



UNIVERSITE  
Abdelhamid Ibn Badis  
MOSTAGANEM

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Abdelhamid Ibn Badis - Mostaganem



**Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique**

**Département de Physique**

**Filière : Physique**

Mémoire de Fin d'Etudes

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique

Option : **Physique des matériaux**

Présenté par :

**Belacel Amira**

Thème :

**Etude de l'insertion du Bismuth et/ou du fer  
dans la charpente des catalyseurs SAPO<sub>4-5</sub>**

**Soutenu le : 26/06/2023**

**Devant le jury composé de :**

BENTOUAMI Abdelhadi	Professeur	U. Mostaganem	Président
BENCHERIF Yamina	MCB	U. Mostaganem	Examinatrice
HENTIT Hafidha	Professeure	U. Mostaganem	Encadrante
BELAYACHI Cherifa	Doctorante	U. Mostaganem	Co-Encadrante

Année Universitaire 2022-2023

# *Dédicaces*

*Je dédie ce mémoire de master avec gratitude et amour à des personnes merveilleuses dans ma vie. Louange à Dieu en premier et en dernier lieu, car je lui suis reconnaissant pour ses innombrables bienfaits.*

*À mon cher père et ma chère mère, fondements de mon bonheur et piliers de ma vie. Grâce à votre amour et votre soutien constants, j'ai pu atteindre cette grande réalisation.*

*À ma formidable professeure, M<sup>me</sup> Hafida HENTIT, qui m'a guidé et inspiré avec sa connaissance et son expérience. Vous m'avez donné confiance en moi-même et encouragé à l'innovation et l'excellence.*

*À ma chère sœur « Somia » et mon frère « Mohamed Abdelghani » membres précieux de ma famille qui me soutiennent toujours. Merci pour votre soutien illimité et l'amour que vous me témoignez.*

*À ma chère amie « Kheira Fellouh » compagne de route et amie d'âme. Tu as été une source de force et une excellente compagne tout au long de ce voyage. Merci d'être à mes côtés et de m'encourager.*

*À toute la famille de ma mère, depuis sa mère jusqu'à ses sœurs et frères. Je dédie ce mémoire à vous tous avec gratitude. Que Dieu vous récompense du meilleur pour tout ce que vous avez fait pour moi.*

*À tous ceux qui ont été là pour moi dans les moments heureux et difficiles, à toute ma famille, mes amis et à toute personne qui occupe une place dans mon cœur. Qui m'ont encouragé et soutenu en toutes circonstances. Je vous dédie ce mémoire avec une profonde reconnaissance, et je prie Dieu de vous récompenser de la meilleure récompense.*

## **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé à l'Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem au sein du Laboratoire de Valorisation des Matériaux dirigé par le professeur **A. BENTOUAMI**.*

*Tout d'abord, je tiens à exprimer ma reconnaissance pour le Professeur **A. BENTOUAMI** pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire.*

*Je tiens à exprimer ma très profonde gratitude à **M<sup>me</sup>H. HENTIT**, Professeure à l'Université de Mostaganem, pour m'avoir encadrée durant mes travaux de mémoire avec efficacité et disponibilité, pour son aide précieuse, sa patience, ses conseils, et ses encouragements tout au long de ce travail.*

*Je remercie les membres du jury **M. A. BENTOUAMI** et **M<sup>me</sup>Y. BENCHERIF** pour leur disponibilité et d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent aussi, tout particulièrement, à **M<sup>elle</sup>C. BELAYACHI**, doctorante au Laboratoire de Valorisation des Matériaux, pour m'avoir assisté et codirigé tout au long de ce travail.*

*Je tiens également à remercier **M<sup>me</sup>A. BOUDJEMAA**, Directrice de la division de l'environnement au Centre de Recherche en Analyse Physico-chimiques (CRAPC) pour son aide, sa générosité, sa sympathie, sa disponibilité, sa patience et sa prise en charge scientifique de ce travail, pour la formation qu'elle m'a permis d'acquérir.*

*Je remercie également **M<sup>me</sup>M. DAOUD** et tous les membres du Laboratoire LVM pour leur disponibilité et leur courtoisie.*

*Je remercie **M<sup>elle</sup> Cherifa, M<sup>elle</sup> Wafa, M. Lakhdar** doctorants à LVM, pour leur aide sur le plan expérimental, leur esprit d'équipe motivant et leur bonne humeur.*

*Un grand merci à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.*

# Liste des figures

Figure I.1 : Schéma des liaisons dans les aluminophosphates .....	6
Figure I.2 : Structure de l'AlPO <sub>4</sub> -5 : (a) charpente vue selon [001], (b) anneau à 12 membres, (c) canal au long de l'axe c .....	7
Figure I.3 : Tableau périodique partiel avec marquage des éléments de transition qui ont été introduits dans les aluminophosphates .....	10
Figure I.4 : Evolution du nombre total de publications sur les catalyseurs à base de bismuth entre 2010 et 2020 .....	14
Figure I.5 : Positions des bords de bandes de conduction et de valence de photocatalyseurs à base de bismuth .....	15
Figure II.1 : Structure chimique du triéthylamine TEA .....	20
Figure II.2 : Schéma résumant la synthèse des catalyseurs dopés .....	23
Figure II.3 : Diffractomètre utilisé (PTAPC Laghouat) .....	25
Figure II.4 : Domaine spectral du rayonnement électromagnétique utilisé dans l'UV-Visible .....	25
Figure II.5 : Le passage d'un électron de l'état fondamental à l'état excité après absorption d'un photon .....	26
Figure II.6 : Les types de transitions dans les molécules organiques .....	27
Figure II.7 : Comparatif des transitions les plus souvent rencontrées dans les composés organiques simples [11].....	28
Figure II.8 : Mécanisme de transfert donneur-accepteur HOMO : haute orbitale occupée LUMO : Basse orbitale vide.....	29
Figure II.9 : Schéma des différentes réflexions observées pour un échantillon pulvérulent	30
Figure III.1 : Diagrammes de diffraction de rayons X des catalyseurs .....	35
Figure III.2 : Structures de bandes des semi-conducteurs à gap direct (a) et indirect (b) ...	38
Figure III.3 : Méthode de détermination de l'énergie du gap [3] .....	39
Figure III.4 : Détermination de l'énergie du gap $E_g$ d'AlPO <sub>4</sub> -5.....	40
Figure III.5 : Détermination de l'énergie du gap $E_g$ de FAPSO <sub>4</sub> -5 .....	40
Figure III.6 : Détermination de l'énergie du gap intermédiaire $E_g'$ de BiFAPSO <sub>4</sub> -5.....	41
Figure III.7 : Détermination du coefficient n pour BiFAPSO <sub>4</sub> -5 .....	41
Figure III.8 : Détermination de l'énergie du gap $E_g$ de BiFAPSO <sub>4</sub> -5 .....	42

Figure IV.1 : Montage expérimental pour produire l'hydrogène par photo-réduction de l'eau [1] .....	47
Figure IV.2 : L'effet du taux du bismuth sur la réactivité des catalyseurs BiFAPSO <sub>4-5</sub> avec les électrolytes Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,1M) et capture de trou Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (0,025M) sous lumière visible .....	48
Figure IV.3 : Effet de masse sur l'évolution de la quantité d'hydrogène en présence de BiFAPSO <sub>4-5</sub> (5%Bi) avec les électrolytes Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,1M) et capture de trou Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (0,025M) sous lumière visible.....	49
Figure IV.4 : Effet de la concentration du capteur de trou sur l'évolution de la quantité d'hydrogène en présence de BiFAPSO <sub>4-5</sub> (200mg) avec les électrolytes Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,1M) sous lumière visible .....	50
Figure IV.5 : Effet de l'électrolyte sur l'évolution de la quantité d'hydrogène en présence de BiFAPSO <sub>4-5</sub> (200mg) avec le capteur de trou Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (0,025 M) sous lumière visible .....	51
Figure IV.6 : Interface semiconducteur/électrolyte avant et après équilibre .....	55
Figure IV.7 : Montage expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques .....	55
Figure IV.8 : Electrode de travail .....	57
Figure IV.9 : Courbes I(V) de BiFAPSO <sub>4-5</sub> et FAPSO <sub>4-5</sub> et obtenues dans l'obscurité (courbe noire) et sous illumination (courbe rouge) à une vitesse de balayage de 10 mV.s <sup>-1</sup> . Source de lumière : lampe en tungstène (200 W) .....	58
Figure IV.10 : Répartition des charges à l'interface catalyseur/électrolyte .....	60
Figure IV.11 : Circuit équivalent utilisé pour la modélisation de l'interface électrode semiconductrice/électrolyte .....	61
Figure IV.12 : Diagrammes énergétiques des interfaces FAPSO <sub>4-5</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5M) .....	63
Figure IV.13 : Diagrammes énergétiques des interfaces BiFAPSO <sub>4-5</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.1 M) ....	64

# Liste des tableaux

Tableau I.1 : Caractéristiques des aluminophosphates microporeux et leurs dérivés [9].....	8
Tableau I.2 : Caractéristiques du fer dans les aluminophosphates et activité catalytique...	12
Tableau II.1 : Compositions molaires des gels (R = structurant organique), températures et temps de mûrissement et de cristallisation et de calcination .....	22
Tableau III.1 : Paramètres de maille des différentes structures AFI calcinées.....	36
Tableau III.2 : Taille des cristallites pour les différentes structures AFI calcinées.....	37
Tableau III.3 : Valeurs de l'énergie de gap intermédiaire $E_g'$ , du coefficient n et de l'énergie de gap $E_g$ des catalyseurs $AlPO_4-5$ , $FAPSO_4-5$ et $BiFAPSO_4-5$ .....	42

# Table des matières

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I .....</b>	<b>4</b>
<b>REVUE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>4</b>
I.1.INTRODUCTION SUR LES SOLIDES MICROPOREUX	5
I.2.ALUMINOPHOSPHATES MICROPOREUX $AlPO_4-N$	5
<i>I.2.1. Découverte .....</i>	<i>5</i>
<i>I.2.2. Nomenclature.....</i>	<i>6</i>
<i>I.2.3. Structure.....</i>	<i>6</i>
<i>I.2.4. La phase étudiée <math>AlPO_4-5</math> .....</i>	<i>7</i>
<i>I.2.5. Propriétés et applications.....</i>	<i>8</i>
I.3.INSERTION DES ELEMENTS METALLIQUES DANS LA STRUCTURE $AlPO_4-N$	9
<i>I.3.1. La substitution isomorphe .....</i>	<i>10</i>
<i>I.3.2. Insertion du fer dans les charpentes <math>AlPO_4-n</math> .....</i>	<i>10</i>
<i>I.3.3. Insertion du Bismuth dans les charpentes <math>SAPO_4-n</math> – Objectif de l'étude.....</i>	<i>13</i>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>16</b>
<b>CHAPITRE II .....</b>	<b>18</b>
II.1.MÉCANISMES DE FORMATION DES ALUMINOPHOSPHATES DOPES	19
II.2.PRINCIPE DE LA SYNTHÈSE HYDROTHERMALE DES ALUMINOPHOSPHATES MICROPOREUX	20
<i>II.2.1. Préparation du gel aluminophosphates .....</i>	<i>20</i>
<i>II.2.2. Murissement.....</i>	<i>21</i>
<i>II.2.3. La cristallisation.....</i>	<i>21</i>
<i>II.2.4. Lavage et séchage .....</i>	<i>21</i>
<i>II.2.5. Calcination.....</i>	<i>22</i>
II.3.METHODES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX PREPARES	24
<i>II.3.1. Diffraction des rayons X .....</i>	<i>24</i>
II.3.1.1. Principe .....	24
II.3.1.2. Conditions expérimentales .....	24
<i>II.3.2. Spectrophotométrie UV-VIS en réflectance diffuse (DR) .....</i>	<i>25</i>
II.3.2.1. Principe .....	25
II.3.2.2. Règle de sélection .....	26
II.3.2.3. Les transitions électroniques entre les niveaux d'énergie dans une molécule .....	27
II.3.2.3.1. Transition dans les molécules organiques .....	27
II.3.2.3.2. Transition dans les complexes des métaux de transition .....	28
II.3.2.3.3. Transition de transfert de charge .....	29
II.3.2.4. Le mode réflexion .....	29

II.3.2.5. Conditions expérimentales : .....	30
II.4.CONCLUSION	31
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>32</b>
<b>CHAPITRE III .....</b>	<b>33</b>
<b>CARACTERISATION DES CATALYSEURS PREPARES.....</b>	<b>33</b>
III.1.    DIFFRACTION DES RAYONS X	34
III.1.1. Phases présentes .....	34
III.1.2. Effet de l'insertion des métaux (Fe, Bi) sur les paramètres de maille.....	36
III.1.3. Effet de l'insertion des métaux (Fe et Bi) sur la taille des cristallites.....	36
III.2.    SPECTROMETRIE UV-VISIBLE DU SOLIDE EN REFLEXION DIFFUSE (DRS)	38
III.2.1. Détermination du gap optique .....	38
III.3.    CONCLUSION	42
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>44</b>
<b>CHAPITRE IV .....</b>	<b>45</b>
IV.1.    PRODUCTION DE L'HYDROGENE A PARTIR DE L'EAU EN PRESENCE DES CATALYSEURS PREPARES	46
IV.1.1. Montage expérimental.....	46
IV.1.2. Réactivité photocatalytique .....	48
IV.1.3. Effet de masse .....	48
IV.1.4. Effet de la concentration du « capteur de trou ».....	49
IV.1.5. Effet de la concentration de l'électrolyte .....	51
IV.2.    CARACTERISATIONS PHOTOELECTROCHIMIQUES DU CATALYSEUR BiFAPSO <sub>4-5</sub> (5%Bi)	52
IV.2.1. Introduction.....	52
IV.2.2. Principe.....	53
IV.2.3. Interface catalyseur/électrolyte .....	54
IV.2.4. Protocole expérimental .....	55
IV.3.    PROPRIETES PHOTOELECTROCHIMIQUES DES PHOTOCATALYSEURS PERFORMANTS	57
IV.3.1. Courbe courant-potentiel I(V).....	57
IV.3.2. Détermination du potentiel de bande plate ( $V_{bp}$ ) par la méthode de Mott-Schottky	59
IV.4.    MECANISME DE REDUCTION PHOTOCATALYTIQUE DE L'EAU	62
IV.4.1. Diagramme énergétique de FAPSO <sub>4-5</sub> et BiFAPSO <sub>4-5</sub> .....	62
IV.5.    CONCLUSION	64
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>65</b>

# **Introduction Générale**

Les aluminophosphates, également connus sous le nom d' $\text{AlPO}_4\text{-n}$ , sont des matériaux catalytiques largement étudiés et utilisés dans diverses applications industrielles. Leur structure cristalline unique et leur composition chimique les rendent particulièrement adaptés à des réactions chimiques spécifiques. Parmi les différents types de  $\text{SAPO}_4$ , le  $\text{SAPO}_4\text{-5}$  est un catalyseur prometteur qui présente des propriétés catalytiques intéressantes.

Cependant, pour améliorer les performances photocatalytiques des  $\text{SAPO}_4\text{-5}$ , il est nécessaire d'explorer de nouvelles stratégies, telles que l'insertion de métaux dans leur structure. Dans ce contexte, le bismuth (Bi) et le fer (Fe) ont été identifiés comme des éléments potentiellement intéressants pour améliorer les propriétés photocatalytiques des  $\text{SAPO}_4\text{-5}$ .

L'objectif de ce mémoire de Master est d'étudier l'insertion du bismuth et/ou du fer dans la structure des catalyseurs  $\text{SAPO}_4\text{-5}$ . L'incorporation de ces métaux vise à modifier les propriétés structurales, électroniques et photocatalytiques du matériau, avec l'espoir de créer des catalyseurs plus actifs et sélectifs pour des réactions spécifiques.

Ce mémoire de Master se propose de présenter la méthode de synthèse utilisée pour préparer les catalyseurs  $\text{SAPO}_4\text{-5}$  avec insertion de bismuth et/ou fer. Les techniques de caractérisation physico-chimiques, à savoir, la diffraction des rayons X, la spectrométrie UV-Visible à réflexion diffuse et des caractérisations photoélectrochimiques ont été employées pour caractériser les matériaux obtenus.

En outre, ce mémoire se concentrera sur l'évaluation des performances des catalyseurs  $\text{SAPO}_4\text{-5}$  modifiés. Des réactions d'intérêt industriel comme la réaction photocatalytique, seront étudiées pour évaluer l'effet de l'insertion de bismuth et/ou fer sur l'activité à la production de l'hydrogène par photo-réduction de l'eau.

Les résultats obtenus dans cette étude pourraient contribuer à la compréhension des mécanismes réactionnels impliquant les catalyseurs  $\text{SAPO}_4\text{-5}$  modifiés par l'insertion de bismuth et/ou fer. De plus, ces résultats pourraient ouvrir de nouvelles perspectives pour la conception et la préparation de catalyseurs plus performants dans diverses applications photocatalytiques.

Ce travail sera structuré en quatre chapitres, qui permettront d'explorer différentes facettes de l'insertion de bismuth et/ou de fer dans la charpente des catalyseurs  $\text{SAPO}_4\text{-5}$ .

Dans le premier chapitre est présentée une synthèse bibliographique sur les matériaux microporeux de type aluminophosphates.

Le deuxième chapitre se concentrera sur La méthode d'élaboration des solides  $\text{MeAPO}_4\text{-5}$  (Me = Fe et Bi). En outre, ce chapitre décrira les techniques de caractérisation physiques employées, la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie UV-visible en mode réflexion diffuse, afin d'analyser les propriétés structurales et optiques des matériaux préparés.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons et discuterons les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation employées.

Le quatrième chapitre de ce mémoire présente les résultats des tests photocatalytiques réalisés sur les matériaux élaborés, en mettant l'accent sur la réaction de production d'hydrogène. Les performances des catalyseurs seront évaluées et des caractérisations photoélectrochimiques permettront d'expliquer l'efficacité des matériaux dans cette réaction spécifique et de proposer un mécanisme réactionnel.

Enfin, la conclusion résume l'ensemble des résultats obtenus dans les différents chapitres et propose des perspectives à ce travail.

**Chapitre I**  
**Revue Bibliographique**

## **I.1. Introduction sur les solides microporeux**

Un matériau solide se compose d'atomes qui sont connectés les uns aux autres par des liaisons chimiques et forme un certain volume libre. Dans une zone poreuse, ce volume est plus grand qu'une sphère de 0,25 nm de diamètre [1] et est réparti de manière uniforme. Les pores représentent donc la structure où les atomes sont liés ensemble.

La classification de l'IUPAC définit trois types de porosité selon leur diamètre ( $d$ ) qui sont :

Les macropores  $\rightarrow (d > 50 \text{ nm})$ ,

Les mésopores  $\rightarrow (2 < d < 50 \text{ nm})$ ,

Les micropores  $\rightarrow (d < 2 \text{ nm})$ .

Les solides à structure microporeuse présentent une meilleure capacité d'adsorption par rapport aux solides mésoporeux et macroporeux.

Les matériaux microporeux sont classés en deux familles :

- Les zéolithes
- Les métallophosphates dont les aluminophosphates représentent une bonne partie.

## **I.2. Aluminophosphates Microporeux $\text{AlPO}_4\text{-n}$**

### **I.2.1. Découverte**

Au XIX<sup>e</sup> siècle, des phases minérales naturelles d'aluminophosphate ont été découvertes, cependant l'aluminophosphate n'est pas abondant à l'état naturel.

En 1982 l'équipe de Flanigen et Wilson [2], à United Cambridge Corporation a publié les résultats de synthèse d'une nouvelle famille de matériaux aluminophosphates microporeux noté  $\text{AlPO}_4\text{-n}$ . Ces nouveaux tamis moléculaires ont été créés en utilisant l'enchaînement de tétraèdres d' $\text{AlO}_4$  et  $\text{PO}_4$  et ont été synthétisés sous des conditions hydrothermales douces. Ces conditions incluaient des pressions autogènes et des températures allant de 90°C à 200°C, avec de l'eau comme solvant. Ils ont également été créés en présence d'espèces organiques aminées ou de sels d'ammonium quaternaires appelés « agents structurants organiques – ASO » [3].

Les principaux axes de recherche dédiés à cette nouvelle famille de matériaux consistent en la possibilité de synthétiser de nouvelles structures et phases à compositions variables.

La recherche sur la possibilité de substituer et d'intégrer de nouveaux éléments dans la charpente aluminophosphate et qui a pour but d'améliorer les propriétés chimiques a abouti à un résultat tangible.

### I.2.2. Nomenclature

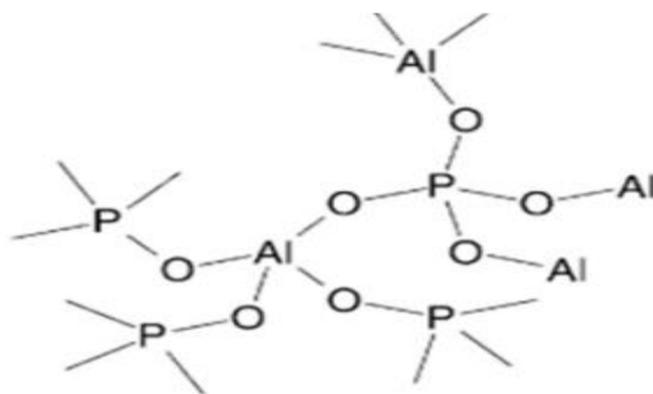
Il existe deux sources principales sur lesquelles repose la nomenclature des aluminophosphate microporeux :

- L'UCC (United Cambridge Corporation) où la structure est indiquée par un nombre entier, compris entre 5 et 54, ajouté à la notation  $AlPO_4$  ce qui donne «  $AlPO_4 - n$  ».
- L'IZA (International Zeolite Association) [4] se base sur la connectivité des tétraèdres et non pas sur la composition chimique et regroupe ainsi une même structure, en lui attribuant un code de trois lettres majuscules. Par exemple,  $AlPO_4 - 5$  et  $SAPO_4 - 5$  avec des compositions différentes mais une même structure, sont notés « *AFI* » pour Aluminophosphate FIve.

### I.2.3. Structure

Les *AlPOs* possèdent des propriétés très uniques concernant leurs structures et les lois qui régissent la formation de leurs charpentes. Ces propriétés structurales sont citées dans ce qui suit [5] :

- Dans les  $AlPO_4-n$ , la neutralité électrique implique un rapport P/Al égal à un. Cette propriété a pour effet de faciliter le remplacement de l'aluminium/phosphore par un métal aux sites tétraédriques de la charpente [6].



**Figure I.1 :** Schéma des liaisons dans les aluminophosphates [5]

- En environnement tétraédrique, la liaison  $Al-O-Al$  est interdite. La troisième loi de Pauling nous permet d'expliquer cela [7]. Cette loi stipule que dans les polyèdres le partage d'arêtes et de faces réduit la stabilité de la structure. Dans les cations à

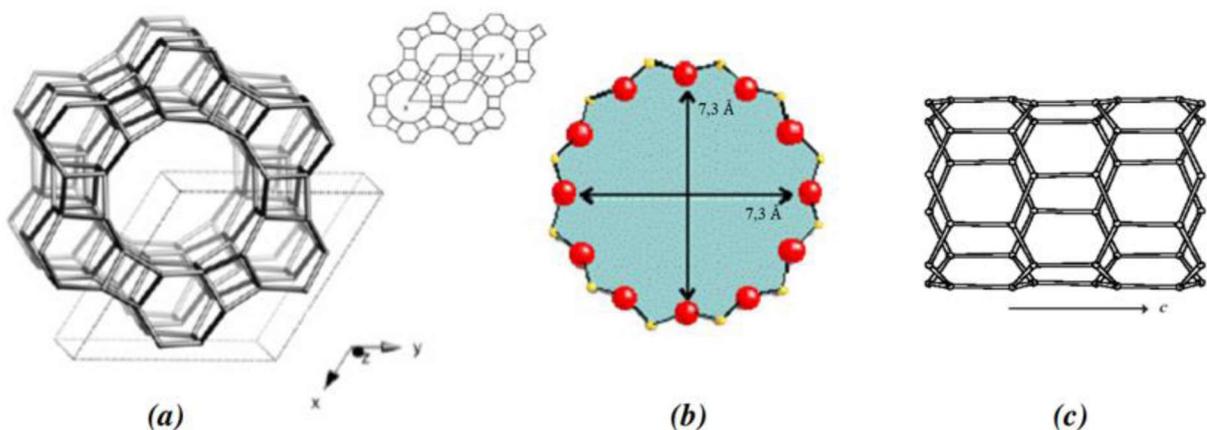
valence plus élevée et à nombre de coordination bas, cet effet est plus important et il est spécialement critique lorsque le rapport du rayon ionique est proche de la limite supérieure de la stabilité polyédrique [7]. Pour les ions  $Al^{3+}$  (0,051 nm) ;  $O^{2-}$  (0,140 nm), le rapport des rayons ioniques est très proche de la limite inférieure de la stabilité. La réduction de stabilité est due à la répulsion coulombienne cation-cation [8]. Ainsi, quand les tétraèdres partagent leurs arêtes et/ou leurs faces, la distance cation-cation diminue et la stabilité est perturbée [5]. C'est pourquoi, il faut strictement alterner entre l'aluminium et le phosphore dans la formation de la charpente  $AlPO_4 - n$ . Les tétraèdres  $PO_4^{3-}$  sont liés aux tétraèdres  $AlO_4^{5-}$  par des ponts d'oxygènes communs formant un réseau de cavités et de canaux de dimensions moléculaires [3].

Cet assemblage de tétraèdres, par des ponts d'oxygènes, fournit une flexibilité plus importante à la charpente et lui procure une stabilité très élevée.

#### I.2.4. La phase étudiée $AlPO_4-5$

Les matériaux  $AlPO_4-5$  et  $SAPO_4-5$ , étudiés dans ce travail, sont de type structural AFI (Aluminophosphate Five).

La maille de la phase  $AlPO_4-5$ , de symétrie hexagonale, a fait l'objet d'études approfondies. Elle contient 24 unités tétraédriques de 12 atomes d'aluminium et de 12 atomes de phosphore alternés. Le système de canaux est constitué d'anneaux à 4, 6 et 12 segments parallèles à la direction (001). La structure cristallisée a été affinée dans le groupe d'espace hexagonal ( $P6cc$ ) [2].



**Figure I.2 :** Structure de l' $AlPO_4-5$  : (a) charpente vue selon [001], (b) anneau à 12 membres, (c) canal au long de l'axe c

### I.2.5. Propriétés et applications

Les aluminophosphates microporeux possèdent des propriétés résultant de certaines caractéristiques très particulières. Ces caractéristiques dépendent de leur type structural et de leur composition chimique. Certaines sont regroupées dans le tableau I.1.

**Tableau I.1** : Caractéristiques des aluminophosphates microporeux et leurs dérivés [9]

Caractéristiques des aluminophosphates	
Dimension des micropores	De 3 à 12 Å
Surface spécifique	Jusqu'à plusieurs centaines de m <sup>2</sup> /g
Volume microporeux	Jusqu'à 0,5 cm <sup>3</sup> /g
Capacité d'échange de cations	0-0,650 meq/g
Stabilité thermique	Certains résistent jusqu'à 1000°C

Grace à ces propriétés les aluminophosphates microporeux AlPO<sub>4-n</sub> possèdent un large potentiel d'application.

- **Propriétés de tamis moléculaires**

Les synthèses des phases AlPO<sub>4-n</sub> et de leurs dérivés nécessitent la présence d'agents structurants. Les produits obtenus après élimination de l'eau et de l'agent structurant organique, généralement par calcination, peuvent être considérés comme des tamis moléculaires. Certaines phases, notamment les SAPO<sub>4-n</sub>, sont stables jusqu'à 1000°C[10].

- **L'échange ionique**

Les aluminophosphates AlPO<sub>4-n</sub> n'ont pas de propriétés d'échange d'ions, du fait de la neutralité électronique de la charpente, mais le remplacement de l'ion phosphore par un ion Si<sup>4+</sup> ou de l'aluminium par un ion métallique Me<sup>2+</sup> dans la charpente produit une charge négative qui doit être compensée par un cation (cation alcalin, alcalino-terreux, ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) ou ammonium quaternaire (R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>)). Ce phénomène est à l'origine des propriétés d'échange d'ions de ces matériaux. L'aluminophosphate a de nombreuses applications dans la protection de l'environnement [11]. Ils peuvent agir principalement comme adoucisseurs d'eau, ils peuvent aussi trouver leur application dans les systèmes de rétention radio-isotopique des effluents nucléaires, dans les procédés d'élimination des ions ammonium des eaux usées (au niveau des stations d'épuration). De plus, ils peuvent être utilisés dans les engrais agricoles pour favoriser la libération lente et ordonnée des cations fertilisants.

- **L'adsorption**

L'adsorption est un processus par lequel les molécules d'une substance sont retenues à la surface d'une autre substance. Dans le cas des aluminophosphates, l'adsorption peut se produire sur la surface des pores de ces matériaux, qui sont souvent utilisés comme catalyseurs dans les réactions chimiques. De plus, la structure électriquement neutre de ces matériaux leur confère une bonne stabilité thermique grâce à l'absence de cations [12]. Ainsi, en raison de sa grande surface spécifique et de son comportement hydrophobe,  $\text{AlPO}_4$ -n a été préférentiellement utilisé comme adsorbants pour certains gaz inorganiques, comme l'argon, et des produits organiques comme les isomères du xylène [13], les alcools et les hydrocarbures [14].

De nombreuses études ont aussi porté sur l'adsorption de l'eau [15,16], de gaz [12,17] et récemment de colorants tels que la Rhodamine 6G en milieu aqueux sur des aluminophosphates [18].

- **La catalyse hétérogène :**

Les aluminophosphates  $\text{AlPO}_4$ -n sont largement utilisés en catalyse en raison de la présence de sites acides de Brønsted et/ou de propriétés redox.

Les silicoaluminophosphates microporeux ont bien fait leur preuve comme catalyseurs dans des réactions à mécanisme acide. De plus, sa stabilité thermique lui permet de catalyser des réactions à plus de 500°C.

### **I.3. Insertion des éléments métalliques dans la structure $\text{AlPO}_4$ -n**

Parmi les propriétés des structures aluminophosphates microporeuses, l'aluminium et/ou le phosphore peut être substitués par le silicium pour former  $\text{SAPO}_4$ -n ou par d'autres métaux pour donner des structures  $\text{MeAPO}_4$ -n ou  $\text{MeAPSO}_4$ -n. Grâce à la stabilité et à la flexibilité des aluminophosphates, il est facile d'incorporer différents métaux de transition dans une structure. La figure I.3 est un extrait du tableau périodique montrant les éléments qui peuvent incorporer la charpente  $\text{AlPO}_4$  pour former  $\text{MeAPO}_4$ -n ou  $\text{ElAPO}_4$ -n.

						Be							
						Mg							
Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	
Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	

	Par substitution isomorphe		Par échange ionique ou imprégnation		Non étudié
---	----------------------------	---	-------------------------------------	---	------------

**Figure I.3 :** Tableau périodique partiel avec marquage des éléments de transition qui ont été introduits dans les aluminophosphates [19,20]

Trois méthodes différentes permettent d'incorporer ces éléments métalliques ou semi-conducteurs dans des structures  $AlPO_{4-n}$  : imprégnation, échange ionique ou substitution isomorphe. Dans ce travail nous allons essayer d'introduire trois éléments (silicium, fer et bismuth) dans la charpente  $AlPO_{4-n}$  par substitution isomorphe.

### I.3.1. La substitution isomorphe

La substitution est dite isomorphe lorsque, après introduction de l'élément métallique, la symétrie de la maille cristalline est conservée et les paramètres de mailles restent proches de ceux de la maille d'origine. Des cristaux mixtes sont ainsi obtenus. Pour ce faire, l'élément métallique est introduit dans le mélange réactionnel avant la cristallisation. Une étape de mûrissement est parfois nécessaire avant l'introduction du structurant organique et l'étape de cristallisation [3]. La substitution peut se faire de trois façons :

- **Substitution par camouflage :** l'élément de substitution a la même charge et un rayon ionique proche de l'élément qu'il va remplacer
- **Substitution par capture :** lorsque la force de liaison, du nouvel élément, est supérieure à l'élément d'origine, il entre et remplace ce dernier dans la charpente.
- **Substitution par admission :** il s'agit de l'introduction d'un ion étranger qui a une force de liaison moins importante que l'élément substitué, car il a soit une charge inférieure soit un rayon ionique plus grand (ou les deux).

### I.3.2. Insertion du fer dans les charpentes $AlPO_{4-n}$

Si les deux espèces  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  sont présentes dans le réseau aluminophosphate, on s'attend à ce qu'ils aient un spin élevé et une coordination tétraédrique. La catalyse redox nécessite des sites de coordination libre, ce qui est impossible dans une telle situation idéale.

Par conséquent, ce type de catalyse ne peut s'expliquer que par [2] : (1) la présence de moins de quatre atomes d'oxygène du réseau autour du fer ; (2) l'implication indirecte des atomes d'oxygène du réseau dans la chimie redox ou (3) la présence de phases de fer extra-réseau.

Il est important de noter que l'incorporation d'un ion métallique tel que le Fe(III) dans une charpente aluminophosphate peut entraîner des perturbations de la structure qui peuvent conduire à la production de composés hors-réseau tels que des cations échangeables ou des agrégats d'oxydes de fer [2].

L'incorporation du fer dans différentes charpentes d'aluminophosphates a été étudiée par différentes techniques spectroscopiques. Quelques exemples sont présentés dans le tableau 2. Dans le premier article paru sur la structure FAPO<sub>4-5</sub>, Messina et al. [21] ont initialement supposé, à travers une analyse chimique, que le Fe<sup>3+</sup> et/ou le Fe<sup>2+</sup> remplaçaient l'Al<sup>3+</sup> et le P<sup>5+</sup> dans la charpente aluminophosphate. Cependant, il est maintenant admis que le fer se substitue exclusivement à l'Al<sup>3+</sup>. Dans les matériaux synthétisés, il est généralement observé que les espèces Fe<sup>3+</sup> et Fe<sup>2+</sup> coexistent, indépendamment de l'état d'oxydation du fer dans le sel utilisé. Cependant, lorsque l'on utilise un sel ferreux dans la synthèse, les espèces Fe<sup>2+</sup> se retrouvent généralement dans des phases distinctes [22]. Par ailleurs, il a été établi que la quantité de fer pouvant être incorporée dans le FAPO<sub>4-5</sub> est relativement faible et n'entraîne généralement pas de changements significatifs dans les diagrammes de diffraction.

**Tableau I.2 : Caractéristiques du fer dans les aluminophosphates et activité catalytique**

Matériaux	Degré d'oxydation et sites du Fer	Méthodes de caractérisation	Commentaires	Activité catalytique	Réf
<b>FAPO<sub>4-5</sub></b> <b>FAPO<sub>4-11</sub></b>	Tétraédriques et octaédriques	Spectroscopie Mössbauer	Le FAPO <sub>4-5</sub> donne des taux de conversion plus élevés que FAPO <sub>4-11</sub>	Alkylation du benzène et d'autres aromatiques par le chlorure de benzyle	[23]
<b>FAPO<sub>4-5</sub></b>	Fe <sup>3+</sup> sites tétraédriques et octaédriques	UV-vis	Microporeux	-	[24] [25]
<b>FAPSO<sub>4-37</sub></b>	Fe <sup>3+</sup> sites tétraédriques	UV-vis	-	-	[26]
<b>FAPO<sub>4-5</sub></b>	Fe <sup>3+</sup> sites tétraédriques et octaédriques	ESR	-	-	[25]
<b>FAPO<sub>4-5</sub></b>	Fe <sup>3+</sup> sites tétraédriques et tétraédriques déformés ; Fe en dehors de la charpente	ESR	-	-	[27]
<b>FAPO<sub>4-5</sub></b>	Fe <sup>3+</sup> sites octaédriques de surface	ESR	Plus grande quantité de Fe jusqu'à 3%mol	-	[28]
<b>FAPO<sub>4-5</sub></b>	Présence d'ions Fe <sup>2+</sup> et Fe <sup>3+</sup>	Spectroscopie Mössbauer	-	-	[29]
<b>FAPO<sub>4-11</sub></b>	Fe <sup>3+</sup> sites octaédriques	EPR	-	-	[30]
<b>FAPO<sub>4-20</sub></b>	Les espèces de Fe insérées et en extra-réseau	EPR	-	-	[31]
<b>FAPO<sub>4-5</sub>,</b> <b>FAPO<sub>4-11</sub>,</b> <b>FAPO<sub>4-8</sub>,</b> <b>FeVPI-5,</b> <b>FeS-1</b>	-	-	L'activité catalytique diminue selon l'ordre suivant FAPO <sub>4-5</sub> > FAPO <sub>4-11</sub> ≥ FAPO <sub>4-8</sub> > Fe- VPI-5 > Fe-silicalite-1	Réarrangement Pinacolique	[32]

Li et Al [33] ont observé qu'en introduisant un sel de Fe(II) dans le mélange réactionnel, une quantité importante d'espèces Fe(II) situées en dehors du réseau cristallin est détectée, accompagnée de la présence d'espèces Fe(III) qui remplacent l'aluminium dans le réseau FAPO<sub>4-5</sub>. De leur côté, J. Ma et Al [34] ont tenté d'incorporer le fer dans la structure

de l' $\text{AlPO}_4\text{-5}$  par imprégnation. Les spectres Mössbauer obtenus indiquent la présence d'espèces  $\text{Fe(III)}$  super paramagnétiques, ce qui suggère que le fer occuperait des sites en dehors du réseau cristallin.

Une méthode alternative a été utilisée pour caractériser les structures  $\text{FAPO}_4$ , connue sous le nom de spectroscopie photo-acoustique. Lorsqu'elle est appliquée aux solides  $\text{FAPO}_4\text{-5}$  calcinés, cette technique permet d'obtenir des spectres présentant quatre pics à des longueurs d'onde de 380 nm, 410 nm, 435 nm et 480 nm. Ces pics ont également été observés dans le cas du silicate dopé au fer, synthétisé, et ont été attribués à la présence d'atomes de fer ( $\text{Fe(III)}$ ) occupant des sites tétraédriques et entourés d'atomes d'oxygène [35].

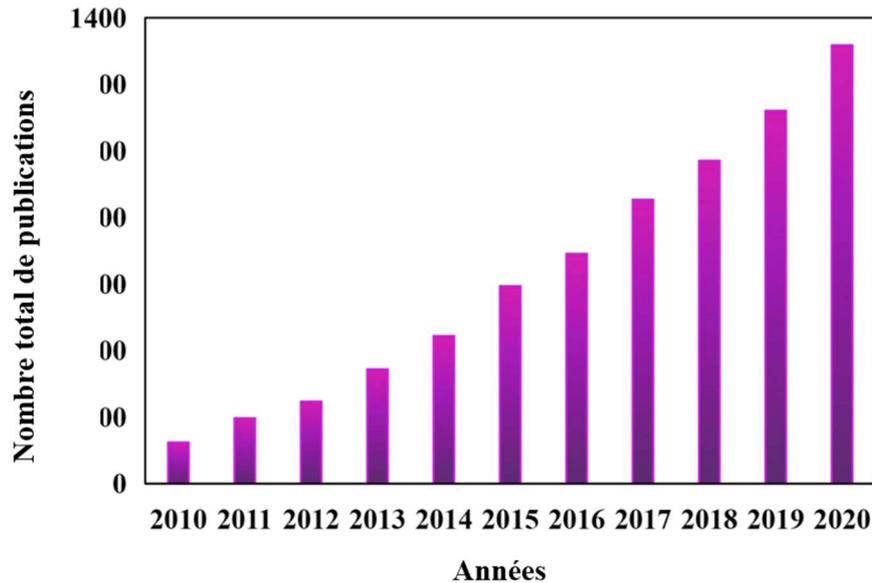
Une étude menée par Spinacé et *al* [36] a mentionné l'incorporation de  $\text{Fe(III)}$  dans la structure de  $\text{SAPO}_4\text{-37}$  (FAU) en remplaçant des atomes d'aluminium tétraédriques dans le réseau cristallin. Pour préparer ce matériau  $\text{FAPSO}_4\text{-37}$ , les conditions de synthèse ont été légèrement modifiées, notamment la composition du gel et la température de cristallisation par rapport au  $\text{SAPO}_4\text{-37}$ . Une analyse du solide par spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse a révélé la présence de deux bandes d'absorption à 215 nm et 250 nm, attribuées à la présence de  $\text{Fe(III)}$  sous forme d'espèces isolées dans la structure. De plus, une faible bande d'absorption à 370 nm, correspondant à une transition interdite d-d pour les espèces  $\text{Fe(III)}$  en coordination tétraédrique, confirme l'insertion du fer dans la structure du solide FAU.

Les  $\text{FAPO}_4\text{-n}$ , en raison de leurs propriétés redox et acides, ont démontré leur efficacité catalytique dans plusieurs réactions. Cependant, leur utilisation reste difficile en raison de la limitation de la quantité de fer pouvant être insérée dans la structure. Comme mentionné précédemment, toutes les études réalisées jusqu'à présent sont unanimes sur la possibilité de substitution de l'aluminium par le fer ( $\text{Fe(III)}$ ) dans la structure des  $\text{FAPO}_4\text{-n}$ . Cependant, il est important de souligner que dans toutes les tentatives de synthèse des solides  $\text{FAPO}_4\text{-n}$ , la quantité de fer initialement utilisée dans le mélange réactionnel est nettement supérieure à celle déterminée par analyse chimique dans le solide final (FAPOs) obtenu. De plus, obtenir des phases  $\text{FAPO}_4\text{-n}$  pures, où le fer ne devrait se trouver qu'en tant qu'espèces isolées occupant un site spécifique dans la structure aluminophosphate, est très difficile.

### **I.3.3. Insertion du Bismuth dans les charpentes $\text{SAPO}_4\text{-n}$ – Objectif de l'étude**

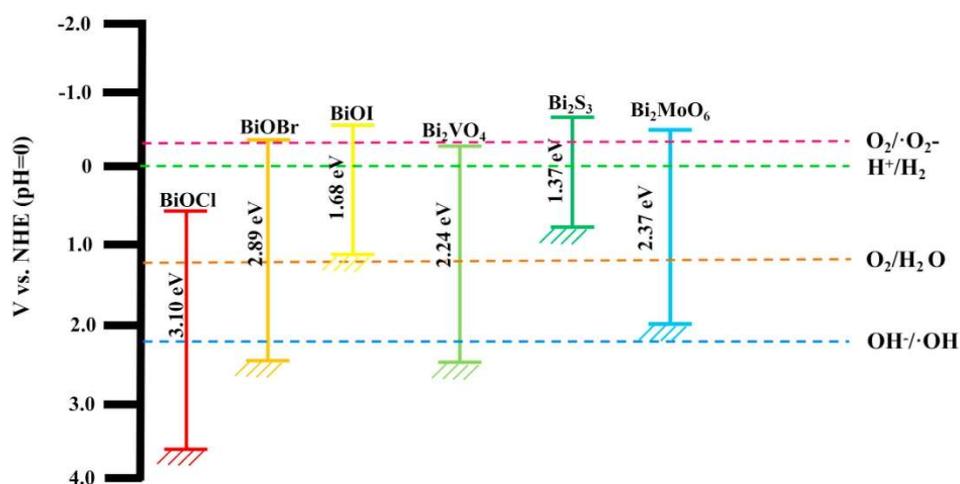
Ces dernière années l'étude des catalyseurs à base de bismuth est devenu un domaine de recherche privilégié en raison de leurs bonnes propriétés photocatalytiques sous lumière

visible, de leur structure de bande énergétique adaptée et de leurs propriétés physico-chimiques uniques [37]. La plupart des matériaux semi-conducteurs à base de bismuth ont de meilleures propriétés photocatalytiques que le  $\text{TiO}_2$  ce qui rend la recherche sur ces matériaux bénéfique. À ce jour, les chercheurs ont développé plusieurs types de photocatalyseurs à base de bismuth, tels que  $\text{BiOX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ),  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiVO}_4$ , etc [37, 38] et le nombre de publications relatives à cette famille de catalyseur a également montré une tendance évidente à la hausse ces dernières années (Fig. I.4).



**Figure I.4 :** Evolution du nombre total de publications sur les catalyseurs à base de bismuth entre 2010 et 2020 [37]

La figure I.5 montre les diagrammes schématiques des structures de bandes d'énergie de plusieurs photocatalyseurs à base de bismuth. Du point de vue de la structure électronique, la bande interdite des photocatalyseurs à base de bismuth se situe généralement entre 1,0 et 3,0 eV [37, 38]. La faible largeur de la bande interdite est attribuée à l'hybridation de l'orbitale  $\text{Bi}6s$  et de l'orbitale  $\text{O}2p$ , ce qui déplace les électrons de la bande de valence (VB) vers le haut et améliore l'efficacité de séparation des paires électron-trou photo-générées et la vitesse de migration des porteurs de charge [37].



**Figure 1.5 :** Positions des bords de bandes de conduction et de valence de photocatalyseurs à base de bismuth [37]

Du point de vue des performances photocatalytiques, les photocatalyseurs à base de Bi peuvent être utilisés pour la production d'hydrogène, la réduction du CO<sub>2</sub> [39,40] et la dégradation des colorants, des alcools, des métaux lourds et d'autres polluants [41,42]. À l'heure actuelle, les recherches visent à améliorer davantage l'activité photocatalytique des catalyseurs à base de Bi, tels que par dopage des éléments [43], la construction d'une hétérojonction [44], le dépôt de métaux précieux en surface [45], l'ingénierie des défauts de surface [46], etc.

L'insertion du bismuth dans une structure zéolithique ou aluminophosphate n'a pas été étudiée à ce jour, c'est pourquoi, nous nous proposons dans ce travail d'introduire le bismuth dans une charpente silicoaluminophosphates (SAPO<sub>4-5</sub>) pour améliorer ses propriétés catalytiques. Dans des travaux précédents [2, 3], il a été montré que la structure microporeuse du SAPO<sub>4-5</sub> offre une meilleure surface de contact et une meilleure stabilité au catalyseur en plus d'une acidité de surface. En associant le bismuth à un élément de transition, tel que le fer, dans la charpente aluminophosphate nous pouvons nous attendre à obtenir des catalyseurs plus performants et qui pourraient être de bons candidats en photocatalyse.

Ce travail vise donc à préparer une série de catalyseurs à base de silicoaluminophosphate contenant le fer et/ou le bismuth qui sont le BiSAPO<sub>4-5</sub>, le FAPSO<sub>4-5</sub> et le BiFAPSO<sub>4-5</sub>. A titre comparatif, le matériau de base AlPO<sub>4-5</sub> sera également étudié. La méthode de synthèse et les techniques de caractérisation employées feront l'objet du prochain chapitre.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L.B. MCCUSKER, F. LIBEAU, G. ENGELHARDT, MICROPOR. MESOPOR. MAT. 58 (2003) 3.
- [2] S.LARBAOUI, THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS, 2022.
- [3] H. HENTIT, THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS, 2008.
- [4] C. BAERLOCHER, W. M. MEIER, D. H. OLSON, ATLAS OF ZEOLITE FRAMEWORK TYPES FIFTH REVISED EDITION, ELSEVIER SCIENCE, B.V. (2001).
- [5] C.BELAYACHI, MEMOIRE DE MASTER, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS, 2020.
- [6] A. J. PATERSON, PHD THESIS, UNIVERSITY OF SOUTHAMPTON, 2011.
- [7] W. LÖWENSTEIN, MAX LOWENSTEIN&CIA., SAO PAULO, AMERICAN MINERALOGIST 39 (1954) 92.
- [8] M. NESPOLO, PRINCIPES STRUCTURAUX DES SOLIDES INORGANIQUES, COURS DE LCM3B, UNIV. HENRI POINCARÉ, NANCY 1.
- [9] A. AZZOUZ, "PHYSICO-CHIMIE DES TAMIS MOLECULAIRES", ED OPU, ALGERIE, 1994.
- [10] L. ROUE, E. BRIOT, F. BEDILOU, « SYNTHÈSE CRITIQUE DE LA CARACTÉRISATION ELECTROCHIMIQUE DE ZEOLITHES ET D'ALUMINOPHOSPHATES CHIMIQUEMENT MODIFIÉS », CNRC, CANADA, 1998.
- [11] A. DYER, AN INTRODUCTION TO ZEOLITE MOLECULAR SIEVES, JOHN WILEY AND SONS, CHICHESTER, 1988, p. 149.
- [12] Y. YUE, L. XU, K. RAJAMANI, L. YUCHUAN, C. YUANZHENG, D. JIANFENG, L. ZHIQIANG, SONG. XIAOWEI, YU. JIHONG, ACS. APPL. MATER. INTERFACES, 10 (2018) 43570
- [13] S. MOULAI, R. GHEZINI, A. HASNAOUI, RES. CHEM. INTERMED., 45 (2019) 1653
- [14] V. R. CHOUDHARY, D. B. AKOLEKAR, A. P. SINGH, S. D. SANSARE, J. CATAL., 111 (1988) 23.
- [15] J. JÄNCHEN, D. ACKERMANN, H. STACH, PROC. INT. SORPTION HEAT PUMP CONF., 1 (2002) 635
- [16] G. BASINA, D. ALSHAMI, K. POLYCHRONOPOULOU, V. TZITZIOS, V. BALASUBRAMANIAN, SURF. COAT. TECHNOL., 353 (2018) 378
- [17] T. MARIS, T. J. H. VLUGT, B. SMIT, J. PHYS. CHEM. B, 102 (1998) 7183
- [18] A. R. K. GOLLAKOTA, V. SUBBAIAH, S. GAUTAM, J. WEN, C. SHU, ADV. POWDER TECHNOL., 32 (2021) 3002
- [19] E.M. FLANIGEN, B. M. LOK, R. L. PATTON, S.T. WILSON. PURE. APPL. CHEM. 58 (1986) 1351
- [20] M. HARTMANN, L. KEVAN, CHEM. REV. 99 (1999) 635
- [21] C. A. MESSINA, B. M. LOK, AND E. M. FLANIGEN, U. S. PATENT 4,544,143. 1985
- [22] H. X. LI, J. A. MARTENS, P. A. JACOBS, S. SCHUBERT, F. SCHMIDT, H. M. ZEITHEIN, A. X. TRAUTWEIN, STUD. SURF. SCI. AND CATAL. 37 (1988) 75
- [23] H. HENTIT, K. BACHARI, M. S. OUALI, M. WOMES, B. BENAICHOUBA, J. C. JUMAS, J. MOL. CATAL. A CHEM., 275 (2007) 158

- [24] B. M. WECKHUYSEN, R. R. RAO, J. A. MARTENS, R. A. SCHOONHEYDT, EUR. J. INORG. CHEM., (1999) 565
- [25] J. W. PARK, H. CHON, J. CATAL., 133 (1992) 159
- [26] M. HARTMANN, L. KEVAN, CHEM. REV., 99 (1999) 635
- [27] G. CATANA, J. PELGRIMS, R. A. SCHOONHEYDT, C. OPPERVLAKTECHEMIE, K. U. LEUVEN, ZEOLITES, 15 (1995) 475
- [28] A. BRUCKNER, U. LOHSE, H. MEHNER, MICROPOROUS/MESOPOROUS MATER., 20 (1998) 207
- [29] P. A. JACOBS, R. A. VAN SANTEN, ZEOLITES. FACTS, FIGURES, FUTURE, 49 (1989)
- [30] S. PRASAD, R. F. SHINDE, AND I. BALAKRISHNAN, MICROPOROUS MATER., 2 (1994) 159
- [31] D. ARIELI, D. E. W. VAUGHAN, K. G. STROHMAIER, H. THOMANN, M. BERNARDO, AND D. GOLDFARB, MAGN. RESON. CHEM., 37 (1999) 20
- [32] B. Y. HSU, S. CHENG, MICROPOROUS/MESOPOROUS MATER., 21 (1998) 505
- [33] H. X. LI, J. A. MARTENS, P. A. JACOBS, S. SCHUBERT, F. SCHMIDT, H. M. ZEITHEN, A. X. TRAUTWEIN, INNOVATION IN ZEOLITE MATERIAL SCIENCE; STUDIES IN SURFACE SCIENCE AND CATALYSIS, P. J. GROBET, W. J. MORTIER, E. F. VANSANT, G. SCHULZ-EKLOFF, ED. ELSEVIER : AMSTERDAM, 37 (1988) 75.
- [34] J. MA, B. FAN, R. LI, J. CAO, CATAL. LETT. 23 (1994) 189.
- [35] J. W. PARK, H. CHON, J. CATAL. 133 (1992) 159.
- [36] E. V. SPINACE, D. CARDOSO, U. SCHUCHARDT, ZEOLITES. 19 (1997) 6.
- [37] S. SONG, Z. XING, H. ZHAO, Z. LI, W. ZHOU, GREEN ENERGY & ENVIRONMENT, ARTICLE IN PRESS
- [38] M. MANSOUR, THÈSE DE DOCTORAT, UNIVERSITÉ DE MOSTAGANEM, 2020
- [39] J. RAN, M. JARONIEC, S.-Z. QIAO, ADV. MATER. 30 (2018) 1704649.
- [40] B. JUNG, S. PARK, C. LIM, W.H. LEE, Y. LIM, J. NA, C.-J. LEE, H.-S. OH, U. LEE, CHENG. J 424 (2021) 130265.
- [41] H. ZHANG, L. LYU, Q. FANG, C. HU, S. ZHAN, T. LI, APPL. CATAL. B 286 (2021) 119912.
- [42] P. YAN, Q. REN, F. ZHONG, J. LI, F. WEI, J. LI, X. SHI, F. DONG, CHIN CHEM. LETT. (2021).
- [43] R. YANG, Y. FAN, R. YE, Y. TANG, X. CAO, Z. YIN, Z. ZENG, ADV. MATER. 33 (2021) 2004862.
- [44] S. WU, X. YU, J. ZHANG, Y. ZHANG, Y. ZHU, M. ZHU, CHEM. ENG. J. 411 (2021) 128555.
- [45] Y.T. GUNTERN, J.R. PANKHURST, J. V AVRA, M. MENSI, V. MANTELLA, P. SCHOUWINK, R. ANGEW, CHEM. INT. ED 58 (2019) 12632
- [46] G. SONG, W. GONG, S. CONG, Z. ZHAO, ANGEW. CHEM. INT. ED. 60 (2021) 5505

## **Chapitre II**

**Principe d'élaboration des solides**

**« MeAlPO<sub>4</sub>-5 » et techniques de  
caractérisations**

Dans ce chapitre, nous décrirons les méthodes de préparation et de caractérisation des matériaux étudiés dans ce travail.

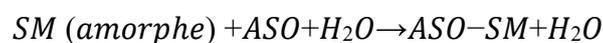
Les solides synthétisés sont des aluminophosphates microporeux de phases AFI non dopées et dopées au fer et/ou bismuth.

## II.1. MÉCANISMES DE FORMATION DES ALUMINOPHOSPHATES DOPES

Les solides microporeux (zéolithes, métallophosphates) s'obtiennent généralement par synthèse hydrothermale à des températures comprises entre 100 et 200°C environ. Le mélange réactionnel appelé « gel » comprend les sources d'éléments T (T=Al, P, Si, ...), un solvant (eau), un agent structurant organique (ASO) dont le rôle est déterminant pour la formation des pores et de la charpente du solide. La cristallisation des matériaux microporeux est un phénomène complexe qui comporte deux étapes principales [1] :

- La *germination* (ou nucléation) qui est considérée comme hétérogène car les germes formés n'ont pas tous la même forme et taille.
- La *croissance* des germes formés.

Le procédé de synthèse est décrit comme suit [1] :



Où *ASO-SM* représente le solide microporeux en phase cristalline quand l'agent structurant est occlus dans la charpente du solide. Les coefficients stœchiométriques sont volontairement omis car ils diffèrent d'une synthèse à une autre.

L'analyse thermodynamique suggère que la cinétique de germination influe beaucoup la structure du solide étudié. Selon le temps pris pour cette étape, le solide obtenu peut être monocristallin ou polycristallin. La formation du matériau microporeux lors de la synthèse peut se faire selon trois étapes [1] :

- La transformation d'un aluminophosphate en solide dense (phase amorphe)
- La migration de l'agent structurant de la solution vers la charpente (formation des pores)
- La dilution des espèces restantes ASO à la fin de la synthèse (récupération du matériau solide microporeux « MeAlPO<sub>4</sub> »).

## II.2. PRINCIPE DE LA SYNTHÈSE HYDROTHERMALE DES ALUMINOPHOSPHATES MICROPOREUX

La formation des aluminophosphates se base sur l'enchaînement de tétraèdre  $AlO_4$  et  $PO_4$  liés par des ponts d'oxygène.

Pour l'élaboration de ce type de matériaux, on passe par les étapes suivantes [1] :

### II.2.1. Préparation du gel aluminophosphates

La formation des aluminophosphates et de leurs dérivés a lieu habituellement dans un milieu complexe contenant l'eau et les sources d'éléments (Al, P, Si, Bi et Fe). Le mélange réactionnel du départ est comme suit :



Où **R** est le structurant organique (amine aliphatique, cyclique, aromatique...),

**Me** est le métal inséré, (**a**, **b** et **d**) sont toujours différents de 0.

- **Les sources d'aluminium**

Les sources d'aluminium utilisées pour la synthèse des aluminophosphates et de leurs dérivés, peuvent être diverses. Pour ce travail, nous avons opté pour l'isopropylate d'aluminium ( $Al(OCH(CH_3)_2)_3$ ) à 98% de pureté.

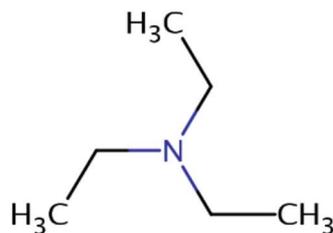
- **Source de phosphore :**

Il existe plusieurs sources proposées par la littérature. Celle utilisée pour notre synthèse est l'acide orthophosphorique ( $H_3PO_4$ ) avec une pureté de 85%.

- **Le structurant :**

Pour obtenir une certaine structure des aluminophosphates, il est nécessaire d'utiliser un agent structurant inorganique (cations alcalins ou alcalino-terreux) ou organique (amines, alcools, etc.) [2]. La phase AFI peut être obtenue par différentes structures (environ 23 substances organiques [3]), nous avons utilisé dans notre cas la triéthylamine notée *TEA* de formule chimique ( $C_6H_{15}N$ ) dont la structure chimique est représentée dans la figure suivante

:



**Figure II.1** : Structure chimique du triéthylamine TEA

- **L'eau**

L'eau est le composant principal du mélange réactionnel [1]. Elle agit comme solvant du mélange réactionnel et étant responsable de la formation des micropores elle intervient directement dans la formation de la structure. Par ailleurs, l'eau remplit les canaux et les interstices et, par son interaction avec les cations et les éléments de structure, contribue à la stabilité thermodynamique des phases respectives.

Il est à noter que les quantités d'eau présentes dans les différents réactifs utilisés doivent être prises en compte lors de la synthèse car elles peuvent être produites ou consommées par ceux-ci lors de leur interaction avec le mélange. Par exemple, l'acide phosphorique à 85 % contient 61,6 % en masse de  $P_2O_5$  et 38,4 % d'eau.

- **Les sources de métaux**

On utilise généralement les acétates, les chlorures, les sulfates ou les nitrates de métaux.

Pour notre synthèse, nous avons utilisé comme source de :

- Fer : le trichlorure de fer hexahydraté ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) à 99% de pureté,
- Bismuth : Nitrates de bismuth ( $Bi(NO_3)_3$ ) à 98% de pureté,
- Silicium : le gel de silice  $SiO_2$  à 99% de pureté.

### **II.2.2. Murissement**

Cette étape est nécessaire pour les solides contenant le fer et le bismuth. Après obtention du gel, le réacteur est fermé et maintenu, sans agitation, à 90°C pendant 96 heures. Au cours de cette étape, se forme les premiers germes par réorganisation chimique et structurelle.

### **II.2.3. La cristallisation**

C'est la dernière étape pour la formation de la phase aluminophosphate désirée et de ses dérivés. Pour éviter les fuites des phases gazeuses, cette étape est généralement réalisée sous pression autogène dans un réacteur en acier inoxydable recouvert de polytétrafluoroéthylène inerte, à une température de 200°C pendant 24 heures.

### **II.2.4. Lavage et séchage**

A la fin de la cristallisation hydrothermale, les cristaux sont filtrés et lavés plusieurs fois à l'eau distillée pour neutraliser le milieu. La mesure du pH est essentielle car c'est un bon indicateur de fin de lavage. La poudre résultante est ensuite séchée pendant une nuit à 80°C dans une étuve.

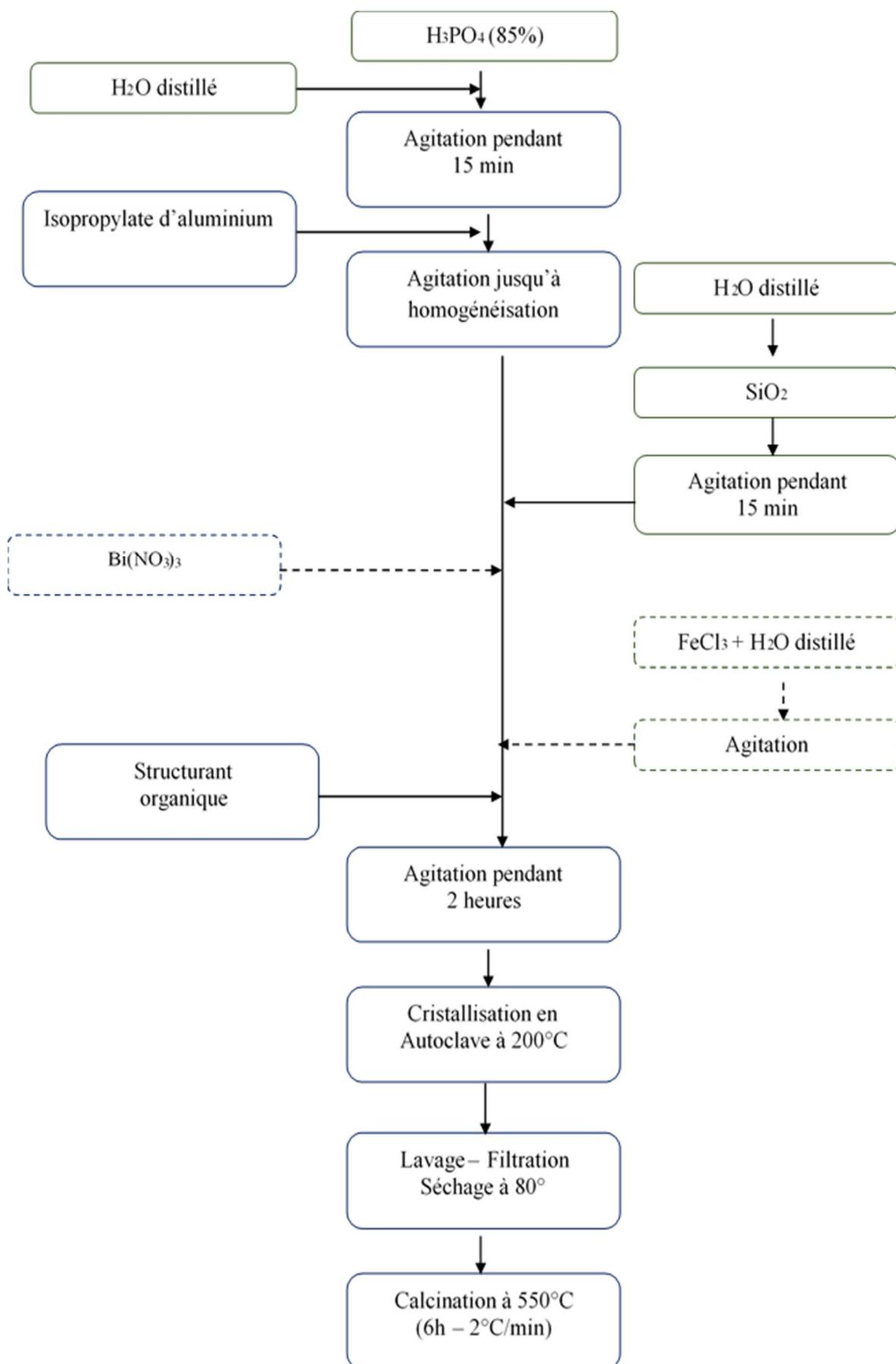
## II.2.5. Calcination

La calcination est la dernière étape de préparation de nos solides microporeux. Ce traitement thermique assure l'élimination de l'agent structurant et des molécules d'eau incrustées dans la structure (évaporation). Pour ce faire, les matériaux issus de synthèse sont introduits dans un four où la température est augmentée de 2°C/min jusqu'à ce qu'elle atteigne 550°C puis maintenue pendant 6 heures. On obtient alors les composés séchés qui se réhydratent à température ambiante et à l'air.

Les conditions de synthèse sont détaillées sur le tableau II.1 et le procédé est schématisé dans la figure II.2.

**Tableau II.1 :** Compositions molaires des gels (*R* = structurant organique), températures et temps de mûrissement et de cristallisation et de calcination

		<b>AlPO<sub>4-5</sub></b>	<b>FAPSO<sub>4-5</sub></b>	<b>BiSAPO<sub>4-5</sub></b>	<b>BiFAPSO<sub>4-5</sub></b>
		<b>-A<sub>0</sub>-</b>	<b>-FS-</b>	<b>-BS-</b>	<b>-BF<sub>5</sub>-</b>
<b>Gel réactionnel</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1	0,8	0,8	0,8
	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	1	1	1	1
	<b>SiO<sub>2</sub></b>	0	0,2	0,2	0,2
	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0	0,2	0	0,2
	<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0	0	0,05	0,05
	<b>R</b>	1,4	1,4	1,4	1,4
	<b>H<sub>2</sub>O</b>	70	70	70	70
<b>Mûrissement</b>	<b>T(°C)</b>	-	90	90	90
	<b>t(h)</b>	-	96	96	96
<b>Cristallisation</b>	<b>T(°C)</b>	200	200	200	200
	<b>t(h)</b>	24	24	24	24
<b>Calcination</b>	<b>T (°C)</b>	550	550	550	550
	<b>t(h)</b>	6	6	6	6



**Figure II.2 :** Schéma résumant la synthèse des catalyseurs dopés

## II.3. Méthodes de Caractérisation des matériaux préparés

### II.3.1. Diffraction des rayons X

Après leur préparation, les échantillons sont caractérisés par diffraction des rayons X. Cette technique permet d'identifier les phases cristallines présentes dans le matériau, de vérifier leur pureté, les phases présentes et de déterminer leurs propriétés cristallographiques.

#### II.3.1.1. Principe

Les atomes qui composent la matière cristalline sont disposés en rangées régulières et forment des familles de plans. Ces plans sont ordonnés selon des indices h, k et l (indices de Miller).

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse des solides qui est basée sur la loi de Bragg :

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

Avec

$d_{hkl}$ : distance entre 2 plans d'indices de Miller h k l (Å),

$\theta$ : angle de Bragg,

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement X (Å).

Cette technique consiste à enregistrer l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon posé sur le support. On obtient ainsi un diagramme de diffraction X, ou diffractogramme, constitué de pics en fonction de l'angle de diffraction. L'indexation des pics (affectation des indices h k l) permet d'identifier la nature des phases cristallines. La largeur des pics dépend de la cristallinité et de la taille des domaines cohérents. Dans le cas des nanocristaux, les domaines cohérents peuvent être assimilés à des cristallites et leur taille peut être déterminée à l'aide de la loi de Debye-Scherrer [4].

#### II.3.1.2. Conditions expérimentales

Les expériences de diffraction des rayons X ont été réalisées au plateau technique d'analyse physico chimique de Laghouat (PTAPC-CRAPC) avec un diffractomètre à poudre Empyrean, Mavern-Panalytical présenté sur la figure II.3 en utilisant des rayons X monochromatiques fournis par une anticathode en cuivre (raie  $K\alpha$ ,  $\lambda=1,5418\text{\AA}$ ). L'échantillon à analyser ( $m = 1 \text{ g}$ ) est préparé sous forme de poudre uniforme et homogène. Il est placé sur un porte-échantillon, en veillant à ce que la surface soit lisse, puis l'ensemble est inséré dans le passeur d'échantillons motorisé du diffractomètre.



**Figure II.3 :** Diffractomètre utilisé (PTAPC Laghouat)

Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés selon le programme suivant [5] :

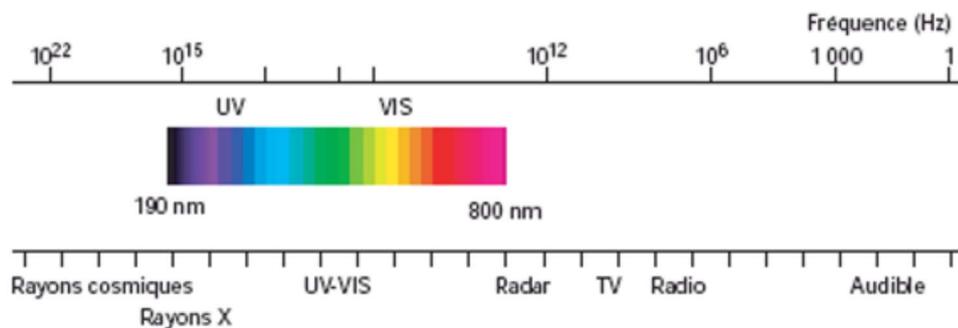
- L'angle de balayage :  $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$  ;
- Le pas en  $2\theta$  :  $0,026^\circ$  ;
- Le temps d'enregistrement : 1 s par point de mesure.

### II.3.2. Spectrophotométrie UV-VIS en réflectance diffuse (DR)

#### II.3.2.1. Principe

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements sur la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon à travers les transitions électroniques mises en jeu. Elle permet aussi de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral.

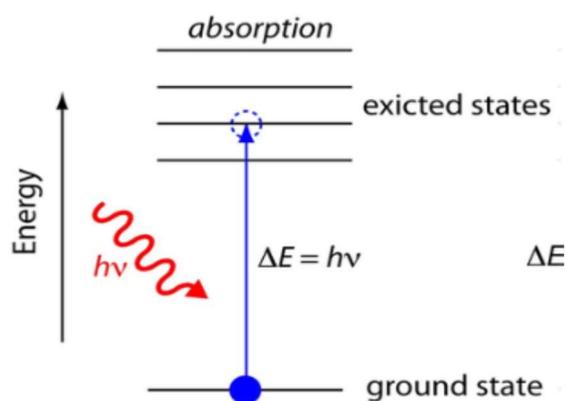
Cette technique [6] met en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont comprises entre 190 et 400 nm (ultraviolet) et entre 400 et 800 nm (visible) (figure II.4).



**Figure II.4 :** Domaine spectral du rayonnement électromagnétique utilisé dans l'UV-Visible

Lors des interactions des rayonnements UV-visibles avec les molécules, l'énergie mise en jeu (environ de 13000 à 50000  $\text{cm}^{-1}$  soit 160 à 665  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est importante [7] et d'ordre de grandeur est équivalent à celui des énergies de liaison des molécules. Ces rayonnements provoquent ainsi des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules [7].

Une transition électronique en UV-Visible correspond au passage d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale (stable) à une orbitale moléculaire excitée vide (non stable) et ceci en absorbant un photon du domaine spectral UV-visible (figure II.5).



**Figure II.5 :** Le passage d'un électron de l'état fondamental à l'état excité après absorption d'un photon

### II.3.2.2. Règle de sélection

Les transitions électroniques en spectrométrie UV-Visible suivent des conditions précises appelées « règles de sélection » citées ci-dessous :

- L'énergie nécessaire pour le passage d'un électron doit être quantifiée et vérifiant la loi de Bohr  $\Delta E = h\nu$ . Bien que cette condition ne soit pas suffisante, elle est tout de même nécessaire.

- Le moment de transition  $R_{nm}$  doit être non nul [8] :  $R_{nm} = \int \psi_n^* T \psi_m d\tau \neq 0$  où

$\psi_n^*$  : Fonction d'onde de l'état initial de l'électron – état fondamental

$\psi_m$  : Fonction d'onde de l'état final de l'électron – état excité

$T$  : Opérateur du moment de transition – Moment dipolaire électrique  $\vec{T} = \vec{p}$  (pour une activité en UV-vis)

$d\tau$  : L'intégrale est faite sur l'espace entier

Cette relation montre que la variation du moment dipolaire électrique est une condition à respecter pour avoir une activité dans la spectrométrie UV-visible.

- Les orbitales impliquées dans ce processus sont telles que  $\Delta l = \pm 1$  et  $\Delta S = 0$ , ce qui signifie que le photon absorbé fait changer la symétrie de l'orbitale occupée par l'électron sans faire changer son spin [6].

### II.3.2.3. Les transitions électroniques entre les niveaux d'énergie dans une molécule

#### II.3.2.3.1. Transition dans les molécules organiques

Les transitions électroniques se produisent lorsque les électrons passent des orbitales moléculaires liantes ou non liantes occupées vers des orbitales moléculaires anti-liantes vides.

Dans l'état fondamental d'une molécule organique, on trouve trois types d'orbitales moléculaires : liantes ( $\pi$ ), liantes ( $\sigma$ ) et non liantes ( $n$ ). Lorsque la molécule est excitée, il existe deux types d'états excités : anti-liantes ( $\pi^*$ ) et anti-liantes ( $\sigma^*$ ). Les transitions électroniques associées à ces états excités sont généralement observées dans le domaine de l'UV-visible. La Figure II.6 présente les différents types de transitions.

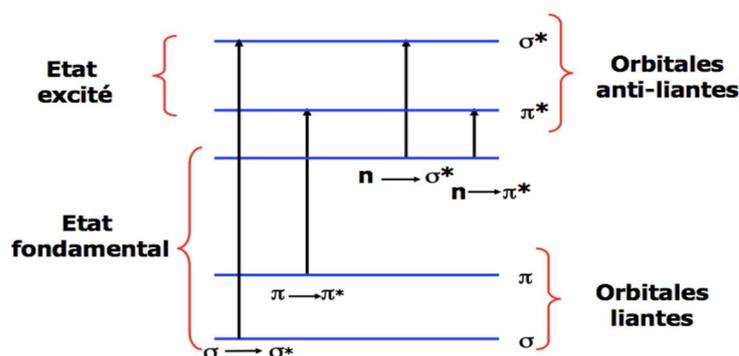


Figure II.6 : Les types de transitions dans les molécules organiques [9]

#### a. Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

La stabilité élevée des liaisons  $\sigma$  dans les composés organiques rend la transition d'un électron d'une orbitale moléculaire liante  $\sigma$  à une orbitale moléculaire anti-liante  $\sigma^*$  très énergétiquement coûteuse. En conséquence, la bande d'absorption correspondante est intense et se situe dans la région de l'UV-lointain, autour de 130 nm [10].

#### b. Transition $n \rightarrow \sigma^*$

Lorsqu'un électron présent dans un doublet non liant des atomes tels que l'oxygène (O), l'azote (N), le soufre (S), le chlore (Cl), etc., il effectue un saut vers une orbitale moléculaire anti-liante  $\sigma^*$ , cela conduit à une transition d'intensité moyenne. La longueur d'onde caractéristique de cette transition varie en fonction du type de composé : environ 180 nm pour les alcools, environ 190 nm pour les éthers ou les dérivés halogénés, et environ 220 nm pour les amines [11].

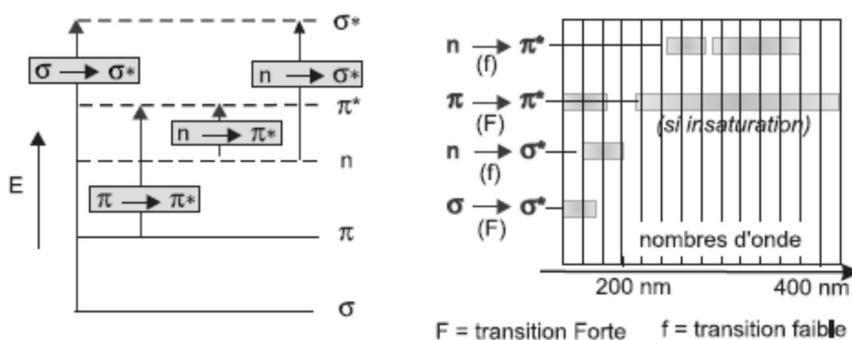
**c. Transition  $n \rightarrow \pi^*$**

La transition en question se produit lorsqu'un électron se déplace d'une orbitale moléculaire non liante (n) vers une orbitale moléculaire anti-liante  $\pi^*$ . Ce type de transition est courant dans les molécules contenant un hétéroatome avec des doublets électroniques libres, qui font partie d'un système insaturé. La transition la plus connue est celle associée à la bande carbonylée, qui est facilement observée et se situe généralement entre 270 et 280 nm [10].

**d. Transition  $\pi \rightarrow \pi^*$**

Les composés contenant une double liaison éthylénique isolée présentent une bande d'absorption intense située autour de 170 nm. La position de cette bande d'absorption dépend de la présence de substituant hétéro-atomiques dans la molécule.

Dans le cas général, les transitions sont positionnées les unes par rapport aux autres sur le diagramme énergétique illustré dans la figure II.8. Cette figure représente les transitions les plus couramment observées dans les composés organiques simples



**Figure II.7 :** Comparatif des transitions les plus souvent rencontrées dans les composés organiques simples [11]

II.3.2.3.2. Transition dans les complexes des métaux de transition

Les éléments de transition ont la capacité de former facilement des composés de coordination ou des complexes. Un complexe est composé d'un ou plusieurs atomes centraux M qui sont coordonnés (liés) par des ligands L, qui peuvent être des atomes, des molécules

ou des ions. Le nombre de liaisons métal-ligand M-L, appelé coordinence, peut varier et détermine la géométrie de ces espèces [9].

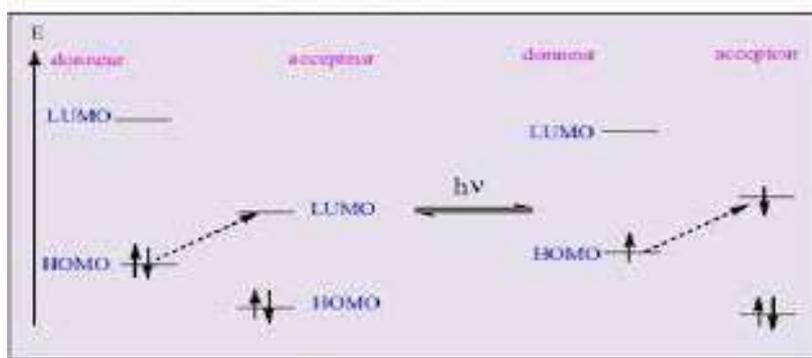
Les transitions électroniques dans un complexe, qu'il contienne un ligand saturé ou insaturé, peuvent se produire entre les orbitales atomiques du même métal ou entre les ligands et le métal, et inversement [9].

- **Transitions d – d**

Dans les complexes des métaux de transition, l'effet du champ cristallin entraîne la levée de la dégénérescence des orbitales d, ce qui crée une différence d'énergie  $\Delta E$ . Cette différence d'énergie a généralement une magnitude correspondant à la gamme du visible et est responsable de la formation de nombreux pigments minéraux [9].

### II.3.2.3.3. Transition de transfert de charge

Lorsqu'un composé transparent dans une certaine plage de fréquences lumineuses interagit avec une espèce spécifique via un mécanisme donneur-accepteur (D-A), il peut devenir absorbant. Ce phénomène est dû au déplacement d'un électron d'une orbitale de liaison du donneur (la partie nucléophile) vers une orbitale libre de l'accepteur (l'électrophile) qui se trouve à un niveau d'énergie similaire. Ce processus est connu sous le nom de transition de transfert de charge [12].



**Figure II.8 :** Mécanisme de transfert donneur-accepteur [13] **HOMO** : haute orbitale occupée **LUMO** : Basse orbitale vide

La position de la bande d'absorption associée à ce phénomène dépend à la fois du potentiel d'ionisation du donneur et de l'affinité électronique de l'accepteur. Il est important de souligner que la valeur de l'énergie (E) pour cette transition est généralement très élevée [12].

### II.3.2.4. Le mode réflexion

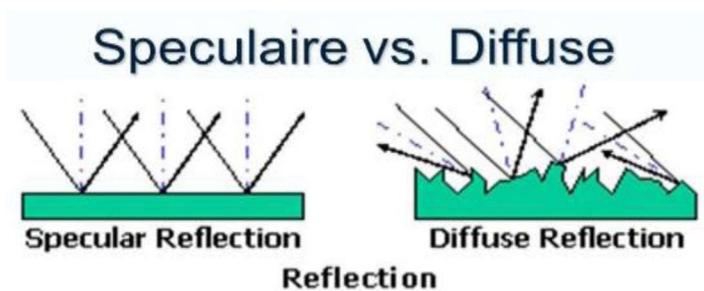
Lorsque la lumière frappe une surface, elle peut être réfléchi et/ou transmise partiellement. Si l'échantillon est assez épais, alors la lumière transmise sera nulle, et seule la lumière réfléchi sera visible. C'est dans ces conditions que l'on peut réaliser lors d'une analyse par réflexion diffuse. Il existe différents types de réflexion des lumières illustrées dans la figure II.9

i. La réflexion spéculaire (RS)

La réflexion spéculaire (RS) est un phénomène optique où le rayonnement réfléchi conserve la même composition spectrale que le rayonnement incident. Si le rayonnement est réfléchi avec le même angle que celui de l'incident, cela s'appelle une réflexion spéculaire vraie (RSV).

ii. La réflexion diffuse (RD)

Pour les matériaux qui ont une surface rugueuse et irrégulière, la lumière pénètre à des profondeurs différentes et est diffusée dans des directions aléatoires. Cela signifie qu'une partie de la lumière est absorbée par le matériau et contient des informations sur la composition et les transitions qui ont eu lieu. Cette technique a été utilisée pour analyser les matériaux synthétisés dans ce travail.



**Figure II.9 :** Schéma des différentes réflexions observées pour un échantillon pulvérulent

### II.3.2.5. Conditions expérimentales :

Dans ce travail, nous avons utilisé, les mesures spectrométriques en mode réflexion diffuse ont été réalisés au centre de recherche en analyse physico-chimique de Bousmail (CRAPC), sur un spectromètre double faisceau UV-Visible-PIR à deux faisceaux (200-1100 nm) de type Jasco C-650 plus.

Le spectromètre est équipé d'un composant optique appelé sphère d'intégration. Il s'agit d'une cavité, de 10 cm de diamètre, revêtue intérieurement d'une peinture qui présente une réflectance diffuse élevée et des ouvertures d'entrée et de sortie relativement petites. Le polytétrafluoroéthylène (PTFE) est le revêtement de la sphère d'intégration utilisée dans ce

travail. Pour les applications dans le domaine visible, le PTFE a la propriété de réfléchir à 100% du rayonnement provenant d'une grande partie de la zone d'étude. Cela nous a permis de l'utiliser comme référence.

#### **II.4. Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes méthodes expérimentales utilisées pour la préparation et caractérisation des catalyseurs préparés. Les caractéristiques structurales et optiques de ces matériaux, qui sont des silicoaluminophosphates substitués au bismuth et/ou fer, seront présentés dans le chapitre III.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H. HENTIT, THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES, UNIVERSITE DE MOSTAGANEM, 2008.
- [2] K. TAWBI, THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE, 2012.
- [3] SCOTT R. J. OLIVER, THÈSE DE DOCTORAT, UNIVERSITY OF TORONTO, 1997.
- [4] E. W NUFFIELD, X-RAY DIFFRACTION METHODS. NEW YORK:WILEY, 1966.
- [5] S. LARBAOUI, THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS, 2022.
- [6] H. HENTIT, COURS DE TECHNIQUES D'ANALYSES STRUCTURALE ET CHIMIQUE, DOCTORAT GENIE CHIMIQUE, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS, 2020.
- [7] F. GUEDIRA, COURS DE SPECTROSCOPIE, SCIENCE DE LA MATIERE, UNIVERSITE MOHAMMED V.
- [8] M.TERKI, COURS DE SPECTROSCOPIE, PHYSIQUE DES MATERIAUX, MASTER 1, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS, 2019.
- [9] A. BOUMAZA, MEMOIRE DE MASTER, UNIVERSITE DE MOSTAGANEM, 2019.
- [10] S. ZAYDOUN, COURS DE METHODES SPECTROSCOPIQUES D'ANALYSE ,2013.
- [11] H. HENTIT, COURS DE TECHNIQUES D'ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUES, 2012.
- [12] F. GUEDIRA, COURS DE SPECTROSCOPIE, SCIENCE DE LA MATIERE, UNIVERSITE MOHAMMED V.
- [13] <http://www.Foad.Uadb.Edu.Sn/Mod/Book/Tool/Print/Index.Php?Id>, Consulté Le 13/05/2022.

**Chapitre III**  
**Caractérisation des catalyseurs**  
**préparés**

Ce chapitre présentera les résultats de la caractérisation des matériaux  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  (A0),  $\text{BiSAPO}_4\text{-5}$  (BS5),  $\text{FAPSO}_4\text{-5}$  (FS) et  $\text{BiFAPSO}_4\text{-5}$  (BF5). Les techniques employées sont la diffractions des rayons X (DRX) pour les caractérisations structurales et la spectrométrie UV-Visible à réflexion diffuse pour déterminer certaines propriétés optiques.

### III.1. Diffraction des rayons X

Les catalyseurs obtenus après la calcination ont été soumis à une caractérisation par diffraction des rayons X (DRX). Cette méthode a été utilisée pour identifier les phases cristallines, à la fois les phases principales et les impuretés, et pour analyser leur degré de cristallinité. Pour ce faire, les diffractogrammes obtenus pour les matériaux calcinés ont été comparés aux digrammes de référence de la base de données PDF2 du logiciel X'Pert High Score.

#### III.1.1. Phases présentes

Les digrammes de diffraction des catalyseurs  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ,  $\text{FAPSO}_4\text{-5}$ ,  $\text{BiFAPSO}_4\text{-5}$  présentés dans la figure III.1 ont des caractéristiques similaires. Les solides sont relativement bien cristallisés. Toutes les raies de diffraction peuvent être identifiées dans la structure hexagonale du groupes  $P6cc$ , qui est typique des phases de type AFI [1]. Aucune raie caractéristique d'impuretés cristallines telles que les oxydes de silicium, de fer ou de bismuth n'est observée mis à part pour le  $\text{BiFAPSO}_4\text{-5}$  où des raies de très faibles intensités apparaissent vers  $2\theta = 21,36^\circ$ ,  $27,16^\circ$ ,  $29,09^\circ$  et  $30,09^\circ$ . Ces raies sont caractéristiques d'une phase de phosphate de bismuth ( $\text{Bi}(\text{PO}_4)$ ) [2] cristallisée dans la structure monoclinique dans le groupe d'espace  $P21/n$  mais nous pouvons conclure en général que ces catalyseurs, présentent une bonne pureté, et les éléments Si, Fe et Bi sont insérés dans la charpente aluminophosphate. De plus, la faible largeur des raies de diffraction indique que les échantillons ont une bonne croissance des cristaux.

Par ailleurs, les diagrammes montrent que la phase  $\text{BiSAPO}_4\text{-5}$  n'a pas été obtenue et le matériau synthétisé présente les deux phases :

- Oxyde de silicium cristallisé dans la structure orthorhombique du groupe  $C2221$
- Phosphate de bismuth cristallisé dans la structure monoclinique dans le groupe d'espace  $P21/n$
- Une phase orthorhombique de phosphate d'aluminium dans le groupe d'espace  $C2221$

Pour cela, nous n'avons pas continué l'étude sur ce matériau.

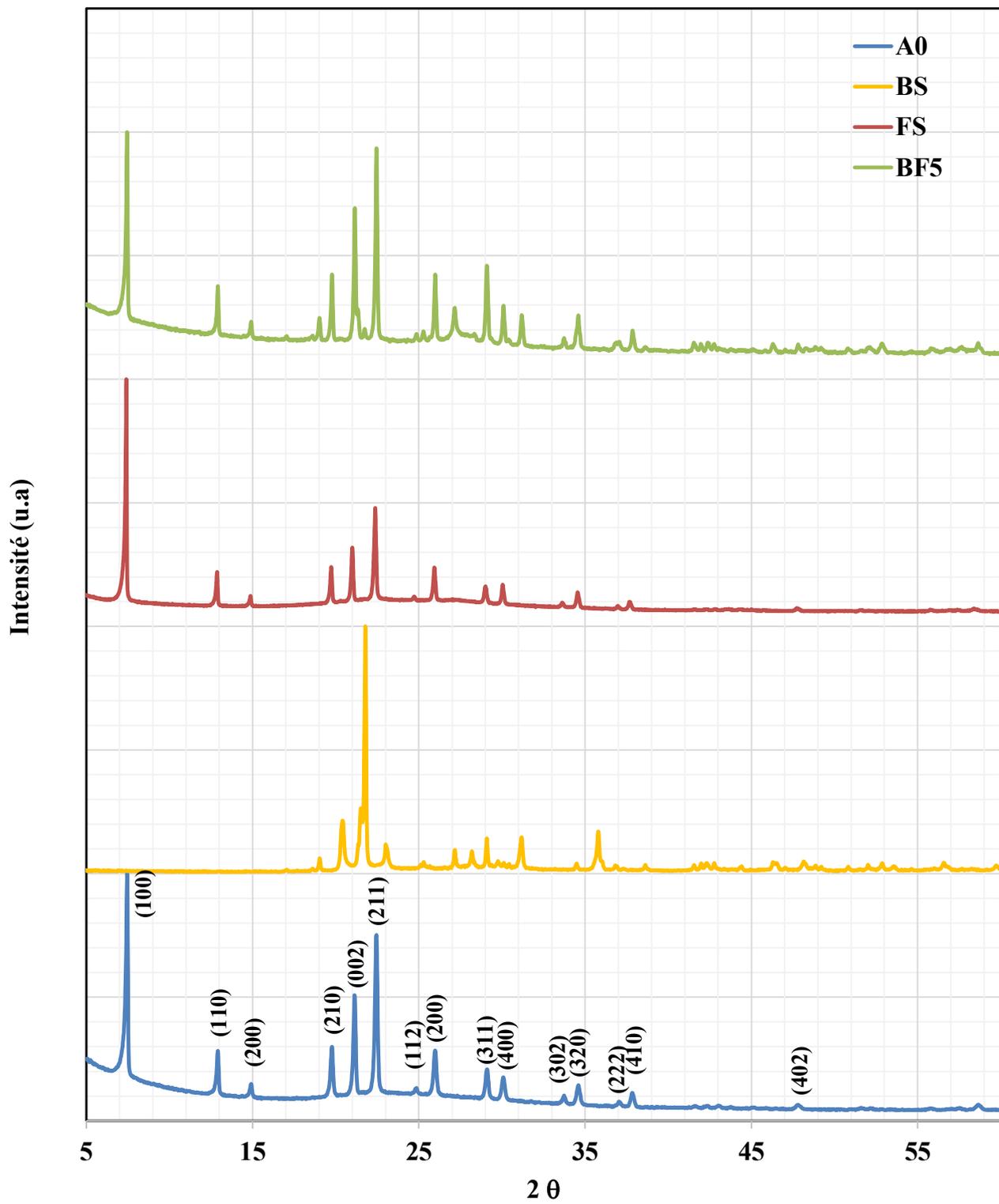


Figure III.1 : Diagrammes de diffraction de rayons X des catalyseurs

### III.1.2. Effet de l'insertion des métaux (Fe, Bi) sur les paramètres de maille

Les calculs des paramètres de maille ont été effectués pour évaluer d'éventuelles variations en fonction du dopage. Ces paramètres sont déterminés en utilisant la relation entre la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  d'un plan (hkl) et les paramètres  $a$  et  $c$  de la maille hexagonale :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{III.1})$$

Le calcul a été effectué pour les cinq premières raies de diffraction de premier ordre : (100), (110), (210), (002), (211). Les valeurs moyennes de  $a$  et  $c$  sont regroupées dans le tableau III.1 :

**Tableau III.1** : Paramètres de maille des différentes structures AFI calcinées

	a(Å)	c(Å)	c/a	$\alpha$ (°)	$\gamma$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
<b>BF5</b>	13,71	8,40	0,61	90	120	1366
<b>A0</b>	13,70	8,40	0,61	90	120	1366
<b>FS</b>	13,74	8,42	0,61	90	120	1382

Les résultats montrent des modifications très faibles sur les paramètres de maille lorsque le fer et/ bismuth sont insérés. Le rapport  $c/a$  reste pratiquement constant pour tous les matériaux, ce qui indique l'absence de distorsion notable du réseau liée au dopage. Ceci est probablement dû au taux très faible de métaux insérés.

### III.1.3. Effet de l'insertion des métaux (Fe et Bi) sur la taille des cristallites

La taille moyenne des grains dans les directions perpendiculaires aux plans responsables des cinq premières réflexions a été évaluée en utilisant la relation de Scherrer (formule 2) pour chaque structure. Les valeurs obtenues sont répertoriées dans le tableau III.2.

$$Dc = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{III.2})$$

Avec  $Dc$  : diamètre des domaines cohérents ou des cristallites,

$K$  : constante de forme ( $\approx 0,94$ ) exprimée en Angström,

$\lambda$  : longueur d'onde de la source (pour le cuivre  $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ ),

$\theta$  : angle de diffraction de la raie (angle de Bragg) exprimé en radian,

$\beta$  : largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum) exprimée en radian.

**Tableau III.2 : Taille des cristallites pour les différentes structures AFI calcinées**

<b>FS</b>				
<b>hkl</b>	<b>2θ (°)</b>	<b>β</b>	<b>Dc(nm)</b>	<b>Dc<sub>moy</sub>(nm)</b>
100	7,44	0,067	124	98
110	12,91	0,084	100	
210	19,76	0,084	100	
002	21,04	0,100	84	
211	22,42	0,100	84	
<b>BF5</b>				
<b>hkl</b>	<b>2θ (°)</b>	<b>β</b>	<b>Dc(nm)</b>	<b>Dc<sub>moy</sub>(nm)</b>
100	7,45	0,0768	55	45
110	12,92	0,1023	42	
210	19,03	0,1023	43	
002	21,16	0,1023	44	
211	22,46	0,1023	44	
<b>A0</b>				
<b>hkl</b>	<b>2θ (°)</b>	<b>β</b>	<b>Dc(nm)</b>	<b>Dc<sub>moy</sub>(nm)</b>
100	7,46	0,1023	41	38
110	12,92	0,1023	42	
210	19,78	0,1279	34	
002	21,15	0,1279	35	
211	22,46	0,1279	35	

Pour les matériaux  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ,  $\text{BiFAPSO}_4\text{-5}$  la taille des cristallites est de 38 et 45 nm respectivement alors que celle du  $\text{FAPSO}_4\text{-5}$  est relativement plus importante, 98 nm. Il est à noter qu'il s'agit d'une évaluation approximative, à titre indicatif, en raison de la simplicité de la relation de Scherrer où certains paramètres sont négligés tel que l'effet de contrainte.

## III.2. Spectrométrie UV-Visible du solide en réflexion diffuse (DRS)

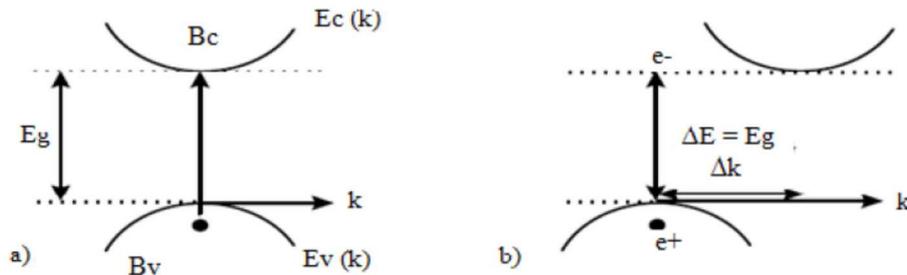
### III.2.1. Détermination du gap optique

En analysant les spectres obtenus par réflexion diffuse, il est possible de déterminer l'énergie du gap pour les solides préparés.

Dans la région de forte absorption, où se produisent les transitions optiques entre la bande de valence et la bande de conduction, les variations du coefficient d'absorption  $\alpha$  sont liées à l'énergie du gap du matériau ( $E_g$ ) par la relation de Tauc [3] :

$$\alpha \cdot h\nu = \text{Const.} (h\nu - E_g)^n \quad (\text{III.3})$$

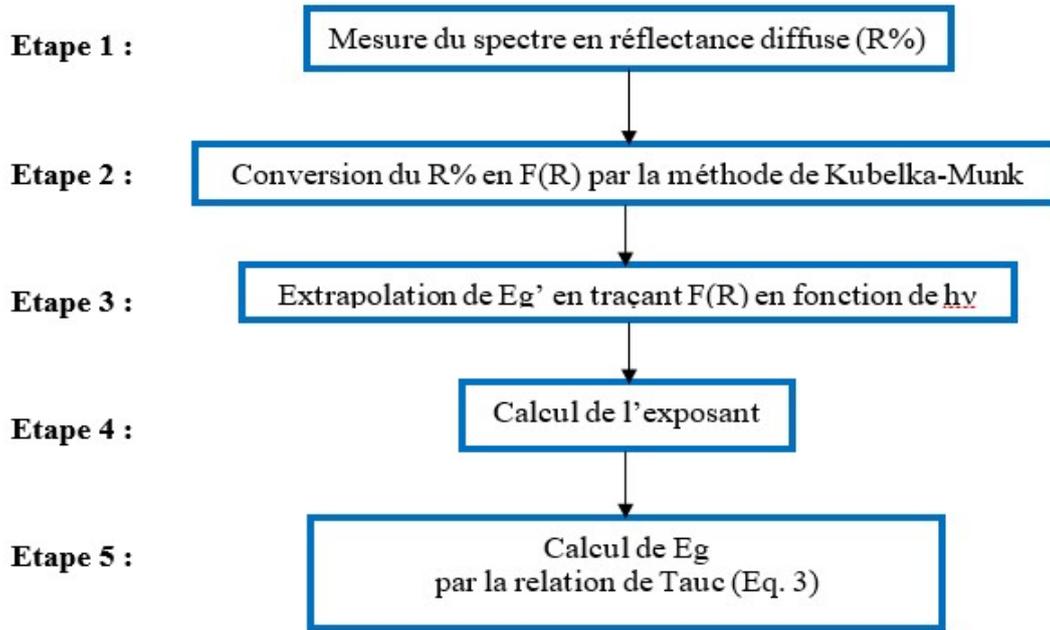
Où  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  est la fréquence du rayonnement incident et  $n$  est un exposant qui peut être égal à 2 pour des transitions directes ou à 1/2 pour des transitions indirectes.



**Figure III.2 :** Structures de bandes des semi-conducteurs à gap direct (a) et indirect (b)

Pour utiliser la relation de Tauc qui permet de déterminer la largeur de la bande interdite, il est essentiel de connaître la valeur de l'exposant  $n$  dans l'équation (3). Cette évaluation peut être réalisée à partir des spectres obtenus en mode réflectance et en utilisant une méthode graphique basée sur la relation de Tauc [4].

La méthode de détermination de l'énergie de bande interdite est développée en cinq étapes pour chaque échantillon, comme illustré dans la figure III.3.



**Figure III.3 : Méthode de détermination de l'énergie du gap [4]**

La méthode commence par la mesure du spectre de réflectance diffuse de la poudre, ce qui constitue la première étape. Ensuite, dans la deuxième étape, le coefficient d'absorption est déterminé à l'aide de la fonction Kubelka-Munk (K-M) :

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s} \quad (III.4)$$

Où  $F(R)$ ,  $R$ ,  $\alpha$  et  $s$  sont respectivement la fonction de Kubelka-Munk, la réflectance, le coefficient d'absorption et le coefficient de diffusion.

La troisième étape consiste à calculer la largeur de la bande interdite optique intermédiaire ( $E_g'$ ) en traçant la fonction de Kubelka-Munk ( $F(R)$ ) en fonction de  $h\nu$ . La valeur de  $E_g'$  est déterminée en extrapolant la section linéaire de la courbe pour  $F(R) = 0$ .

Ensuite, dans la quatrième étape, le coefficient  $n$  est calculé en utilisant l'équation suivante :

$$n = \frac{\ln(\alpha h\nu)}{\ln(h\nu - E_g')} \quad (III.5)$$

Dans cette étape, le coefficient d'absorption  $\alpha$  peut être substitué par  $F(R)$ . Lorsque le matériau diffuse parfaitement la lumière, le coefficient de diffusion  $s$  (Eq. (5)) reste constant indépendamment de la longueur d'onde. Le coefficient  $n$  est déterminé à partir de la pente de la courbe  $\ln(F(R)h\nu)$  en fonction de  $\ln(h\nu - E_g')$ .

Enfin, dans la cinquième étape, l'énergie de bande interdite ( $E_g$ ) est calculée en extrapolant linéairement la partie linéaire de la courbe  $(F(R)hv)^n$  en fonction de  $hv$  lorsque  $(F(R)hv) = 0$ .

D'après les travaux antérieurs [5-7], l' $AlPO_4-5$  présente un gap direct ( $n=2$ ) alors que le  $FAPSO_4-5$  présente un gap indirect ( $n=1/2$ ). Ainsi, les étapes de 2 à 4 du calcul seront réalisées pour le matériau  $BF_5$  ( $BiFAPSO_4-5$ ).

Les tracés de Tauc pour l' $AlPO_4-5$  et le  $FAPSO_4-5$  sont représentés sur les figures III.4 et III.5 respectivement

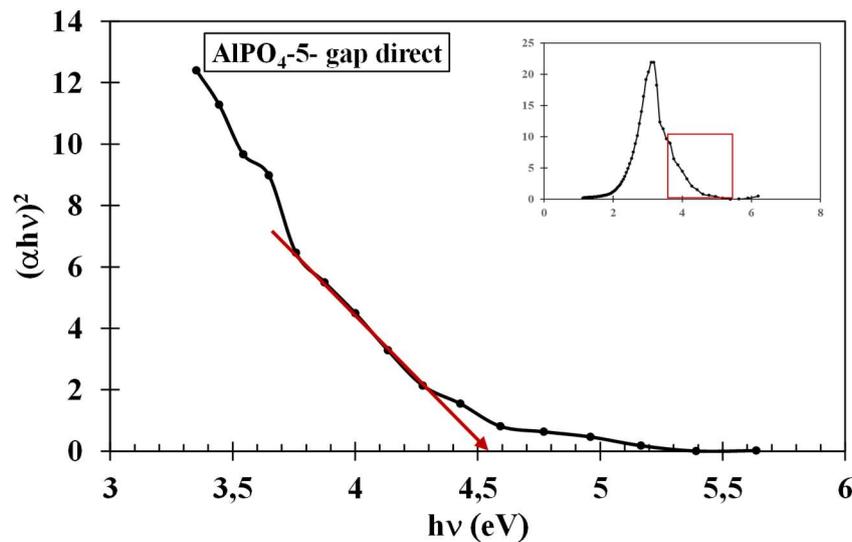


Figure III.4 : Détermination de l'énergie du gap  $E_g$  d' $AlPO_4-5$

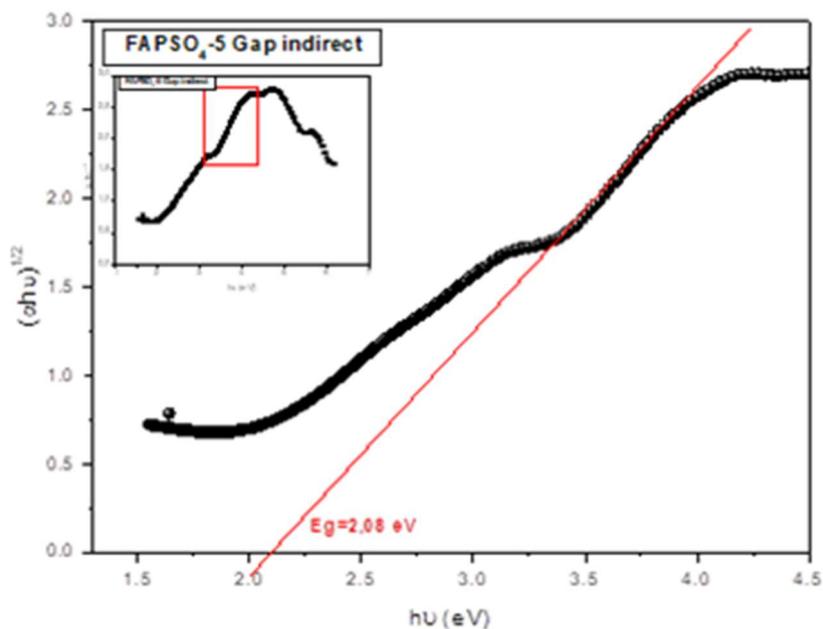


Figure III.5 : Détermination de l'énergie du gap  $E_g$  de  $FAPSO_4-5$  [5]

Les tracés des trois transformations permettant d'évaluer le gap optique intermédiaire  $E_g'$ , le coefficient  $n$  et le gap optique  $E_g$  pour le solide BF5 sont représentés respectivement sur les figures III.6, III.7 et III.8. Les valeurs obtenues de  $E_g'$ ,  $n$  et  $E_g$  sont regroupées dans le tableau III.3.

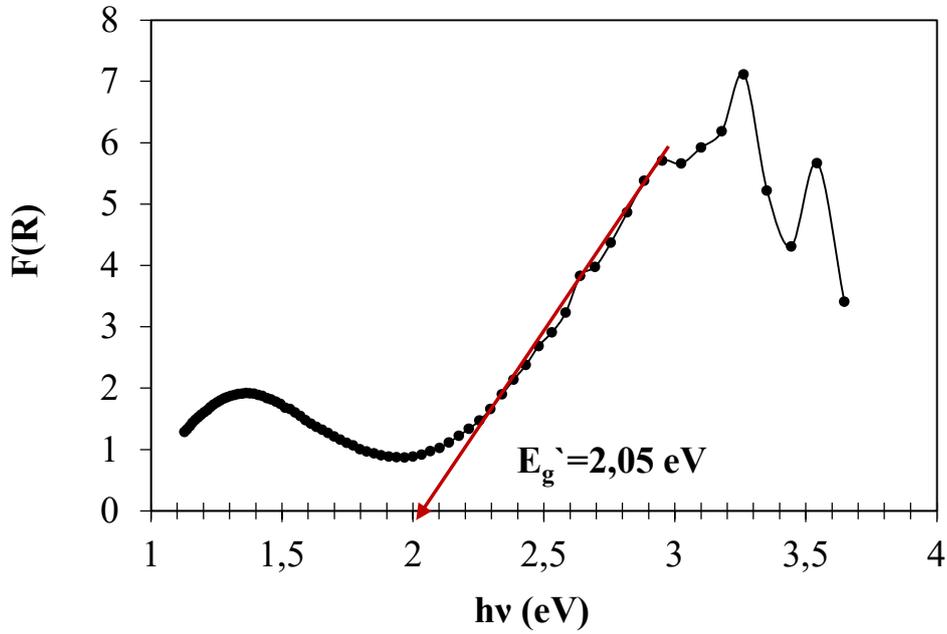


Figure III.6 : Détermination de l'énergie du gap intermédiaire  $E_g'$  de  $\text{BiFAPSO}_{4-5}$

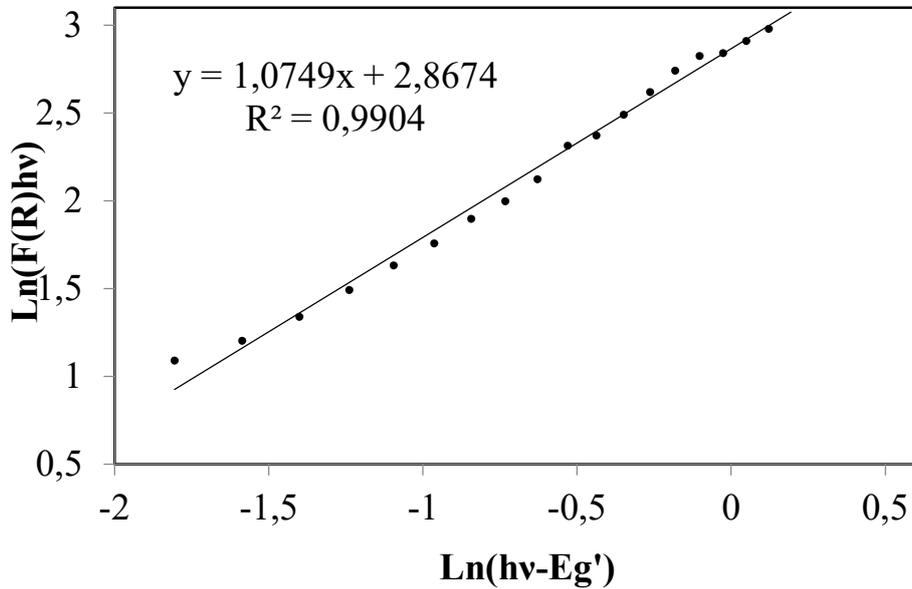
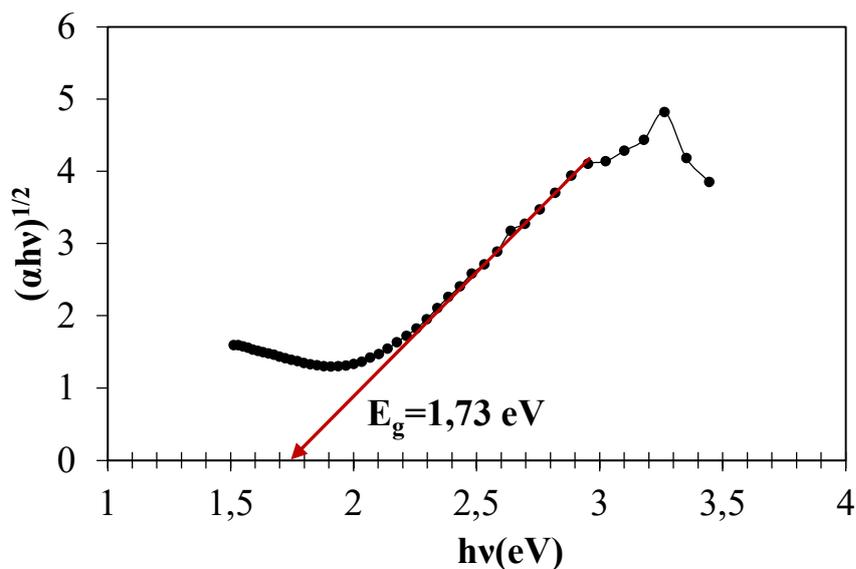


Figure III.7 : Détermination du coefficient  $n$  pour  $\text{BiFAPSO}_{4-5}$



**Figure III.8 :** Détermination de l'énergie du gap  $E_g$  de  $\text{BiFAPSO}_{4-5}$

**Tableau III.3 :** Valeurs de l'énergie de gap intermédiaire  $E_g'$ , du coefficient  $n$  et de l'énergie de gap  $E_g$  des catalyseurs  $\text{AlPO}_{4-5}$ ,  $\text{FAPSO}_{4-5}$  et  $\text{BiFAPSO}_{4-5}$

Catalyseur	$E_g'$ (eV)	$n$	$E_g$ (eV)
$\text{AlPO}_{4-5}$	-	2	4,55
$\text{FAPSO}_{4-5}$	-	0,5	2,08
$\text{BiFAPSO}_{4-5}$	2,05	1,1	1,73

L'analyse des spectres et les valeurs des paramètres montrent que  $\text{FAPSO}_{4-5}$  et  $\text{BiFAPSO}_{4-5}$  ont un gap indirect. Les valeurs des gaps des différents matériaux sont inférieures à celle de  $\text{AlPO}_{4-5}$  (valeur théorique :  $E_g = 5,5$  eV[6]). Ces résultats suggèrent l'existence de bandes d'énergie dans le gap de  $\text{AlPO}_{4-5}$  dues aux dopants et/ou à des impuretés. Les valeurs du gap des catalyseurs dopés au fer et bismuth sont les plus faibles, ce qui suggère une meilleure efficacité photocatalytique sous rayonnement visible.

### III.3. Conclusion

Cette étude de caractérisation a permis de mieux comprendre les propriétés structurales et optiques des matériaux  $\text{AlPO}_{4-5}$ ,  $\text{FAPSO}_{4-5}$  et  $\text{BiFAPSO}_{4-5}$ . Les résultats obtenus fournissent des informations précieuses pour la compréhension et l'optimisation de leur utilisation en tant que catalyseurs dans des applications spécifiques. Dans ce travail les

résultats de diffraction X nous ont permis de vérifier les phases obtenues et leurs caractéristique structurales tels que les paramètres de maille et la tailles des cristallites. La spectroscopie UV Visible en réflexion diffuse a montré que nos catalyseurs présentent des propriétés optoélectroniques intéressante et pourrais être de bons candidats en photocatalyse.

La valorisation de ces matériaux dans la production de l'hydrogène par photo-réduction de l'eau fera l'objet du quatrième chapitre.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] RICHARDSON, JR., J., PLUTH, J., SMITH, J., ACTA CRYSTALLOGR., SEC. C., 43, 1469, (1987).
- [2] Callijas, G. Blanco, M. Cabrera, S. Crespo, P. Rev. Boliv. Quim., 15,26, (1998)
- [3] R. LOPEZ AND R. GOMEZ, *J. SOL-GEL SCITECHNOL*, 61(2011)1.
- [4] N. SANGIORGI, L. AVERSA, R. TATTI, R. VERUCCHI, AND A. SANSON, *OPT. MATER. (AMST)*., 64(2017)18–25.
- [5] S. LARBAOUI, THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS, 2022.
- [6] K. PERSSON, MATERIALS DATA ON ALPO<sub>4</sub> (SG:82) BY MATERIALS PROJECT, UNITED STATES. (2014).
- [7] S. LARBAOUI, H. HENTIT, A. BENTOUAMI, C. BELAYACHI, A. BOUDJEMAA, K. BACHARI, M.T SOUGRATI AND P.E. LIPPENS, MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, 332(2022)111709.

## **Chapitre IV**

# **Production photocatalytique de l'hydrogène en présence des catalyseurs contenant le Bismuth**

Pour aider à la préservation de l'environnement et assurer un avenir durable, les recherches actuelles visent à développer des alternatives écologiques aux combustibles fossiles. Parmi les ressources renouvelables, l'hydrogène est une source d'énergie prometteuse, grâce à sa densité énergétique élevée et à ses propriétés non polluantes et la photocatalyse hétérogène s'avère particulièrement efficace pour la production de l'hydrogène à partir de l'eau. Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats des tests catalytiques réalisés sur les solides contenant le bismuth et fer (BiFAPSO<sub>4-5</sub>) à différents taux de bismuth dans la réaction de production de l'hydrogène par photo-réduction de l'eau sous lumière visible.

Initialement, les tests de production d'hydrogène ont été effectués dans l'obscurité en présence des catalyseurs. Dans cette configuration, aucune production d'hydrogène n'a été observée, ce qui suggère que cette réaction est purement photocatalytique. Ensuite, les tests photocatalytiques ont été réalisés en utilisant une lumière visible pour les catalyseurs colorés dopés au fer.

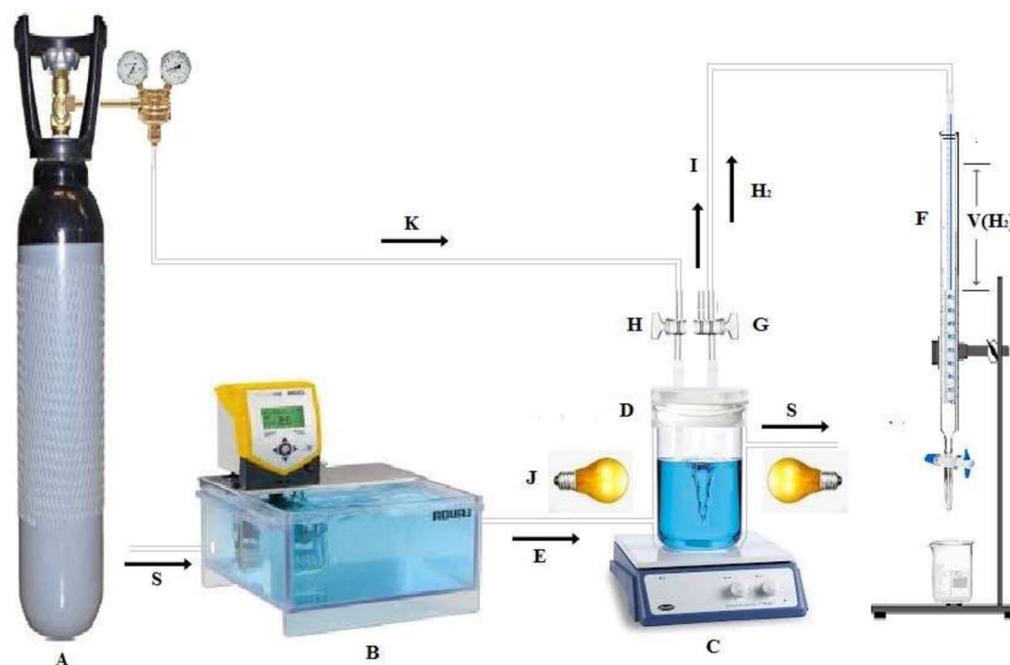
## **IV.1. Production de l'hydrogène à partir de l'eau en présence des catalyseurs préparés**

### **IV.1.1. Montage expérimental**

Les tests photocatalytiques ont été réalisés en utilisant la configuration illustrée à la Figure IV.1 Cette configuration comprend :

- Un réacteur en Pyrex à double paroi de 600 mL dans lequel la température est maintenue constante à 50°C à l'aide d'un bain thermostaté,
- Ce réacteur contient 200 mL d'une solution d'électrolyte (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et le catalyseur se présente sous la forme d'une poudre,
- Une agitation magnétique constante (210 rpm) permet assurer une bonne dispersion de la poudre dans la solution.
- Après stabilisation de la température, le mélange réactionnel est irradié par trois lampes au tungstène de 200 watts (Osram), chacune fournissant un flux total de 29 mW.cm<sup>-2</sup> ( $3,1 \times 10^{19}$  photons.s<sup>-1</sup>).
- Les lampes sont disposées symétriquement autour du réacteur afin d'obtenir la même intensité lumineuse.

- Avant le test, la solution est dégazée avec de l'azote gazeux à un débit de  $10 \text{ ml} \cdot \text{Min}^{-1}$  pendant 30 minutes pour éliminer l'oxygène dissous. Ce dégazage est nécessaire pour assurer la production exclusive d'hydrogène.
- Le volume d'hydrogène libéré est mesuré par la lecture de la différence d'hauteur ( $\Delta h$ ), sur le système à deux burettes de mesure, due à la solubilité de  $\text{H}_2$  dans l'eau ( $15 \text{ mL} \cdot \text{l}^{-1}$ ) à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Avant de mener les expériences en présence des catalyseurs, des expériences à blanc sans réalisées, sous illumination et dans les mêmes conditions expérimentales citées ci-dessus. Pour les mesures, le volume obtenu à blanc est soustrait des volumes obtenus en présence des catalyseurs.

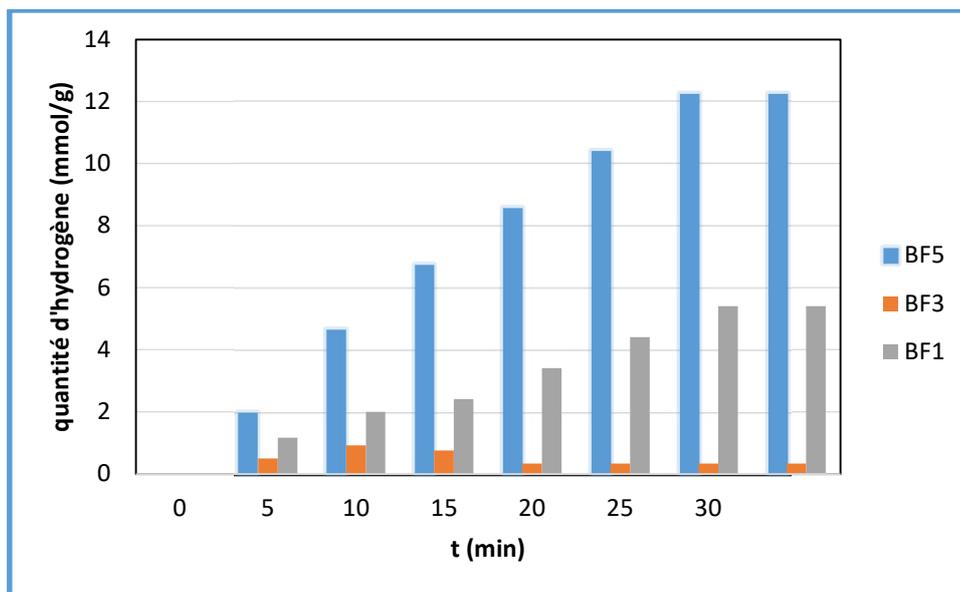


- |                                      |                           |
|--------------------------------------|---------------------------|
| (A) Bouteille d'azote                | (G) Vanne à trois voies   |
| (B) Bain thermostaté                 | (H) Vanne à deux voies    |
| (C) Agitateur magnétique             | (I) Vanne de sortie d'air |
| (D) Réacteur à double paroi en Pyrex | (J) Lampes en tungstène   |
| (E) Entrée d'eau                     | (K) Vanne d'entrée        |
| (F) Burettes concentriques           | (S) Sortie d'eau          |

**Figure 0.1 :** Montage expérimental pour produire l'hydrogène par photo-réduction de l'eau [1]

### IV.1.2. Réactivité photocatalytique

Les tests préliminaires nous permettent de suivre l'effet du taux de bismuth présent sur la réactivité de nos catalyseurs. Ils sont réalisés pour des masses de catalyseurs de 50mg. Les résultats montrent que le matériau BiFAPSO<sub>4-5</sub> (3% Bi, BF3) présentent une activité très faible dans la réduction photocatalytique de l'eau en hydrogène, tandis que les photocatalyseurs BiFAPSO<sub>4-5</sub> (1% Bi, BF1) et BiFAPSO<sub>4-5</sub> (5% Bi, BF5) présentent des performances intéressantes où le taux d'hydrogène produit est de 12,23 mmol/g, comme le montre la figure IV.2.

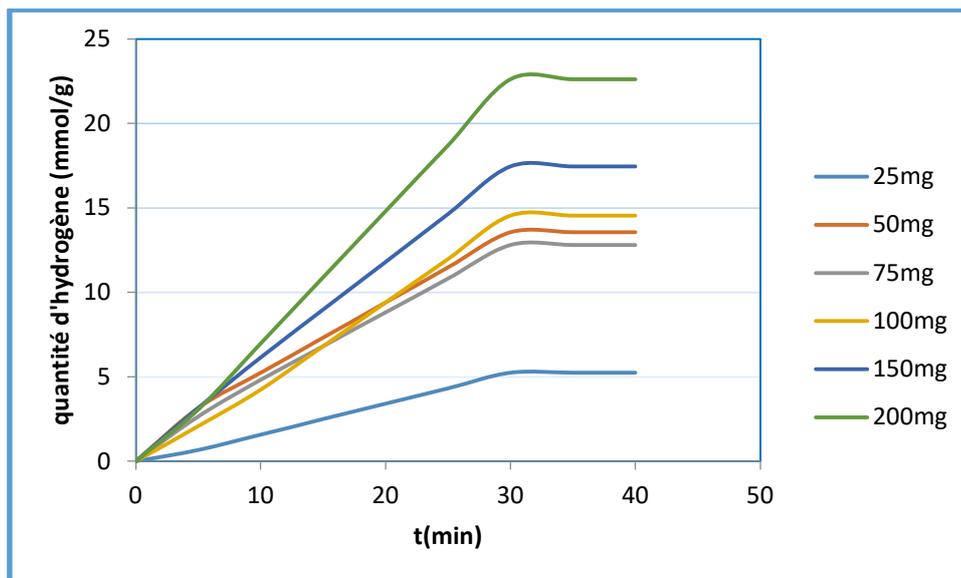


**Figure 0.2 :** L'effet du taux du bismuth sur la réactivité des catalyseurs BiFAPSO<sub>4-5</sub> avec les électrolytes Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1M) et capture de trou Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (0,025M) sous lumière visible

A la suite de ce résultat, le BiFAPSO<sub>4-5</sub> à 5% en Bi (BF5) sera retenu pour la suite des tests qui permettront d'optimiser les différents paramètres physico-chimiques dans le but d'obtenir le meilleur rendement de production d'hydrogène.

### IV.1.3. Effet de masse

Dans les réactions photocatalytiques, un catalyseur est utilisé pour accélérer la vitesse de réaction en exploitant l'énergie de la lumière et sa masse joue un rôle important dans ces réactions. De ce fait, la réaction de production de l'hydrogène a été menée en présence du catalyseur BF5 avec des masses allant de 25 à 200 mg.



**Figure 0.3 :** Effet de masse sur l'évolution de la quantité d'hydrogène en présence de  $\text{BiFAPSO}_4\text{-5}$  (5%Bi) avec les électrolytes  $\text{Na}_2\text{SO}_4(0,1\text{M})$  et capteur de trou  $\text{Na}_2\text{SO}_3(0,025\text{M})$  sous lumière visible

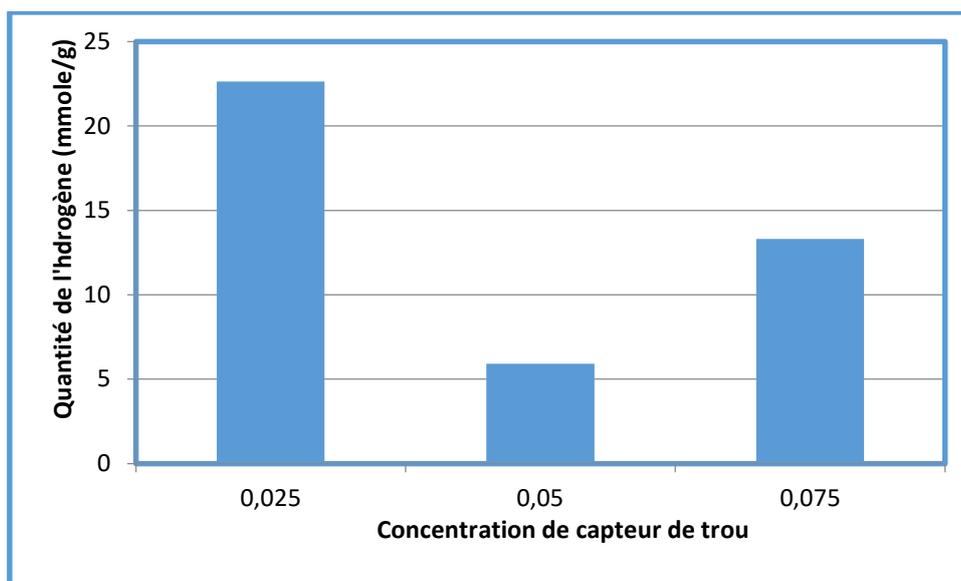
Lorsque les différentes masses de catalyseur sont classées par ordre croissant, on observe initialement une augmentation de la production d'hydrogène avec l'augmentation de la masse de catalyseur. Cependant, on remarque une différence dans l'ordre pour la masse de catalyseur de 50 mg, qui est placée entre 25 mg et 75 mg. Cela suggère que pour une masse de 75 mg le catalyseur présente une réactivité inférieure à celle attendue par rapport aux autres masses de catalyseur voisines. Cette différence peut être due à divers facteurs, tels que des propriétés spécifiques de la surface du catalyseur. Par la suite, on observe une stabilisation de la production d'hydrogène à un taux de 22,63 mmol./g pour une quantité de catalyseur de 200 mg. Cela indique que pour cette masse le catalyseur atteint un équilibre où la production d'hydrogène reste relativement constante dans le temps. Cela peut être le résultat d'une surface active suffisante, d'une absorption de lumière optimale et d'une efficacité élevée dans le transport des espèces actives [2].

#### IV.1.4. Effet de la concentration du « capteur de trou »

Un capteur de trous est une substance utilisée dans les réactions photocatalytiques pour améliorer l'efficacité du processus en réduisant le taux de recombinaison des paires électron-trou photo-générées. Son rôle principal est de capturer et d'éliminer les trous générés dans le matériau photocatalyseur afin d'éviter leur recombinaison avec les électrons et la réaction d'oxydation de l'eau. Ceci permet d'avoir exclusivement l'hydrogène comme produit de réaction. De plus, l'utilisation d'un capteur de trous peut également aider à

protéger les photocatalyseurs contre la photo-corrosion. La photo-corrosion est un processus indésirable où le matériau photocatalyseur se dégrade sous l'effet de l'interaction avec la lumière et l'environnement réactionnel. En capturant les trous, les capteurs de trous réduisent la probabilité de réactions de corrosion et contribuent ainsi à une meilleure stabilité du matériau [3] [4]. Sa concentration et sa nature à un effet sur la réaction photocatalytique.

Dans cette étude, le sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  a été utilisé comme capteur de trou. Les effets de sa concentration sur la production d'hydrogène sont présentés à la Figure IV.4 en présence de catalyseur  $\text{BiFAPSO}_4\text{-5(5\%Bi)}$ , sous lumière visible.



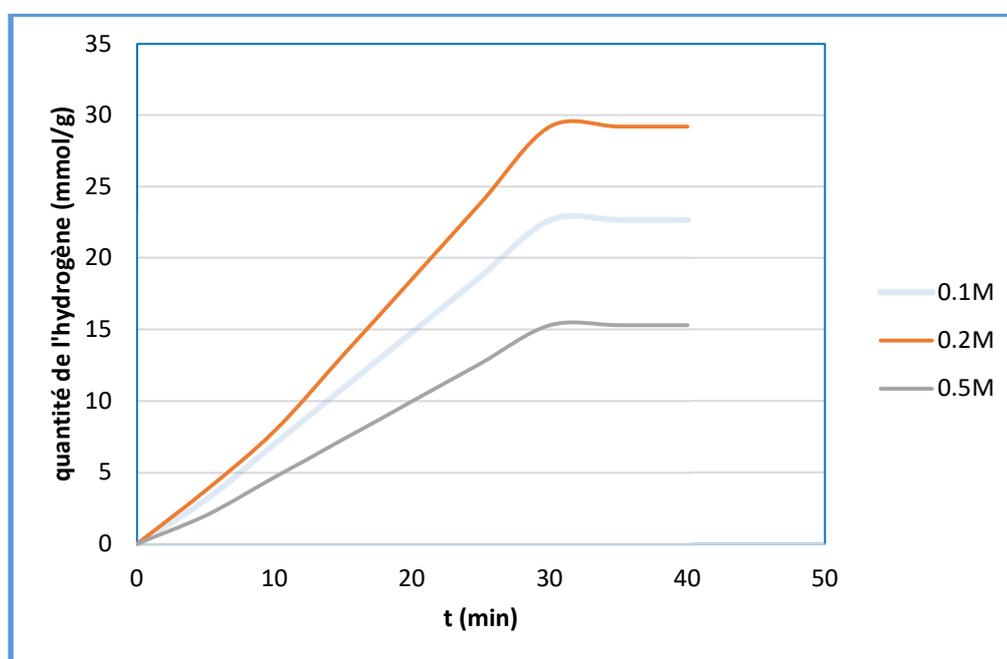
**Figure 0.4 :** Effet de la concentration du capteur de trou sur l'évolution de la quantité d'hydrogène en présence de  $\text{BiFAPSO}_4\text{-5}$  (200mg) avec les électrolytes  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,1M) sous lumière visible

L'histogramme révèle une tendance intéressante : la quantité d'hydrogène mesurée est plus élevée lorsque la concentration du capteur de trou est de 0,025 M par rapport à 0,075 M et 0,05 M. Cela suggère que la concentration de 0,025 M du capteur de trou favorise une libération ou une production accrue d'hydrogène, avec un taux de 22,63 mmol/g, par rapport aux autres concentrations étudiées. Il est possible qu'à cette concentration spécifique, les conditions soient optimales pour que la réaction chimique ou l'interaction entre le capteur de trou et l'hydrogène se produise de manière efficace, entraînant une plus grande quantité d'hydrogène détectée. En revanche, à des concentrations plus élevées, telles que 0,075 M et 0,05 M, la quantité d'hydrogène mesurée diminue. Cela peut indiquer que ces concentrations, plus élevées du capteur de trou, entraînent une inhibition ou un effet négatif sur la libération de paires  $e^-/\text{trous}$  et donc la réduction de l'eau pour produire l'hydrogène. Les interactions

entre le capteur de trou et le milieu réactionnel à ces concentrations pourraient modifier les voies réactionnelles ou empêcher la libération complète de l'hydrogène.

#### IV.1.5. Effet de la concentration de l'électrolyte

On entend par électrolyte, une solution conductrice de courant électrique, formée d'un soluté (sel, acide ou base) et d'un solvant polaire (l'eau dans notre cas). La sélection du milieu réactionnel approprié, et donc de l'électrolyte, permet d'améliorer l'activité du photocatalyseur. Dans ce travail, un milieu réactionnel a été exploré : un milieu neutre en utilisant  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  comme électrolyte. La réaction de production de l'hydrogène est menée en présence de 200 mg du catalyseur  $\text{BiFAPSO}_{4-5}$  (BF5) sous lumière visible et en présence du sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (0.025 M) comme capteur de trous. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.5.



**Figure 0.5 :** Effet de l'électrolyte sur l'évolution de la quantité d'hydrogène en présence de  $\text{BiFAPSO}_{4-5}$  (200mg) avec le capteur de trou  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (0,025 M) sous lumière visible

La FigureIV.5 suggère qu'il existe une relation complexe entre la concentration de l'électrolyte, la stabilité et la quantité d'hydrogène produite. Lorsque la concentration de l'électrolyte est de 0,1 M, la courbe montre une stabilité élevée, ce qui indique que cette concentration offre des conditions réactionnelles favorables pour la production d'hydrogène avec un taux de 22,63 mmol/g. Lorsque la concentration de l'électrolyte augmente à 0,2 M, la courbe montre une augmentation de la quantité d'hydrogène produite, dépassant celle de 0,1 M avec une quantité d'hydrogène produite de 29,2 mmol/g. Cela peut indiquer qu'une

concentration plus élevée d'électrolyte accélère la vitesse de réaction, entraînant une production d'hydrogène plus importante. Cependant, lorsque la concentration de l'électrolyte augmente encore à 0,5 M, la courbe montre une diminution de la quantité d'hydrogène produite par rapport à 0,2 M. Cela peut indiquer qu'une concentration trop élevée d'électrolyte perturbe les conditions réactionnelles, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité de la production d'hydrogène. Ainsi, la courbe suggère qu'il existe un optimum pour la concentration de l'électrolyte. Une concentration de 0,1 M offre une stabilité élevée, mais une quantité d'hydrogène produite plus faible que les concentrations plus élevées. Une concentration de 0,2 M présente une quantité d'hydrogène plus élevée, tandis qu'une concentration de 0,5 M conduit à une diminution de la quantité d'hydrogène produite.

## **IV.2. Caractérisations photoélectrochimiques du catalyseur BiFAPSO<sub>4</sub>-5 (5%Bi)**

### **IV.2.1. Introduction**

Pour expliquer la réactivité des catalyseurs dans la réaction de photo-réduction de l'eau une caractérisation photoélectrochimique peut s'avérer nécessaire.

Les systèmes photoélectrochimiques sont des dispositifs qui peuvent convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique ou chimique. Ils se composent généralement d'une cellule solaire (photoélectrode) et d'un électrolyte. La photoélectrode est généralement un semi-conducteur qui absorbe la lumière et génère des porteurs de charge. Ces porteurs de charge sont ensuite transportés à travers l'interface électrolyte/photoélectrode pour catalyser des réactions chimiques qui produisent de l'énergie électrique ou chimique. Les applications des systèmes photoélectrochimiques sont larges et incluent la production d'hydrogène, la dépollution de l'eau, le stockage d'énergie et la conversion de CO<sub>2</sub> en carburants renouvelables. Ils servent également à caractériser les photocatalyseurs qui vont servir d'électrode à cette fin et permettent de mettre en évidence les réactions à l'interface catalyseur/électrolyte et proposer un mécanisme réactionnel en construisant un diagramme énergétique.

Les principales caractérisations photoélectrochimiques réalisés dans ce travail sont basées sur la voltampérométrie cyclique (CV) et l'analyse Mott-Schottky (MS). Elles vont nous permettre :

- i. d'évaluer l'activité des photocatalyseurs dans la réaction de photo-réduction de l'eau,

- ii. de démontrer la production exclusive de l'hydrogène,
- iii. de fournir plus d'informations sur la stabilité électrochimique et les potentiels impliqués qui sont le potentiel de création de paires e<sup>-</sup>/trou ( $V_{on}$ ) et le potentiel de photo-réduction de l'eau ( $V_{H_2O/H_2}$ ),
- iv. de confirmer le type de conduction (p ou n),
- v. de déterminer le niveau d'énergie de la bande plate (niveau de fermi).

#### IV.2.2.Principe

Le principe de la photoélectrochimie appliquée à la production d'hydrogène, également connue sous le nom de photoélectrolyse de l'eau, repose sur l'utilisation de cellules photoélectrochimiques (PEC) pour diviser l'eau en hydrogène et en oxygène en utilisant l'énergie lumineuse.

Voici les principes de base de la photoélectrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène :

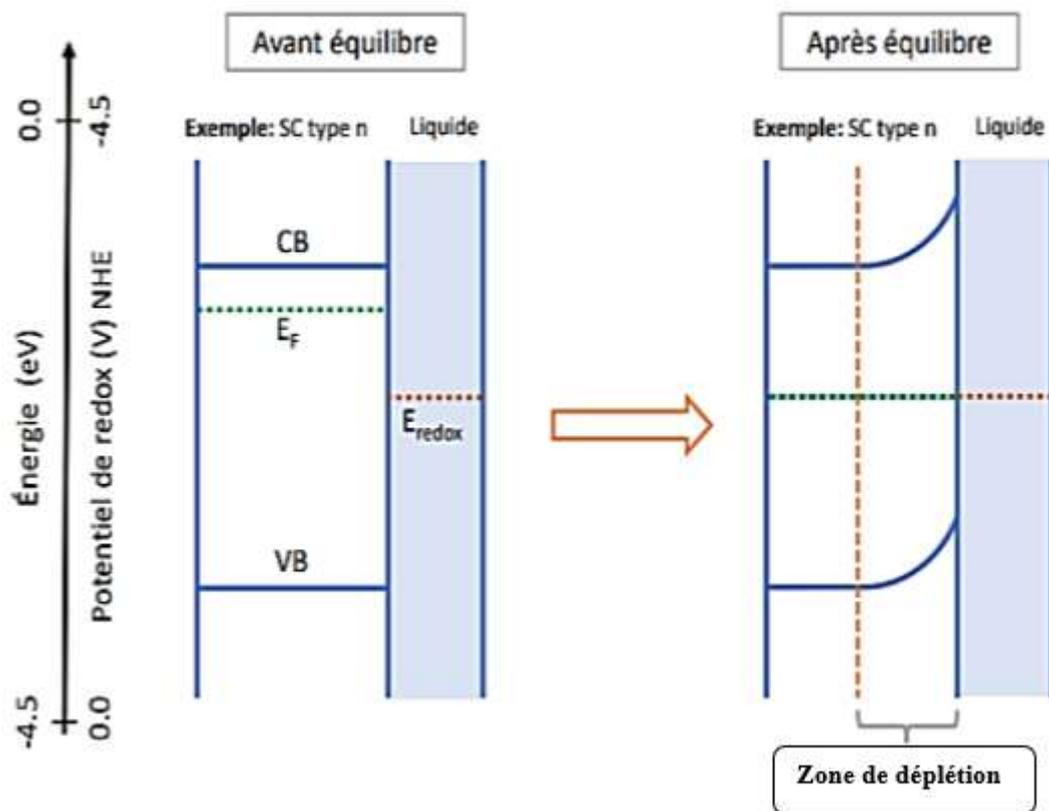
- a) **Matériau photoélectrochimique** : Un matériau photoélectrochimique, le catalyseur préparé dans notre cas, est utilisé comme électrode de travail dans la cellule PEC. Ce matériau est choisi de manière à avoir des propriétés de semi-conducteur qui lui permettent d'absorber la lumière et de générer des paires électrons/trous.
- b) **Réaction d'oxydation de l'eau** : Lorsque le matériau de l'électrode est éclairé, les électrons sont excités et se déplacent vers sa surface. Les trous libérés peuvent réagir avec des molécules d'eau adsorbées sur l'électrode, provoquant l'oxydation de l'eau et la formation d'ions oxygène.
- c) **Réaction de réduction de l'eau** : Les électrons générés dans l'électrode de travail peuvent migrer vers une contre-électrode où ils peuvent réagir avec des ions d'hydrogène (protons) provenant d'une solution d'électrolyte. Ces réactions de réduction conduisent à la formation d'hydrogène gazeux.
- d) **Électrolyte** : Un électrolyte est utilisé pour faciliter le transport des ions entre les électrodes. Il fournit les ions nécessaires pour les réactions d'oxydation et de réduction et maintient la neutralité électrique de la solution. Dans ce travail l'électrolyte utilisé est les sulfates de sodium ( $Na_2SO_4$ )

En combinant ces étapes, la photoélectrolyse de l'eau permet de séparer les molécules d'eau ( $H_2O$ ) en hydrogène ( $H_2$ ) et en oxygène ( $O_2$ ) en utilisant l'énergie lumineuse.

L'hydrogène produit peut ensuite être utilisé comme combustible propre et renouvelable dans les piles à combustible ou dans d'autres applications énergétiques.

#### **IV.2.3. Interface catalyseur/électrolyte**

La Figure IV.6 représente l'interface entre un semi-conducteur et un électrolyte. Initialement, ces deux phases présentent des potentiels électrochimiques différents et ne sont donc pas en équilibre. Le potentiel électrochimique de l'électrolyte est exprimé par son potentiel redox, tandis que le potentiel électrochimique du semi-conducteur est représenté par son niveau de Fermi. D'un point de vue statistique, l'énergie de Fermi correspond au niveau d'énergie pour lequel la probabilité de trouver un électron est de  $\frac{1}{2}$ , tandis que d'un point de vue thermodynamique, le niveau de Fermi correspond au potentiel électrochimique d'un électron dans un solide. Dans un semi-conducteur intrinsèque, le niveau de Fermi est situé au milieu de la bande de valence (BV) et de la bande de conduction (BC). À 0 K, le niveau de Fermi (EF) est défini comme le plus haut niveau d'énergie auquel les électrons peuvent accéder. Ainsi, à 0 K, les niveaux d'énergie au-dessus de EF sont vides, tandis que ceux en dessous de EF sont occupés par les électrons. Cependant, dans le cas d'un semi-conducteur extrinsèque, le niveau de dopage modifie la distribution des électrons, ce qui affecte le niveau de Fermi. Pour un semi-conducteur de type p, le niveau de Fermi se situe juste au-dessus de la bande de valence (BV) et donc plus bas que le potentiel redox de l'électrolyte. En revanche, pour un semi-conducteur de type n, le niveau de Fermi se situe juste en dessous de la bande de conduction (BC) et donc plus élevé que le potentiel redox de l'électrolyte [5].



**Figure 0.6 :** Interface semiconducteur/électrolyte avant et après équilibre [6]

L'équilibre thermodynamique est atteint à l'interface semiconducteur-électrolyte lorsque le niveau de Fermi du semiconducteur est égal au potentiel électrochimique de l'eau.

#### IV.2.4. Protocole expérimental



**Figure 0.7 :** Montage expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques

Les expériences sont menées en utilisant l'équipement Autolabe, comme illustré dans la Figure IV.7.

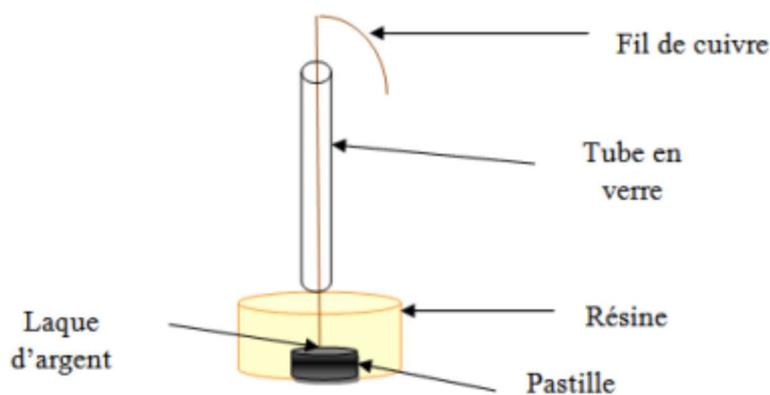
L'étude photoélectrochimique est réalisée dans une cellule en Pyrex munie d'un couvercle comportant trois ouvertures pour l'introduction des trois électrodes :

- **L'électrode de travail (ET)** : cette électrode est constituée d'une pastille frittée du photocatalyseur, sur laquelle est soudé un fil de cuivre à l'aide de laque d'argent. La pastille est enveloppée d'un tube en verre et d'une résine époxy, assurant ainsi un contact de seulement une face de la pastille avec l'électrolyte, comme indiqué dans la Figure IV.8.
- **L'électrode de référence (ER)** : il s'agit d'une électrode au calomel saturée (ECS) dont le potentiel est de 0,246 V/ENH. Tous les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode ECS.
- **La contre-électrode (CE)** : également appelée électrode auxiliaire, elle est composée de platine. Sa fonction est de permettre le passage du courant dans la cellule électrochimique.

Ainsi, la configuration expérimentale comprend une électrode de travail contenant le photocatalyseur, une électrode de référence au calomel saturée (ECS) servant de référence de potentiel, et une contre-électrode en platine pour faciliter le flux de courant dans la cellule électrochimique.

#### **Remarque**

- **La référence SCE (Saturated Calomel Electrode)** est utilisée en photoélectrochimie comme une référence de potentiel électrochimique. Elle consiste en une électrode à électrolyte de chlorure de mercure saturé ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) en contact avec une solution de chlorure de potassium (KCl). La SCE fournit un potentiel de référence fixe pour mesurer les potentiels redox dans les systèmes photoélectrochimiques. Elle permet de normaliser les mesures électrochimiques en comparant les potentiels des autres électrodes.
- **La référence ENH (Électrode de Norme Hydrogène)** est utilisée en photoélectrochimie pour établir une référence standard de potentiel électrochimique. Elle consiste en une électrode de platine plongée dans une solution acide contenant des ions  $\text{H}^+$ . L'électrode de platine a un potentiel électrochimique de référence de 0 Volts par rapport à l'échelle de potentiel standard. Elle est utilisée pour mesurer les potentiels électrochimiques des autres électrodes dans une expérience de photoélectrochimie et évaluer la performance des matériaux et des cellules solaires électrochimiques.



*Figure 0.8 : Electrode de travail [5]*

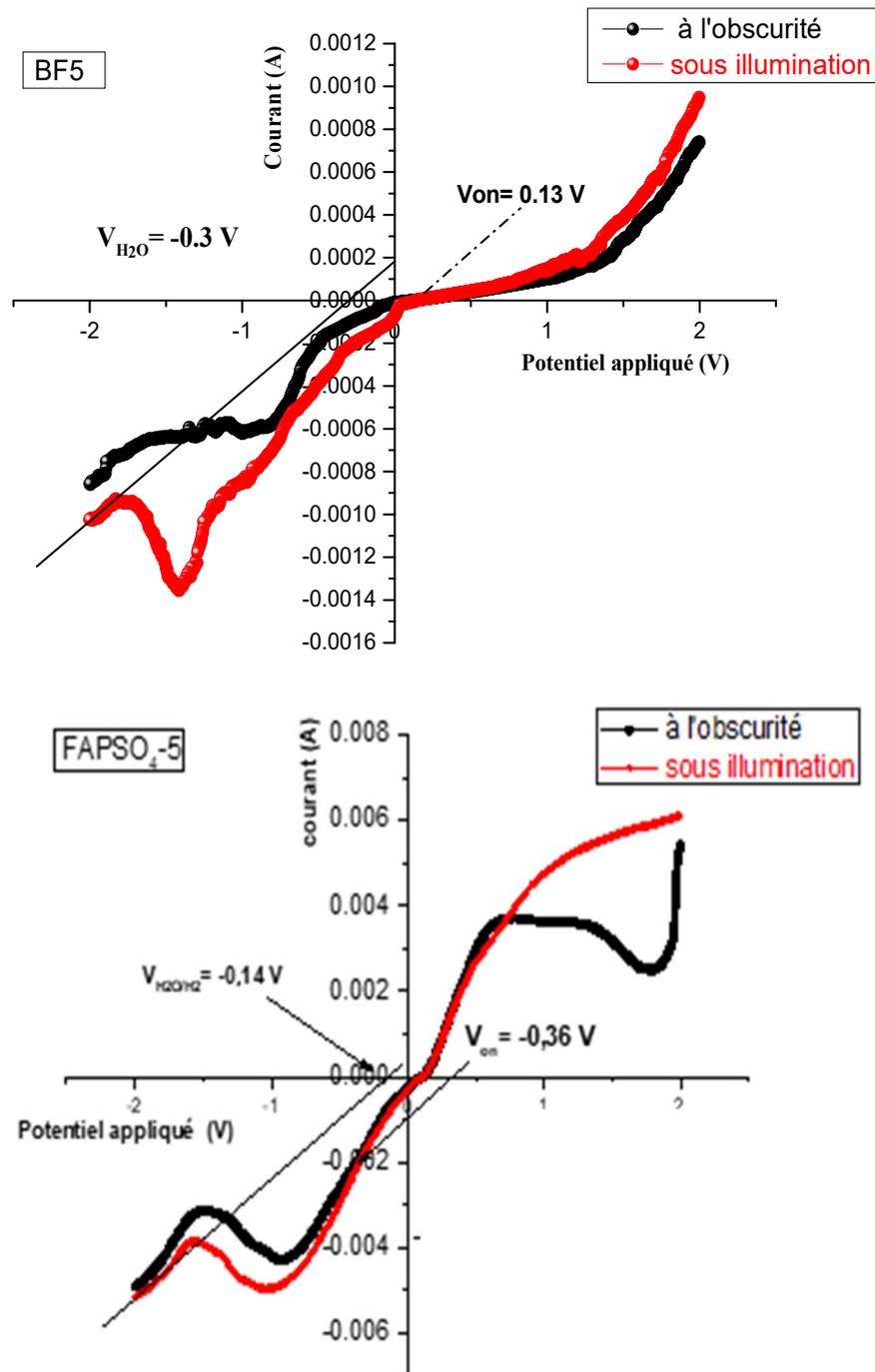
### IV.3. Propriétés photoélectrochimiques des photocatalyseurs performants

#### IV.3.1. Courbe courant-potentiel I(V)

Dans le contexte de l'étude photoélectrochimique (PEC), les mesures sont réalisées sur le catalyseur BiFAPSO<sub>4</sub>-5(5% Bi, BF<sub>5</sub>) qui a montré les meilleures performances dans ce travail. A titre comparatif, nous présenterons également les résultats obtenus pour le catalyseur FAPSO<sub>4</sub>-5 dans de précédents travaux [5]. Les courbes de polarisation I(V) ont été tracées pour analyser les propriétés électrochimiques de ces matériaux. Voici les détails spécifiques de l'expérience :

- **Conditions expérimentales** : Les tests sont effectués dans l'obscurité, puis sous irradiation en utilisant une source lumineuse appropriée. L'électrode de travail est préalablement stabilisée dans l'électrolyte avant de commencer les mesures. L'électrolyte utilisé est une solution de sulfate de sodium (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) avec une concentration de 0,5 M pour FAPSO<sub>4</sub>-5 et 0,1 M pour BF<sub>5</sub> et un pH proche de 7.
- **Mesure de la courbe I(V)** : Les courbes de polarisation I(V) ont été enregistrées en appliquant une vitesse de balayage de 10 mV/s. Le potentiel est varié dans la plage de -2 V à +2 V.

L'objectif de l'analyse de ces courbes I(V) est de déterminer le domaine de stabilité électrochimique des catalyseurs et de prédire les réactions interfaciales qui se produisent lors de l'irradiation. Ces courbes sont représentées sur la figure IV.9.



**Figure 0.9 :** Courbes  $I(V)$  de  $\text{BiFAPSO}_4\text{-5}$  et  $\text{FAPSO}_4\text{-5}$  [5] et obtenues dans l'obscurité (courbe noire) et sous illumination (courbe rouge) à une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Source de lumière : lampe en tungstène (200 W)

Une bonne stabilité électrochimique des matériaux est observée avec une densité de courant d'obscurité ( $J_d$ ) inférieure à  $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Les voltammogrammes présentent deux pics d'oxydoréduction réversibles à  $-0,98$  et  $+0,53 \text{ V}$  vs. SCE pour  $\text{FAPSO}_4\text{-5}$  [4], à  $-1,4$  et  $+1,25 \text{ V}$  pour  $\text{BiFAPSO}_4\text{-5}$ . Ces pics sont attribués au processus d'oxydoréduction  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$  [7]. Pour  $\text{BiFAPSO}_4\text{-5}$ , un autres pic d'oxydoréduction réversibles est observé à  $-0,2$  par rapport

à l'électrode de référence SCE (électrode de saturation au calomel standard) qui peut être probablement dû au couple  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}$  [8]. L'augmentation du photo-courant ( $I_{\text{ph}}$ ) le long de la région anodique indique une conductivité de type n où les électrons sont les porteurs majoritaires (Figure IV.9). De plus, la forte augmentation du courant sous -1 V et -1,4, pour le FAPSO<sub>4-5</sub> et le BiFAPSO<sub>4-5</sub> respectivement, est associée à la réduction de l'eau en hydrogène (apparition de bulles de gaz sur l'électrode) selon la réaction suivante [9] :



Les valeurs du potentiel du couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  ont été obtenues par extrapolation de la droite tangente à la courbe courant-potentiel  $I(V) : V(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,14 \text{ V}$  et  $-0,3 \text{ V}$  vs. SCE respectivement pour FAPSO<sub>4-5</sub> et BiFAPSO<sub>4-5</sub>.

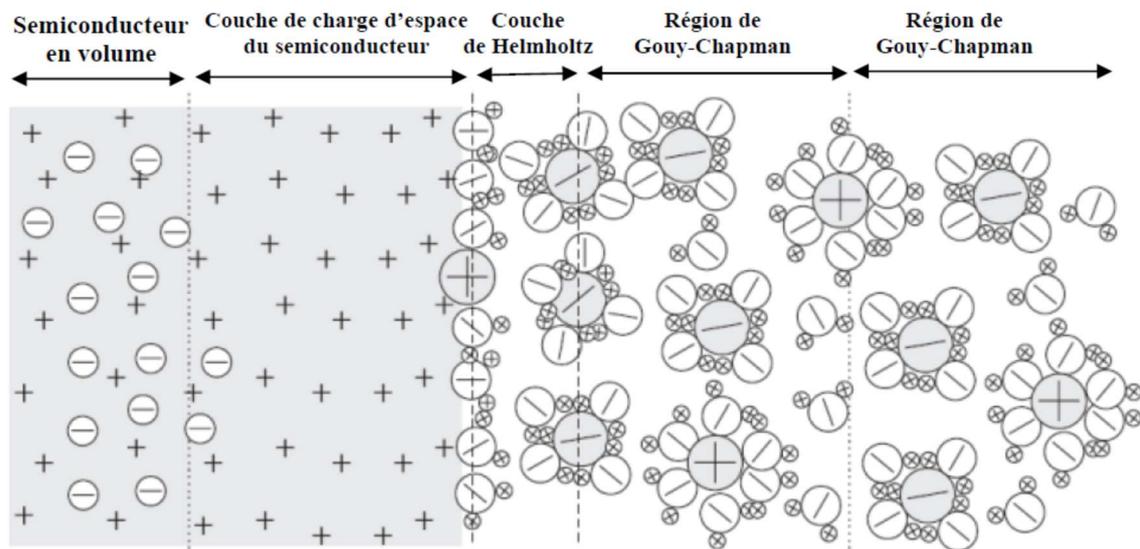
Le photo-courant est normalement généré lorsque le potentiel appliqué est supérieur au potentiel de bande plate (niveau de Fermi) d'un matériau semi-conducteur de type n, selon la théorie. Cependant, en réalité, le photo-courant apparaît à un potentiel plus positif en raison des recombinaisons et/ou des glissements de bande, par rapport à l'électrolyte, causés par l'accumulation de charges en surface. Ce potentiel est appelé potentiel d'apparition du photo-courant ( $V_{\text{on}}$ , également connu sous le nom de potentiel de début) [10].

Les courbes  $I(V)$  montrent que FAPSO<sub>4-5</sub> présente un potentiel d'apparition du photo-courant plus faible ( $V_{\text{on}} = -0.36 \text{ V}$ ) que BiFAPSO<sub>4-5</sub> ( $V_{\text{on}} = +0.13 \text{ V}$ ). Ainsi, FAPSO<sub>4-5</sub> devrait avoir une meilleure activité photocatalytique [11].

### IV.3.2. Détermination du potentiel de bande plate ( $V_{\text{bp}}$ ) par la méthode de Mott-Schottky

Pour un semiconducteur de type n, où le niveau de Fermi est plus élevé que le potentiel redox de l'électrolyte, un transfert des électrons excités dans la BC du semiconducteur à travers l'interface vers l'électrolyte assure l'équilibre. Une accumulation de charges négatives dans l'électrolyte associée à une accumulation de charges positives dans le semiconducteur est ainsi obtenue, créant une barrière énergétique représentée par la courbure des bandes vers le haut pour un SC de type n (vers le bas pour un SC de type p). Plus la barrière énergétique est grande, plus le transfert d'électrons est difficile. Les électrons sont ainsi confinés dans le semiconducteur alors que les charges positives sont confinées dans l'électrolyte. L'accumulation d'électrons dans le semiconducteur crée une zone de charge d'espace, ou zone de déplétion, qui peut être modélisée dans un circuit électrique équivalent par une capacitance,  $C_{\text{sc}}$ , qui empêche le transfert électronique du semiconducteur vers l'électrolyte. Du côté de l'électrolyte se forme une double couche,

composée des couches de Helmholtz et de Gouy-Chapman, qui peut aussi être modélisée par une capacitance avec un élément représentant la couche de Helmholtz,  $C_H$ , et un élément représentant la couche de Gouy-Chapman,  $C_G$ . Ce comportement à l'interface catalyseur/électrolyte est schématisé à la figure IV.10 [5].



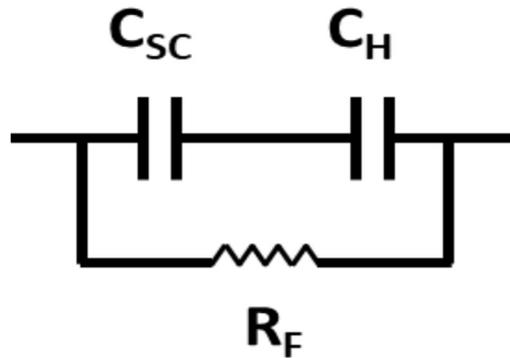
**Figure 0.10** : Répartition des charges à l'interface catalyseur/électrolyte [12]

Le niveau de Fermi varie selon le potentiel électrochimique appliqué. L'application d'un potentiel électrochimique négatif, par exemple, va augmenter le niveau de Fermi et vice-versa. Par ailleurs, l'application d'un potentiel au semiconducteur conduit également au déplacement des niveaux d'énergie (en eV) par une quantité égale au potentiel (en V) mais de sens opposé. Le potentiel appliqué pour lequel le niveau de Fermi du semiconducteur est égal au potentiel redox de l'électrolyte est appelé potentiel de bande plate  $E_{FB}$ . Dans certains cas, l'énergie de la BC d'un semiconducteur dopé peut être égale à  $E_{FB}$ . Ainsi, la connaissance des valeurs de la BC et du gap  $E_g$  permet de trouver la valeur de la BV, et ainsi positionner les bandes du semiconducteur. Le potentiel de la bande plate est déterminé par analyse Mott-Schottky [5].

L'analyse de Mott-Schottky permet de mesurer l'énergie de bande plate ( $E_{FB}$ ) d'un semiconducteur ainsi que la densité de charge ( $N_D$ ) à l'interface semiconducteur/électrolyte. [13], [14]. La capacitance de la zone de déplétion varie en fonction du potentiel appliqué à l'interface solide/liquide, ce qui permet de déterminer le positionnement des bandes de valence (VB) et de conduction (CB), ainsi que  $E_{FB}$ .

Comme mentionné précédemment, l'interface peut être modélisée par un circuit équivalent constitué de deux capacités en série :  $C_{SC}$  qui représente la capacité de la zone de

déplétion dans le semiconducteur et  $C_H$  est la capacité de la double couche de Helmholtz, ces deux capacités étant en parallèle avec la résistance de Faraday  $R_F$  reflétant le transfert de charge (Figure IV.11).



**Figure 0.11 :** Circuit équivalent utilisé pour la modélisation de l'interface électrode semiconductrice/électrolyte [15]

Le potentiel de la bande plate ( $V_{bp}$ ) est défini comme étant le potentiel qu'il faut appliquer au semiconducteur pour faire annuler la courbure des bandes à l'interface et où le photo-courant ( $I_{ph}$ ) commence à apparaître.

Une relation directe existe entre la photo-activité et la position énergétique des bandes du semiconducteur. La mesure de la capacité de l'interface FAPSO<sub>4-5</sub>/électrolyte et BiFAPSO<sub>4-5</sub>/électrolyte, permet de déterminer le potentiel de bande plate ( $V_{bp}$ ) et le type (p) ou (n) du photocatalyseur. La figure III.12 représente les courbes Mott-Schottky : capacitance surfacique  $C^{-2}$  en fonction du potentiel, des catalyseurs FAPSO<sub>4-5</sub> et BiFAPSO<sub>4-5</sub>, enregistrées à une fréquence de 10 kHz et 1kHz respectivement. Dans la région linéaire,  $C^{-2}$  est défini par :

$$C^{-2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} \left( V - V_{bp} - \frac{KT}{e} \right) \quad (IV.2)$$

avec :

$e$  : charge de l'électron

$N_D$  : densité des porteurs de charge

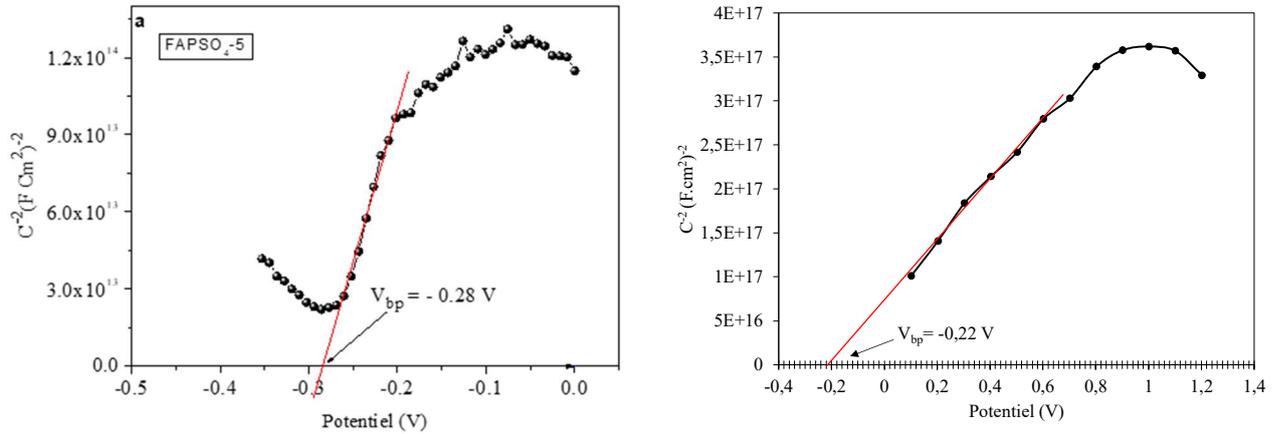
$\epsilon_0$  : permittivité du vide ( $8,85 \times 10^{12} \text{ Fm}^{-1}$ )

$\epsilon$  : constante diélectrique du matériau

$KT/e \sim 25 \text{ mV}$  à température ambiante et peut être généralement négligé

Les deux échantillons FAPSO<sub>4-5</sub> et BiFAPSO<sub>4-5</sub> présentent un photo-courant anodique. Les courbes  $C^{-2}(V)$  présentent toute une droite de Mott-Schottky de pente positive caractéristique d'une conduction de type n (Figure IV.12). Ce résultat est en accord avec les travaux de A. Boudjemaa et al. [9] pour l'hématite pure.

Les potentiels de bande plate sont déterminés par extrapolation de la partie linéaire des courbes de Mott-Schottky (Figure IV.12a et b). On obtient  $V_{bp} = -0,28$  V et  $-0,22$  V pour FAPSO<sub>4-5</sub> et BiFAPSO<sub>4-5</sub> respectivement. Ces valeurs sont différentes des valeurs du potentiel d'apparition du photo-courant obtenues à partir des mesures de  $I(V)$  :  $V_{on} = -0,36$  V et  $0,13$  V pour FAPSO<sub>4-5</sub> et BiFAPSO<sub>4-5</sub> respectivement. On n'observe pas de corrélation simple entre  $V_{bp}$  et  $V_{on}$  mais  $V_{bp}$  est systématiquement plus faible, ce qui suggère l'existence d'états de surface dans la région de la bande interdite qui peuvent ainsi piéger les électrons [16].



**Figure IV.12 :** Courbes de Mott-Schottky des catalyseurs (a) FAPSO<sub>4-5</sub>, (b) BiFAPSO<sub>4-5</sub>.

## IV.4. Mécanisme de réduction photocatalytique de l'eau

### IV.4.1. Diagramme énergétique de FAPSO<sub>4-5</sub> et BiFAPSO<sub>4-5</sub>

Les différentes caractérisations physico-chimiques et électrochimiques permettent d'établir les diagrammes énergétiques des bandes des photocatalyseurs dopés : FAPSO<sub>4-5</sub>, BiFAPSO<sub>4-5</sub> (Figure IV.13). Les énergies du haut de la bande de valence ( $E_{BV}$ ) et du bas de la bande de conduction ( $E_{BC}$ ) ont été déterminées en utilisant les relations suivantes :

$$\begin{aligned} E_{BC} &= V_{bd} - E_a \\ E_{BV} &= E_{BC} + E_g \quad (\text{IV.4}) \end{aligned}$$

Où  $V_{bp}$  est le potentiel de bande plate et  $E_g$  est le gap. Les valeurs de  $V_{bp}$  et  $E_g$  sont respectivement indiquées sur la figure IV.12 et au tableau III.3 du chapitre III.

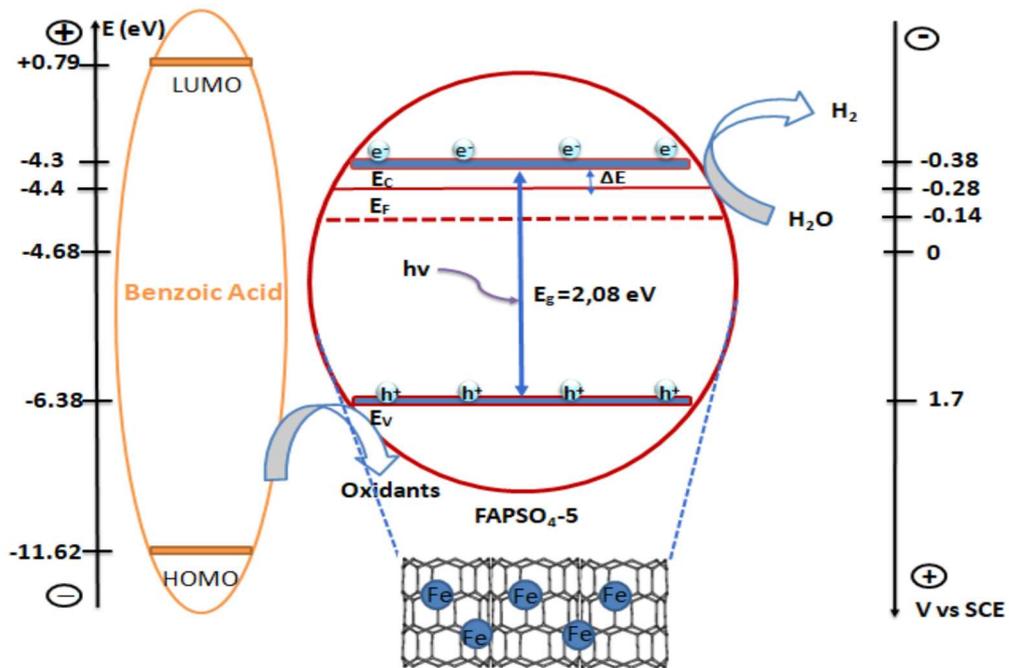
Pour les semiconducteurs de type n, le niveau de Fermi ( $E_F$ ) se trouve dans la bande d'impureté située juste en dessous du bas de la bande de conduction ( $E_{BC}$ ) et la différence  $E_a = E_{BC} - E_f$  est de l'ordre de 0,1 eV pour les complexes d'oxyde de fer lorsque la conductivité

est inférieure à  $10^{-1}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  [17], ce qui est généralement le cas pour les zéolites microporeuses contenant du fer [18]. Par conséquent, les valeurs du potentiel du bas de la bande de conduction peuvent être respectivement estimées à  $E_{BC} = -0,38\text{ V}$  et  $-0,32\text{ V}$  vs SCE pour  $\text{FAPSO}_4\text{-5}$  et  $\text{BiFAPSO}_4\text{-5}$ . En associant les valeurs d'énergies de gap indiquées au chapitre III (Tableau III.3), les potentiels du haut de la bande de valence sont respectivement estimés à  $1,7\text{ V}$  et  $1,41\text{ V}$  vs. SCE pour  $\text{FAPSO}_4\text{-5}$  et  $\text{BiFAPSO}_4\text{-5}$ .

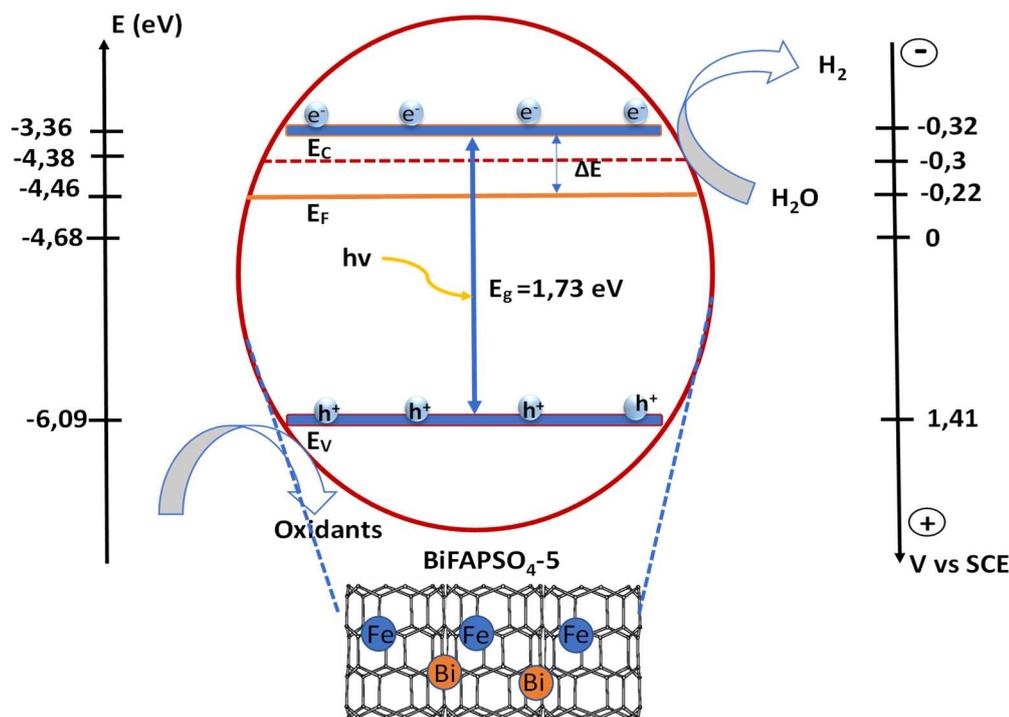
Nous constatons que les bas des bandes de conduction de  $\text{FAPSO}_4\text{-5}$  et  $\text{BiFAPSO}_4\text{-5}$  sont positionnées à des potentiels plus négatifs que  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  respectivement de  $-0,14\text{ V}$  vs SCE et  $-0,3\text{ V}$  vs ECS, ce qui justifie l'évolution spontanée de la production d'hydrogène sous illumination visible.

Lorsque les catalyseurs étudiés sont irradiés avec des photons d'énergie supérieure ou égale à l'énergie du gap, les transitions électroniques de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) vont créer des paires électrons/trous ( $e^-/h^+$ ). Au fur et à mesure que les électrons libres de la BC interagissent avec les molécules d'eau pour les réduire en hydrogène, les trous libres photogénérés au niveau de la BV, seront capturés par les espèces BV, réduisant ainsi les recombinaisons ( $e^-/h^+$ ) et/ou l'oxydation des molécules d'eau.

L'ajout d'un capteur de trous permet d'extraire rapidement les trous du catalyseur et ainsi de réduire leur accumulation et les recombinaisons qui en résultent [19].



**Figure 0.12 :** Diagrammes énergétiques des interfaces  $\text{FAPSO}_4\text{-5}/\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.5M) [5]



**Figure 0.13 :** Diagrammes énergétiques des interfaces  $\text{BiFAPSO}_4\text{-5}/\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1 M)

## IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre, des silicoaluminophosphates co-dopés au Bi et Fe ont été testés pour la réaction de photo-réduction de l'eau en hydrogène afin d'étudier leur activité photocatalytique.

Les résultats de cette étude ont révélé que le matériau  $\text{BiFAPSO}_4\text{-5}$  (5% Bi, BF5) présente un excellent rendement photocatalytique dans le domaine du visible. Une optimisation de certains paramètres intervenant dans la réaction a été faite pour aboutir aux meilleures conditions expérimentales.

Les caractérisations photoélectrochimiques ont permis d'expliquer la réactivité des catalyseurs et d'établir leurs diagrammes énergétiques pour enfin proposer un mécanisme réactionnel de la photo-réduction de l'eau.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] I. GHIAT, THESE DE DOCTORAT, U.S.T.H.B-ALGER, 2019.
- [2] H. HENTIT, A. BOUDJEMAA, A. BOUCHAMA, J. C. JUMAS, K. BACHARI, AND M. S. OUALI, *MATER. RES. BULL.*, 106 (2018) 418.
- [3] I. GHIAT, A. BOUDJEMAA, A. SAADI, K. BACHARI, N. J. COVILLE, J. PHOTOCHEM. PHOTOBIOLOG. A CHEM, 382 (2019) 111952.
- [4] M.J. BERR, P. WAGNER, S. FISCHBACH, A VANESKI., *APPL. PHYS. LETT*, 100 (2012) 223903.
- [5] S. LARBAOUI, THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS, 2022.
- [6] T. GADGIL, N. IBRAYEV, N. NURAJE, HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS. GREEN CHEMISTRY AND SUSTAINABLE TECHNOLOGY. SPRINGER, BERLIN, HEIDELBERG, 2015.
- [7] H. KENFOUD, N. NASRALLAH, O. BAALOUJ, D. MEZIANI, T. CHAABANE, AND M. TRARI, *OPTIK (STUTTG.)*, 223 (2020) 165610 .
- [8] P.MAGRI, THÈSE DE DOCTORAT, UNIVERSITÉ DE LORRAINE, 1995
- [9] A. BOUDJEMAA, S. BOUMAZA, M. TRARI, R. BOUARAB, AND A. BOUGUELIA, *INT. J. HYDROGEN ENERGY*, 34 (2009) 4268.
- [10] A. LOUCIF, THESE DOCTORAT, UNIVERSITE DE GRENOBLE, FRANCE, 2012.
- [11] G.Q. LIU, Y. YANG, Y. LI, L. WU, Q. XU, J. ZHU, *ACS MATER. LETT.*, 2 (2020) 1555.
- [12] R. BERANEK, *ADV. PHYS. CHEM.* (2011) 80.
- [13] G. NATU, P. HASIN, Z. HUANG, Z. JI, M. HE, AND Y. WU, *J. APPL. MATER. INTERFACES*, 4 (2012) 5922.
- [14] A. ADÁN-MÁS, T. M. SILVA, L. GUERLOU-DEMOURGUES, AND M. F. G, *J. ELECTROCHIM. ACTA*, 289 (2018) 47.
- [15] D. VANMAEKELBERGH, *J. ELECTROCHIM. ACTA*, 37 (1992) 837.
- [16] G. ALLAIS, G. VACQUIER, AND H. TRAORE, *PHYS. STAT. SOL*, 132 (1992) 433.
- [17] Y. ZHOU, Y. QIN, W. DAI, AND X. LUO, *ACS OMEGA*, 4 (2019) 546.
- [18] T. PUANGPETCH, S. CHAVADEJ, T. SREETHAWONG, *ENERGY CONVERS. MANAG.*, 52 (2011) 2256.
- [19] S. LARBAOUI, H. HENTIT, A. BENTOUAMI, C. BELAYACHI, A. BOUDJEMAA, K. BACHARI, M.T SOUGRATI AND P.E. LIPPENS, *MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS*, 332(2022)111709.

# CONCLUSION GENERALE

Le but de ce travail était de préparer des catalyseurs à base de SAPO<sub>4-5</sub> modifiés par l'insertion de bismuth et/ou fer, les caractériser puis les valoriser dans une réaction photocatalytique

Une série de catalyseurs a été synthétisée par voie hydrothermale. Il s'agit des solide AlPO<sub>4-5</sub>, le BiSAPO<sub>4-5</sub>, le FAPSO<sub>4-5</sub> et le BiFAPSO<sub>4-5</sub> préparés à différent taux de bismuth (1, 3 et 5%). Les solides obtenus ont été caractérisé par différentes techniques à savoir, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (DRS) et analyses photo-électrochimiques.

L'analyse structurale par DRX a permis de vérifier que, mis à part le BiSAPO<sub>4-5</sub>, la phase structurale AFI (AlPO<sub>4-5</sub>) a bien été obtenue, avec une grande pureté, même après insertion du fer et/ou du bismuth. Les paramètres de maille ne sont apparemment pas affectés par l'insertion des éléments métalliques dans la charpente AFI ce qui laisse suggérer que les métaux ont été introduit dans la charpente

La détermination des valeurs du gap optique par DRS a permis de déduire que l'insertion du fer améliore les propriétés d'absorption dans le domaine du visible en réduisant la valeur du gap de AlPO<sub>4-5</sub>. Ceci permet de prédire une bonne activité photocatalytique des matériaux dopés au fer (FAPSO<sub>4-5</sub> et BiFAPSO<sub>4-5</sub>).

Lors de l'évaluation des propriétés photocatalytiques des catalyseurs, pour la réaction de production de l'hydrogène à partir de l'eau, sous rayonnement visible, le catalyseur contenant le taux de bismuth (5% Bi) a présenté la meilleure activité. Des caractérisations photoélectrochimiques ont été réalisées afin de prouver la production exclusive d'hydrogène et de proposer des schémas énergétiques des interfaces catalyseur/électrolyte pour interpréter les mécanismes réactionnel photocatalytiques.

Comme perspectives à cette étude, il est essentiel d'effectuer une optimisation des coûts et de l'impact environnemental lors de la préparation des catalyseurs afin de les utiliser à une échelle plus vaste. Une approche envisageable consiste à explorer l'utilisation de précurseurs d'origine naturelle.

## ملخص

تركز هذه المذكرة على إعداد وتوصيف واستغلال محفزات معدنية مدمجة في غراييل جزيئية. يتم إدراج المعادن المستخدمة، وهي البزموت والحديد، في هيكل السيليكو اليمينوفوسفات بواسطة الاستبدال المتماثل أثناء التحضير الحراري المائي. تسمى المحفزات المحضرة والتي يتم تدعيمها بالحديد و/أو البزموت بأسماء  $FAPSO_4-5$  و  $BiFAPSO_4-5$  والتي تحتوي على نسب مختلفة من البزموت (1%، 3% و 5%). يتم توصيف المواد المحضرة بواسطة تقنيات الانعراج السيني (DRX)، والتحليل الطيفي عن طريق الانعكاس المتناثر، والتحليل الكهروضوئي. يتم استغلال هذه المحفزات في تفاعل إنتاج الهيدروجين عن طريق ارجاع الضوء للماء في محلول مائي بواسطة التحفيز الضوئي. الكلمات المفتاحية : الغراييل الجزيئية، الاستبدال المتماثل ، التحفيز الضوئي.

## Résumé

Ce mémoire se concentre sur la préparation, la caractérisation et l'exploitation de catalyseurs à base de métaux insérés dans des tamis moléculaires. Les métaux utilisés, le bismuth et le fer, sont insérés dans la structure des silicoaluminophosphates par substitution isomorphe lors de la synthèse hydrothermale. Les catalyseurs obtenus, dopés avec du fer et/ou du bismuth, sont nommés  $FAPSO_4-5$  et  $BiFAPSO_4-5$  qui présentent différents taux de bismuth (1%, 3% et 5%). Les matériaux préparés sont caractérisés à par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie à réflexion diffuse et analyse photoélectrochimique. Ces catalyseurs sont valorisés dans une réaction de production de l'hydrogène par photo-réduction de l'eau en solution aqueuse par photocatalyse.

**Mots-clés :** Tamis moléculaire, substitution isomorphe, photocatalyse.

## Abstract

This thesis deals with the preparation, characterization and exploitation of metal-based catalysts inserted into molecular sieves. The two metals, bismuth and iron, are inserted into the structure of silicoaluminophosphates by isomorphic substitution during hydrothermal synthesis. The resulting iron- and/or bismuth-doped catalysts are called  $FAPSO_4-5$  and  $BiFAPSO_4-5$ , with different levels of bismuth (1%, 3% and 5%). The prepared materials are characterized by X-ray diffraction (XRD), diffuse reflection spectroscopy and photoelectrochemical analysis. These catalysts are used in a reaction to produce hydrogen by photocatalytic photoreduction of water in aqueous solution.

**Keywords:** Molecular sieve, isomorphic substitution, photocatalysis.