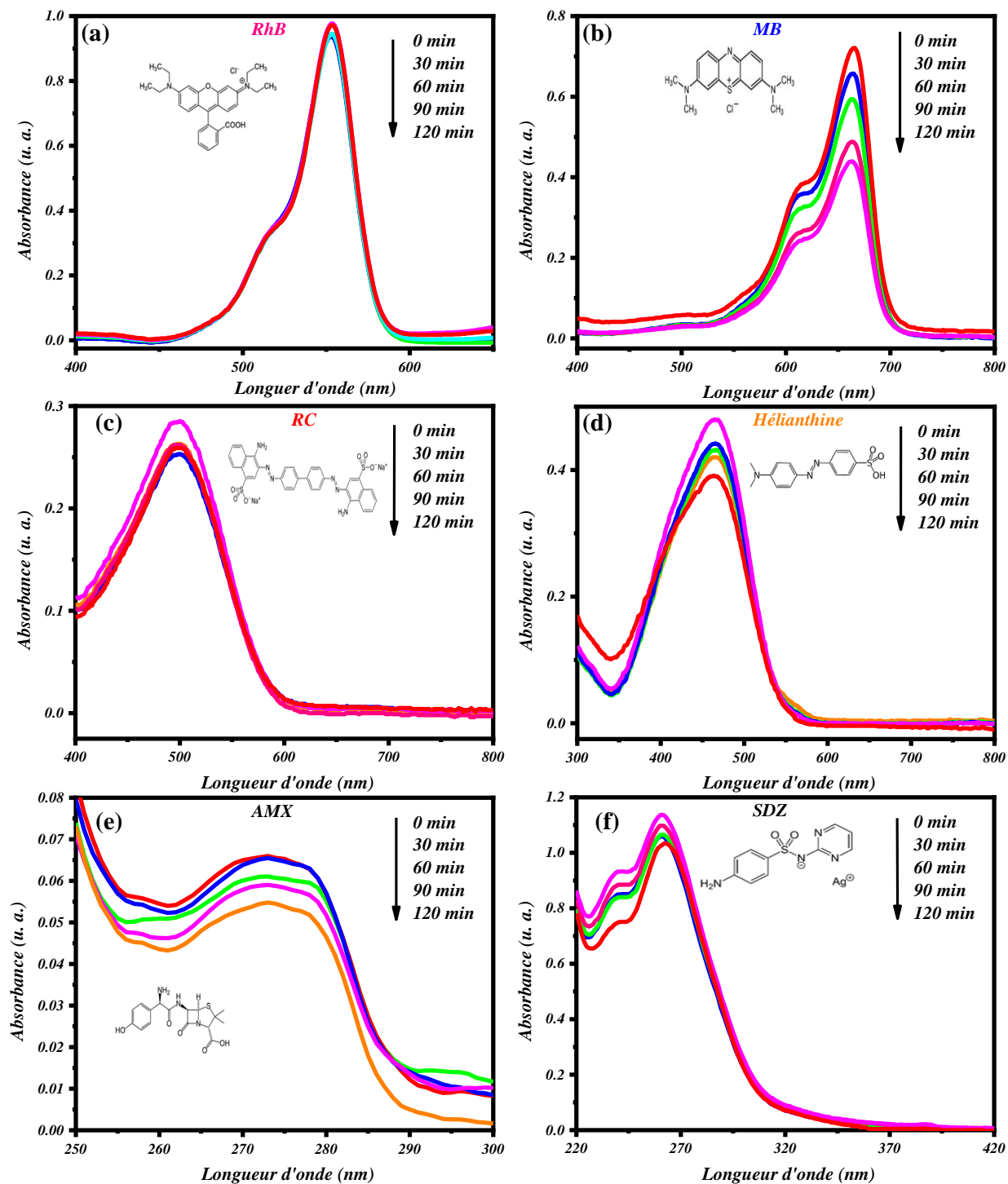


Figure IV. 15: Spectres U-VIS de la photolyse de (a) la RhB, (b) le MB, (c) le RC, (d) l'Hélianthine, (e) l'AMX et (f) la SDZ sous irradiation visible.

IV. 4. 3. Etude de la photodégradation des polluants

IV. 4. 3. 1. Photodégradation de RhB/Bi-O-Cl sous irradiation visible

La **Figure IV. 16** présente les résultats de la photodégradation et de l'adsorption de la RhB par les matériaux synthétisés : $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$, $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ et la phase mixte $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$.

Les tests d'adsorptions représentés dans les **Figures IV. 16-a et b**, montrent une faible adsorption de la RhB sur la surface des composés Bi-O-Cl, avec un taux ne dépassant pas 6 %. Ceci démontre que l'adsorption dans les tests photocatalytiques n'est pas responsable de la décontamination des molécules étudiées.

Comme illustré dans les **Figures IV. 16-c et d**, en présence des matériaux Bi-O-Cl, la concentration de la RhB diminue en fonction du temps d'irradiation (**Figure IV. 16-c**), et leur bande d'absorbance maximale à 554 nm diminue progressivement avec la photocatalyse (**Figure IV. 16-d**). Il est donc clair que les matériaux Bi_3 , Bi_{24} et $\text{Bi}_3/\text{Bi}_{24}$ contribuent à la photodégradation de la molécule examinée, avec des efficacités de 65 %, 77 % et 95 %, respectivement. Dans le cas du système biphasé $\text{Bi}_3/\text{Bi}_{24}$, la décomposition de la RhB atteint un taux maximum en dégradation. Cette forte augmentation d'efficacité est attribuée à la nature du système $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 2D/3D et suggère clairement un rôle majeur de l'hétérostructure formée dans le $\text{Bi}_3/\text{Bi}_{24}$.

Les **Figures IV. 16 e-f** montrent des variations quasi-linéaires de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction de t. Les constantes K de vitesse apparentes de photodégradation ont été calculées : elles valent $0,008 \text{ min}^{-1}$, $0,011 \text{ min}^{-1}$ et $0,025 \text{ min}^{-1}$ pour les phases Bi_3 , Bi_{24} et mixte $\text{Bi}_3/\text{Bi}_{24}$, respectivement. La forte valeur observée pour le système $\text{Bi}_3/\text{Bi}_{24}$ peut être directement attribuée au rôle majeur des hétérojonctions de ce système. Les données cinétiques de la photodégradation de la RhB sont regroupées dans le **Tableau IV. 3**.

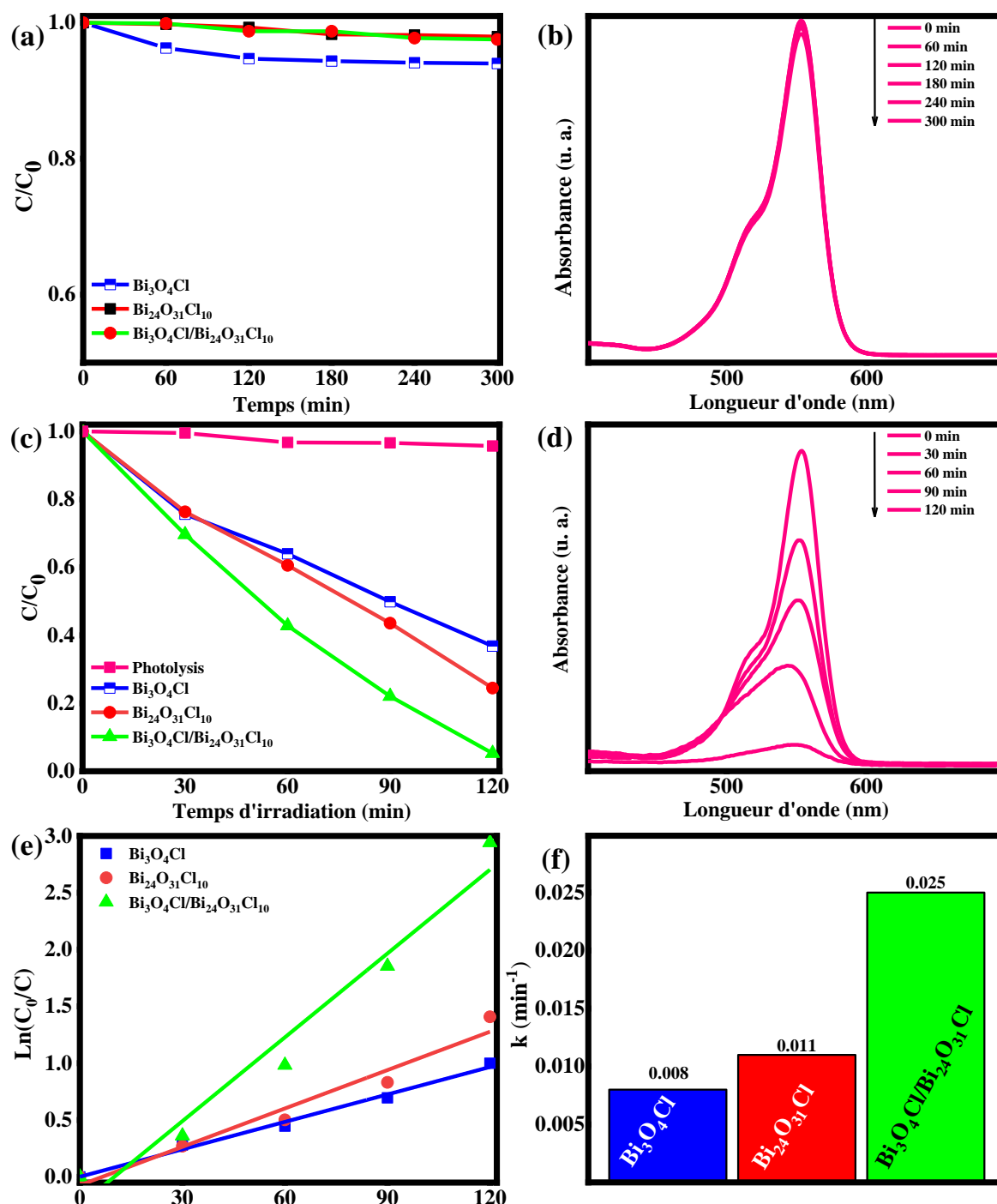


Figure IV. 16 : (a) Photodégradation sous irradiation visible de la RhB par les photocatalyseurs Bi-O-Cl ; (b) spectres d'absorbance UV-Vis de la RhB de la phase mixte Bi3/Bi24 sous lumière visible ; (c) tests d'adsorption de la RhB dans l'obscurité par les photocatalyseurs Bi-O-Cl ; (d) Courbes d'absorption UV-VIS de la RhB dans l'obscurité par le photocatalyseur Bi3/Bi24 ; (e) Courbes cinétiques de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps de la photodégradation de la RhB ; (f) Constantes de vitesse de dégradation pendant l'application photocatalytique.

Tableau IV. 3 : Paramètres cinétiques de la dégradation de la RhB en présence des photocatalyseurs Bi-O-Cl sous irradiation visible

Semiconducteur	$\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$	$\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$	$\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$
Constante de vitesse apparente K (min^{-1})	0,008	0,011	0,025
$=t_{1/2}$ (min)	87	63	28
R^2	0,989	0,950	0,953

IV. 4. 3. 2. Investigation de l'activité photocatalytique du système à schéma Z Bi3/Bi24 sur différents types de polluants

a. Photodégradation des colorants organiques par Bi3/Bi24 2D/3D à schéma Z

Le photocatalyseur le plus efficace $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ (2D/3D) à hétérojonctions est utilisé pour l'étude de la photodégradation de plusieurs polluants organiques sous irradiation visible. La **Figure IV. 17** montre l'évolution des bandes d'absorbance maximale situées à $\lambda_{\text{max}} = 554 \text{ nm}$, 675 nm , 500 nm et 490 nm , pour les contaminants respectifs RhB, BM, RC et hélianthine. Il est évident qu'en présence d'irradiation, l'absorbance à λ_{max} des divers colorants diminue en fonction du temps d'exposition, ce qui témoigne de la décomposition des polluants colorés.

Pour les deux colorants cationiques, RhB et BM, l'absorbance à λ_{max} après 2 heures d'application photocatalytique est insignifiante (**Figures IV. 17-a et b**). Cela indique la décontamination avancée des deux colorants organiques par notre photocatalyseur à hétérojonction Bi3/Bi24. D'autre part, les expériences de photodégradation effectuées sur les colorants anioniques, RC (**Figure IV. 17-c**) et hélianthine (**Figure IV. 17-d**), montrent une efficacité photocatalytique plus faible avec une photodégradation améliorée au-delà de deux heures d'irradiation.

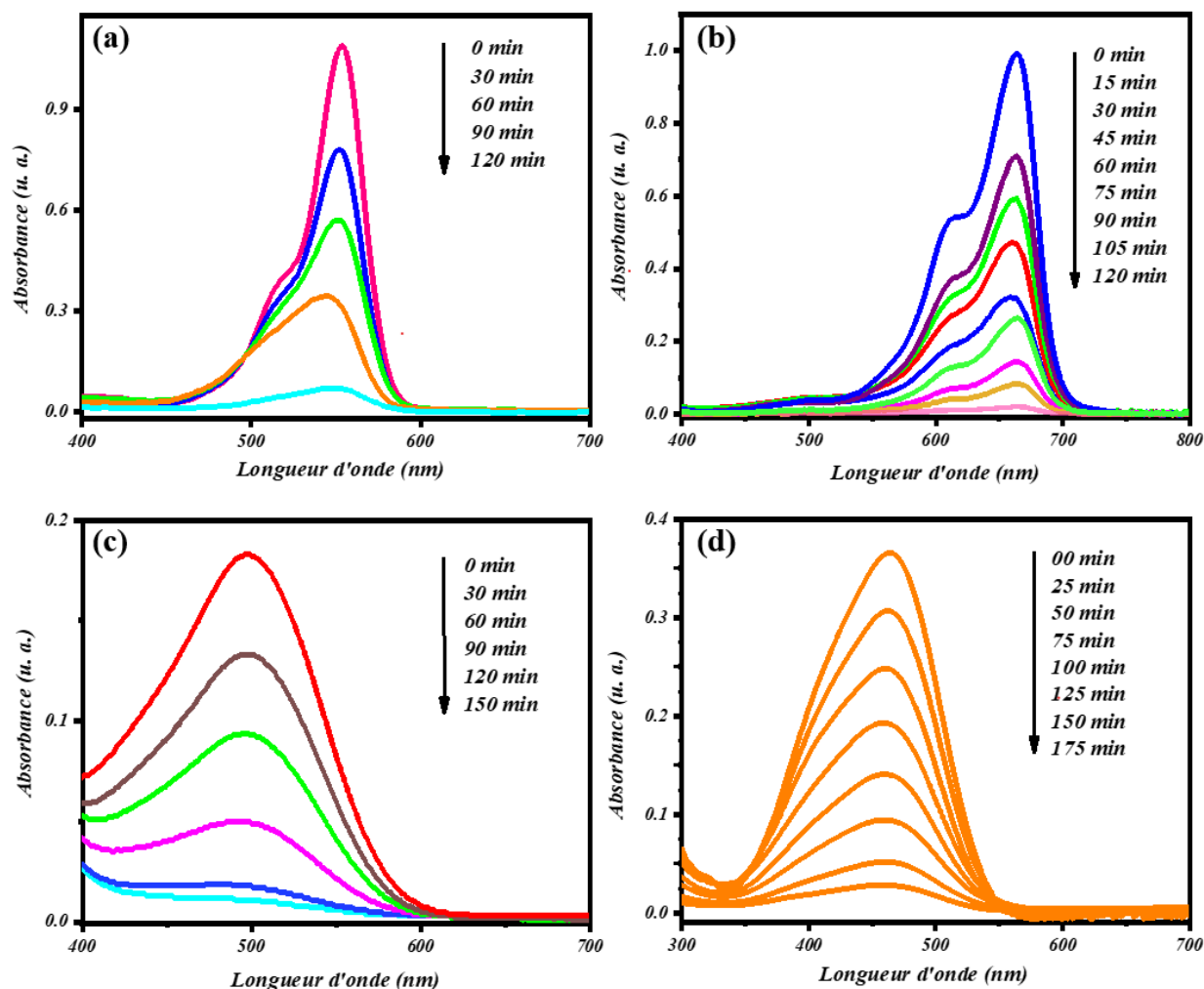


Figure IV. 17 : Evolution des spectres d'absorbance UV-VIS des molécules organiques examinées : (a) RhB ; (b) BM ; (c) RC ; (d) hélianthine par photocatalyse du composé de l'hétérojonction à schéma Z Bi₃/Bi₂₄ sous irradiation visible.

La cinétique de dégradation des colorants organiques BM, RhB, RC et hélianthine est analysée à partir des **Figures IV. 18-19**. Les courbes C_t/C_0 en fonction du temps montrent que tous les colorants ont été photodégradés par la phase mixte Bi₃/Bi₂₄, avec des efficacités de 99 %, 95 %, 90 % et 73 % pour les polluants BM, RhB, RC et hélianthine, respectivement, après 120 minutes d'irradiation (**Figure IV. 18**). Les tracés cinétiques de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation sont rassemblés dans la **Figure IV. 19**. Sauf pour l'hélianthine, les courbes $\ln(C_0/C_t)$ en fonction de t présentent des écarts relatifs à la linéarité suggérant des réactions plus complexes. Toutefois, dans une première approche, des constantes de vitesse apparentes de pseudo-premier ordre ont été évaluées : après 2

heures d'irradiation, les colorants BM, RhB, RC et hélianthine auraient des constantes K en min^{-1} de l'ordre de 0,026, 0,024, 0,017 et 0,011, respectivement.

Parmi les colorants testés, il est évident que les substances cationiques (BM et RhB) présentent des performances de photodégradations plus importantes et accélérées que les substances anioniques (RC et hélianthine). Cette faible activité pourrait être attribuée à l'augmentation des répulsions électrostatiques entre le catalyseur et les colorant anioniques.

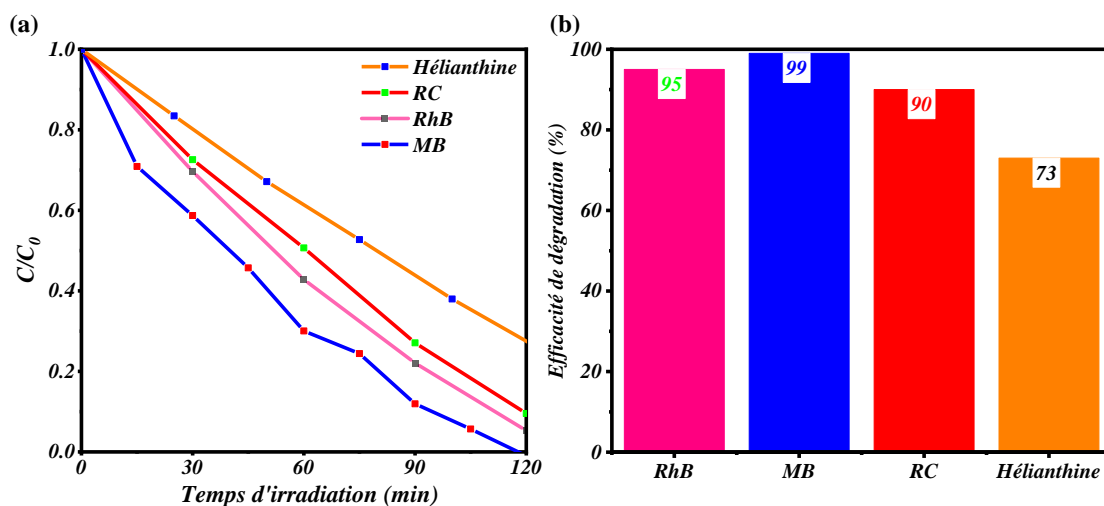


Figure IV. 18 : (a) Variation du rapport de concentration C/C_0 en fonction du temps d'irradiation visible et (b) taux de photodégradation des colorants organiques MB, RhB, RC et hélianthine après 2 heures d'illumination visible en présence de l'hétérojonction à schéma Z, Bi₃/Bi₂₄.

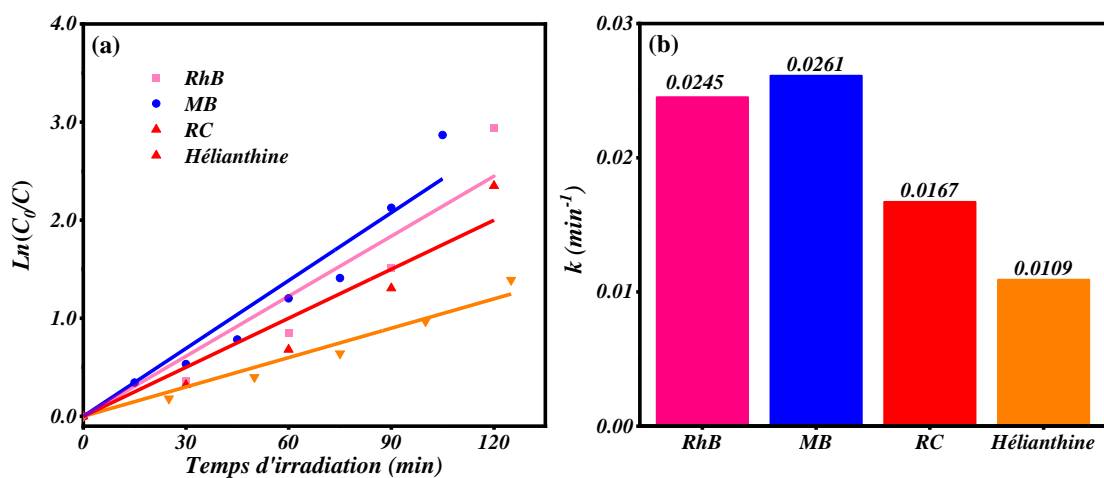


Figure IV. 19 : (a) Cinétique de pseudo-premier ordre et (b) valeurs de la constante de vitesse K (min^{-1}) associées à la dégradation des colorants MB, RhB, RC et hélianthine après 2 heures de l'irradiation visible en présence de l'hétérojonction à schéma Z, Bi₃/Bi₂₄.

b. Photodégradation des composés antibiotiques par Bi₃/Bi₂₄ 2D/3D à schéma Z

Le système Bi₃/Bi₂₄ a été choisi pour évaluer l'activité photocatalytique vis-à-vis de la photodégradation de l'amoxicilline (AMX) et de la sulfadiazine (SDZ) en tant que molécules pharmaceutiques. La **Figure IV. 20**, montre l'évolution de la bande d'absorbance maximale λ_{\max} de l'AMX (**Figure IV. 20-a**) et de la SDZ (**Figure IV. 20-b**). Les concentrations de deux produits antibiotiques étant fixées à 15 ppm [25,26]. Les bandes d'absorbance maximale caractéristiques de SDZ et AMX diminuent d'intensité en fonction du temps d'irradiation visible ; l'AMX et la SDZ ont été complètement dégradés après 100 et 240 minutes d'irradiation en présence du Bi₃/Bi₂₄, respectivement. En outre, les absorbances à λ_{\max} pour AMX et SDZ ont subi un léger déplacement, ce qui peut être induit par la génération de sous-produits de photodégradation de l'AMX et de la SDZ, avec des concentrations élevées en molécules intermédiaires, dioxyde de carbone et eau [27].

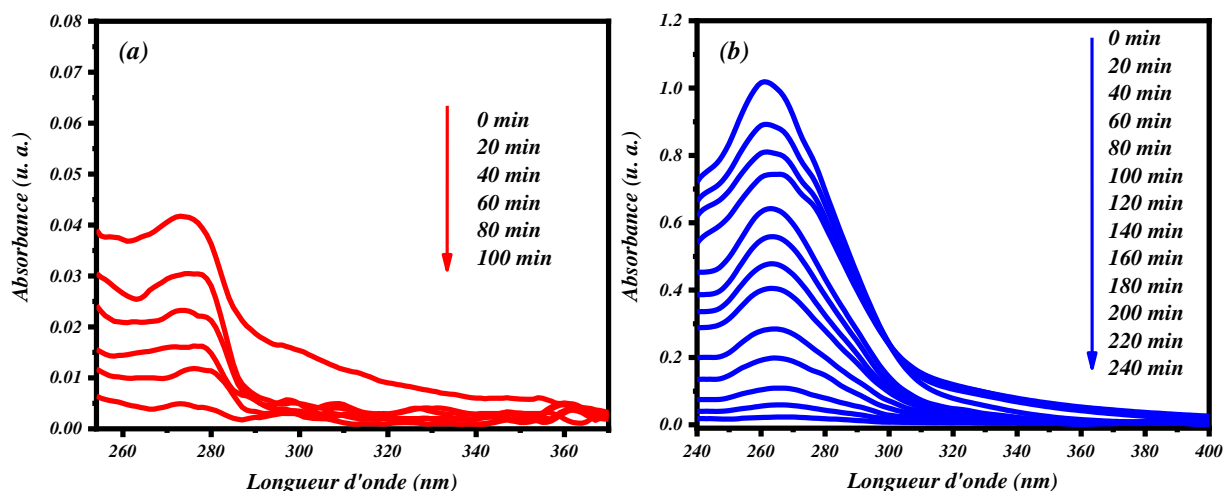


Figure IV. 20 : Spectres d'absorbances des antibiotiques examinés (a) AMX et (b) SDZ par Bi₃/Bi₂₄ à hétérojonction en fonction du temps d'irradiation visible.

L'étude cinétique de la photodégradation de la SDZ et de l'AMX par le système Bi₃/Bi₂₄ est présentée dans les **Figures IV. 21-22**. Les produits pharmaceutiques AMX et SDZ ont subi une dégradation maximale après 120 et 240 minutes d'irradiation visible, respectivement (**Figure IV. 21**). De plus, la variation des courbes $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation (**Figure IV. 22-a**) sont quasi-linéaires et caractéristiques de réactions du premier ordre. Les constantes cinétiques K de l'AMX (de l'ordre de $0,02 \text{ min}^{-1}$) et de la SDZ (de l'ordre de $0,0055 \text{ min}^{-1}$) représentées dans la **Figure IV. 22-b**, illustrent la grande différence des réactivités de photodégradation entre l'AMX et de la SDZ en présence du système Bi₃/Bi₂₄.

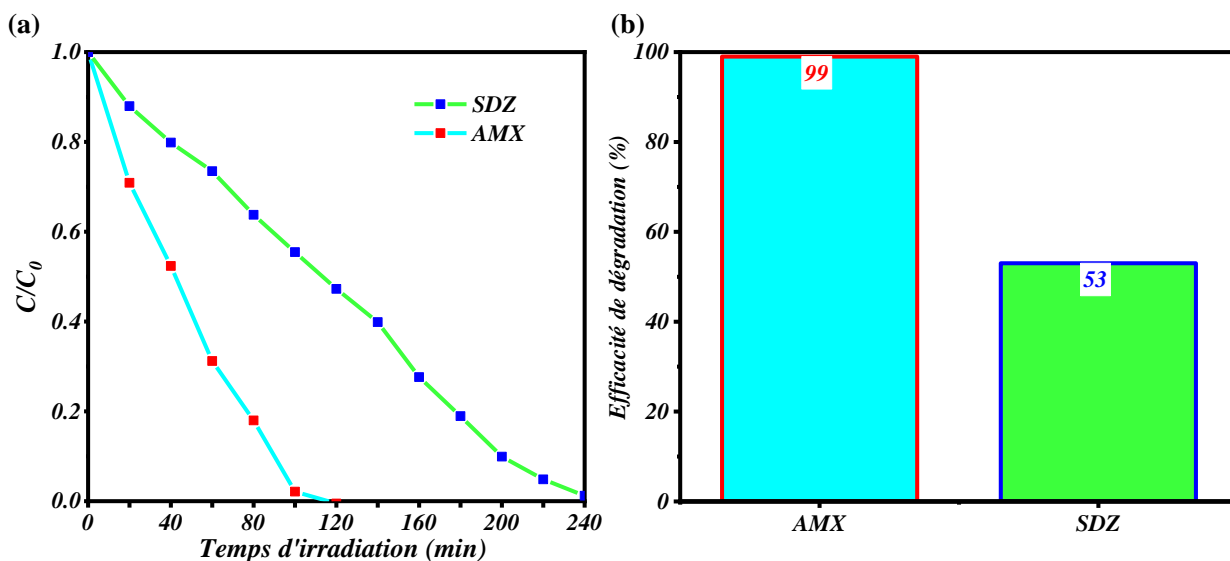


Figure IV. 21: Photodégradation des antibiotiques AMX et SDZ sous irradiation visible en présence de l'hétérojonction à schéma Z Bi₃/Bi₂₄ 2D/3D : (a) variation de C/C_0 en fonction du temps d'illumination et (b) efficacité de photodégradation après 2 h d'irradiation visibles.

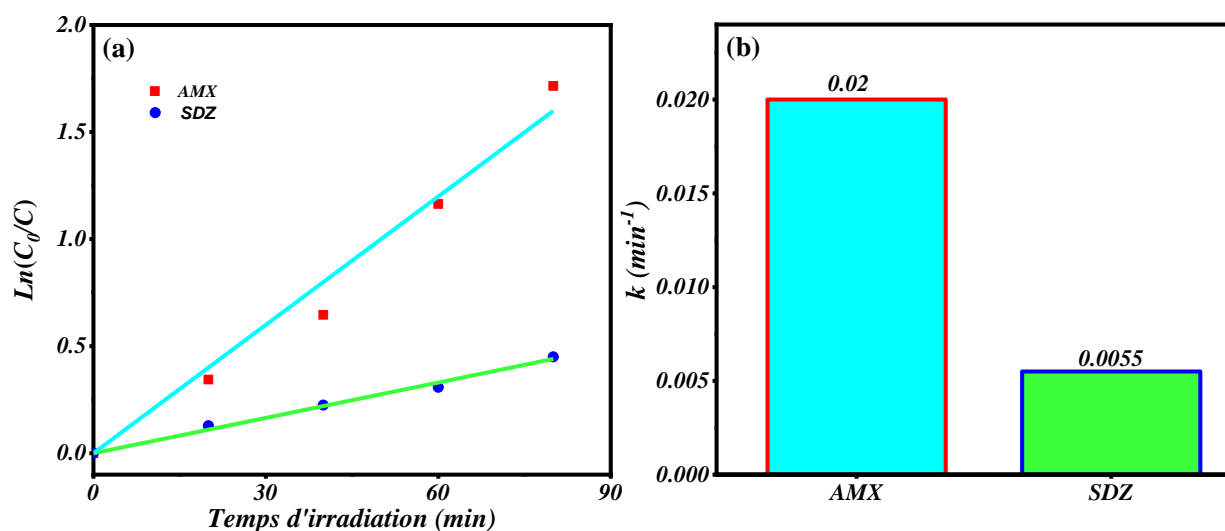


Figure IV. 22 : (a) Variation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps et (b) constantes de vitesse en min^{-1} de l'AMX et la SDZ sous illumination visible par l'hétérojonction à schéma Z Bi₃/Bi₂₄ 2D/3D.

Les paramètres cinétiques de la photodégradation des polluants organiques RhB, BM, hélianthine, RC, SDZ et AMX sont présentés dans la **Tableau IV. 4**.

Tableau IV. 4 : Les paramètres cinétiques de l'activité photocatalytique de l'hétérojonction à schéma Z Bi3/Bi24 2D/3D vis-à-vis de la dégradation des polluants organiques MB, RhB, RC, hélianthine, SDZ et AMX sous rayonnement visible.

Contaminant	MB	RhB	RC	Hélianthine	SDZ	AMX
Constante de vitesse K (min^{-1})	0,026	0,025	0,017	0,011	0,006	0,020
$t_{1/2}$ (min)	27	29	42	64	126	35
R^2	0,975	0,953	0,962	0,986	0,997	0,992

IV. 4. 3. 3. Effet du pH sur les performances photocatalytiques

Le pH de la solution est le principal facteur qui influence la charge de surface du photocatalyseur et, par conséquent, la capacité du colorant à être adsorbé sur cette surface. Ainsi, pour caractériser l'influence du pH de la solution sur la réaction photocatalytique dans le cas de particules photocatalytiques de Bi3/Bi24, diverses expériences de photodégradation ont été réalisées sur le colorant anionique l'hélianthine, à divers pH = 1 ; 3 ; 5 ; 7 ; 9 et 12.

Comme déjà montré dans la **Figure IV. 23**, la dégradation de l'hélianthine au pH neutre a été moins performante par rapport à la RhB. Le colorant anionique a été décontaminé avec un taux de dégradation de 73 %, après 120 minutes d'irradiation.

Les résultats d'expériences de photodégradation de l'hélianthine à pH variable sont rassemblés dans la **Figure IV.23**. Cette dernière montre que les vitesses de réactions photocatalytiques sont plus élevées en milieu acide ($\text{pH} < 5$) qu'en milieu basique ($\text{pH} > 7$). L'hélianthine a deux structures différentes : quinoïde (solution rouge) dans un milieu très acide à pH inférieur à 3, et azoïque (solution jaune) dans un milieu supérieur à 4,4 [28]. L'absorbance maximale est déplacée de 464 nm à 487 nm à pH = 4, et à 507 nm à pH = 2, ce qui est attribué à la délocalisation des paires d'électrons solitaires sur la forme azoïque [29,30]. Dans notre travail, la couleur de la solution d'hélianthine est passée du jaune ($\text{pH} > 7$) au rouge ($\text{pH} < 4$) lors du passage à un pH acide, confirmant la formation de la structure quinoïde de l'hélianthine. Par conséquent, l'augmentation de la photodégradation de l'hélianthine dans des conditions acides est liée à l'apparition de structures quinones plus sensibles à l'oxydation en raison de l'existence de groupes sulfoniques ($-\text{SO}^{3-}$) qui sont eux-mêmes capables de renforcer l'hydrophobie de la surface du catalyseur [31]. D'autre part, compte tenu de la valeur trouvée pour le $\text{pH}_{\text{pzc}} = 6,9$ (point de charge nulle, Point of Zero Charge) du système Bi3/Bi24 (**Figure IV. 23-b**), la surface de ce catalyseur à pH = 6,9 est neutre et les forces isoélectriques entre les particules du catalyseur et le

catalyseur-polluant sont donc réduites. En dessous et au-dessus du $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pzc}}$, la surface du catalyseur est chargée positivement et négativement, respectivement. Ainsi, la photoactivité accrue, observée pour l'hélianthine en milieu acide, est due à l'augmentation des attractions électrostatiques entre le colorant anionique hélianthine et la surface du catalyseur Bi3/Bi24 chargée positivement. En revanche, dans les solutions à pH basique, le système Bi3/Bi24 est chargé négativement, ce qui entraîne une augmentation des répulsions électrostatiques entre le catalyseur et le colorant, et donc une diminution des performances photocatalytiques.

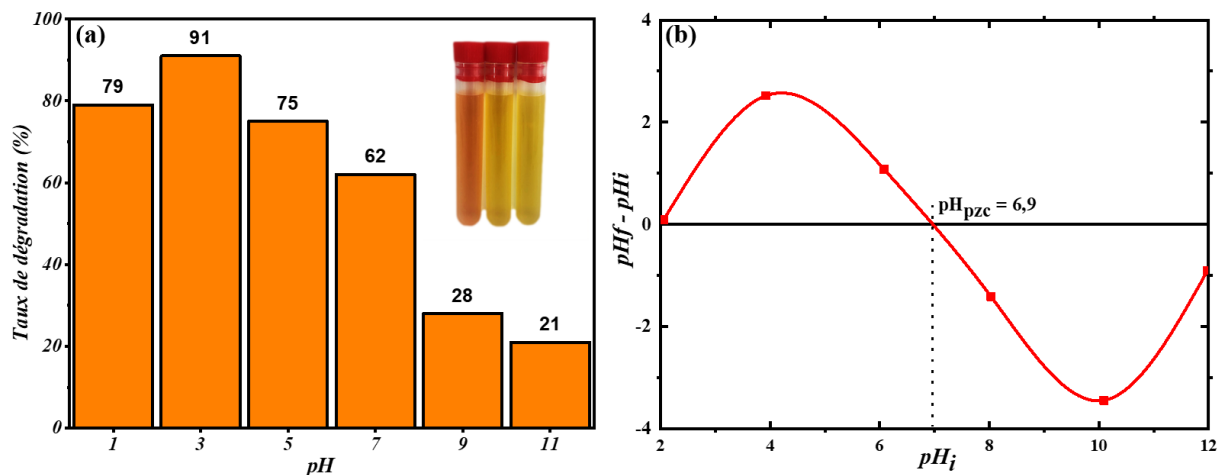


Figure IV. 23 : (a) Dégradation de l'hélianthine par l'hétérojonction à schéma Z 2D/3D Bi3/Bi24 pendant 100 minutes de lumière visible ; (b) pH_{pzc} du matériau Bi3/Bi24.

IV. 4. 4. Détermination des espèces oxydantes réactives

Les principales espèces oxydantes réactives (EOR) pendant les processus photocatalytiques ont été déterminées en utilisant les réactifs de capture EDTA-2Na (inhibiteurs / h^+), IPA (inhibiteur / $\cdot\text{OH}$) et VC (inhibiteur / $\text{O}_2^{\cdot-}$) dans des solutions contenant les photocatalyseurs Bi3/Bi24 et le colorant RhB. Comme le montre la **Figure IV. 24**, les niveaux d'inhibition sont de plus en plus élevés lors de l'ajout de VC, IPA et EDTA, avec des taux de dégradation décroissants de 79 %, 18 % et 9 %, respectivement. Ces expériences ont clairement indiqué l'impact inhibiteur des EOR avec et sans éléments piègeurs. En d'autres termes, les essais de piégeage ont montré que les radicaux $\cdot\text{OH}$ et les trous (h^+) étaient les espèces les plus photogénérées pendant la photodégradation de la RhB, prouvant les performances de ces espèces lors de la photo dégradation des colorants examinés sous irradiation. Cependant, après l'ajout de l'inhibiteur VC de l'espèce $\text{O}_2^{\cdot-}$, l'efficacité du taux n'était pas plus faible que dans les cas de blocage de l'activité de $\cdot\text{OH}$ et h^+ , indiquant la faible capacité de l'espèce $\text{O}_2^{\cdot-}$ à contribuer à la photodécomposition des polluants organiques par le système Bi3/Bi24 2D/3D.

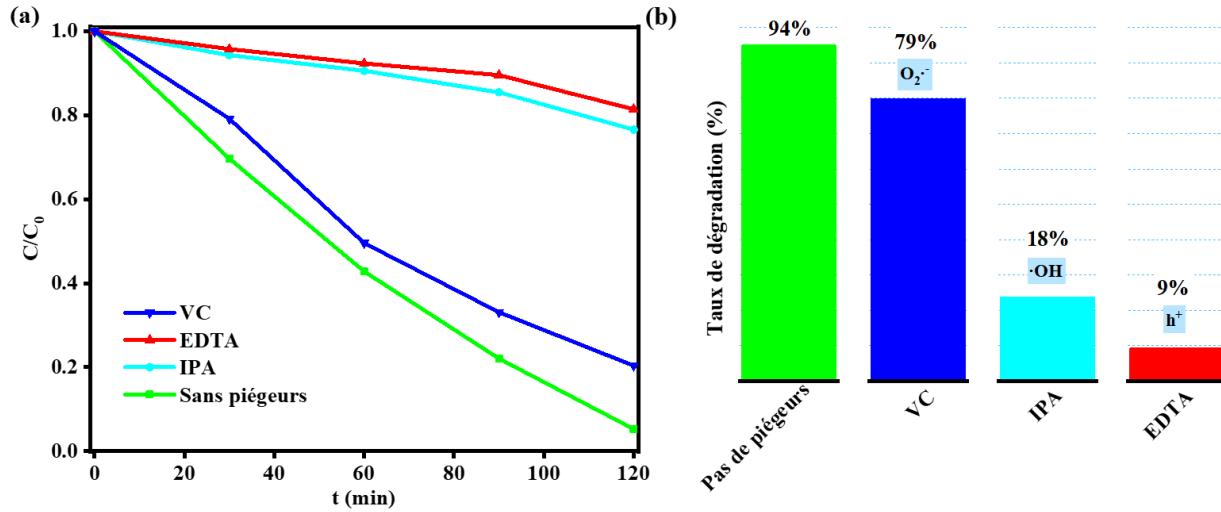


Figure IV. 24 : (a) Variation du rapport de concentration et (b) taux de dégradation photocatalytique de la RhB dans des expériences de piégeage sur Bi₃/Bi₂₄ sous lumière visible.

IV. 4. 5. Proposition de mécanisme de dégradation améliorée

Afin d'étudier le mécanisme de photoactivité du système à hétérojonction Bi₃/Bi₂₄, il est nécessaire de déterminer les positions de bandes de conduction BC (minimum) et de valence BV (maximum) de Bi₃O₄Cl et Bi₂₄O₃₁Cl₁₀, qui peuvent être calculées par les équations empiriques suivantes (Eq. IV. 7 et Eq. IV. 8) :

$$E_{BC} = \chi - E^e - 0.5E_g \quad \text{Eq. IV. 7}$$

$$E_{BV} = E_{BC} + E_g \quad \text{Eq. IV. 8}$$

où E_{BC} et E_{BV} sont les énergies caractéristiques des minima de bandes de conduction (E_{BC}) et maxima de bandes de valence (E_{BV}), notées positivement, et où χ est l'électronégativité absolue (6,08 eV pour Bi₃O₄Cl et 6,42 eV pour Bi₂₄O₃₁Cl₁₀), E_g est l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur, et E^e est l'énergie potentielle des électrons libres dans une électrode à hydrogène standard (4,5 eV/NHE) [32,33]. A partir des relations ci-dessus, ils en résultent les valeurs de E_{BC} et E_{BV} de 0,115 eV et 3,045 eV respectivement pour Bi₃O₄Cl, et de 0,515 eV et 3,325 eV respectivement pour Bi₂₄O₃₁Cl₁₀.

Le **Tableau IV. 5** regroupe les énergies des minima de BC et des maxima de BV déterminées par les formules précédentes (**Eq. IV.7 et 8**).

Tableau IV. 5 : Électronégativité absolue, bande interdite estimée, bord de la bande de conduction et bord de la bande de valence en eV vs NHE pour les Bi-O-Cl.

Semiconducteur	Électronégativité absolue, X (eV)	Énergie de la bande interdite, E_g (eV)	Énergie de la bande de conduction, E_{BC} (eV)	Énergie de la bande de valence, E_{BV} (eV)
Bi_3O_4Cl	6,08	2,93	0,115	3,045
$Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$	6,42	2,81	0,515	3,325

Le mécanisme de réponse photocatalytique de la dégradation des polluants organiques par l'hétérojonction Bi3/Bi24 est représenté graphiquement sur la **Figure IV. 25**. Il est clair que Bi_3O_4Cl a des potentiels de bord BC et BV plus faibles que $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$, ce qui prouve la capacité de création d'un système d'hétérojonction entre les catalyseurs purs.

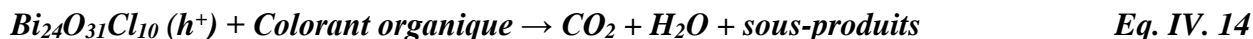
Sous la lumière visible, le Bi_3O_4Cl est excité par le rayonnement Vis (**Eq. IV. 9**). Néanmoins, leur faible activité photocatalytique par rapport à celle de Bi24 est attribuée à la séparation inefficace des paires électron-trou photoinduites. En revanche, les électrons (e^-) dans le $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$ peuvent facilement être excités en BC puisque son gap est plus faible que celui de Bi_3O_4Cl , laissant les trous photogénérés (h^+) dans la BV (**Eq. IV. 10**). En effet, le système mixte ayant une interaction étroite entre le Bi_3O_4Cl et le $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$ a renforcé le blocage de la recombinaison électron-trou dans $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$ en raison du décalage des positions des BC et BV. Après l'activation du semi-conducteur, les électrons dans la BC de $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$ migrent facilement vers la BV de Bi_3O_4Cl . Par la suite, ces électrons (sur la BV de Bi_3O_4Cl) se transfèrent eux-mêmes vers la bande BC de Bi_3O_4Cl (**Eq. IV. 11**), ce qui conduit à une photoactivité accrue de l'hétérojonction à schéma Z, Bi3/Bi24. D'autre part, l'activité photocatalytique accrue de Bi3/Bi24 peut également être attribuée à l'existence de niveaux liés à des défauts structuraux, avec des niveaux d'énergie généralement localisés dans la bande interdite, qui permettent des transitions électroniques supplémentaires sous excitation photonique [34].

En outre, au vu des expériences de piégeage précédentes, il a été conclu que les radicaux superoxydes $\cdot O_2^-$ étaient moins photogénérés pendant la photocatalyse, en raison de leurs potentiels redox ($E(O_2/\cdot HO_2) = -0,046$ eV et $E(O_2/\cdot O_2^-) = -0,33$ eV vs NHE) qui sont inférieurs à la BC de Bi_3O_4Cl .

Cependant, les électrons photogénérés dans la BC peuvent réduire les molécules d'O₂ en radicaux ·OH, en raison des potentiels redox standards de O₂/H₂O₂ et H₂O₂/·OH (E (O₂/H₂O₂) = 0,68 eV vs NHE ; E (H₂O₂/·OH) = 2,8 eV vs NHE) qui sont supérieurs à l'E_{BC} du Bi₃O₄Cl, selon les deux réactions suivantes : $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$; $H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^- + \cdot OH$ [35,36].

En outre, étant donné que le potentiel redox de ·OH/H₂O (2,72 eV vs NHE) est inférieur à l'énergie de la BV du Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ [37], les trous de la BV de ce composé (E_{BV} (Bi₂₄O₃₁Cl₁₀) = 3,325 eV vs NHE) peuvent oxyder les molécules de H₂O en radicaux ·OH (**Eq. IV. 12-13**), d'une part, et de décomposer directement les molécules organiques (**Eq. IV. 14**) en des produits non toxiques, CO₂ et H₂O d'autre part.

Ces résultats de base sont clairement cohérents avec les résultats expérimentaux de piégeage, indiquant la performance synergique du semi-conducteur Bi3/Bi24 dans les réponses photocatalytiques en raison de la génération d'une hétérojonction à schéma Z entre Bi₃O₄Cl et Bi₂₄O₃₁Cl₁₀. Par conséquent, la photo-décontamination des composés organiques examinés sous la lumière visible s'est principalement produite par la réaction directe avec les trous photogénérés (h⁺) (**Eq. IV. 14**) et les radicaux oxydants réactifs ·OH (**Eq. IV. 15**). La voie de la photodégradation peut être décrite par les réactions photocatalytiques suivantes (**Eq. IV. 9-15**) :



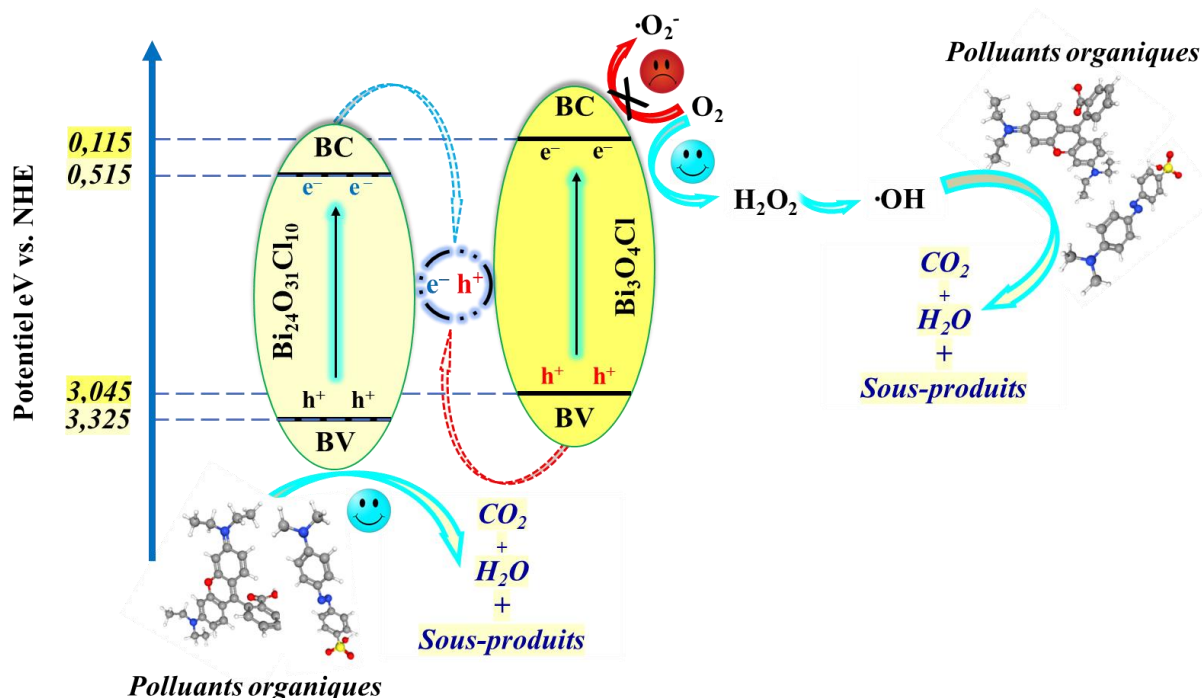


Figure IV. 25 : mécanisme de photodégradation des polluants organiques par l'hétérojonction Bi₃/Bi₂₄ à schéma Z sous lumière visible.

IV. 4. 6. Tests de régénération

La stabilité du photocatalyseur Bi₃/Bi₂₄ a été testée pour 5 cycles de photodégradation de la RhB. Chaque cycle comporte une illumination de 2 heures. Après chaque cycle, le photocatalyseur est lavé avec de l'eau désionisée, puis séché dans le four à 40 °C. La **Figure IV. 26-a** rassemble les résultats issus des 5 cycles. On observe que les taux de photodégradation décroissent lentement après chaque cycle : 94 % , 92 % , 89 % , 85 % et 81 %.

De plus, l'analyse Raman du photocatalyseur Bi₃/Bi₂₄ après les 5 cycles de photodégradation (**Figure IV. 26-b**) n'a montré aucun changement dans la position et l'intensité des pics Raman, ce qui prouve la stabilité chimique du photocatalyseur à hétérojonctions Bi₃/Bi₂₄ autorisant ainsi une réutilisation dans le traitement photocatalytique des eaux usées.

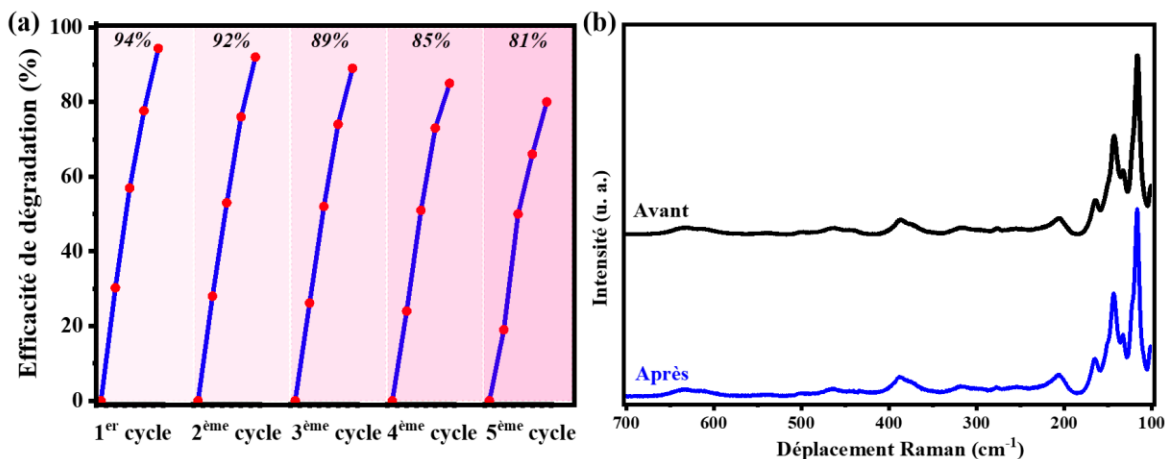


Figure IV. 26 : (a) Réutilisabilité du Bi3/Bi24 pendant les cycles de dégradation de la RhB sous lumière visible ; (b) Spectres Raman de Bi3/Bi24 avant et après 5 cycles de photodégradation.

IV. 5. Etude des propriétés photoluminescentes

Les propriétés photoluminescentes (PL) des trois composés sous UV sont liées à la recombinaison des paires électron-trou générées suite à l'irradiation [38]. Les émissions PL de fortes intensités correspondent généralement à une recombinaison rapide des paires e⁻ / h⁺. La présence de défauts structuraux implique l'existence de niveaux d'énergie intermédiaires au sein de la bande interdite. En effet, un photocatalyseur efficace est généralement caractérisé par de faibles intensités PL en raison de la faible recombinaison des paires électron-trou.

La **Figure IV. 27-a**, rassemble les bandes d'émissions PL des trois matériaux Bi₃O₄Cl, Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ et Bi₃O₄Cl/Bi₂₄O₃₁Cl₁₀. La phase Bi₃O₄Cl est caractérisée par une large bande intense avec deux composantes à environ 526 nm et 650-750 nm, et des bandes dans l'infrarouge (≈ 950 nm). Les phases Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ et mixte Bi3/Bi24 sont caractérisées par des émissions plus faibles. Nous observons que les faibles émissions PL observées pour le mixte Bi3/Bi24 en raison de la faible recombinaison entre les porteurs de charge montrent une performance photocatalytique améliorée. En revanche, la forte émission PL observée pour Bi₃O₄Cl est associée à une faible activité photocatalytique. Il semblerait donc que la présence d'une interface entre les particules de Bi3 et de Bi24 atténue fortement les émissions PL de Bi3 par séparation des paires e⁻/h⁺ créées par excitation lumineuse. Ces observations arguent en faveur de la formation d'hétérojonctions.

D'autre part, des expériences de décroissance PL résolue en temps (Time-resolved fluorescence spectroscopy) ont été réalisées sur les photocatalyseurs Bi-O-Cl pour mettre en évidence la durée de vie des porteurs de charge. Il est bien connu qu'une durée de vie plus longue des porteurs de charge libres

photogénérés signifie généralement une plus grande efficacité des activités photocatalytiques en raison du retard dans la recombinaison des paires électron-trou [39]. La durée de vie de la fluorescence (τ) est déterminée en ajustant les courbes de décroissance PL résolues dans le temps de Bi-O-Cl par la formule exponentielle suivante (*Eq. IV. 16*) [40] :

$$Fit = A + B_1 \exp\left\{-\frac{t}{\tau_1}\right\} + B_2 \exp\left\{-\frac{t}{\tau_2}\right\}, \quad \text{Eq. IV. 16}$$

où A, B1, B2 sont des constantes qui peuvent être déterminées après ajustement de chaque courbe de désintégration. Cependant, deux composantes de désintégration peuvent être obtenues à partir de l'équation : la rapide (τ_1) et la lente (τ_2) [41]. Ensuite, sur la base de la formule ci-dessus, la durée de vie moyenne de l'intensité (τ) peut être obtenue par l'équation suivante (*Eq. IV. 17*) [42] :

$$\tau = \frac{B_1\tau_1^2 + B_2\tau_2^2}{B_1\tau_1 + B_2\tau_2} \quad \text{Eq. IV. 17}$$

Comme on peut le voir sur la **Figure IV. 27-b**, l'hétérojonction à schéma Z Bi3/Bi24 possède une durée de vie de fluorescence plus longue (1,84 ns) par rapport à Bi24 (0,10 ns) et Bi3 (0,08 ns), ce qui indique l'allongement effectif de la durée de vie des porteurs de charge du Bi3/Bi24.

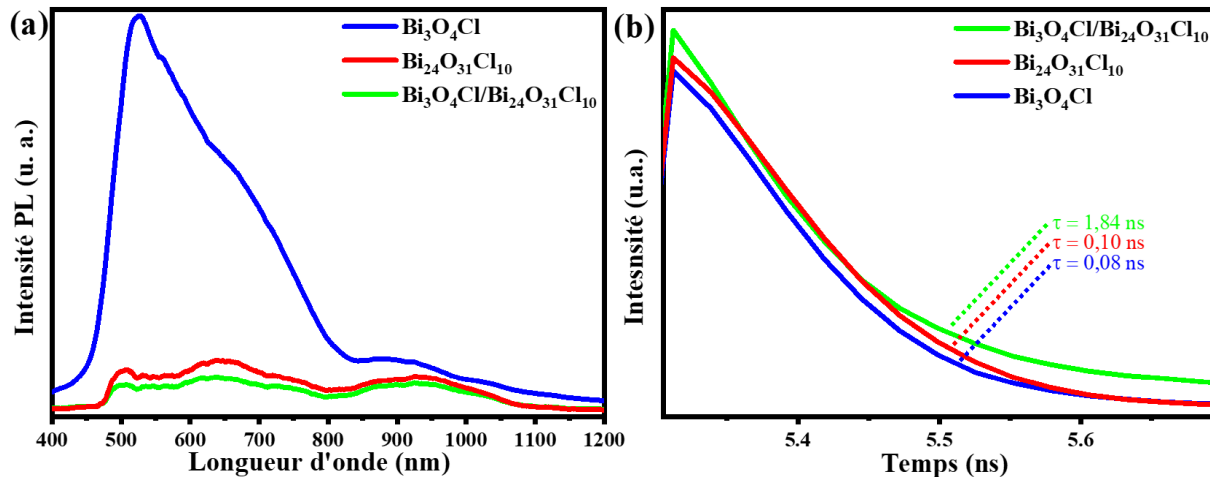


Figure IV. 27 : (a) spectres PL et (b) spectres de décroissance de fluorescence résolus dans le temps des photocatalyseurs Bi-O-Cl développés.

IV. 6. Conclusion

Dans cette étude, nous avons étudié un système mixte $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ caractérisé par des interfaces jouant le rôle d'hétérojonctions à schéma en Z. L'étude a nécessité la synthèse de trois types de matériaux polycristallins : des nanofeuillets (2D) de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$, des particules submicroniques (3D) $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ et des assemblages mixtes à hétérojonctions $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ (2D/3D).

Les analyses structurales par diffraction des rayons X, associées à des calculs d'affinement Rietveld, ont permis d'identifier clairement les deux phases de base issues des synthèses, $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$, ainsi que le système mixte $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$.

Les analyses par microscopies à balayage, en transmission et à haute résolution (MEB et MET-HR) ont mis en évidence les différentes morphologies, avec des nanofeuillets de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ déposés sur de plus grands grains de $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ dans le cas du système mixte $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$, suggérant ainsi la formation d'interfaces chimiques. La croissance uniforme des nanofeuillets 2D de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ sur la surface 3D de $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ a suggéré la formation d'une probable hétérojonction en schéma en Z, susceptible d'améliorer les performances de séparation et de transfert de charges, par rapport aux composés séparés.

Des analyses d'émissions photoluminescentes, complémentaires des études de photodégradation, ont été effectuées. Ces analyses révèlent une forte émission sous irradiation pour le composé Bi_3 et de faibles émissions pour les matériaux Bi_{24} et $\text{Bi}_3/\text{Bi}_{24}$. Lors d'analyses de durée de vie de photoluminescence, il a été observé que le photocatalyseur le plus performant $\text{Bi}_3/\text{Bi}_{24}$ était caractérisé par la plus longue durée de vie des porteurs de charge, confortant ainsi un rôle effectif des hétérojonctions dans ce système $\text{Bi}_3/\text{Bi}_{24}$.

La formation d'hétérojonctions dans le mixte $\text{Bi}_3/\text{Bi}_{24}$ serait donc en partie responsable de l'augmentation de la photodégradation des molécules de colorants RhB, BM, RC et de l'hélianthine (OM) d'une part, et des molécules de médicaments AMX et SDZ d'autre part. En utilisant différentes espèces réactives d'oxydation, les photodégradations des molécules examinées ont été attribuées à l'activité des espèces $\cdot\text{OH}$ et h^+ . L'effet du pH sur la photoactivité a montré une décontamination plus efficace dans les milieux acides que dans les milieux basiques.

Références bibliographiques

- [1] K.L. Zhang, C.M. Liu, F.Q. Huang, C. Zheng, W.D. Wang, Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 68 (2006) 125–129. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2006.08.002>.
- [2] S. Shamaila, A.K.L. Sajjad, F. Chen, J. Zhang, WO₃/BiOCl, a novel heterojunction as visible light photocatalyst, *J. Colloid Interface Sci.* 356 (2011) 465–472. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2011.01.015>.
- [3] Z. Deng, F. Tang, A.J. Muscat, Strong blue photoluminescence from single-crystalline bismuth oxychloride nanoplates, *Nanotechnology.* 19 (2008). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/29/295705>.
- [4] B. Akhsassi, Y. Ettahiri, B. Bakiz, A. Taoufyq, S. Villain, C. Favotto, F. Guinneton, J.-R. Gavarrí, A. Benlhachemi, Novel Z-scheme Bi₃O₄Cl/Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ 2D/3D heterojunction for enhanced photocatalytic activity under visible light, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 673 (2023) 131762. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2023.131762>.
- [5] U. Eggenweiler, E. Keller, V. Krämer, C.A. Meyer, J. Ketterer, Crystal structure of tribismuth tetraoxide chloride, Bi₃O₄Cl, *Zeitschrift Fur Krist. - New Cryst. Struct.* 213 (1998) 735. <https://doi.org/10.1524/ncrs.1998.213.14.735>.
- [6] U. Eggenweiler, E. Keller, V. Krämer, Redetermination of the crystal structures of the “arpe compound” Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ and the isomorphous Bi₂₄O₃₁Br₁₀, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 56 (2000) 431–437. <https://doi.org/10.1107/S0108768100000550/JZ0008BI24OBRSUP3.HKL>.
- [7] J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Phys. B Condens. Matter.* 192 (1993) 55–69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I).
- [8] L.G. Sillén, M. Edstrand, On the Crystal Structure of Arpe’s Bismuth Oxychloride, Bi₂₄O₃₁Cl₁₀, and the Isomorphous Oxybromide (“Step-Lattice Oxyhalides”), *Zeitschrift Für Krist. - Cryst. Mater.* 104 (1942) 178–196. <https://doi.org/10.1524/ZKRI.1942.104.1.178>.
- [9] X. Liu, Y. Su, Q. Zhao, C. Du, Z. Liu, Constructing Bi₂₄O₃₁Cl₁₀/BiOCl heterojunction via a simple thermal annealing route for achieving enhanced photocatalytic activity and selectivity,

- Sci. Reports 2016 61. 6 (2016) 1–13. <https://doi.org/10.1038/srep28689>.
- [10] G. Gupta, S.K. Kansal, Novel 3-D flower like Bi₃O₄Cl/BiOCl p-n heterojunction nanocomposite for the degradation of levofloxacin drug in aqueous phase, *Process Saf. Environ. Prot.* 128 (2019) 342–352. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2019.06.008>.
- [11] A. Tadjarodi, K. Bijanzad, M. Moghaddasi, O. Akhavan, A. Tadjarodi, K. Bijanzad, M. Moghaddasi, O. Akhavan, Bismuth Oxybromide Nanosheets: Microwave Synthesis, Growth Into Microflowers and Photocatalytic Activity, (2014) c009. <https://doi.org/10.3390/ECSOC-18-C009>.
- [12] W. Zhang, X. Sun, Z. Sun, L. Shi, F. Du, X. Qu, One step in situ synthesis of Bi₂S₃/Bi₂O₂CO₃/Bi₃O₄Cl ternary heterostructures with enhanced photocatalytic performance, *Appl. Surf. Sci.* 592 (2022) 153160. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2022.153160>.
- [13] Y. Xu, Y. Ma, X. Ji, S. Huang, J. Xia, M. Xie, J. Yan, H. Xu, H. Li, Conjugated conducting polymers PANI decorated Bi₁₂O₁₇Cl₂ photocatalyst with extended light response range and enhanced photoactivity, *Appl. Surf. Sci.* 464 (2019) 552–561. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2018.09.103>.
- [14] B. Mihailova, M. Gospodinov, L. Konstantinov, Raman spectroscopy study of sillenites. I. Comparison between Bi₁₂(Si,Mn)O₂₀ single crystals, *J. Phys. Chem. Solids.* 60 (1999) 1821–1827. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00194-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00194-8).
- [15] C. Lv, G. Chen, J. Sun, Y. Zhou, S. Fan, C. Zhang, Realizing nanosized interfacial contact via constructing BiVO₄/Bi₄V₂O₁₁ element-copied heterojunction nanofibres for superior photocatalytic properties, *Appl. Catal. B Environ.* 179 (2015) 54–60. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2015.05.022>.
- [16] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *Phys. Status Solidi.* 15 (1966) 627–637. <https://doi.org/10.1002/PSSB.19660150224>.
- [17] X. Jin, L. Ye, H. Wang, Y. Su, H. Xie, Z. Zhong, H. Zhang, Bismuth-rich strategy induced photocatalytic molecular oxygen activation properties of bismuth oxyhalogen: The case of Bi₂₄O₃₁Cl₁₀, *Appl. Catal. B Environ.* 165 (2015) 668–675. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2014.10.075>.
- [18] L. Xinping, H. Tao, H. Fuqiang, W. Wendeng, S. Jianlin, Photocatalytic Activity of a Bi-Based

- Oxychloride Bi₃O₄Cl, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 24629–24634. <https://doi.org/10.1021/JP065373M>.
- [19] W. Gu, J. Xu, F. Teng, Z. Ul Abideen, Investigation on the Different Photocatalytic Properties of Bismuths Oxychlorides: Bi₁₂O₁₅Cl₆ versus Bi₃O₄Cl versus BiOCl, *ChemistrySelect.* 3 (2018) 10721–10726. <https://doi.org/10.1002/slct.201801318>.
- [20] L. Wang, J. Shang, W. Hao, S. Jiang, S. Huang, T. Wang, Z. Sun, Y. Du, S. Dou, T. Xie, D. Wang, J. Wang, A dye-sensitized visible light photocatalyst-Bi₂₄O₃₁Cl₁₀, *Sci. Rep.* 4 (2014). <https://doi.org/10.1038/srep07384>.
- [21] L. Zhang, Y. Li, Q. Li, J. Fan, S.A.C. Carabineiro, K. Lv, Recent advances on Bismuth-based Photocatalysts: Strategies and mechanisms, *Chem. Eng. J.* 419 (2021) 129484. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.129484>.
- [22] Y. Tang, Z. Jiang, G. Xing, A. Li, P.D. Kanhere, Y. Zhang, T.C. Sum, S. Li, X. Chen, Z. Dong, Z. Chen, Efficient Ag@AgCl Cubic Cage Photocatalysts Profit from Ultrafast Plasmon-Induced Electron Transfer Processes, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 2932–2940. <https://doi.org/10.1002/ADFM.201203379>.
- [23] E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process, *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) 445–449. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.08.104>.
- [24] E. Prabakaran, K. Pillay, Synthesis of N-doped ZnO nanoparticles with cabbage morphology as a catalyst for the efficient photocatalytic degradation of methylene blue under UV and visible light, *RSC Adv.* 9 (2019) 7509–7535. <https://doi.org/10.1039/C8RA09962F>.
- [25] M. Govinda raj, E. Vijayakumar, R. Preetha, M.G. Narendran, G. Abigail Jennifer, E. Varathan, B. Neppolian, V.K. Ganesh, A. John Bosco, Experimental investigation into the π -conjugated HT-g-C₃N₄/MoS₂ (X) evokes the electron transport in type-II heterojunction to achieve high photocatalytic antibiotic removal under visible-light irradiation, *Sep. Purif. Technol.* 292 (2022) 121028. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2022.121028>.
- [26] J. Zhang, C. Zheng, Y. Dai, C. He, H. Liu, S. Chai, Efficient degradation of amoxicillin by scaled-up electro-Fenton process: Attenuation of toxicity and decomposition mechanism, *Electrochim. Acta.* 381 (2021) 138274. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2021.138274>.
- [27] G. Marbán, T.T. Vu, T. Valdés-Solís, A simple visible spectrum deconvolution technique to

- prevent the artefact induced by the hypsochromic shift from masking the concentration of methylene blue in photodegradation experiments, *Appl. Catal. A Gen.* 402 (2011) 218–223. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2011.06.009>.
- [28] M. Zhou, H. Särkkä, M. Sillanpää, A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on BDD and MMO electrodes, *Sep. Purif. Technol.* 78 (2011) 290–297. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2011.02.013>.
- [29] P. Niu, J. Hao, Fabrication of titanium dioxide and tungstophosphate nanocomposite films and their photocatalytic degradation for methyl orange, *Langmuir.* 27 (2011) 13590–13597. https://doi.org/10.1021/LA203178S/ASSET/IMAGES/MEDIUM/LA-2011-03178S_0001.GIF.
- [30] C.A. Coutinho, V.K. Gupta, Photocatalytic degradation of methyl orange using polymer–titania microcomposites, *J. Colloid Interface Sci.* 333 (2009) 457–464. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2009.02.016>.
- [31] R.M.A. Iqbal, T. Akhtar, E. Sitara, H. Nasir, A. Fazal, U. Rafique, S. Ullah, A. Mehmood, Development of Ag_{0.04}ZrO₂/rGO heterojunction, as an efficient visible light photocatalyst for degradation of methyl orange, *Sci. Reports* 2022 121. 12 (2022) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-16673-7>.
- [32] P. Wang, J. Chen, Y. Bai, P. Yang, Y. Du, H. Zhang, Preparation of a novel Z-scheme AgI/Ag/Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ catalyst with enhanced photocatalytic performance via an Ag₀ electron transfer intermediate, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2019 3011. 30 (2019) 10606–10618. <https://doi.org/10.1007/S10854-019-01405-X>.
- [33] E. Jiang, X. Liu, H. Che, C. Liu, H. Dong, G. Che, Visible-light-driven Ag/Bi₃O₄Cl nanocomposite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for degradation of tetracycline, *RSC Adv.* 8 (2018) 37200–37207. <https://doi.org/10.1039/C8RA07482H>.
- [34] S. Goktas, A. Goktas, A comparative study on recent progress in efficient ZnO based nanocomposite and heterojunction photocatalysts: A review, *J. Alloys Compd.* 863 (2021) 158734. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.158734>.
- [35] Y. Chen, Z. Yang, Y. Liu, Y. Liu, Fenton-like degradation of sulfamerazine at nearly neutral pH using Fe-Cu-CNTs and AlO-CNTs for in-situ generation of H₂O₂/OH/O₂⁻, *Chem. Eng. J.* 396 (2020) 125329. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.125329>.
- [36] R. Haounati, A. El Guerdaoui, H. Ouachtak, R. El Haouti, A. Bouddouch, N. Hafid, B. Bakiz,

- D.M.F. Santos, M. Labd Taha, A. Jada, A. Ait Addi, Design of direct Z-scheme superb magnetic nanocomposite photocatalyst Fe₃O₄/Ag₃PO₄@Sep for hazardous dye degradation, *Sep. Purif. Technol.* 277 (2021) 119399. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2021.119399>.
- [37] E. Jiang, N. Song, X. Zhang, L. Yang, C. Liu, H. Dong, In-situ fabrication of Z-scheme Bi₃O₄Cl/Bi₁₂O₁₇Cl₂ heterostructure by facile pH control strategy to boost removal of various pollutants in water, *Chem. Eng. J.* 388 (2020) 123483. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123483>.
- [38] J. Liqiang, Q. Yichun, W. Baiqi, L. Shudan, J. Baojiang, Y. Libin, F. Wei, F. Honggang, S. Jiazhong, Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90 (2006) 1773–1787. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2005.11.007>.
- [39] J. Ran, T.Y. Ma, G. Gao, X.W. Du, S.Z. Qiao, Porous P-doped graphitic carbon nitride nanosheets for synergistically enhanced visible-light photocatalytic H₂ production, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 3708–3717. <https://doi.org/10.1039/C5EE02650D>.
- [40] X. Zhang, L. Yu, C. Zhuang, T. Peng, R. Li, X. Li, Highly asymmetric phthalocyanine as a sensitizer of graphitic carbon nitride for extremely efficient photocatalytic H₂ production under near-infrared light, *ACS Catal.* 4 (2014) 162–170. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/cs400863c>.
- [41] Y.C. Chen, T.C. Liu, Y.J. Hsu, ZnSe·0.5N₂H₄ hybrid nanostructures: A promising alternative photocatalyst for solar conversion, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 1616–1623. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/am507085u>.
- [42] W. Dai, W. Dai, W. Xiong, W. Xiong, J. Yu, J. Yu, S. Zhang, S. Zhang, B. Li, B. Li, L. Yang, L. Yang, T. Wang, T. Wang, X. Luo, X. Luo, J. Zou, J. Zou, S. Luo, S. Luo, Bi₂MoO₆Quantum Dots in Situ Grown on Reduced Graphene Oxide Layers: A Novel Electron-Rich Interface for Efficient CO₂Reduction, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (2020) 25861–25874. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acsami.0c04730>.

Chapitre V : Matériaux à base de Bi₃O₄Cl/BiPO₄ pour des applications photocatalytiques sous lumière visible

Ce travail traite de la synthèse par voie sèche de matériaux mixtes ($x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$) à base de phosphate de bismuth (BiPO_4) et d'oxychlorure de bismuth ($\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$). Les propriétés structurales, microstructurales, optiques, vibrationnelles, électroniques, photocatalytiques et photoluminescentes ont été décrites et discutées dans ce chapitre. Les photocatalyseurs préparés ont été étudiés dans le cadre de la photodégradation sous illumination visible de divers polluants organiques utilisés dans le domaine textile (colorants cationiques et anioniques) et dans le monde médical (produits pharmaceutiques). Les tests photocatalytiques des photocatalyseurs composites ont été examinés sous lumière visible ; un mécanisme de photodégradation des molécules modèles est proposé grâce à des tests de piégeage des agents oxydants et à des études optiques/électroniques.

V. 1. Objectifs de travail

Au cours de ce chapitre, l'objectif principal est de développer les propriétés photocatalytiques sous illumination visible de systèmes mixtes à base de phases $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et BiPO_4 en recherchant les conditions optimales de formation d'hétérojonctions [$\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{BiPO}_4$] susceptibles d'améliorer les performances photocatalytiques.

Le phosphate BiPO_4 possède des activités photocatalytiques connues dans le domaine UV [1–4]. La mise en œuvre de dispositifs photocatalytiques fonctionnant sous irradiation dans le domaine du visible, et non sous UV, pourrait permettre ultérieurement d'envisager des applications en illumination solaire naturelle.

Les matériaux synthétisés par réaction solide-solide ont fait l'objet de caractérisations par diffraction de rayons X, spectroscopies Raman et infrarouge, microscopie électronique à balayage, spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse et analyses photoluminescentes. Les performances photocatalytiques des matériaux synthétisés ont été examinées sous illumination visible pour la photodégradation des polluants organiques : rhodamine B, bleu de méthylène, hélianthine, amoxicilline et sulfadiazine.

V. 2. Synthèse des matériaux mixtes $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{BiPO}_4$

Les systèmes mixtes à base d'oxychlorures de bismuth ($\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$) et de phosphates de bismuth (BiPO_4), ont été synthétisés par la méthode de réaction solide-solide, à partir de phases polycristallines $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et BiPO_4 préalablement synthétisées séparément. Le principe de cette méthode consiste à mélanger les précurseurs de départ dans leur état solide, à les broyer et à les calciner à haute températures.

Les matériaux mixtes $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ ont été préparés à partir des matériaux polycristallins déjà synthétisés dans nos premiers travaux, BiPO_4 (chapitre III) et $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ (chapitre IV). Neuf systèmes mixtes ont été élaborés à des compositions molaires en $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ de $x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8$ et $0,9$. Au total, onze échantillons ont été caractérisés en incluant les phases initiales $x = 0$ et $x = 1$. Les phases BiPO_4 et $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ une fois mélangées ont fait l'objet de broyages manuels intenses, pendant une heure, afin de préparer différents mixtes $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$. Chaque système polycristallin a ensuite été traité thermiquement à $400\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 heures, à une vitesse de chauffage de $7\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. L'organigramme de la synthèse est présenté dans la **Figure V. 1**.

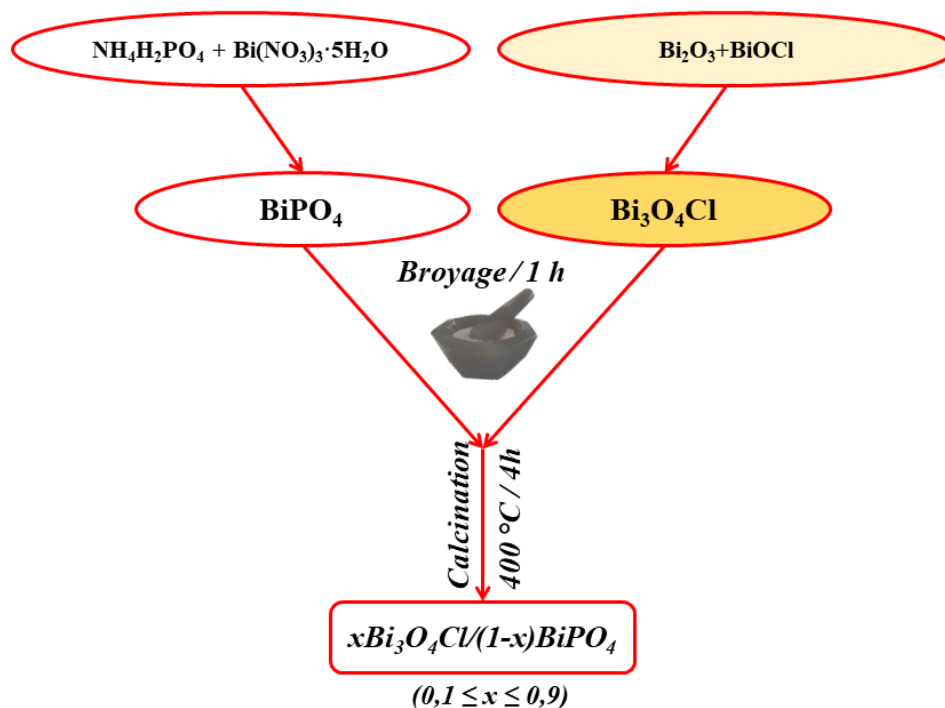


Figure V. 1 : Organigramme de la synthèse des matériaux mixtes $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ ($0,1 \leq x \leq 0,9$).

V. 3. Caractérisation des photocatalyseurs mixtes $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$

V. 3. 1. Analyse structurale par diffraction des rayons x

L'analyse par diffraction des rayons X des mixtes $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ avec $0 \leq x \leq 1$ a été effectuée à température ambiante, avec une vitesse angulaire de $0,033\text{ °.s}^{-1}$ et un pas de $0,013\text{ °}$ dans le domaine angulaire compris entre 10 ° et 80 ° en 2θ . Les **Figures V. 2 et V. 3** rassemblent les diffractogrammes en fonction de la composition x .

Les profils de diffraction des RX montrent une excellente cristallisation avec des raies caractéristiques de la phase monoclinique du groupe spatial $I2/a$ de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et de la phase monoclinique du groupe spatial $P2_1/n$ de BiPO_4 . Aucune phase secondaire n'a pu être observée dans les divers diffractogrammes. Les variations d'intensité des pics de Bragg des phases $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et BiPO_4 sont conformes à l'augmentation ou la diminution des compositions x ou $(1-x)$, respectivement. Les diffractogrammes des matériaux purs ainsi que leurs fichiers standards JCPDS sont illustrés dans la **Figure V. 4**.

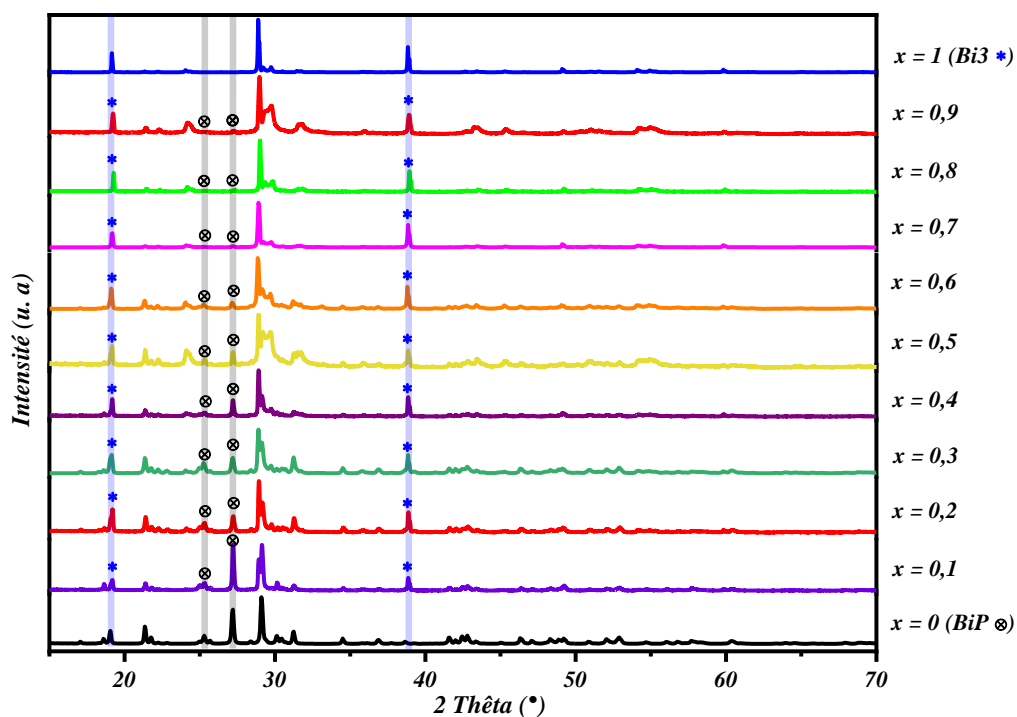


Figure V. 2 : Diagramme DRX des phases mixtes $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$.

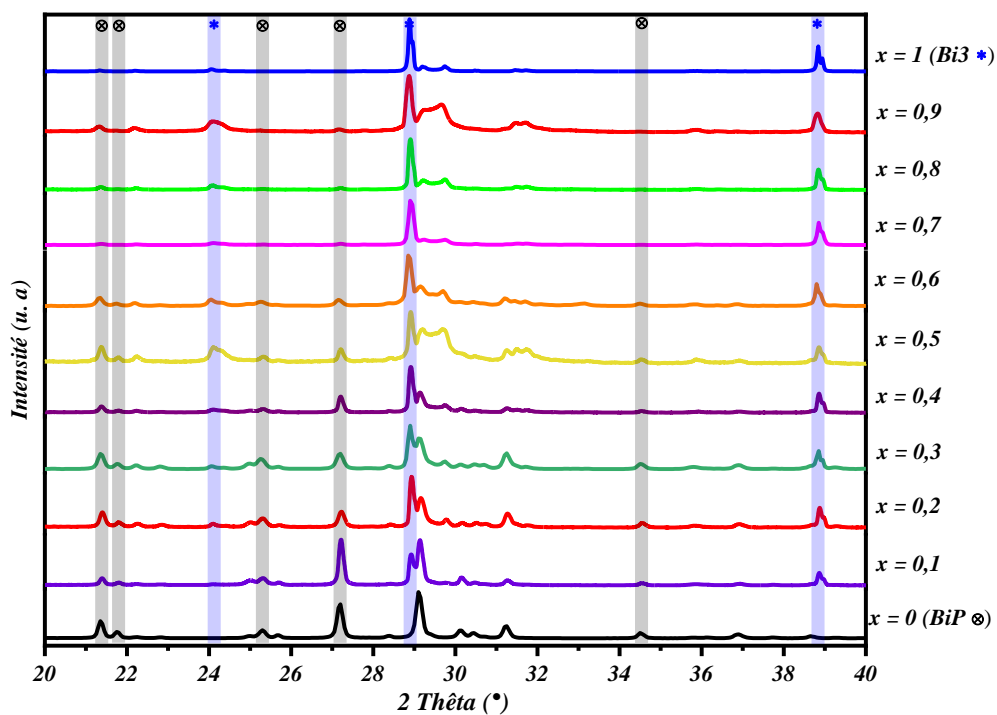


Figure V. 3 : Zoom du diffractogramme DRX des phases mixtes $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ dans le domaine angulaire $20 - 40^\circ$.

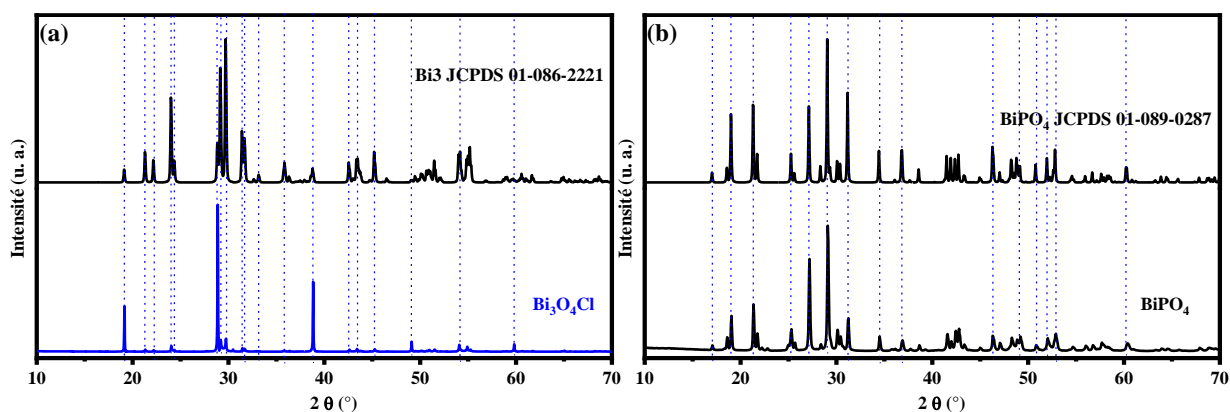


Figure V. 4 : Diffractogrammes RX de (a) Bi_3 et de (b) BiP avec leurs fichiers standards JCPDS.

Le **Tableau V.1** rassemble les résultats de calculs de paramètres cristallins des diverses phases.

Tableau V. 1 : Paramètres de maille de BiPO_4 ($x = 0$) et du $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ ($x = 1$).

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	Réf.
BiPO_4 ($x = 0$)	6,7908(1)	6,9368(2)	6,4512(5)	103,486(1)	295,52(1)	Ce travail
JCPDS 01-089-0287	6,7626	6,9516	6,4822	103,736	296,02	[5]
$\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ ($x = 1$)	5,6878(2)	5,6423(2)	18,5541(5)	91,4223(15)	595,3	Ce travail
JCPDS 01-086-2221	5,6954	5,6476	18,5730	91,5230	597,2	[6]

V. 3. 2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres d'absorption IRTF sont enregistrés dans la gamme de nombres d'onde entre 400 et 2000 cm^{-1} . La **Figure V. 5** représente les analyses IR des phases mixtes $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ et des phases pures BiPO_4 et $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ afin de suivre les éventuelles perturbations des modes vibratoires.

Il a déjà été établi (Chapitre III) que les groupes phosphates PO_4^{3-} en solution aqueuse ont des vibrations caractérisées par quatre modes ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_4 , de nombres d'onde situés à 938, 420, 1017 et 567 cm^{-1} [7]. Ces modes d'ions PO_4^{3-} subissent des décalages vers le rouge ou le bleu du fait du réseau cristallin. La phase BiPO_4 ($X = 0$), présente 3 modes ν_4 à 524, 552 et 596 cm^{-1} , un mode ν_1 à 925 cm^{-1} et 3 modes ν_3 à 956, 1022 et 1065 cm^{-1} . Les modes 524, 552 et 596 cm^{-1} pourraient être attribués à la vibration de flexion O-P-O de PO_4 . Les modes 956, 1022 et 1065 cm^{-1} sont attribués à des vibrations d'étirement asymétriques des liaisons P-O de PO_4 , tandis que le mode 925 cm^{-1} est assigné à la vibration d'étirement symétrique [8,9].

La phase $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ ($x = 1$) est caractérisée par une large bande comprise entre 440 et 700 cm^{-1} , assignée aux vibrations d'élongation de la liaison Bi-O [10].

Dans les échantillons mixtes $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$, les bandes caractéristiques à la fois de BiPO_4 et de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ sont observées dans toutes les fractions synthétisées. De plus, les bandes ν_4 de BiPO_4 situées dans le domaine $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ commencent à disparaître ; la bande intense à environ 596 cm^{-1} diminue en intensité, lorsque la teneur en BiPO_4 diminue. En parallèle, la bande de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ à 530 cm^{-1} commence à apparaître. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par la DRX.

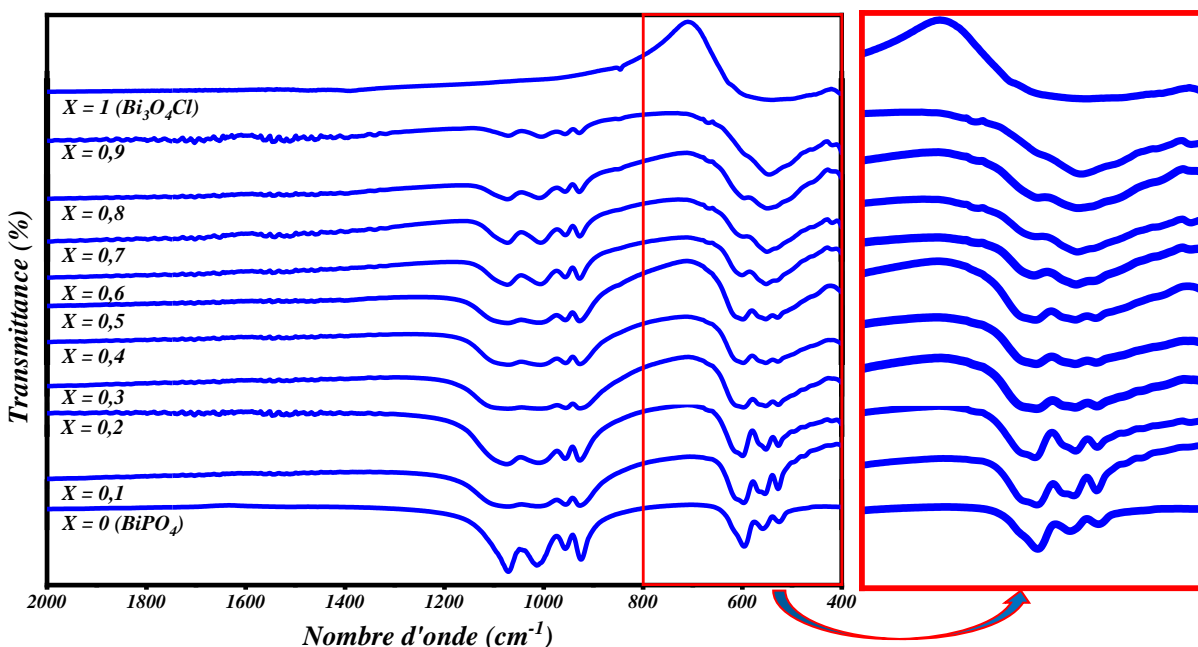


Figure V. 5 IR absorption spectra of $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ mixtures and their pure $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ and BiPO_4 phases.

V. 3. 3. Analyse par spectroscopie Raman

Les analyses Raman des matériaux mixtes $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ ont été réalisées par un spectrophotomètre « Horiba Jobin-Yvon HR800 LabRam », en utilisant un laser ions d'argon de 633 nm comme source d'excitation, avec une puissance photonique de $5\text{ }\mu\text{W}$ et un temps d'acquisition de 30 secondes , dans une plage de $100\text{ à }1500\text{ cm}^{-1}$.

Les spectres Raman des systèmes mixtes élaborés sont présentés dans la **Figure V. 6** ; ils confirment les résultats des analyses DRX et IRTF. Toutes les phases $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ sont caractérisées par des pics Raman de BiPO_4 et $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$. On observe 7 pics dans la gamme de $100\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ caractéristiques de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$. Les pics à 144 cm^{-1} et 206 cm^{-1} sont attribués aux vibrations A_{1g} et E_g du mode d'étirement de la liaison Bi-Cl [11], respectivement, tandis que ceux à $163, 277, 388, 501$ et 631 cm^{-1} correspondent à la vibration de la liaison Bi-O dans la matrice $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ [12].

Par ailleurs, les modes Raman de faible énergie à environ 129, 168, 233, 281 sont attribués aux modes de déformation O-Bi-O dans le réseau de BiPO_4 . Les bandes positionnées à 386, 405 et 461 cm^{-1} sont attribuées aux modes de déformation double et triple de $\nu_2(\text{PO}_4)$ et celles situées à 554 et 598 cm^{-1} correspondent aux modes de déformation ν_4 de PO_4 [13]. Les modes les plus énergétiques positionnées à 968 et 1037 cm^{-1} sont attribuées aux modes d'étirement asymétriques des groupes PO_4 . L'intensité des modes de BiPO_4 dans les différents mixtes $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ diminue lorsque la teneur en $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ augmente. En outre, aucun pic associé à une phase secondaire n'a été décelé, ce qui confirme l'absence d'apparition de phases parasites dans les systèmes mixtes $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$.

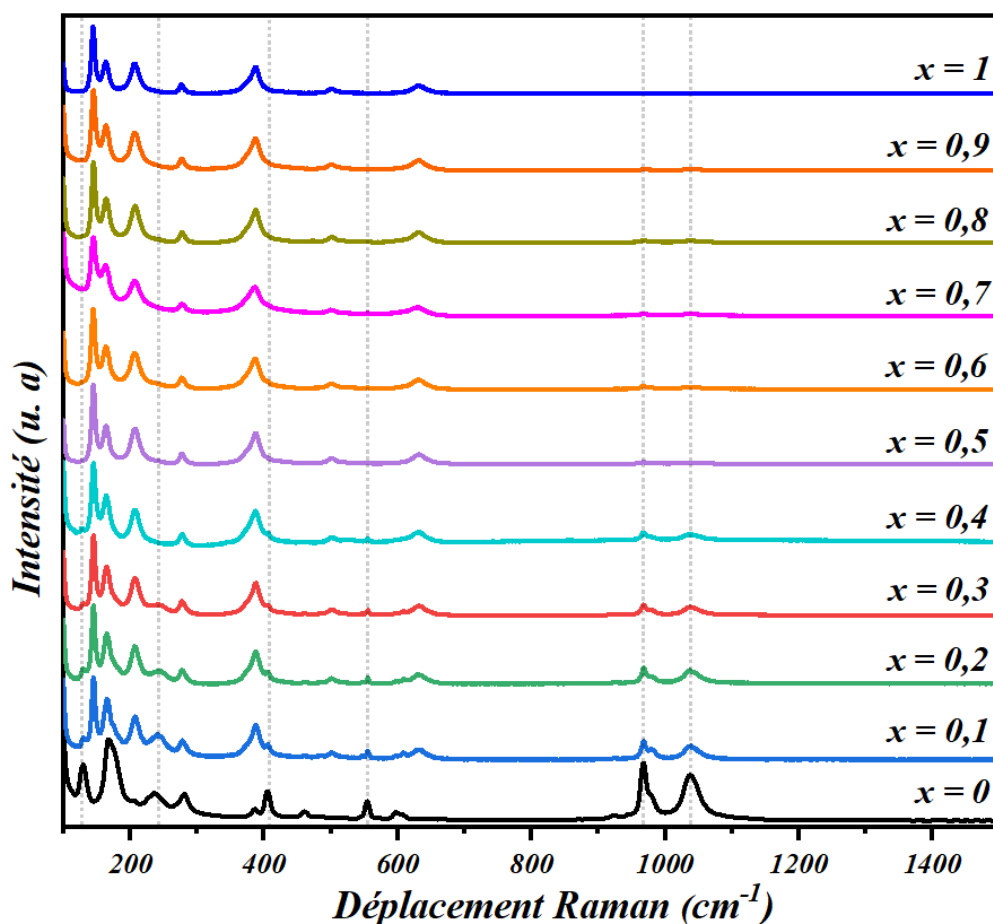


Figure V. 6 : Les spectres Raman des matériaux mixtes étudiés $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$.

V. 3. 4. Analyse micrographique par microscopie électronique à balayage

Afin d'observer l'évolution de la morphologie des compositions étudiées, des observations micrographiques MEB ont été effectuées sur les fractions préparées. La **Figure V. 7** rassemble les micrographies des matériaux $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$.

Les matériaux purs BiPO₄ et Bi₃O₄Cl montrent des morphologies différentes ; pour BiPO₄, les grains sont en forme de bâtonnets dont le diamètre varie de 400 à 800 nm et la longueur moyenne est d'environ 1 µm. La phase Bi₃O₄Cl présente des structures irrégulières en forme de feuillets assemblés en gros amas submicroniques.

Par ailleurs, en comparant les images MEB des matériaux mixtes (**Figure V. 7 a-i**) à celles des matériaux Bi₃O₄Cl et BiPO₄, on constate que les systèmes mixtes sont caractérisés par la coexistence de deux types morphologiques :

- Présence de gros grains similaires à ceux observés dans l'échantillon $x = 0$ (**Figure V. 7-j**), sous forme de bâtonnets et correspondant à la phase BiPO₄ ;
- Présence de grains floconneux submicroniques attribuables au matériau 2D Bi₃O₄Cl (**Figure V. 7 k**).

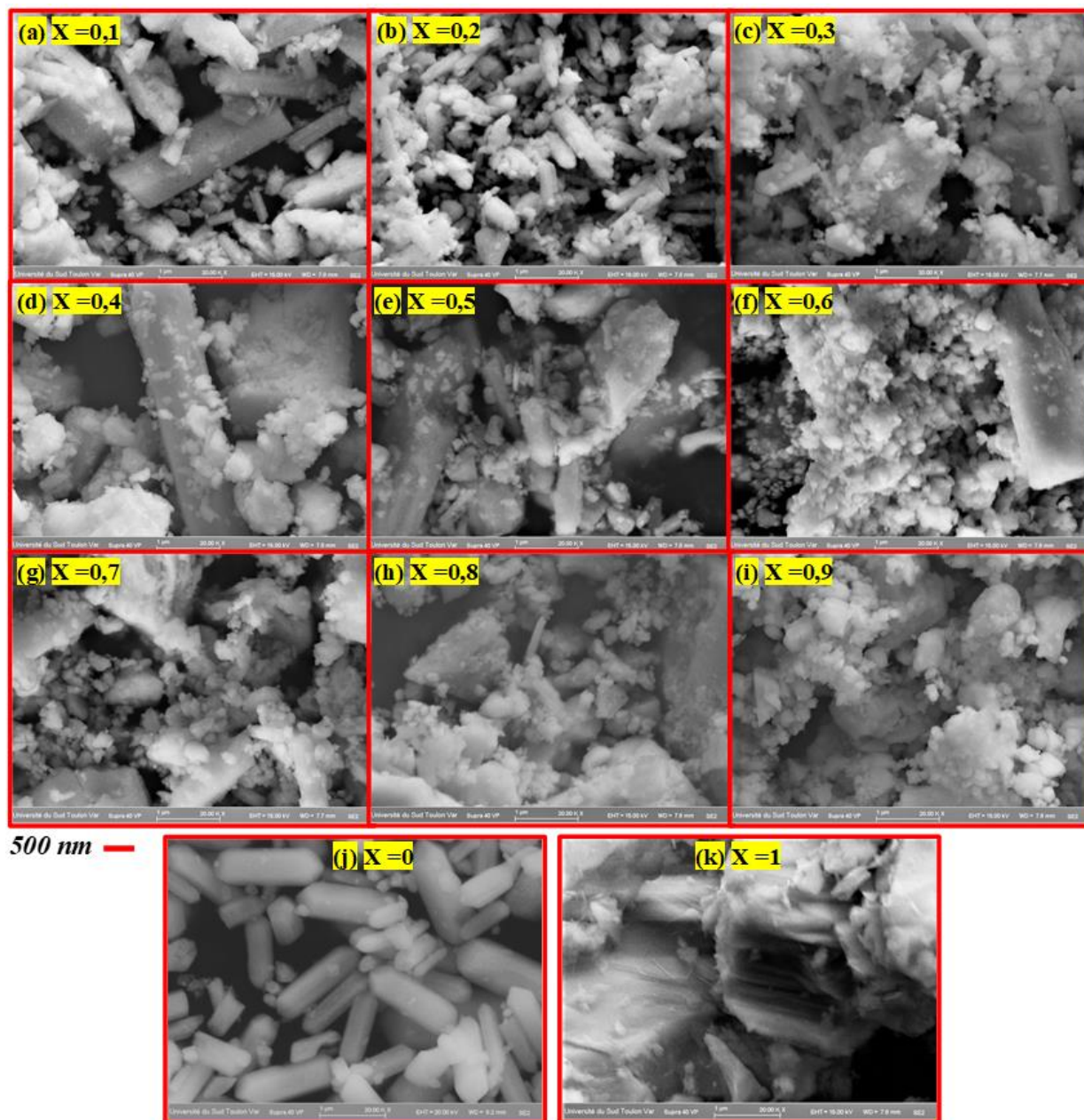


Figure V. 7 : Micrographes MEB des matériaux mixtes $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$. (a) $x = 0,1$; (b) $x = 0,2$; (c) $x = 0,3$; (d) $x = 0,4$; (e) $x = 0,5$; (f) $x = 0,6$; (g) $x = 0,7$; (h) $x = 0,8$; (i) $x = 0,9$; (j) $x = 0$; (k) $x = 1$.

Les images MEB obtenues pour les systèmes mixtes montrent une variation des morphologies et des tailles en fonction de x . Dans le domaine de compositions $0,3 \leq x \leq 0,8$, on observe un mélange de cristallites ou amas de grandes tailles (~ 1 à $5 \mu\text{m}$) et de petites tailles ($\sim 0,1$ à $0,5 \mu\text{m}$). Ces modifications morphologiques induisent donc une variation des surfaces spécifiques et devront être prises en compte lors des interprétations des études photocatalytiques.

Les analyses élémentaires EDXS en rectangle (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) des composés $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ avec $x = 0,1 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7 ; 0,9$ sont présentées dans la **Figure V. 8**. Le **Tableau V. 2** regroupe les compositions élémentaires théoriques et celles déterminées expérimentalement par analyse EDXS. Les spectres montrent clairement la présence des éléments chimiques Bi, P, Cl et O constituant les systèmes mixtes développés. De plus, les compositions expérimentales sont cohérentes avec les compositions théoriques.

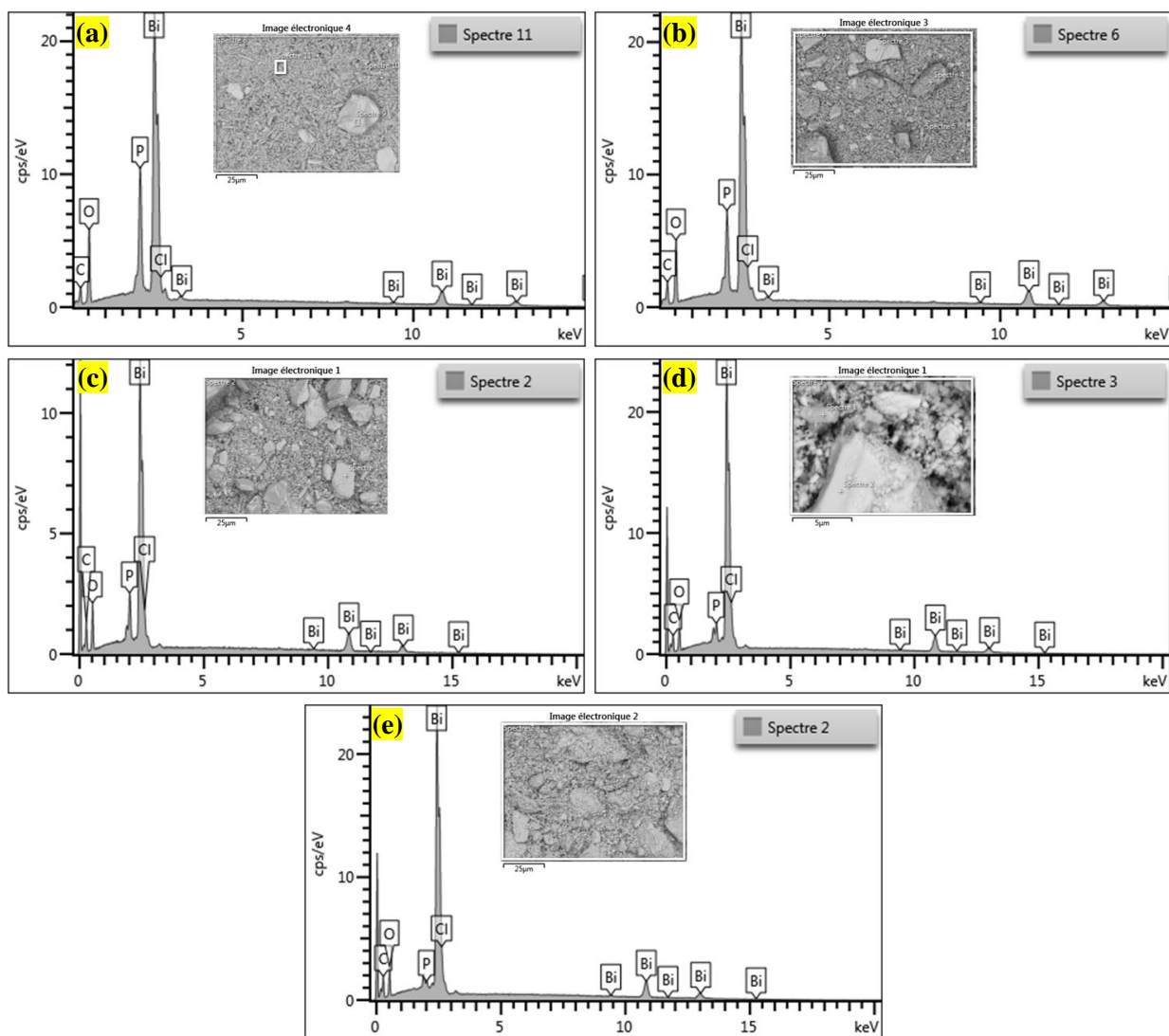


Figure V. 8 : Spectres EDXS des matériaux synthétisés $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ de fractions : (a) $x = 0,1$; (b) $x = 0,3$; (c) $x = 0,5$; (d) $x = 0,7$; (e) $x = 0,9$.

Tableau V. 2 : : Analyse élémentaire expérimentale EDXS des $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$. Comparaison avec les valeurs théoriques dépendant de x .

Composition x	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
Bi-exp (%)	19,1	21,4	25,4	32,3	34,1
Bi-théo (%)	19,4	24,2	28,6	32,4	35,9
P-exp (%)	14,3	10,7	7,5	3,8	1,5
P-théo (%)	14,5	10,6	7,1	4,1	1,3
Cl-exp (%)	1,5	3	5,2	8,5	9,4
Cl-théo (%)	1,6	4,5	7,1	9,5	11,5
O-exp (%)	65,2	64,9	61,9	55,3	55,1
O-théo (%)	64,5	60,6	57,2	54,1	51,3

V. 3. 5. Étude des propriétés optiques par spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse

Des analyses en réflexion diffuse ont été effectuées sur les matériaux mixtes dans leurs formes solides à l'aide d'une sphère intégratrice permettant de mesurer les rayons réfléchis par l'échantillon. Les mesures sont effectuées sur une gamme spectrale de longueur d'onde allant de 200 à 900 nm comme illustré dans la **Figure V. 9-a**. Les courbes de réflectance obtenues en fonction de la composition x montrent deux anomalies : pour la composition $x = 0$ et pour la composition $x = 0,7$. Dans le cas de BiPO_4 ($x = 0$), pour des longueurs d'onde supérieures à 260 nm (4,8 eV), on observe une très faible réflectance, associée à une faible absorbance, ce qui correspond à une faible photoactivité sous irradiation photonique dans le domaine du visible (*Chapitre III*). Dans le cas de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ ($x = 1$), l'absorbance est forte dans la gamme de 350 – 600 nm, ce qui laisse présager une forte photoactivité dans le visible [14]. En d'autres termes, sous irradiation dans le visible, les phases BiPO_4 et $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ seront a priori caractérisées par une activité photocatalytique faible et forte, respectivement.

L'évaluation des énergies de bandes interdites E_g a été effectuée selon la méthode de Tauc [15] simplifiée en utilisant les formule **Eq. II. 2-4 (chapitre II)**.

Dans le cadre de notre série ($x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$), le coefficient γ a été fixé à 2 [$(\alpha \cdot hv)^{1/\gamma} = B \cdot (hv - E_g)$] car les deux constituants BiPO_4 et $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ sont des semiconducteurs à transitions indirectes. La représentation consiste alors à tracer les valeurs de $(F(R_\infty) \cdot hv)^{1/2}$ en fonction de hv .

Un modèle applicable à des systèmes biphasés, avec des coefficients d'absorption a_1 et a_2 , a été décrit dans la littérature sous la forme (**Eq. V. 1**) [16] :

$$[(a_1 + a_2)hv]^{1/\gamma} = A(hv - E_g) \quad \text{Eq. V. 1}$$

Cette formule peut convenir de manière plus rigoureuse dans le cas de systèmes biphasés. Il faut aussi noter que toute mesure de réflectance dépend de la nature rugueuse ou lisse des surfaces étudiées.

En ayant appliqué le modèle de Tauc simplifié (**Figure V. 9-b**), assimilant les systèmes mixtes à des systèmes « moyens » monophasés, les valeurs extrapolées de E_g varient de 4,4 eV à 2,9 eV lorsque x varie de 0 à 1. Le **Tableau V. 3** rassemble les diverses valeurs de E_g . La **Figure V. 10** représente les variations de E_g en fonction de x . Cette variation de E_g n'est pas linéaire en fonction de x : on observe ainsi une forte diminution dans le domaine de compositions $x = 0,3$ à $x = 0,8$, avec une chute significative de E_g pour la composition spécifique $x = 0,7$. En extrapolant linéairement les valeurs de E_g pour $x = 0,7$. Ces valeurs doivent être considérées avec prudence : en effet les valeurs ont été déterminées dans le cadre d'une approximation d'un système mixte (biphasé) considéré comme monophasé et homogène dans nos calculs. D'autre part, les observations par MEB révèlent des mélanges de cristallites de formes et tailles très différentes, apparaissant dès la composition $x = 0,3$ et pour $x < 0,8$. Dans les domaines proches des compositions extrêmes (4,4 eV et 2,9 eV) où les morphologies restent constantes, les valeurs de E_g obtenues sont cohérentes avec un modèle de Tauc simplifié, avec peu de variations (proches de 4 eV ou 2,9 eV). En d'autres termes, on ne peut négliger l'existence de morphologies et tailles différentes lors des interprétations des réflectances dans ces systèmes mixtes inhomogènes.

La réduction de la bande interdite du photocatalyseur $x = 0,7$ peut être interprétée également par la formation d'hétérojonctions entre cristallites de BiPO_4 et de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ favorisant une meilleure séparation des charges durant les application photocatalytiques, et donc une photoactivité améliorée du système [17].

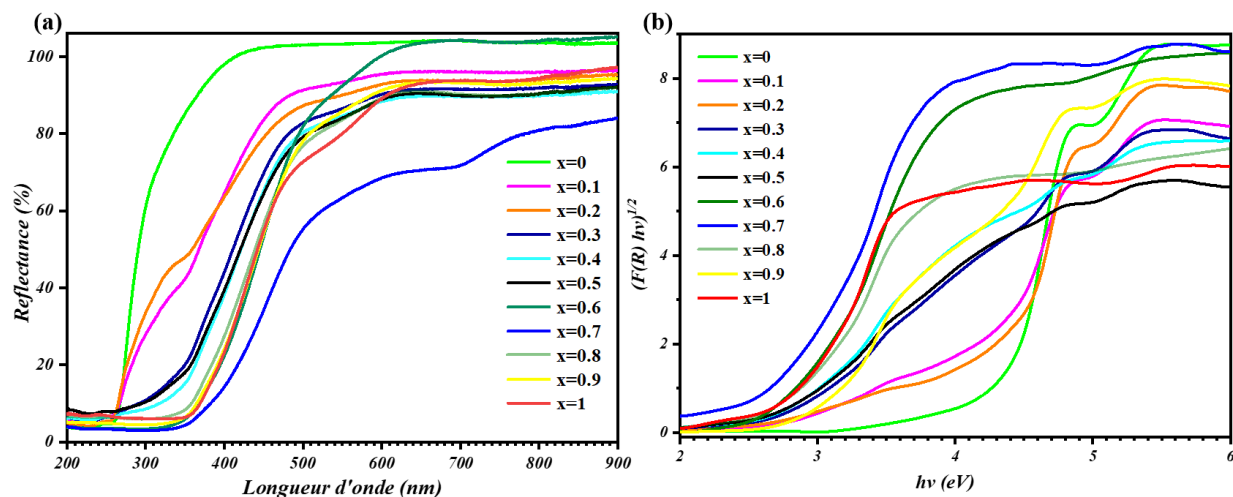


Figure V. 9 : (a) Spectres de réflectance diffuse UV-Vis et (b) tracé de Tauc de l'énergie de la bande interdite des matériaux $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$.

Tableau V. 3 : Valeurs de la bande interdite E_g des systèmes mixtes $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$.

Fraction x	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
E_g (eV)	4,38	4,16	4,36	2,80	2,90	2,82	2,64	2,52	2,95	3,08	2,93

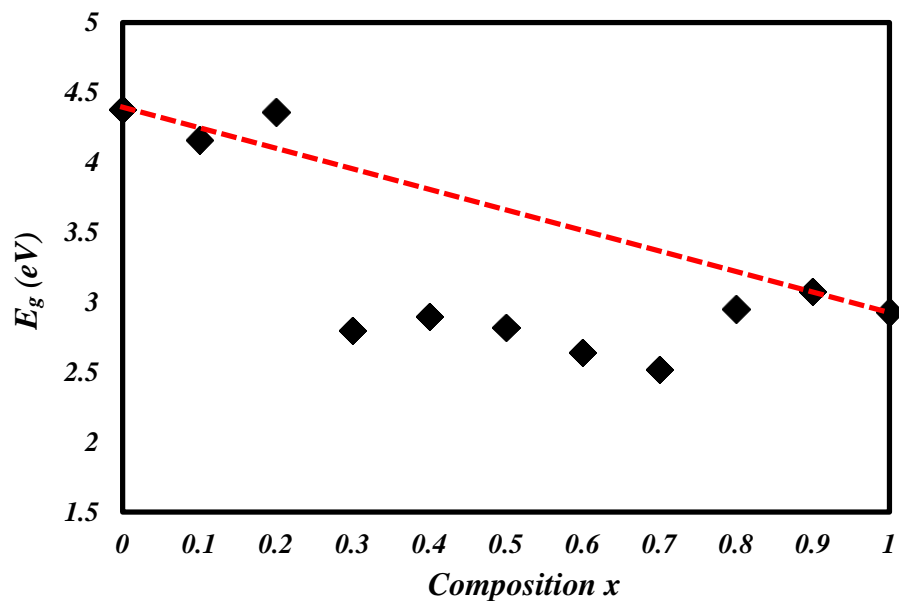


Figure V. 10 : Variations des énergies de gap en eV en fonction de la composition x de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ pour les matériaux $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl} / (1-x)\text{BiPO}_4$. Comparaison avec une hypothétique variation linéaire.

V. 4. Etude des propriétés photocatalytiques des $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ sous irradiation visible

Le protocole expérimental des tests photocatalytiques sous irradiation visible est détaillé dans la partie IV. 4. 1 (chapitre IV). Les polluants organiques modèles examinés sont : la rhodamine B (5 ppm), le bleu de méthylène (5 ppm), l'hélianthine (5 ppm), l'amoxicilline (15ppm) et la sulfadiazine (15 ppm). Le taux de photodégradation I (%) et la cinétique de dégradation sont suivis par les équations suivantes *Eq. V. 2* et *Eq. V. 3* :

$$D = 100*(C_0 - C_t)/C_0 (\%) \quad \text{Eq. V. 2}$$

$$\ln (C_t/C_0) = - Kt \quad \text{Eq. V. 3}$$

Avec C_0 , C_t , K sont respectivement la concentration avant traitement, la concentration au temps t et la constante de vitesse de premier ordre de la réaction photocatalytique dans le modèle de Langmuir-Hinshelwood qui est exprimé en min^{-1} . Le rôle des espèces oxydantes a été étudié à l'aide de piègeurs tels que l'acide éthylènediamine-tétraacétique disodique (EDTA-2Na), l'alcool isopropanolique (IPA) et l'acide L-ascorbique (Vitamine C, VC) afin d'inhiber le pouvoir oxydant des espèces oxydantes réactives : des trous (h^+), des radicaux hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) et des radicaux superoxyde ($\cdot\text{O}^{2-}$), respectivement.

Il convient de noter que, lors des essais photocatalytiques, l'effet de la photolyse sur la photodégradation reste négligeable. Les applications de la photolyse de la RhB, du BM, de l'hélianthine, de la SDZ et de l'AMX ont déjà été menées sous illumination visible (cf. section, IV. 4. 2).

V. 4. 1. Etude de la photodégradation de la RhB par $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$

V. 4. 1. 1. Spectres UV-Vis de la dégradation de la RhB par $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$

L'étude comparative des propriétés photocatalytiques des matériaux $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ en fonction de la composition x a été effectuée en analysant les cinétiques de photodégradation de la RhB sous illumination visible pendant 2 heures. La **Figure V. 11** rassemble les spectres d'absorbance à λ_{max} (554 nm) de la RhB.

La **Figure V. 11** montre un taux de photodégradation de la RhB, au bout de 2 heures de rayonnement visible. Il est clair que l'activité photocatalytique du BiPO_4 (**Figure V. 11-d**) est très limitée sous excitation dans le visible, en raison de sa grande bande interdite ($E_g = 4,38 \text{ eV}$). En

revanche, malgré sa forte absorption dans le visible, le composé $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ ($E_g = 2,92$ eV), lui-même n'est pas très efficace pour la dégradation des polluants après 2 heures de réaction photocatalytique sous la lumière visible (**Figure V. 11-e**), ce qui peut être interprété par la rapidité de recombinaison des porteurs de charge, paires électron-trou [18]. Toutefois, une forte diminution de la bande d'absorbance maximale λ_{max} est observée pour la composition $x = 0,7$ (**Figure V. 11-c**), ce qui indique que cette dernière présente une dégradation maximale parmi les composés $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$.

De plus, cette bande λ_{max} en présence du photocatalyseur subit un déplacement vers le bleu de 554 nm à 498 - 510 nm selon la composition x , ce qui révèle à la conversion de la RhB en sous-produits (N,N-diethyl-N'-ethylrhodamine ; N,N-diethylrhodamine ; N-ethylrhodamine, etc.), H_2O et CO_2 durant leur dégradation [19].

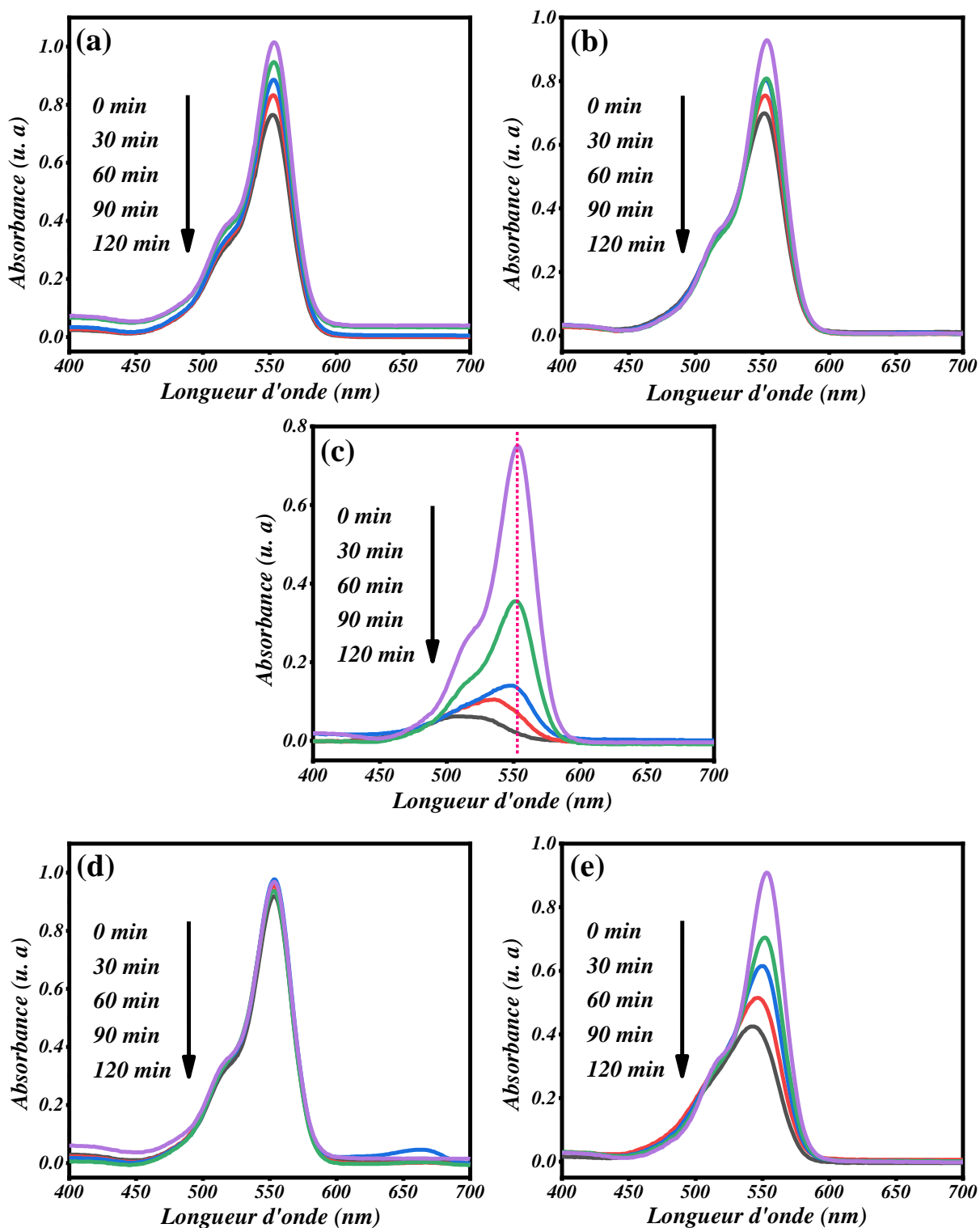


Figure V. 11 : Spectres d'absorption UV-Vis de la dégradation de la RhB sous irradiation visible par les matériaux $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ de fractions: (a) $x = 0,3$; (b) $x = 0,5$; (c) $x = 0,7$; (d) $x = 0$ (BiPO_4) ; (e) $x = 1$ ($\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$).

La **Figure V. 12** rassemble les valeurs de taux de dégradation de la RhB au bout de 2 heures d'exposition. Dans le domaine de compositions $x = 0,7$ à $x = 1$, on observe une forte augmentation des taux de photodégradation, avec une valeur exceptionnelle pour la phase $x = 0,7$ (soit pour 70 % de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et 30 % de BiPO_4). Les faibles valeurs de ces taux pour $x < 0,7$ sont attribuables à la phase BiPO_4 (du fait de son énergie $E_g = 4,38$ eV) et à la grande diversité de tailles et de morphologies. Les fortes valeurs observées pour $x \geq 0,7$ sont attribuables à l'activité photocatalytique de la phase majoritaire $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$, du fait de son énergie $E_g = 2,9$ eV, et probablement à la formation de nombreuses hétérojonctions $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{BiPO}_4$ qui amplifieraient les activités photocatalytiques.

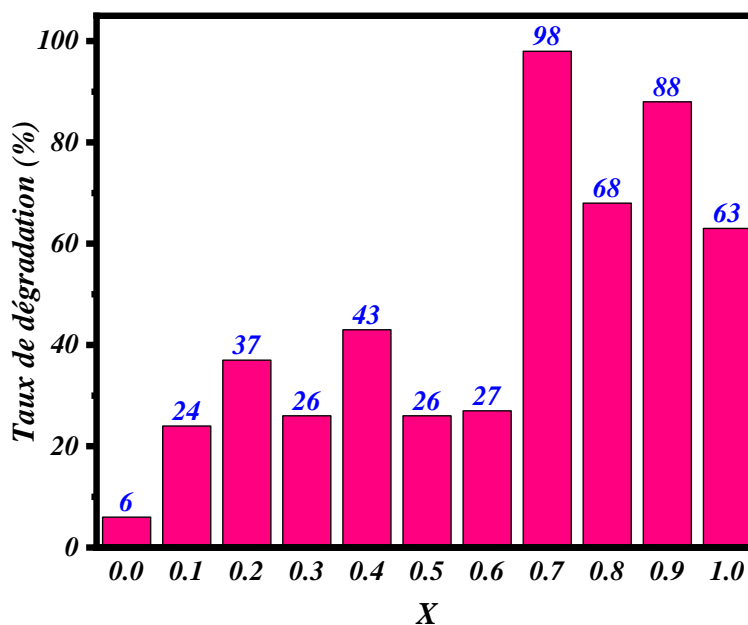


Figure V. 12 : Efficacité de dégradation des composés $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) après 2 heures de l'irradiation visible.

V. 4. 1. 2. Aspect cinétique de la dégradation de la RhB par $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$

Afin de comparer la cinétique des composés synthétisés $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ vis-à-vis de la décontamination de 5 ppm de la RhB, les courbes cinétiques sont présentées sur la **Figure V. 13**. La concentration de la RhB commence à diminuer progressivement dès l'ajout des photocatalyseurs de fraction $0,1 \leq x \leq 1$. Cependant, le photocatalyseur de $x = 0,7$ a subi une activité photocatalytique élevée ; plus de 50 % se dégrade au bout de 30 minutes (**Figure V. 13-a**).

D'après la **Figure V. 13-b**, il est évident que les photocatalyseurs subissent tous une réaction photocatalytique de premier ordre, avec un rendement de photodégradation fortement augmenté pour la composition $x = 0,7$ ($K = 0,0304 \text{ min}^{-1}$).

Le **Tableau V. 4** regroupe les paramètres cinétiques de $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ par rapport à la photodégradation de la RhB et leurs énergies de gap E_g . D'après ces données cinétiques, il est constaté que la phase $x = 0,7$ est 3,7 et 61 fois plus rapide que les purs $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et BiPO_4 , respectivement. L'analyse des valeurs d'énergies E_g du **Tableau 4** suggère une certaine corrélation des variations de cinétiques photocatalytiques pour $x > 0,6$ avec les faibles valeurs des E_g (2,5 à 3 eV) et notamment pour la composition $x = 0,7$ ($E_g = 2,5$ eV). Une autre corrélation peut être établie avec les observations morphologiques issue des analyses MEB : dans le domaine de compositions $x = 0,3$ à $x = 0,9$ on observe une augmentation du taux de petits grains ($\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$) coexistant avec les grains de BiPO_4 pouvant d'une part être liée à une variation de surfaces spécifiques et exerçant une influence à la fois sur les valeurs extrapolées d'énergies E_g et sur les activités photocatalytiques.

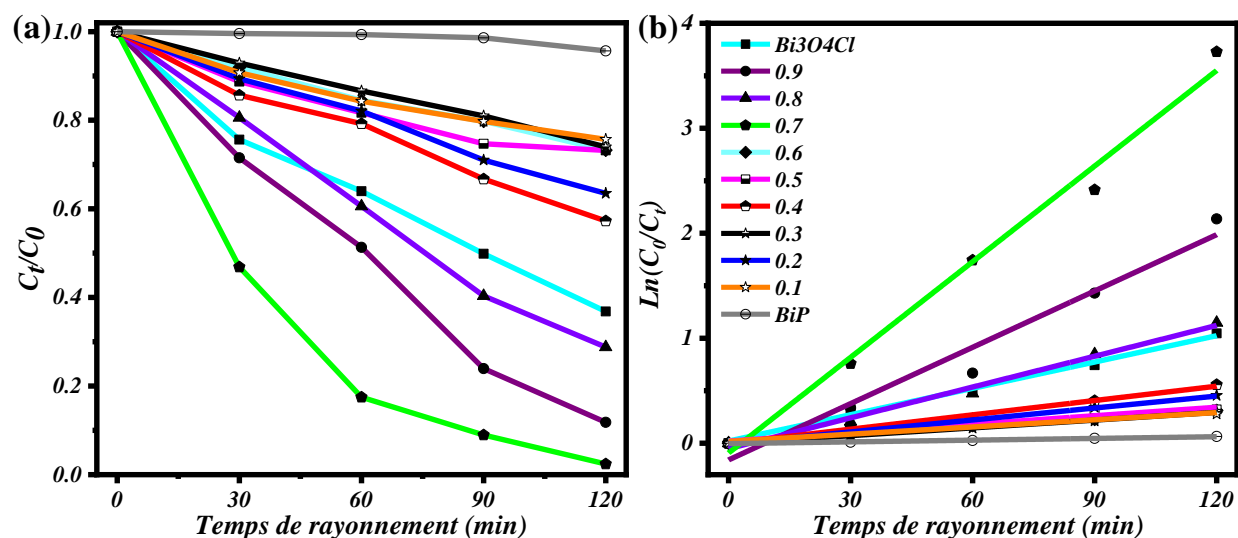


Figure V. 13 : Evolution des rapport (a) C_t/C_0 et (b) $\text{Ln}(C_0/C_t)$ de la RhB en présence des différents composés $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) sous la lumière visible.

Tableau V. 4 : Paramètres cinétiques de la dégradation de la RhB en présence des photocatalyseurs $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$).

X	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Constante de vitesse K (min^{-1})	0,0005	0,0023	0,0038	0,0025	0,0046	0,0027	0,0026	0,0304	0,0098	0,0179	0,0084
$t_{1/2}$ (min)	1386	301	182	277	151	257	267	23	71	39	83
R^2	0,9864	0,9817	0,9945	0,9973	0,9890	0,9789	0,9963	0,9887	0,9901	0,9623	0,9911
E_g (eV)	4,38	4,16	4,36	2,80	2,90	2,82	2,64	2,52	2,95	3,08	2,93

Afin de corréler les propriétés photocatalytiques avec les propriétés optiques, la **Figure V. 14** montre la variation de l'énergie de la bande interdite E_g et la constante de vitesse K en fonction de la composition du $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ (x). Il est avéré que les composés de $x = 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6$ possèdent une énergie E_g suffisamment basse pour pouvoir absorber le rayonnement visible lors des réactions photocatalytiques. Cependant, ces fractions sont faibles en photocatalyse, ce qui peut être assigné à une moindre séparation des paires électron-trou (e^-h^+) et par conséquent à un taux de recombinaison élevé de ces porteurs de charge. L'activité photocatalytique améliorée du photocatalyseur $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$ ($x = 0,7$) ne peut être attribuée uniquement à la variation morphologique caractéristique des matériaux mixtes pour $0,2 < x < 0,8$. Si on écarte le point à $x = 0,7$ on observe une augmentation quasi linéaire des efficacités photocatalytiques en fonction de x . Par conséquent, nous ne pouvons pas écarter l'hypothèse d'un effet dû à la formation d'hétérojonctions entre les cristallites de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{BiPO}_4$, qui induirait une amélioration des activités photocatalytiques.

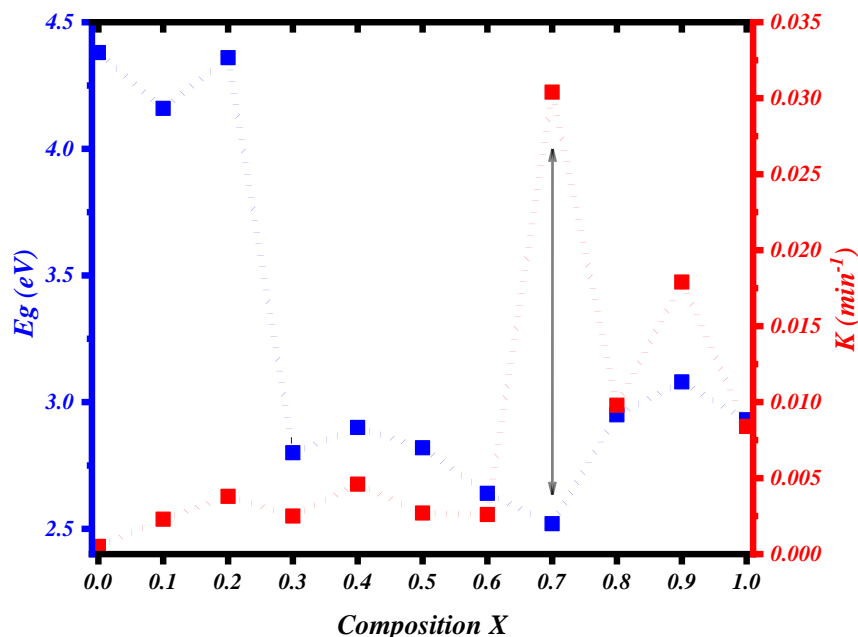


Figure V. 14 : Variation de l'énergie de la bande interdite E_g (eV) et constante de vitesse K (min^{-1}) en fonction de la composition x des $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$).

V. 4. 2. Investigation de l'activité photocatalytique du photocatalyseur $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$

V. 4. 2. 1 Photodégradation de RhB, BM, Hélianthine, SDZ et AMX

L'activité photocatalytique du performant photocatalyseur $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$ ($x = 0,7$) est examinée vis-à-vis de la décomposition d'autres polluants organiques récalcitrants à savoir BM,

hélianthine, SDZ et AMX. D'après l'évolution des spectres d'absorption UV-Vis au cours du temps, la **Figure V. 15** montre que les bandes d'absorbance maximale des molécules examinées diminuent progressivement avec le temps de l'irradiation, indiquant l'efficacité photocatalytique accrue de $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$ pour la dégradation de plusieurs types de molécules organiques. Il est clair que les colorants cationiques se dégradent après seulement 2 heures de rayonnement, tandis que les anioniques se décomposent après 3,5 heures. Cette diminution peut être attribuée à la charge de surface négative de l'hélianthine, qui augmente les interactions électrostatiques de répulsion entre l'hélianthine et le catalyseur $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$ [20]. D'autre côté, les antibiotiques étudiés SDZ et AMX subissent également une photodécomposition après 3 et 4 heures, respectivement.

Le déplacement de la bande d'absorbance maximale vers des longueurs d'onde plus faibles est attribué aux sous-produits photogénérés pendant l'application photocatalytique. Pour SDZ, la bande λ_{max} est exposée à un décalage vers le bleu dès les 30 premières minutes d'illumination ; SDZ est une molécule qui se compose de groupes de phényle (C_6H_5-), pyrimidine ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2-$), sulfone ($-\text{S}(=\text{O})_2-$) et amine ($-\text{NH}-$). Par conséquent, la molécule possède de multiples bandes d'absorption. Il est rapporté dans la littérature que la bande près de 260 nm est attribuée au cycle phényle influencé par le groupe amine et sulfone. Cependant, le pyrimidine possède lui-même une bande située à environ 240 nm [21]. Il est donc évident, d'après la **Figure V. 15-d**, que le déplacement de la bande d'absorbance maximale de la SDZ est principalement dû à la photo-oxydation des groupes phényles précédant les cycles pyrimidines [22,23].

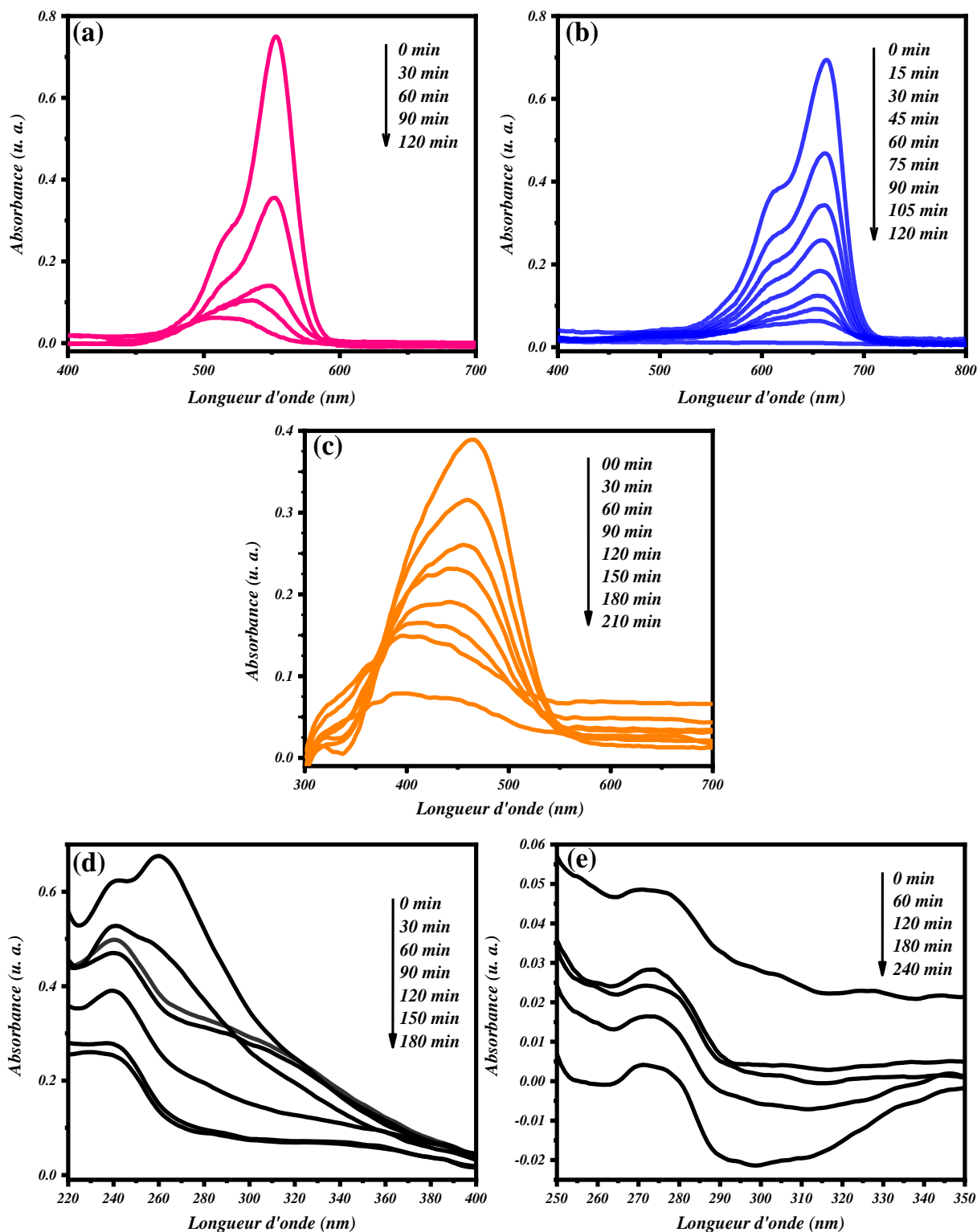


Figure V. 15 : Evolution des spectres d'absorbance UV-VIS des molécules organiques examinées : (a) RhB ; (b) BM ; (c) hélianthine ; (d) SDZ ; (e) AMX par photocatalyse en présence de l'hétérojonction $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$ sous irradiation visible.

V. 4. 2. 2 Cinétique de photodégradation de RhB, BM, Hélianthine, SDZ et AMX

Les **Figures V. 16 a, c** représentent la variation du rapport C/C_0 en fonction du temps pour le mixte $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$ et l'efficacité de dégradation après 2 heures de temps d'exposition. Des taux de photodégradation de 99 %, 98 %, 65 %, 55 % et 54 % ont été atteints pour BM, RhB, SDZ, l'hélianthine et l'amoxicilline, respectivement. En outre, les courbes cinétiques de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation visible sur la **Figure V. 16 b**, révèlent que la décomposition des différentes molécules subit une réaction cinétique du pseudo-premier ordre. La RhB est dégradée très rapidement avec une constante de vitesse de $0,0304 \text{ min}^{-1}$, soit 4,6 ; 4,5 ; 3,0 et 1,1 fois plus vite que l'AMX, l'hélianthine, la SDZ et le BM, respectivement (**Figure V. 16-d**).

Le **Tableau V. 5** regroupe les paramètres cinétiques pour la photodégradation des différents contaminants organiques par le $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$. Il est clair que le colorant anionique hélianthine est moins photodécomposé que les colorants cationiques RhB et BM. Ceci est principalement dû à l'environnement acido-basique dans lequel la photocatalyse a eu lieu. Dans notre cas, tous les tests ont été réalisés dans une solution de pH naturel (entre 6 et 7). Il est donc nécessaire de mener une étude détaillée sur l'effet du pH dans la photodégradation.

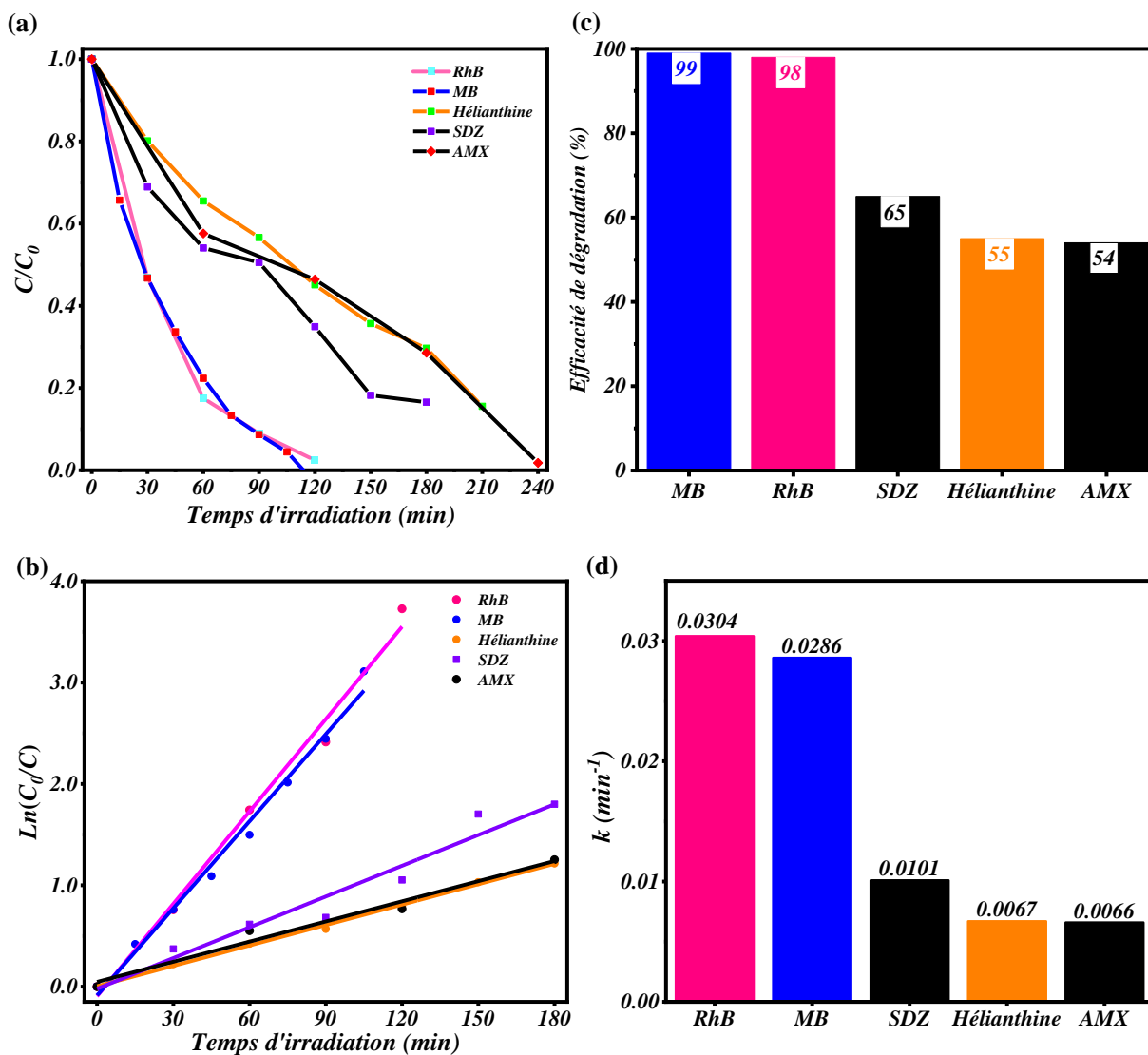


Figure V. 16 : (a) Variation du rapport de concentration C/C_0 , (b) cinétique de pseudo-premier ordre, (c) taux de photodégradation après 2 h de l'illumination visible et (d) valeurs de la constante de vitesse $K \text{ (min}^{-1}\text{)}$ des colorants organiques examinés RhB, BM, hélianthine, AMX et SDZ en présence de l'hétérojonction $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$.

Tableau V. 5 : Paramètres cinétiques de la dégradation des contaminants RhB, BM, SDZ, hélianthine et AMX par le photocatalyseur hétérojonction $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$ sous irradiation visible.

Contaminant	RhB	BM	SDZ	Hélianthine	AMX
Constante de vitesse $K \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0304	0,0286	0,0101	0,0067	0,0066
$t_{1/2} \text{ (min)}$	22,80	24,24	68,63	103,45	105,02
R^2	0,9887	0,9892	0,9575	0,9977	0,9759

V. 4. 2. 3 Effet du pH sur l'activité photocatalytique

Dans le but de déterminer l'effet du pH sur les propriétés photocatalytiques du photocatalyseur mixte $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$, il a été nécessaire de déterminer son pH de charge nulle pH_{pzc} (Point of Zero Charge). Pour cela, différentes solutions de NaCl (0,5 M) ont été préparées à $\text{pH} = 2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 ; 12$. Après 48 heures d'agitation magnétique, le pH final (pH_f) a été ensuite mesuré. La **Figure V. 17** représente la courbe $\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$, en fonction du pH initial (pH_i) (voir section, III. 4. 4. 3. c).

D'après la **Figure V. 17**, le composé étudié a un pH de charge nulle à 6,1 ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 6,1$), ce qui indique que, en dessous de ce point de pH_{pzc} , la surface du photocatalyseur est chargée positivement, tandis qu'au-dessus de pH_{pzc} , la surface est chargée négativement.

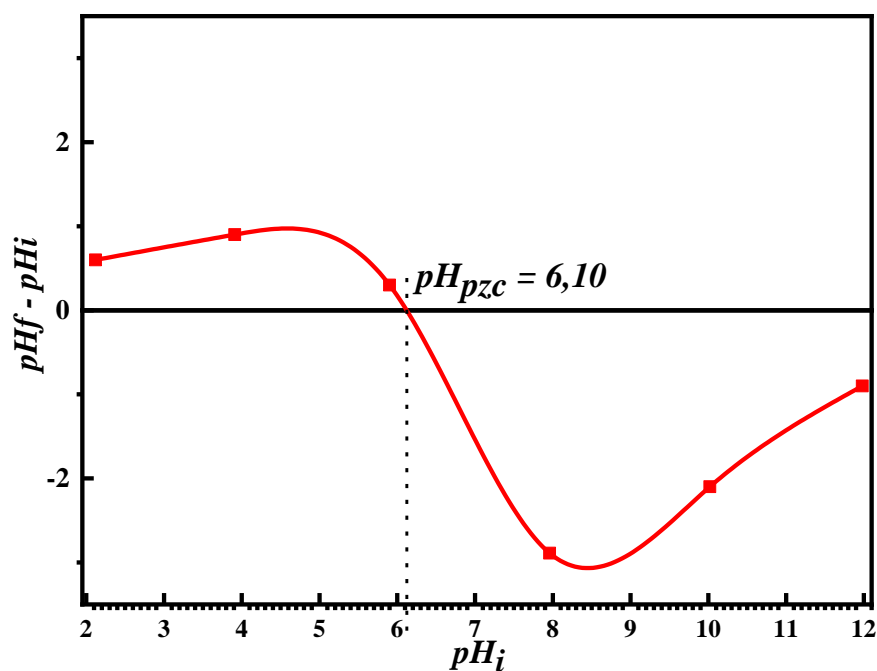


Figure V. 17 : Détermination du pH_{pzc} du matériau $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$.

Le pH de la solution affecte directement la charge de surface du photocatalyseur et, par conséquent, sa capacité à adsorber des contaminants de charge différente sur sa surface. Pour étudier ce facteur pH, deux contaminants chargés différemment sont examinés : la RhB et l'hélianthine. Les tests photocatalytiques ont été effectués dans trois environnements différents, acide ($\text{pH} = 3$), naturel ($\text{pH} = 6$) et basique ($\text{pH} = 9$).

La **Figure V. 18 a-b** montre que la RhB subit une dégradation accrue en milieu basique ($\text{pH} = 9$) avec une efficacité de 88 % après une heure sous rayonnement visible. Tandis qu'en milieu acide

(pH = 3), la RhB est moins dégradée. Cette différence d'efficacité est principalement due à l'augmentation des interactions d'attraction électrostatique entre le support et le colorant dans les milieux basiques et ensuite au renforcement catalytique, et vice versa dans les milieux acides. D'autre part, les solutions à pH élevé peuvent contribuer à la production de radicaux hydroxyles sur la surface du semi-conducteur, ce qui augmente également l'activité photocatalytique [24].

Pour le colorant anionique hélianthine, l'activité photocatalytique en fonction du pH est l'inverse de celle de la RhB cationique. Comme présenté dans les **Figures V. 18 c-d**, après une heure de l'irradiation, la performance de photodégradation de l'hélianthine atteint une efficacité maximale de 89 % en milieu acide, alors qu'en milieu basique elle est très faible (23 %). A pH inférieur à 6,1 (le pH_{PZC}), $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$ (chargé positivement) et l'hélianthine (chargé négativement) subissent des attractions électrostatiques qui favorisent une activité photocatalytique améliorée. Cependant, en pH basique, la diminution de l'activité photocatalytique est principalement influencée par les interactions de répulsion entre le semiconducteur chargé négativement et l'hélianthine anionique chargée négativement.

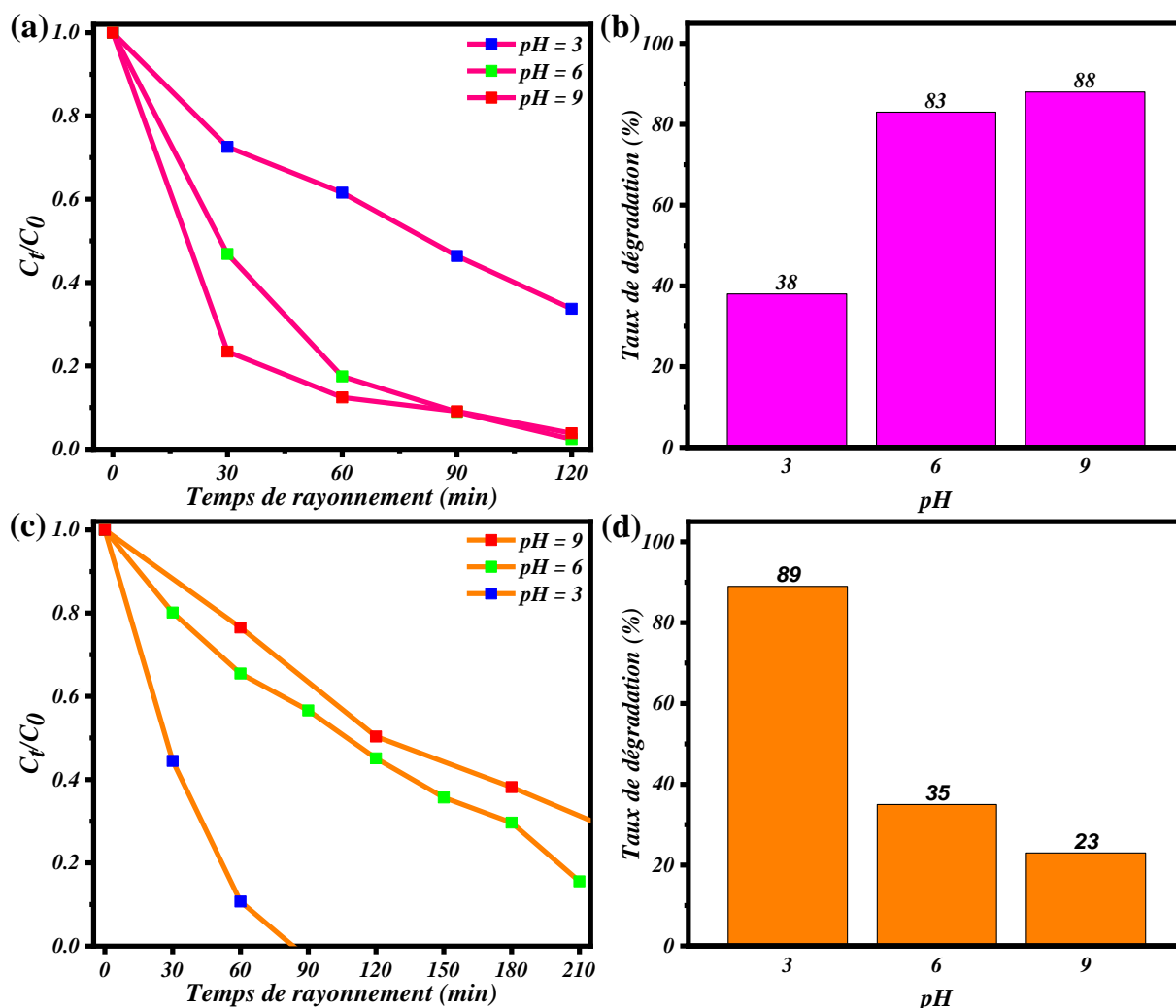


Figure V. 18 : (a) Cinétique et (b) taux de dégradation de la RhB après 1 h dans différents environnements de pH par le composé $x = 0,7$. (c) Cinétique et (d) taux de dégradation de l'hélianthine après 1 h dans différents environnements de pH par le composé $x = 0,7$.

V. 4. 3. Etude de mécanisme de photodégradation

Afin de comprendre le mécanisme de photodégradation des polluants organiques examinés en présence de la phase mixte $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$, il est indispensable de déterminer les espèces oxydantes réactives (EOR) à savoir les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$, les ions superoxydes $\cdot\text{O}^{2-}$ et les trous h^+ . Le principe consiste à inhiber l'action de chaque EOR en ajoutant des piègeurs qui peuvent empêcher leur activité photocatalytique. Les inhibiteurs à base d'EDTA-2Na, d'IPA et de VC ont été utilisés pour bloquer l'efficacité des trous h^+ , $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}^{2-}$, respectivement.

Les tests de piégeage des EOR présentés sur la **Figure V. 19**, révèlent que, lors de l'ajout des inhibiteurs l'IPA (pour $\cdot\text{OH}$) et l'EDTA (pour h^+), les performances photocatalytiques deviennent

faibles avec des taux de dégradation de l'ordre de 51 % et 28 %, respectivement, montrant le rôle majeur des espèces oxydantes que sont les radicaux $\cdot\text{OH}$ et les trous h^+ sur la photodécomposition des contaminants organiques par le système $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$. Cependant, avec le VC (pour $\cdot\text{O}_2^-$), le taux de dégradation reste quasiment inchangé (95 %), ce qui peut se traduire par une faible contribution des ions superoxydes $\cdot\text{O}_2^-$ dans la photogénération, lors des applications photocatalytiques sous rayonnement visible.

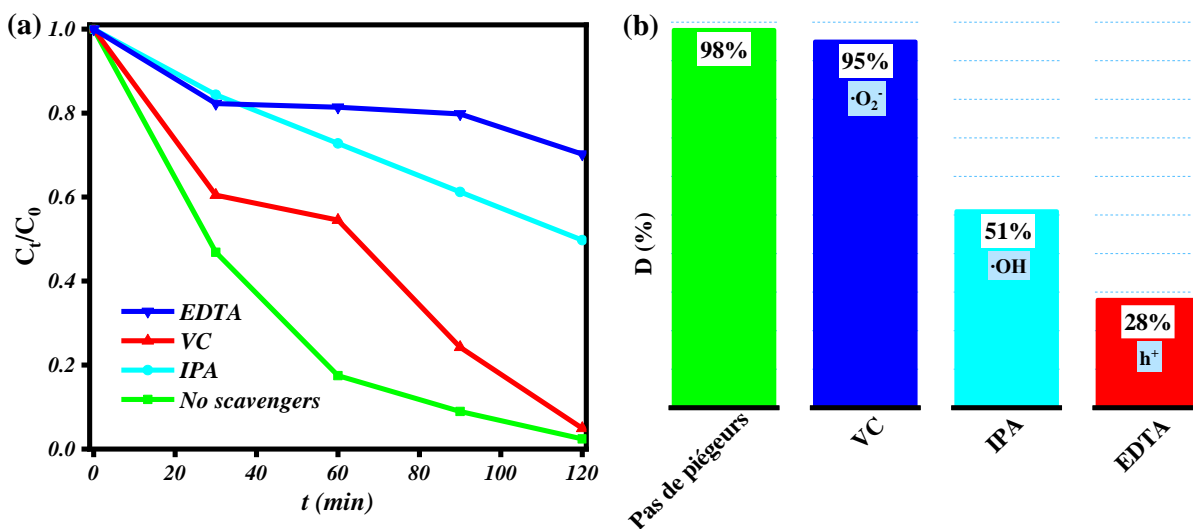


Figure V. 19 : (a) Variation du C/C_0 et (b) du taux de dégradation des tests de piégeage des espèces oxydantes pour le $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$.

Il est bien connu que les activités photocatalytiques des photocatalyseurs dépendent essentiellement de la génération, du transfert, et de la séparation des paires électron-trou. Les matériaux massifs $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et BiPO_4 sont déjà mentionnés dans la littérature comme des semi-conducteurs de type P et N, respectivement [25,26]. Il est donc évident que l'amélioration de l'activité photocatalytique de $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$ est liée aux effets des morphologies et des défauts structuraux d'une part et à la création d'une hétérojonction P-N type II d'autre part.

Afin de proposer un mécanisme de dégradation, il est donc crucial de déterminer au préalable les positions des bords de bande de conduction et de bande de valence. Pour ce faire, ces positions énergétiques de la bande de conduction (E_{BC}) et de la bande de valence (E_{BV}) peuvent être déterminées par les formules empiriques suivantes *Eq. V. 4 et Eq. V. 5* :

$$E_{BC} = \chi - E^e - 0.5E_g \quad \text{Eq. V. 4}$$

$$E_{BV} = E_{BC} + E_g \quad \text{Eq. V. 5}$$

avec E_g , E^e et χ sont l'énergie de la bande interdite du semiconducteur (2,93 eV pour $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et 4,38 eV pour BiPO_4), l'énergie des électrons libres à l'échelle de l'hydrogène ($E^e = 4,5$ eV/NHE) et l'électronégativité absolue des matériaux $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et BiPO_4 ($\chi_{\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}} = 6,08$ eV ; $\chi_{\text{BiPO}_4} = 6,85$ eV) [27,28], respectivement. Les potentiels de bords BC et BV estimés ainsi que d'autres données sont rassemblées dans le **Tableau V. 6**.

Tableau V. 6 : Electronégativité absolue, bande interdite estimée, bords de la bande de conduction et de la bande de valence en eV vs NHE pour les semiconducteurs $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et BiPO_4 .

Semiconducteur	Électronégativité absolue, χ (eV)	Énergie de la bande interdite, E_g (eV)	Énergie de la bande de conduction, E_{BC} (eV)	Énergie de la bande de valence, E_{BV} (eV)
$\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$	6,08	2,93	0,115	3,045
BiPO_4	6,85	4,38	0,170	4,550

Sur la base de ces données, il est raisonnable de conclure que l'énergie de la bande de conduction de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ est inférieure à celle de BiPO_4 . En même temps, la bande de valence de BiPO_4 est beaucoup plus élevée que celle de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$, ce qui favorise la formation de l'hétérojonction P-N de type II dans le photocatalyseur $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$.

Il ressort clairement de l'analyse des propriétés optiques (**Figure V. 9 et Tableau V. 3**), que seule la phase $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ sera activée par les photons ($h\nu$) de lumière visible grâce à sa bande interdite étroite ($E_g(\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}) = 2,93$ eV). La phase BiPO_4 ne peut jamais être excitée par les rayonnements visibles du fait d'une bande interdite inadaptée ($E_g(\text{BiPO}_4) = 4,38$ eV) au rayonnement visible [3,29].

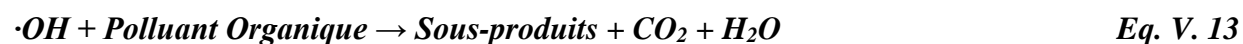
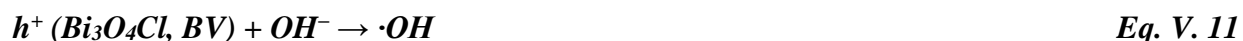
La **Figure V. 20** représente le mécanisme de dégradation des polluants organiques examinés par le système $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$. Lorsque le photocatalyseur est irradié par des photons de lumière visible, dont l'énergie est supérieure à celle de la bande interdite du semi-conducteur, le $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ subit ensuite une photogénération des paires électron-trou (e^-h^+) ; les électrons migrent de la bande de valence vers la bande de conduction, favorisant une création de trous (h^+) sur la BV et d'électrons (e^-) sur la BC (**Eq. V. 6**). Cependant, ces paires électron-trou photoinduites ne sont pas utilement séparées, ce qui conduit à une efficacité photocatalytique moindre du matériau $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$.

On peut donc admettre que la formation de l'hétérojonction P-N de type II entre $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et BiPO_4 faciliterait la séparation des paires électron-trou, permettant ainsi une activité photocatalytique améliorée. Comme le montre la **Figure V. 20**, grâce à l'hétérojonction formée, les électrons (e^-) accumulés sur la BC du $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ sont ensuite dirigés vers la BC du BiPO_4 (**Eq. V. 7**), et les trous (h^+)

produits restent sur la BV du Bi₃O₄Cl. Cette translation de charge conduit à une amélioration de la séparation des trous et électrons générés. Après cela, les électrons photogénérés (e⁻) (sur la BC du BiPO₄) réagissent ensuite avec les molécules adsorbées d'O₂ pour produire les espèces de radicaux réduites ·OH, dû aux potentiels redox standards des couples O₂/H₂O₂ et H₂O₂/·OH (E (O₂/H₂O₂) = 0,68 eV vs NHE; E (H₂O₂/·OH) = 2,8 eV vs NHE) qui sont supérieurs à l'E_{BC} du BiPO₄, selon les équations *Eq. V. 8* et *Eq. V. 9*. En outre, suivant leurs potentiels redox O₂/·HO₂ et O₂/·O₂⁻ (E (O₂/·HO₂) = - 0,046 eV et E (O₂/·O₂⁻) = - 0,33 eV vs NHE), les ions superoxydes ·O₂⁻ ne peuvent pas être générés par la réaction avec les électrons de la BC, car l'E_{BC} est très supérieur aux potentiels standards d'·O₂⁻. D'autre part, les trous produits sur la BV peuvent facilement oxyder les molécules adsorbées d'H₂O et d'OH⁻ en radicaux ·OH, grâce aux potentiels redox des couples ·OH/H₂O et ·OH/OH⁻ (E (·OH/H₂O) = 2,72 eV vs NHE ; E (·OH/OH⁻) = 2,38 eV vs NHE) qui sont plus basse que l'énergie de la BV du Bi₃O₄Cl (E_{BV} (Bi₃O₄Cl) = 3,045 eV vs NHE), selon les réactions photocatalytiques des *Eq. V. 10* et *Eq. V. 11*.

Par conséquent, les polluants organiques (RhB, BM, hélianthine, SDZ et AMX) peuvent être directement décomposés par les trous photoinduits h⁺ (*Eq. V. 12*) et par les radicaux ·OH (*Eq. V. 13*) en sous-produits non-toxiques, CO₂ et H₂O.

Ce mécanisme de la photodégradation est en cohérence avec les tests de piégeage des espèces réactives oxydantes, révélant que lors des application photocatalytiques, seules les EOR à base de radicaux hydroxyles ·OH et trous h⁺ seront photogénérées.



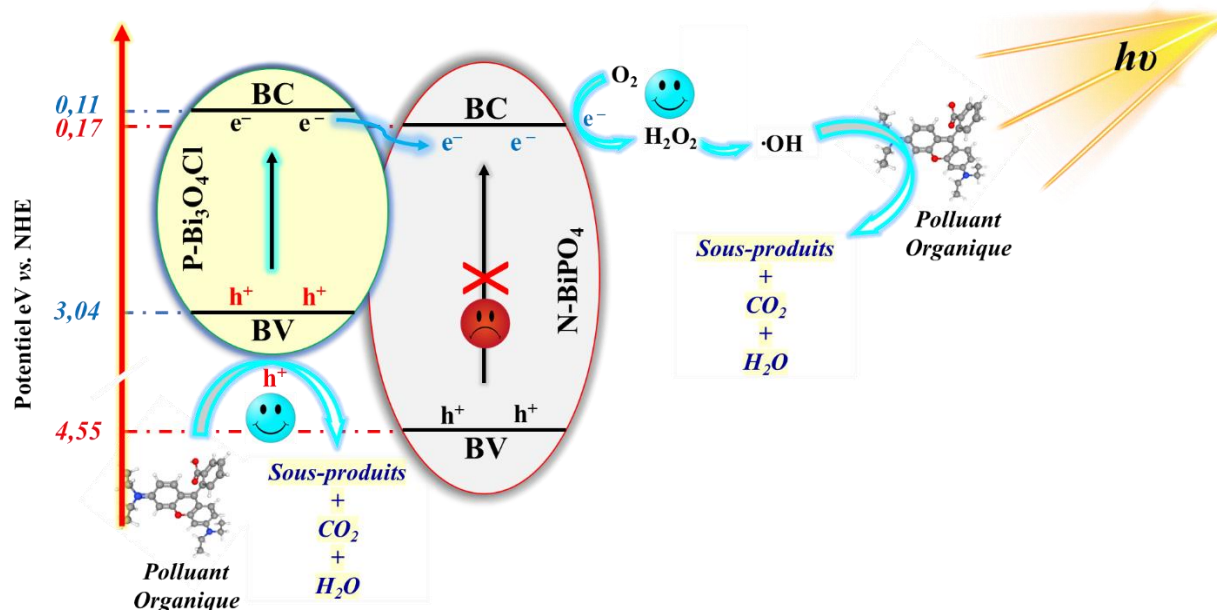


Figure V. 20 : Mécanisme de la photodégradation des polluants organiques (PO) par l'hétérojonction $\text{P-Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{N-BiPO}_4$ de type II sous rayonnement visible.

V. 4. 4. Etude de régénération de l'hétérojonction $\text{P-Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{N-BiPO}_4$

Afin de s'assurer de la stabilité du système performant $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}-0,3\text{BiPO}_4$, il est essentiel de procéder à plusieurs cycles de photodégradation en utilisant le même photocatalyseur. La **Figure V. 21-a** représente les tests de régénération face à la dégradation de la RhB. Il est clair que l'activité photocatalytique reste pratiquement stable même après 5 cycles de la photocatalyse, avec une diminution de l'efficacité de seulement 16 %.

La **Figure V. 21-b**, représente les spectres Raman avant et après les mesures photocatalytiques : on y constate la quasi-invariance des bandes spectrales, assurant ainsi la stabilité chimique de notre catalyseur en vue d'applications futures pour traitements des eaux contaminées par les polluants organiques examinés.

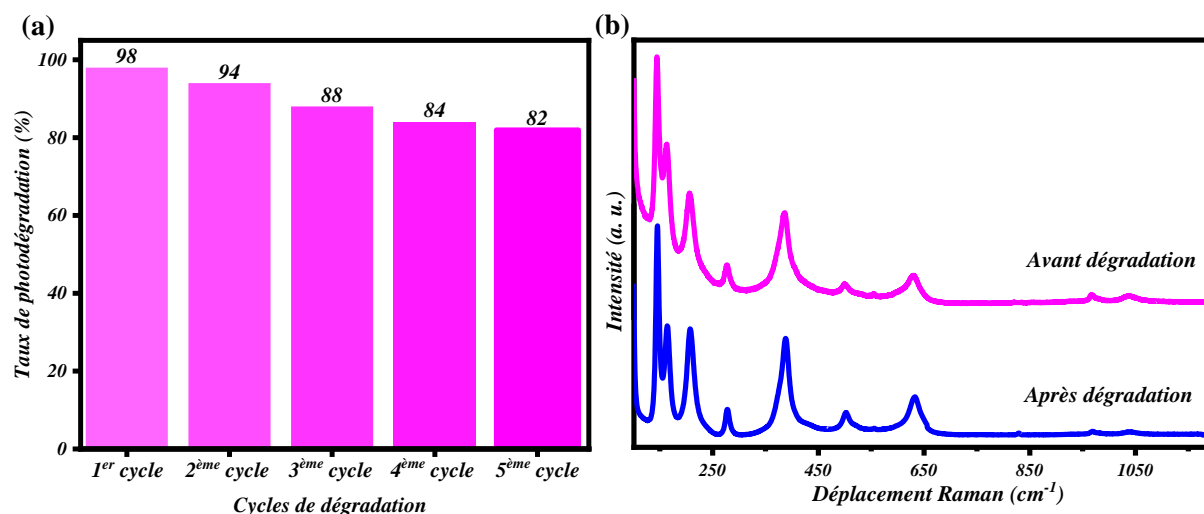


Figure V. 21 : (a) Taux de photodégradation de la RhB par le performant photocatalyseur $P\text{-Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{N-BiPO}_4$ ($x = 0,7$) durant 5 cycle sous 2 heures de l'irradiation visible ; (b) Spectres Raman du $P\text{-Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{N-BiPO}_4$ avant et après les 5 cycles de la photocatalyse.

V. 5. Etude des propriétés photoluminescentes des systèmes $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$

Il est connu que les propriétés photocatalytiques sont directement liées aux propriétés photoluminescentes (PL) : de faibles émissions photoluminescentes sont généralement associées à de fortes efficacités photocatalytiques et vice-versa. Une augmentation de taux de recombinaison des paires électron-trou photoinduites se traduit généralement par une forte intensité photoluminescente et par une moindre séparation des paires e^-h^+ [30]. Par conséquent, l'analyse des émissions photoluminescentes a été effectuée sur la série de matériaux mixtes $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$.

Les émissions PL reportées sur la **Figure V. 22** montrent que la phase BiPO_4 présente la bande PL (500 - 550 nm) la plus intense et est caractérisée par une faible activité photocatalytique sous irradiation dans le visible, en raison d'une forte recombinaison des charges photogénérées. Le photocatalyseur $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ est caractérisé par une série de bandes spectrales d'intensité moyenne (domaine 500 à 600 nm). Les systèmes mixtes, pour x différent de 0 et 1, sont tous caractérisés par des émissions PL faibles, alors que leurs activités photocatalytiques sont moyennes ou fortes. Le photocatalyseur pour $x = 0,7$ ayant la plus élevée des performances photocatalytiques a une émission PL très faible, attribuée à une séparation améliorée des porteurs de charge, grâce à la création de l'hétérojonction de type II entre BiPO_4 et $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$, $P\text{-Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{N-BiPO}_4$.

Les analyses PL des composés $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ sont cohérentes avec les propriétés optiques, photocatalytiques et avec le mécanisme de dégradation proposé, démontrant le rôle de l'hétérojonction formée pour $x = 0,7$ sur la photodégradation des contaminants organiques sous illumination visible.

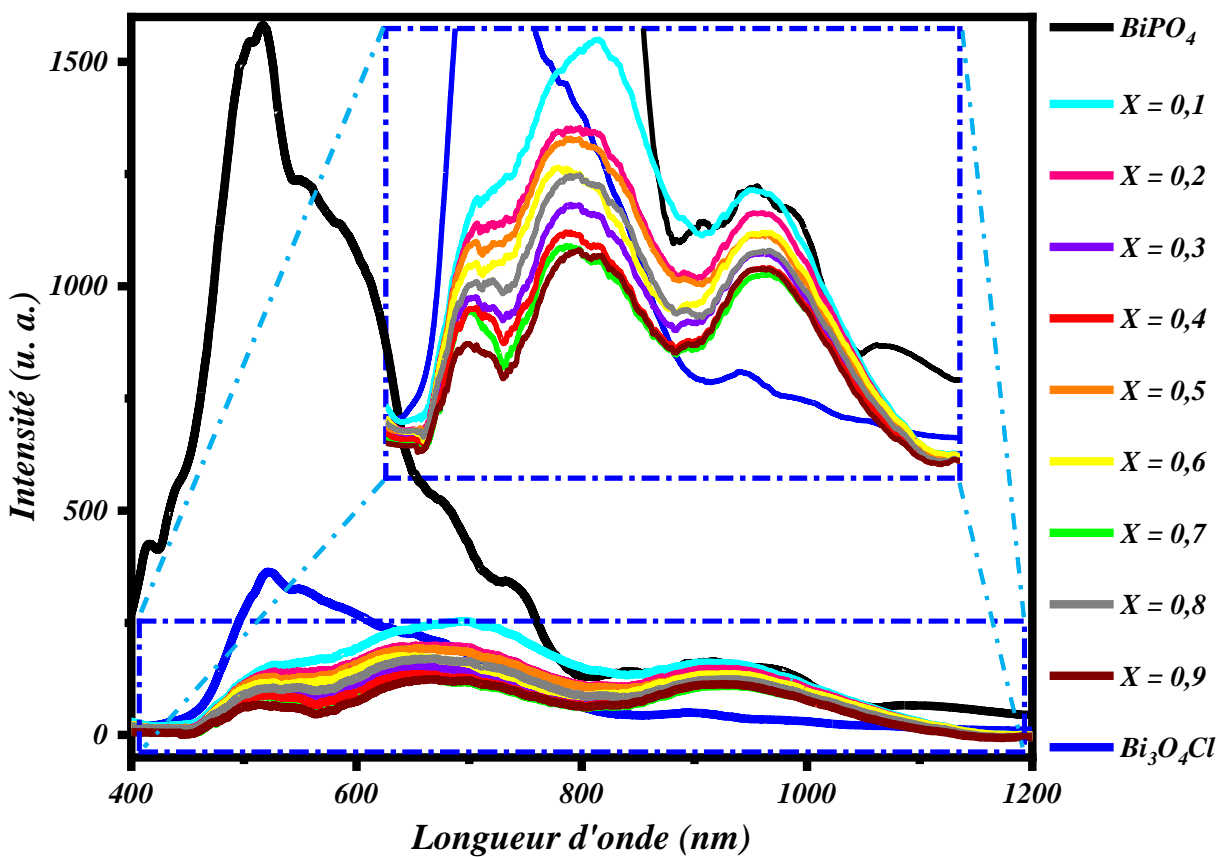


Figure V. 22 : Spectres de photoluminescence avec zoom des systèmes mixtes $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ ($\lambda_{\text{exc}} = 364 \text{ nm}$).

V. 6. Conclusion

L'objectif principal de l'étude était d'élaborer des systèmes mixtes composés d'hétérojonctions entre phases $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et BiPO_4 , susceptibles d'améliorer les efficacités photocatalytiques sous irradiation visible. A cette fin, les matériaux mixtes polycristallins $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ dans le domaine de compositions $0 < x < 1$ ont ainsi été synthétisés par réaction à l'état solide (solide-solide) et caractérisés par différentes techniques. Leurs propriétés photocatalytiques ont été évaluées vis-à-vis de la photodégradation de plusieurs polluants organiques, à savoir la RhB et le BM comme colorants cationiques, l'hélianthine comme colorant anionique, et la SDZ et l'AMX comme molécules antibiotiques.

L'augmentation des efficacités photocatalytiques est observable pour les compositions x en $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ élevées, avec un maximum pour la composition particulière $x = 0,7$. Cette augmentation est corrélée aux modifications granulométriques et aux variations des énergies de bandes interdites E_g observées dans le domaine de compositions $0,2 < x < 0,9$. Le système mixte $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$ ($x = 0,7$) utilisé pour évaluer les activités photocatalytiques vis-à-vis de molécules examinées, a montré des performances photocatalytiques accrues, avec des constantes de vitesse significatives.

L'analyse de charge nulle du performant photocatalyseur ($x = 0,7$) est cohérente avec l'effet du pH sur les activités photocatalytiques des polluants anioniques ou cationiques dans divers environnements de pH.

Les tests de piégeage des espèces oxydantes réactives montrent que seuls les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ et les trous h^+ contribuent à la photodégradation des contaminants organiques.

L'activité photocatalytique accrue du $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$ peut être en partie attribuée à la formation de l'hétérojonction P-N de type II ($\text{P-Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{N-BiPO}_4$) entre les matériaux de base $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et BiPO_4 , grâce à une séparation importante des porteurs de charge, ce qui a été interprété par les faibles intensités PL. On ne peut cependant exclure un effet de surface spécifique pour cette composition ($x = 0,7$) où une grande diversité de petites et grandes tailles de cristallites est constatée.

Les tests de recyclage de ce photocatalyseur ($x = 0,7$) révèlent une stabilité photocatalytique et chimique importante, ce qui illustre clairement le grand intérêt de l'utilisation de ce matériau dans le traitement des eaux contaminées par des polluants biodégradables et persistants.

Références bibliographiques

- [1] A. Bouddouch, E. Amaterz, B. Bakiz, A. Taoufyq, F. Guinneton, S. Villain, J. Gavarri, M. Ezahri, J. Valmalette, A. Benlhachemi, Role of thermal decomposition process in the photocatalytic or photoluminescence properties of BiPO_4 polymorphs, *Water Environ. Res.* 92 (2020) 1874–1887. <https://doi.org/10.1002/wer.1340>.
- [2] A. Bouddouch, E. Amaterz, B. Bakiz, A. Taoufyq, F. Guinneton, S. Villain, J.R. Gavarri, J.C. Valmalette, A. Benlhachemi, Phase Transformation, Photocatalytic and Photoluminescent Properties of BiPO_4 Catalysts Prepared by Solid-State Reaction: Degradation of Rhodamine B, *Miner.* 2021, Vol. 11, Page 1007. 11 (2021) 1007. <https://doi.org/10.3390/MIN11091007>.
- [3] A. Bouddouch, B. Akhsassi, E. Amaterz, B. Bakiz, A. Taoufyq, S. Villain, F. Guinneton, A. El Aamrani, J.R. Gavarri, A. Benlhachemi, Photodegradation under UV Light Irradiation of Various Types and Systems of Organic Pollutants in the Presence of a Performant BiPO_4 Photocatalyst, *Catal.* 2022, Vol. 12, Page 691. 12 (2022) 691. <https://doi.org/10.3390/CATAL12070691>.
- [4] B. Akhsassi, Y. Naciri, A. Bouddouch, B. Bakiz, A. Taoufyq, S. Villain, C. Favotto, J.-C. Valmalette, J.-R. Gavarri, A. Benlhachemi, Facile novel acid coprecipitation synthesis of BiPO_4 polymorphs: Enhanced photocatalytic degradation of the antibiotic AMX and the dyes RhB, MB and MO, *Opt. Mater. (Amst.)* 137 (2023) 113575. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2023.113575>.
- [5] B. Romero, S. Bruque, M.A.G. Aranda, J.E. Iglesias, Syntheses, Crystal Structures, and Characterization of Bismuth Phosphates, *Inorg. Chem.* 33 (2002) 1869–1874. <https://doi.org/10.1021/IC00087A023>.
- [6] U. Eggenweiler, E. Keller, V. Krämer, C.A. Meyer, J. Ketterer, Crystal structure of tribismuth tetraoxide chloride, $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$, *Zeitschrift Fur Krist. - New Cryst. Struct.* 213 (1998) 735. <https://doi.org/10.1524/ncrs.1998.213.14.735>.
- [7] O. Pawlig, V. Schellenschläger, H.D. Lutz, R. Trettin, Vibrational analysis of iron and zinc phosphate conversion coating constituents, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 57 (2001) 581–590. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(00\)00410-8](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(00)00410-8).
- [8] E.N. Silva, A.P. Ayala, I. Guedes, C.W.A. Paschoal, R.L. Moreira, C.K. Loong, L.A. Boatner, Vibrational spectra of monazite-type rare-earth orthophosphates, *Opt. Mater. (Amst.)* 29 (2006)

- 224–230. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2005.09.001>.
- [9] H. Assaaoudi, A. Ennaciri, A. Rulmont, Vibrational spectra of hydrated rare earth orthophosphates, *Vib. Spectrosc.* 25 (2001) 81–90. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(00\)00109-0](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(00)00109-0).
- [10] G. Gupta, S.K. Kansal, Novel 3-D flower like $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{BiOCl}$ p-n heterojunction nanocomposite for the degradation of levofloxacin drug in aqueous phase, *Process Saf. Environ. Prot.* 128 (2019) 342–352. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2019.06.008>.
- [11] Y. Xu, Y. Ma, X. Ji, S. Huang, J. Xia, M. Xie, J. Yan, H. Xu, H. Li, Conjugated conducting polymers PANI decorated $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ photocatalyst with extended light response range and enhanced photoactivity, *Appl. Surf. Sci.* 464 (2019) 552–561. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2018.09.103>.
- [12] B. Mihailova, M. Gospodinov, L. Konstantinov, Raman spectroscopy study of sillenites. I. Comparison between $\text{Bi}_{12}(\text{Si},\text{Mn})\text{O}_{20}$ single crystals, *J. Phys. Chem. Solids.* 60 (1999) 1821–1827. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00194-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00194-8).
- [13] W. Bues, W. Brockner, D. Grünwald, Verbesserte probenanordnung zur aufnahme von Ramanspektren geschmolzener salze, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 28 (1972) 1519–1524. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(72\)80121-1](https://doi.org/10.1016/0584-8539(72)80121-1).
- [14] L. Xinping, H. Tao, H. Fuqiang, W. Wendeng, S. Jianlin, Photocatalytic Activity of a Bi-Based Oxychloride $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 24629–24634. <https://doi.org/10.1021/JP065373M>.
- [15] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *Phys. Status Solidi.* 15 (1966) 627–637. <https://doi.org/10.1002/PSSB.19660150224>.
- [16] P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk, How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 6814–6817. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.8B02892/SUPPL_FILE/JZ8B02892_LIVESLIDES.MP4.
- [17] X. Wang, Y. Wang, J. Ma, P. Ning, Band gap narrowing ternary phosphorus-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_0$ @expanded graphite carbon layer hybrid composite for effective degradation of

- tetracycline via multiply synergistic mechanisms, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 107589. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.107589>.
- [18] S. Ning, L. Ding, Z. Lin, Q. Lin, H. Zhang, H. Lin, J. Long, X. Wang, One-pot fabrication of $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{BiOCl}$ plate-on-plate heterojunction with enhanced visible-light photocatalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.* 185 (2016) 203–212. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2015.12.021>.
- [19] H. Tran Thi Thuong, C. Tran Thi Kim, L. Nguyen Quang, H. Kosslick, Highly active brookite TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of dyes under the simulated solar–UVA radiation, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 29 (2019) 641–647. <https://doi.org/10.1016/J.PNSC.2019.10.001>.
- [20] X. Fu, Y. Hu, T. Zhang, S. Chen, The role of ball milled h-BN in the enhanced photocatalytic activity: A study based on the model of ZnO, *Appl. Surf. Sci.* 280 (2013) 828–835. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2013.05.069>.
- [21] L.A.J. Rodríguez-Blanco, R. Ocampo-Pérez, C.F.A. Gómez-Durán, J.P. Mojica-Sánchez, R.S. Razo-Hernández, Removal of sulfamethoxazole, sulfadiazine, and sulfamethazine by UV radiation and $\text{HO}\cdot$ and $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radicals using a response surface model and DFT calculations, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27 (2020) 41609–41622. <https://doi.org/10.1007/S11356-020-10071-0/METRICS>.
- [22] X. Liu, Y. Liu, S. Lu, W. Guo, B. Xi, Performance and mechanism into $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ composites for sulfadiazine adsorption and photodegradation, *Chem. Eng. J.* 350 (2018) 131–147. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.05.141>.
- [23] B. Castanheira, S. Brochsztain, L. Otubo, A.C.S.C. Teixeira, Periodic mesoporous organosilicas containing naphthalenediimides as organic sensitizers for sulfadiazine photodegradation, *J. Hazard. Mater.* 443 (2023) 130224. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2022.130224>.
- [24] L. Hu, H. Yuan, L. Zou, F. Chen, X. Hu, Adsorption and visible light-driven photocatalytic degradation of Rhodamine B in aqueous solutions by $\text{Ag@AgBr}/\text{SBA-15}$, *Appl. Surf. Sci.* 355 (2015) 706–715. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.04.166>.
- [25] G. Gupta, S.K. Kansal, Novel 3-D flower like $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{BiOCl}$ p-n heterojunction nanocomposite for the degradation of levofloxacin drug in aqueous phase, *Process Saf. Environ. Prot.* 128 (2019) 342–352. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.06.008>.
- [26] J. Cao, B. Xu, H. Lin, S. Chen, Highly improved visible light photocatalytic activity of BiPO_4 through fabricating a novel p–n heterojunction $\text{BiOI}/\text{BiPO}_4$ nanocomposite, *Chem. Eng. J.* 228

- (2013) 482–488. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2013.05.008>.
- [27] E. Jiang, X. Liu, H. Che, C. Liu, H. Dong, G. Che, Visible-light-driven Ag/Bi₃O₄Cl nanocomposite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for degradation of tetracycline, *RSC Adv.* 8 (2018) 37200–37207. <https://doi.org/10.1039/C8RA07482H>.
- [28] C.W. Huang, M.Y. Wu, Y.W. Lin, Solvothermal synthesis of Ag hybrid BiPO₄ heterostructures with enhanced photodegradation activity and stability, *J. Colloid Interface Sci.* 490 (2017) 217–225. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2016.11.074>.
- [29] D. Chen, Z. Kuang, Q. Zhu, Y. Du, H. Zhu, Synthesis and characterization of CdS/BiPO₄ heterojunction photocatalyst, *Mater. Res. Bull.* 66 (2015) 262–267. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2015.02.024>.
- [30] J. Liqiang, Q. Yichun, W. Baiqi, L. Shudan, J. Baojiang, Y. Libin, F. Wei, F. Honggang, S. Jiazhong, Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90 (2006) 1773–1787. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2005.11.007>.

Conclusion et perspectives

Ce mémoire de thèse s'inscrit dans le vaste domaine de la dépollution des eaux, et en particulier de la décontamination des colorants et des produits pharmaceutiques par photocatalyse hétérogène sous irradiation visible ou UV. Les études de photodégradation de polluants ont fait appel à trois types de photocatalyseurs : (i) des systèmes biphasés de polymorphes BiPO_4 , (ii) des systèmes biphasés d'oxychlorures de bismuth [$\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl} + \text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$], (iii) et des matériaux mixtes $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ à composition x variable. La mise en œuvre de ces systèmes biphasés ou mixtes A/B avait pour intérêt majeur d'améliorer les efficacités photocatalytiques des composants A et B utilisés séparément.

Les trois types de matériaux photocatalyseurs ont été synthétisés en faisant appel à des traitements thermiques maîtrisés, adaptés à la stabilisation de systèmes biphasés. Leurs propriétés thermiques, structurales, microstructurales, vibrationnelles et optiques ont été caractérisées. Les photocatalyseurs préparés ont été utilisés pour photodégrader une série de molécules organiques : les colorants rhodamine B, bleu de méthylène, hélianthine et rouge Congo d'une part, et les médicaments amoxicilline et sulfadiazine, d'autre part. Dans chaque étude, les principaux mécanismes à l'origine des performances photocatalytiques ont été décrits.

i. La série des phosphates de bismuth BiPO_4 :

Dans la série des photocatalyseurs polymorphes BiP- θ à traitement thermique progressif ($\theta = 400, 450, 500$ et 550 °C), le matériau obtenu à 500 °C (BiP-500), constitué d'un système biphasé de deux polymorphes nMBIP ($\text{P}_{21/n}$) et mMBIP ($\text{P}_{21/m}$), s'est avéré comme étant le photocatalyseur le plus efficace sous irradiation UV pour la photodégradation des polluants organiques examinés.

Cette performance a pu être attribuée d'une part à la formation d'hétérojonctions nMBIP/mMBIP, et d'autre part à l'augmentation de la surface spécifique des particules.

De plus, l'effet d'un pH acide s'est avéré efficace pour amplifier la photodégradation des polluants organiques anioniques en raison de répulsions plus faibles entre photocatalyseur et contaminant.

Des tests de piégeage des espèces oxydantes réactives (EOR) telles que les trous h^+ , les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ et les radicaux superoxydes $\cdot\text{O}_2^-$ ont mis en évidence que toutes les EOR sont photogénérées pendant les dégradations photocatalytiques avec un taux majeur provenant de $\cdot\text{O}_2^-$.

Des analyses de photoluminescence des matériaux BiP- θ , sous excitation UV, ont révélé une émission photoluminescente verte, intense, pour les composés BiP-400 et BiP-450, et une émission photoluminescente verte et orange pour les composés BiP-500 et BiP-550. En ce qui concerne les

intensités PL, les plus faibles ont été observées dans le cas du composé biphasé BiP-500, constitué d'hétérojonctions nMBIP/ mMBIP assurant une meilleure séparation des paires électron-trou.

ii. La série des oxychlorures de bismuth $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$:

Dans cette étude, trois types de matériaux ont été synthétisés : des nanofeuillets (2D) de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$, des particules submicroniques (3D) de $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$, et enfin des assemblages mixtes $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ (2D/3D).

Les analyses structurales ont fait appel à des calculs d'affinement Rietveld afin d'identifier les deux phases de base $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$. Les analyses par microscope électronique à balayage et en transmission à haute résolution ont mis en lumière les différentes morphologies, avec des nanofeuillets 2D de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ déposés sur des grandes cristallites 3D de $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ dans le cas de la phase mixte $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$, suggérant la formation d'une probable hétérojonction en schéma en Z, susceptible d'améliorer les performances de séparation et de transfert de charge par rapport aux composés séparés.

Les mesures photocatalytiques ont été effectuées sous rayonnement visible. Le système biphasé $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ assure une photodégradation accrue des polluants sélectionnés, par rapport aux matériaux séparés Bi_3 et Bi_{24} . Cette activité photocatalytique du composite peut être interprétée par la formation d'hétérojonctions $\text{Bi}_3/\text{Bi}_{24}$. Ces résultats ont été confirmés par des analyses de photoluminescence montrant une faible émission pour le système biphasé par rapport aux émissions des phases séparées Bi_3 et Bi_{24} .

En outre, les courbes de décroissance de la photoluminescence résolue dans le temps ont montré que la durée de vie la plus longue des porteurs de charge était attribuée au composite $\text{Bi}_3/\text{Bi}_{24}$, ce qui constituerait un argument fort justifiant le rôle spécifique des hétérojonctions dans ce système composite.

On a enfin pu constater que la formation d'hétérojonctions dans le matériau composite $\text{Bi}_3/\text{Bi}_{24}$ serait en partie responsable de la photodégradation accrue des molécules de colorants RhB, BM, RC et de l'hélianthine (OM) d'une part, et des molécules de médicaments AMX et SDZ d'autre part. Les différents tests de piégeages des espèces réactives d'oxydation, ont montré que les photodégradations des molécules examinées étaient attribuées aux espèces $\cdot\text{OH}$ et h^+ .

iii. La série des systèmes composites $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$:

Afin de renforcer la performance photocatalytique de BiPO_4 dans le visible (et non sous UV), des systèmes mixtes à base des phases BiPO_4 et $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$, de formule $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$, ont été élaborés par réaction à l'état solide avec des compositions variant entre 0 et 1.

Les mesures photocatalytiques réalisées en présence de molécules organiques modèles ont ainsi révélé des efficacités de photodégradation élevées pour le photocatalyseur de composition particulière $x = 0,7$ ($0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$), et des efficacités significatives pour les compositions $x = 0,8$ et $0,9$.

Les effets du pH sur les propriétés photocatalytiques, en présence du colorant cationique RhB et du colorant anionique hélianthine, révèlent une relation entre la charge nulle du photocatalyseur et la surface des colorants modèles. Les tests de piégeage des espèces oxydantes réactives montrent que seuls les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ et les trous h^+ contribuent à la photodégradation des contaminants organiques.

L'amélioration de la photodégradation des polluants par le photocatalyseur biphasé $x = 0,7$ est attribuable, au moins en partie, à la formation d'une hétérojonction P-N de type II (P- $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{N-BiPO}_4$) entre les matériaux $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et BiPO_4 . En outre, un mécanisme expliquant la photodégradation sous irradiation dans le visible est proposé en mettant en jeu des réactions de photodécomposition de molécules organiques.

Les tests de recyclage démontrent une stabilité photocatalytique et chimique significative, révélant clairement le grand intérêt d'utiliser le matériau développé $0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$ dans le traitement des eaux contaminées par des polluants biodégradables et persistants sous illumination visible.

Il faut retenir de ces études qu'il a été possible d'améliorer des efficacités photocatalytiques par des synthèses et des traitements thermiques appropriés, conduisant à des systèmes biphasés (nMBIP/mMBIP), $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}$ et $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{BiPO}_4$). Ces systèmes biphasés sont caractérisés par la formation probable d'hétérojonctions permettant d'amplifier la séparation des paires électron-trou sous excitation UV ou visible.

Des mesures de surfaces spécifiques mettant en œuvre la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) restent à développer systématiquement pour compléter les déterminations de tailles et de morphologies cristallines déjà effectuées.

Annexe

Annexe IV

Tableau An. IV. 1 : Coordonnées atomiques affinées pour la structure $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ du groupe d'espace $A2/m$.

Atom	x	y	z	U_{iso}
Bi1	0.25	0.7075	0	0.011
Bi2	0.21341	0.20782	0.14661	0.01
Cl1	0.75	0.25	0.25	0.023
O1	0.4857	0.0381	0.0931	0.015
O2	0.5857	0.5663	0.0651	0.02

Tableau An. IV. 2 : Coordonnées atomiques affinées pour la structure $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ du groupe d'espace $P2/c$.

Atom	x	y	z	U_{iso}
Bi1	0.08954	0.15098	0.31393	0.016
Bi1A	0.07898	0.65569	0.30449	0.014
Bi2	0.24586	0.11927	0.42714	0.011
Bi2A	0.25409	0.65391	0.42667	0.012
Bi3	0.42866	0.12419	0.54524	0.009
Bi3A	0.43899	0.62388	0.5467	0.009
Bi4	0.59455	0.12297	0.66644	0.009
Bi4A	0.60071	0.61913	0.66265	0.009
Bi5	0.792	0.10376	0.7825	0.013
Bi5A	0.75409	0.62361	0.78521	0.011
Bi6	0.93266	0.15522	0.90838	0.013
Bi6A	0.90338	0.62165	0.90284	0.011

CI1	0.5	0.1151	0.25	0.024
CI1A	0.5	0.6313	0.25	0.017
CI2	0.6551	0.1233	0.3684	0.023
CI2A	0.6619	0.6269	0.37	0.021
CI3	0.811	0.1264	0.487	0.027
CI3A	0.8037	0.6202	0.4909	0.023
O1	0.1392	0.153	0.2342	0.011
O1A	0.14	0.602	0.2317	0.016
O2	0.3093	0.124	0.3542	0.008
O2A	0.3074	0.6324	0.3546	0.007
O3	0.4777	0.124	0.4723	0.013
O3A	0.4688	0.6244	0.4718	0.01
O4	0.6054	0.13	0.5863	0.013
O4A	0.62	0.624	0.5881	0.014
O5	0.773	0.126	0.7046	0.016
O5A	0.7797	0.628	0.7017	0.013
O6	0.939	0.122	0.8389	0.015
O6A	0.918	0.631	0.8317	0.018
O7	1.138	0.116	0.9048	0.019
O8	1.071	0.769	0.8941	0.038
O8A	1.0152	0.399	0.8992	0.009
O9	1	0.143	0.75	0.019

Tableau An. IV. 3 : Coordonnées atomiques affinées pour la structure $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ du groupe d'espace $A2/m$.

Atom	x	y	z	B
Bi1	0.0846	0	0.0594	1
Bi2	0.2538	0	0.1782	1
Bi3	0.423	0	0.297	1
Bi4	0.5922	0	0.4158	1
Bi5	0.7614	0	0.5346	1
Bi6	0.9306	0	0.6534	1
O1	0.1345	0	0.6955	1
O2	0.9653	0	0.5767	1
O3	0.7961	0	0.4579	1
O4	0.6269	0	0.3391	1
O5	0.4577	0	0.2203	1
O6	0.2885	0	0.1015	1
O7	0.1193	0	0.9827	1
O8	0.9501	0	0.8639	1
Cl1	0.5	0	0	1
Cl2	0.6692	0	0.1188	1
Cl3	0.8384	0	0.2376	1

Auteur : Brahim AKHSASSI

Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence,
Université de Toulon

**Etude de matériaux photocatalytiques à base de phosphates et
d'oxychlorures de bismuth $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ pour la dégradation
de polluants organiques sous irradiation visible**

Résumé en Français

L'objectif principal de la thèse était de développer des matériaux à base de phosphates et d'oxychlorures de bismuth (BiPO_4 , $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$) pour applications photocatalytiques en milieu aqueux. A partir de ces phases de base, une attention particulière s'est portée sur les propriétés de systèmes biphasés ou composites, susceptibles de présenter des hétérojonctions. Les applications visées portaient sur la photodégradation de colorants comme la rhodamine B, le bleu de méthylène, l'hélianthine, le rouge Congo d'une part, et des médicaments comme l'amoxicilline et la sulfadiazine d'autre part. Les matériaux développés ont fait l'objet de caractérisations thermiques, structurales, microstructurales, optiques, vibrationnelles, électroniques et photoluminescentes.

Dans une première étape, les phosphates de bismuth BiPO_4 , obtenus par coprécipitation en milieu acide, puis traitements thermiques de 400 à 550 °C ont été utilisés pour photodégrader les divers polluants organiques choisis : le système biphasé de polymorphes monocliniques nMBIP/mMBIP, obtenu à 500 °C, a montré, la meilleure efficacité photocatalytique de la série sous irradiation UV. Cette amélioration d'efficacité a été attribuée à la formation d'hétérojonctions entre phases polymorphes. Dans une seconde étape, la synthèse d'oxychlorures $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ ainsi que de système biphasé $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ a été entreprise, et leurs propriétés photocatalytiques ont été comparées. Le système biphasé $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ s'est avéré le plus performant sous irradiation visible. Cette meilleure performance a été attribuée à la formation d'hétérojonctions à schéma en Z entre $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$. Ces hétérojonctions ont été visualisées par le processus de croissance de nanofeuillets 2D de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ sur la surface 3D des micro-grains $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$. Dans une troisième étape, les systèmes composites $[x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl} + (1-x)\text{BiPO}_4]$ à composition variable avec $0 < x < 1$ ont été élaborés par la voie solide-solide, et leurs efficacités photocatalytiques sous irradiation dans le visible ont été analysées. Le composite de composition $x = 0,7$ ($0,7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0,3\text{BiPO}_4$) a révélé les efficacités photocatalytiques les plus performantes de la série. Cette performance a été en partie attribuée à la formation d'hétérojonction P-N [$\text{P-Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{N-BiPO}_4$] entre les matériaux primitifs $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ et BiPO_4 . Les mécanismes de photodégradation des polluants organiques, induits par les divers photocatalyseurs, ainsi que l'effet d'environnement acide/base sur les performances photocatalytiques ont été discutés dans ce travail.

Mots-Clés : Phosphate de bismuth, Oxychlorure de bismuth, Hétérojonction, Photodégradation, Polluants organiques

**Study of photocatalytic materials based on phosphates
and bismuth oxychlorides $x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/(1-x)\text{BiPO}_4$ for the degradation of degradation
of organic pollutants under visible irradiation**

Résumé en Anglais

The main aim of this thesis was to develop materials based on bismuth phosphates and oxychlorides (BiPO_4 , $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ and $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$) for photocatalytic applications in aqueous media. From these basic phases, particular attention was paid to the properties of two-phases or composite systems, likely to exhibit heterojunctions. The applications targeted were the photodegradation of organic pollutants, dyes such as rhodamine B, methylene blue, Methyl orange and Congo red on the one hand, and drugs such as amoxicillin and sulfadiazine on the other. The materials developed were subjected to thermal, structural, microstructural, optical, vibrational, electronic and photoluminescent characterizations.

In the first stage, BiPO_4 bismuth phosphates, obtained by co-precipitation in an acid medium, followed by thermal treatment at 400 to 550°C, were used to photodegrade the various organic pollutants selected: the two-phases system of monoclinic polymorphs nMBIP/mMBIP, obtained at 500°C, showed the best photocatalytic efficiency of the series under UV irradiation. This improved efficiency was attributed to the formation of heterojunctions between polymorph phases. In a second step, the synthesis of $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ and $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ oxychlorides and $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ two-phases system was undertaken, and their photocatalytic properties were compared. The $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ system performed best. This enhanced performance was attributed to the formation of Z-scheme heterojunctions between $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ and $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$. These heterojunctions were visualized by the growth process of 2D $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ nanosheets on the 3D surface of $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ micro-grains. In a third step, composite systems $[x\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl} + (1-x)\text{BiPO}_4]$ with variable composition with $0 < x < 1$ were elaborated by the solid-state reaction, and their photocatalytic efficiencies under visible irradiation were analyzed. The composite with composition $x = 0.7$ ($0.7\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/0.3\text{BiPO}_4$) revealed the highest photocatalytic efficiencies of the series. This performance was partly attributed to the formation of $[\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}/\text{BiPO}_4]$ heterojunction type P-N between the original $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ and BiPO_4 materials. The mechanisms of photodegradation of organic pollutants, induced by the various photocatalysts, as well as the effect of acid/base environment on photocatalytic performance were discussed in this work.

Keywords: Bismuth phosphate, Bismuth oxychloride, Heterojunction, Photodegradation, Organic pollutants