

THÈSE

En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat LMD

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Présentée par

M^{elle} BELAYACHI Cherifa

Sujet

Étude Structurale de Catalyseurs
Multifonctionnels à Base
d'aluminophosphates Dopés aux Métaux

Soutenu le : 16/04/2026 devant le jury composé de

M. Abdelkader BOUKORTT	Professeur	Univ. Mostaganem	Président
M. Abdelkrim HASNAOUI	Professeur	Univ. Oran	Examineur
M. Mohamed TRARI	Professeur	USTHB, Alger	Examineur
M. Abdelaziz BOUKRA	Professeur	Univ. Mostaganem	Examineur
Mme Hafidha HENTIT	Professeur	Univ. Mostaganem	Directrice de thèse
M. Pierre-Emmanuel LIPPENS	Directeur de recherche	ICGM, Montpellier	Co-directeur de thèse
Mme Amel BOUDJEMAA	Directeur de recherche	CRAPC, Tipaza	Membre invité
M. Abdelhadi BENTOUAMI	Professeur	Univ. Mostaganem	Membre invité

Année universitaire 2025/2026

EPIGRAPH

*“In the silent places between theory and experiment,
I found not only the laws of nature, but the quiet rhythm of resilience,
the echo of joy in discovery, and the strength to keep searching,
even when the answers whispered back in silence”*

DÉDICACE

À ma chère famille,

À mon père,

À ma mère,

À mes frères et à ma sœur,

Je dédie ce travail.

À la mémoire de Yuki & Weasley.

REMERCIEMENTS

Je tiens avant tout à exprimer ma profonde gratitude à *mes parents* (Lotfi Mounfaloti Belayachi et Fatima Zohra Khelifa), qui ont constitué le pilier constant sur lequel je me suis appuyée à chaque étape de ma vie. Au-delà de leur soutien indéfectible, ils m'ont surtout transmis des valeurs essentielles, en particulier le sens de l'intégrité et l'exigence d'être honnête et correcte, quelles que soient les circonstances. Leur présence, leur confiance et leurs encouragements ont été déterminants tout au long de ce parcours, et particulièrement durant les années exigeantes de cette thèse. Merci de m'avoir tant appris.

J'adresse mes remerciements à *Mme Hafidha Hentit*, directrice de cette thèse et chef d'équipe au sein du Laboratoire de Valorisation des Matériaux (LVM), pour l'encadrement scientifique assuré tout au long de la réalisation de ce travail doctoral. Les orientations proposées, les échanges scientifiques menés au cours de cette période ainsi que les remarques formulées ont contribué à la progression de ce travail et à l'évolution de ses différents axes de recherche. Je la remercie également pour la disponibilité accordée lors des différentes étapes de ce projet, tant sur le plan expérimental que dans le cadre de la rédaction du manuscrit. L'accompagnement méthodologique et la confiance qu'elle m'a accordée dans mon jugement et ma vision scientifique ont constitué une base essentielle dans la conduite et la maturation de ce travail de recherche.

Je remercie *M. Pierre-Emmanuel Lippens*, co-directeur de cette thèse et directeur de recherche à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM), au sein de l'équipe AIME. Nos nombreuses discussions, toujours enrichissantes, ses conseils particulièrement précieux ainsi que ses remarques constructives ont largement contribué à l'évolution de ce travail. Je le remercie tout spécialement pour son accueil chaleureux lors de mes séjours à Montpellier et pour le soutien qu'il m'a apporté bien au-delà du cadre strict de la recherche, facilitant mon intégration et mes conditions de séjours et de travail. Les moments d'échange, notamment lors de nos déplacements, ont été pour moi l'occasion de discussions culturelles riches et variées, que j'ai grandement appréciées. Ma rencontre avec *M. Lippens* et la collaboration établie au cours de ce travail ont constitué une expérience particulièrement mémorable, qui m'a permis de mûrir dans ma démarche scientifique.

Je remercie *M. Abdelkader Boukortt*, responsable du Comité de la Formation Doctorale (CFD) et président de ce jury, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider cette

soutenance. Mes remerciements s'adressent également à **M. Mohamed Trari**, **M. Abdelkrim Hasnaoui** et **M. Abdelaziz Boukra**, examinateurs, pour l'attention portée à ce travail et pour l'évaluation scientifique qu'ils en ont faite. Je remercie par ailleurs **Mme Amel Boudjemaa** et **M. Abdelhadi Bentouami**, membres invités du jury, pour leur participation et pour l'intérêt manifesté à l'égard de cette thèse.

Au-delà du cadre académique, je souhaite également exprimer ma reconnaissance à **ma famille**, dont le soutien et la présence m'ont été inestimables tout au long de ce parcours.

Je souhaite adresser une pensée particulière à mon grand frère **Fayçal**, qui a toujours été pour moi un protecteur et, à bien des égards, un second père. Tel un pilier solide, il a su être présent à chaque étape, avec une discrétion remarquable, telle une ancre silencieuse me maintenant en équilibre lorsque les vents devenaient trop forts. Son soutien inconditionnel, depuis mon plus jeune âge, a constitué un repère essentiel sur lequel j'ai toujours pu compter.

Je tiens également à remercier mon frère **Nouredine**, dont l'humour inimitable et omniprésent, l'esprit léger et la vivacité ont souvent apporté un réconfort précieux dans les moments plus lourds. Sa sagesse, son humanité, sa curiosité et son sens du sarcasme ont su alléger bien des nuits, tandis que son soutien, ses encouragements et sa foi sincère en mes compétences m'ont permis d'avancer avec davantage de sérénité. À sa manière, il a lui aussi été un pilier sur lequel j'ai toujours pu m'appuyer.

Je souhaite adresser des remerciements tout particuliers à ma petite sœur **Sarah**, ma « *built-in best friend* ». Les mots me manquent pour décrire les moments de rire, de légèreté et de joie partagés à ses côtés, surtout lorsque tout me semblait frustrant. Je la remercie d'avoir toujours su me faire rire lorsque j'en avais le plus besoin, d'avoir été une confidente attentive et une présence constante et réconfortante. À mon tour de lui rappeler, avec affection, que le moment viendra bientôt où elle soutiendra son propre mémoire ; je serai alors là pour la soutenir... et peut-être aussi pour l'embêter, comme elle a si souvent su le faire aux instants précis où je m'installais pour écrire cette thèse. Après tout, c'est sans doute à cela que sert une sœur.

J'exprime toute mon affection et ma reconnaissance à ma **tante Souad**, véritable seconde maman, dont la bienveillance, la présence et l'amour ont toujours été pour moi une source profonde de réconfort. Ma gratitude va aussi à mon **oncle Mourad**, pour son soutien moral et la confiance

sincère qu'il n'a jamais cessé de m'accorder, et à mon **oncle Saad**, pour sa gentillesse, son humanité et la foi qu'il a toujours placée en moi, si souvent source d'apaisement. Je tiens enfin à remercier **Karim**, mon petit cousin, que j'admire profondément et dont je suis très fier, pour les moments précieux de rires et de partage autour des films et des séries, les promenades au parc, ainsi que pour nos discussions pleines de curiosité et d'espoir en l'avenir.

J'adresse un remerciement tout particulier à **M. Abdelaziz Boukra** et son épouse **Mme Yamina Bencherif** pour le soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de mon parcours universitaire. Bien au-delà de leur rôle de mentors, ils ont été pour moi de véritables modèles d'intégrité, d'esprit critique et de rigueur, tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Leurs échanges, toujours riches et stimulants, ont contribué à élargir ma réflexion et à façonner la chercheuse que je suis aujourd'hui. Leur confiance, leurs principes et leur bienveillance ont constitué des repères essentiels, sources d'inspiration et d'équilibre tout au long de ce chemin.

Je souhaite également remercier les membres de l'**ICGM** qui, par leur aide et leur disponibilité, ont contribué de manière significative au bon déroulement de ce travail. Je remercie **Bernard Fraisse** pour son accompagnement lors des manipulations de diffraction des rayons X, son engagement à transmettre avec rigueur et pédagogie, ainsi que pour sa bienveillance et son sens de l'humour qui ont rendu ces séances particulièrement agréables. Mes remerciements s'adressent également à **Emmanuel Fernandez** pour son dévouement et son aide précieuse dont j'ai bénéficié dans la prise en main et l'apprentissage de la spectroscopie RMN. Je remercie par ailleurs **Moulay-Tahar Sougrati**, **Nicolas Donzel** et **Julien Fullenwarth** pour leur accueil chaleureux, leur disponibilité et leur gentillesse, qui ont facilité mon intégration au sein de l'équipe. Enfin, je remercie **Nathalie Marcotte** pour son rôle dans le cadre du projet PHC-TASSILI, dont le soutien a contribué au bon déroulement de ce travail de thèse.

Je remercie l'ensemble des membres du Laboratoire de Valorisation des Matériaux (**LVM**), particulièrement le directeur **M. Abdellah Aziz**, **Mme Meriem Daoud** et **M. Ali Belaroussi**, pour leur aide sur le plan expérimental, leur esprit d'équipe motivant et leur bonne humeur.

Je souhaite adresser des remerciements chaleureux à **Mme Wassila Leila Rahal**, pour qui les mots peinent à traduire toute ma reconnaissance. Sa présence a toujours été une véritable source d'énergie positive. Sa bienveillance, sa foi sincère en mes capacités et son soutien moral ont souvent constitué un réconfort précieux. Merci infiniment.

Je remercie également **M. Belhouari Aissa**, dont l'esprit critique et les échanges scientifiques stimulants m'ont souvent défié. Je lui suis reconnaissante pour son soutien précieux et la confiance qu'il m'a accordée durant mon cursus.

Je remercie également **Mme Meghoufel Faiza Zahira** pour son soutien moral, sa disponibilité, sa foi en mes compétences et ses prières sincères pour ma réussite.

Enfin, je remercie du fond du cœur l'ensemble des enseignants de la Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique (**FSEI**) pour leur dévouement dans ma formation durant les trois cycles de licence, master et doctorat.

Je tiens également à remercier **Rania Bendahmene** pour son accompagnement durant mes stages, pour m'avoir fait découvrir la beauté de la ville de Montpellier, pour les moments de rires et de partages agréables et, surtout, pour son accueil généreux dans son humble demeure. Je chéris profondément les souvenirs passés avec elle.

Je remercie enfin mes amis les plus proches, à la fois compagnons de route, collègues et complices, qui ont partagé avec moi cette aventure humaine et scientifique.

Je remercie très sincèrement **Hamed Esseddik Bekki** et **Ramzi Abdelmoutaleb Debba**, anciens membres de la **Phoenix team**, bien plus que des amis : de véritables frères et compagnons de l'aventure universitaire. L'esprit curieux et chaleureux de Hamed, sa générosité et sa bienveillance, ainsi que la maîtrise et la passion de Ramzi pour la chimie des matériaux, ont conçu un soutien précieux durant ce parcours. Tous deux ont contribué de manière significative à l'aboutissement de cette thèse, et je leur en suis profondément reconnaissante. Je remercie également **Mohamed Cherief**, ami et collègue de laboratoire, pour sa générosité, l'aide précieuse apportée lors des travaux expérimentaux, ainsi que pour sa gentillesse et son dévouement. Son humour, sa foi et son optimisme ont fait du laboratoire un environnement de travail agréable et humain.

J'adresse enfin des remerciements particuliers à **Salima Larbaoui** et **Wafa Djelti**, deux véritables sœurs de cœur, compagnes de cette belle aventure et complices de la vie. Je ne saurai les remercier suffisamment pour leur soutien moral constant, le partage de tant d'épreuves, aussi bien belles que difficiles, les rires, les conseils, les repas et ces précieux moments entre amies.

Leur présence et leur soutien ont largement contribué à mon évolution, tant sur le plan personnel que professionnel. Merci profondément.

Je remercie **Mehdi Belbekouche**, ami, collègue et *fellow physicist*, qui a été pour moi un repère et une source d'idées fructueuses durant cette thèse. Son esprit critique, la pertinence de ses observations et la richesse de nos échanges ont apporté clarté, sens et qualité à mes analyses. Je lui suis également très reconnaissante pour son aide précieuse dans la mise au point de ce manuscrit ; sa générosité et son engagement ont largement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Mes remerciements s'adressent enfin à mon ami de la Côte d'Ivoire, **Kevin Guillaume Sessou**, qui a été un compagnon de l'aventure universitaire et qui reste à ce jour un membre cher de ma famille. Merci Kevin de m'avoir fait découvrir ta culture.

Je souhaite également adresser mes sincères remerciements à **Mme Asia Benguireche**, **Mme Fatima Saidi** et **Mme Fouzia Zitouni**, dont le travail rigoureux, l'intégrité et la bienveillance font fonctionner avec efficacité le monde souvent exigeant de l'administration. Merci infiniment pour leur aide et leurs encouragements.

Je tiens à mentionner **Mme Safana Mahiaoui** et son époux, **M. Abdelatif Semmoud**, pour leur générosité et l'aide qu'ils m'ont apportée à différentes étapes du déroulement de cette thèse. Leur contribution m'a permis d'avancer sereinement dans ce travail.

Je ne peux clore cette partie sans mentionner **Terkia Berriah**, une véritable sœur de cœur, dont les prières m'ont accompagnée dans les moments difficiles. Je la remercie du fond du cœur pour ce soutien précieux.

Certains liens se forgent bien en amont du visible, dans ces instants que seuls les initiés reconnaissent comme les véritables *conditions initiales*. A celui ou celle dont la présence discrète mais constante a éclairé ce parcours, par des rires qui allégeaient les jours et des silences qui calmaient les doutes. Ce qui a été apporté ici dépasse les mots et les mesures. Merci d'avoir été là.

Étude structurale de catalyseurs multifonctionnels à base d'aluminophosphates dopés aux métaux

Résumé

Ce travail de thèse porte sur l'élaboration, la caractérisation et la valorisation de catalyseurs multifonctionnels à base d'aluminophosphates microporeux de type AFI ($\text{AlPO}_4\text{-5}$) dopés. Ces matériaux ont été synthétisés par voie hydrothermale en variant la nature du dopant (Si, Fe, Bi) et la concentration du bismuth inséré. L'objectif est d'optimiser leurs propriétés structurales et électroniques pour améliorer leur activité photo-induite.

Deux séries de matériaux ont été obtenues : (i) une série co-dopée Si, Fe et/ou Bi, comprenant le catalyseur $\text{BiFAPSO}_4\text{-5}$ (avec différents taux de bismuth : BF1 avec 1% Bi, BF3 avec 3% Bi, et BF5 avec 5% Bi) et le matériaux $\text{BiSAPO}_4\text{-5}$ sans fer, (ii) une série co-dopée Si et Fe (sans bismuth), de type $\text{FAPSO}_4\text{-5}$ dont une moitié a été traitée par ultrason (UFS2) et l'autre moitié conservée standard (FS2).

Une caractérisation approfondie a été menée à l'aide d'un ensemble de techniques standards et avancées : analyse thermogravimétrique (ATG), diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse EDX (MEB-EDX), analyse texturale par physisorption de l'azote (BET), spectroscopie de fluorescence X (FRX), spectroscopie de photoélectrons X (XPS), spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse (DRS), ainsi que les spectroscopies Mössbauer du ^{57}Fe , de résonance paramagnétique électronique (RPE) et de résonance magnétique nucléaire en rotation à l'angle magique (RMN-MAS).

L'efficacité des catalyseurs a été évaluée dans la réaction de photo-réduction de l'eau sous irradiation visible pour la production d'hydrogène. Des tests photocatalytiques, complétés par des mesures photo-électrochimiques (voltamétrie cyclique, Mott-Schottky, spectroscopie d'impédance photoélectrochimique) ont permis de déterminer et de comparer les paramètres énergétiques clés (positions des bandes d'énergie, densité des porteurs de charge, résistances d'interface) et d'établir une corrélation entre les performances photocatalytiques et la structure électronique des matériaux.

En parallèle, une étude théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été menée afin de modéliser l'impact du dopage sur le réseau cristallin de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et d'élucider les modifications électroniques associées. Cette approche, combinant expérimentation et modélisation, a permis de mieux comprendre les mécanismes reliant les propriétés structurales à la réactivité photocatalytique, ouvrant ainsi des perspectives pour la conception rationnelle de nouveaux matériaux dédiés à la production d'hydrogène vert.

Mots-clés : aluminophosphate microporeux, substitution isomorphe, $\text{MeAPSO}_4\text{-5}$, analyses physico-chimiques, étude DFT, propriétés structurales, photocatalyse, hydrogène vert.

Structural study of multifunctional catalysts based on metal-doped aluminophosphates

Abstract

This thesis focuses on the elaboration, characterization, and valorization of multifunctional catalysts based on doped AFI-type ($\text{AlPO}_4\text{-5}$) microporous aluminophosphates. These materials were synthesized by hydrothermal synthesis, varying the nature of the dopant (Si, Fe, Bi) and the concentration of inserted bismuth. The aim is to optimize their structural and electronic properties to enhance their photo-induced activity.

Two series of catalysts were considered: (i) a series of co-doped materials with Si, Fe, and/or Bi, including $\text{BiFAPSO}_4\text{-5}$ (with different bismuth contents: BF1 with 1% Bi, BF3 with 3% Bi, and BF5 with 5% Bi) and iron-free $\text{BiSAPO}_4\text{-5}$ material, (ii) a series of co-doped materials with Si and Fe (without bismuth), $\text{FAPSO}_4\text{-5}$, half of which was treated with ultrasound (UFS2) and the other half kept standard (FS2).

An in-depth characterization was carried out using a range of standard and advanced techniques: thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy coupled with EDX analysis (SEM-EDX), textural analysis by nitrogen physisorption (BET), X-ray fluorescence (XRF), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), diffuse reflectance UV-Visible spectroscopy (DRS), as well as ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, electron paramagnetic resonance (EPR), and magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS-NMR).

The efficiency of the catalysts was evaluated in the photo-reduction reaction of water molecules under visible irradiation for hydrogen production. Photocatalytic tests supplemented by photoelectrochemical measurements (cyclic voltammetry, Mott-Schottky, photoelectrochemical impedance spectroscopy) enabled key energy parameters (energy band positions, charge density, interfacial resistances) to be determined and compared. Finally, a correlation has been established between the photocatalytic performance and the electronic structure of the materials.

In addition, a theoretical study based on density functional theory (DFT) calculations was undertaken to model the impact of doping on the crystal structure of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ and to elucidate the resulting electronic modifications. This approach, combining experimentation and modeling, has provided insight into the mechanisms linking structural properties to photocatalytic reactivity, thus opening up prospects for the rational design of new high-performance materials dedicated to green hydrogen production.

Keywords: microporous aluminophosphate, isomorphic substitution, $\text{MeAPSO}_4\text{-5}$, physico-chemical characterization, DFT study, structural properties, photocatalysis, green hydrogen.

الدراسة البنيوية لمحفزات متعددة الوظائف مشكلة من فوسفات الألمنيوم

مشوب بعناصر معدنية

الملخص

تتناول هذه الأطروحة تحضير، توصيف و تثمين محفزات متعددة الوظائف مشكلة من فوسفات الألمنيوم المكرومسامي ذو البنية البلورية AFI (5-4 AIPO) المشوب بعدة عناصر.

صنعت هذه المواد بطريقة حرارية مائية من خلال تغيير طبيعة العنصر المقدم (Bi، Fe، Si)، وتركيز Bi المضاف بهدف تحسين خصائصها الإلكترونية والهيكلية لتعزيز نشاطها المحفز بالضوء. على هذا الأساس، حضرت سلسلتين من المواد: (أ) السلسلة الأولى التي تتضمن المحفز 5-4 BiFAPSO أين تم اقحام العناصر Si و Fe أو Bi بنسب مختلفة من البزموت بالإضافة إلى 5-4 BiSAPO بدون حديد، (ب) سلسلة مضاف إليها Si و Fe (بدون بزموت)، من نوع 5-4 FAPSO، عولجت نصف الكمية منها بالموجات فوق الصوتية (UFS2) وبقي النصف الآخر في حالته المصنعة (FS2). تمت مقارنة هذه المواد المحضرة بعينة من 5-4 AIPO خالي من العناصر المضافة.

تم إجراء توصيف دقيق لهذه المواد باستخدام مجموعة من التقنيات القياسية و المتقدمة و التي تتمثل في: التحليل الحراري الوزني (ATG)، إنعراج الأشعة السينية (DRX)، التحليل المجهرى بالمسح الإلكتروني المقترن بالتحليل العنصري (MEB-EDX)، التحليل النسيجي عن طريق الامتزاز الفيزيائي للنيتروجين (BET)، التحليل العنصري بالفلورة بالأشعة السينية (FRX)، التحليل الطيفي الفوتوإلكتروني (XPS)، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية بالانعكاس المنتشر (DRS)، بالإضافة إلى التحليل الطيفي الرنيني النووي بأشعة غاما لعنصر الحديد، الرنين المغناطيسي الإلكتروني (RPE)، والرنين المغناطيسي النووي بالدوران بزواوية سحرية (RMN-MAS).

قيمت فعالية المحفزات في تفاعل الإرجاع الضوئي لجزيئات الماء تحت إشعاع مرئي لإنتاج الهيدروجين. وقد سمحت إختبارات التحفيز الضوئي مرفقة بتحليل كهروكيميائية ضوئية (القياس الدوري الفولت أمبيرمترى، تحليل موت-شونكي، الطيف الكهروكيميائي للمقاومة) بتحديد ومقارنة المؤشرات الطاقوية الرئيسية (مواقع نطاقات الطاقة، كثافة حاملات الشحن، المقاومات السطحية) و الربط بين الأداء التحفيزي الضوئي و البنية الإلكترونية للمواد.

بالتوازي، تم إجراء دراسة نظرية باستخدام حسابات نظرية الدالة الكثافية (DFT) بهدف نمذجة تأثير التشويب على الشبكة البلورية لـ 5-4 AIPO وتوضيح التغيرات الإلكترونية الناتجة. وقد أتاح هذا النهج المزدوج، التجريبي والنظري، فهماً أعمق للآليات التي تربط بين البنية الجزيئية والنشاط الضوئي التحفيزي، مما يفتح آفاقاً جديدة لتصميم مواد مبتكرة موجهة نحو إنتاج الهيدروجين الأخضر.

الكلمات المفتاحية: فوسفات الألمنيوم المكرومسامي، الاستبدال المتماثل، التوصيف الفيزيائي-الكيميائي، نظرية الدالة الكثافية، الخصائص البنيوية، التحفيز الضوئي، الهيدروجين الأخضر.

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
I. CHAPITRE I « REVUE BIBLIOGRAPHIQUE »	4
I.1. INTRODUCTION	5
I.2. ALUMINOPHOSPHATES ET MÉTALLOPHOSPHATES – GÉNÉRALITÉS	6
I.2.1. HISTORIQUE ET DÉCOUVERTE DES ALUMINOPHOSPHATES	6
I.2.2. NOMENCLATURE ET CLASSIFICATION DES STRUCTURES	7
I.2.3. STRUCTURES DES ALUMINOPHOSPHATES MICROPOREUX	9
I.2.4. PROPRIÉTÉS ET APPLICATIONS	10
I.2.5. HYDRATATION DES ALUMINOPHOSPHATES	10
I.2.6. MÉTALLOPHOSPHATES : VERS UNE GÉNÉRALISATION	11
I.3. STRUCTURE DE LA PHASE ÉTUDIÉE $\text{AlPO}_4\text{-5}$ « AFI »	12
I.4. SUBSTITUTION ISOMORPHE	13
I.4.1. DÉFINITION	13
I.4.2. OBJECTIFS DE LA SUBSTITUTION ISOMORPHE DANS LES ALUMINOPHOSPHATES	13
I.4.3. LOIS ET CRITÈRES RÉGISSANT LA SUBSTITUTION	14
a. Critères ioniques et géométriques (règles de Goldschmidt)	14
b. Règle de l'équilibre de charge	16
c. Limitations et contraintes structurales	17
I.4.4. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE SUBSTITUTION	17
a. Méthodes de synthèse	18
b. Paramètres contrôlant l'incorporation du dopant	18
c. Facteurs limitant l'incorporation et formation de phases secondaires	19
I.5. SUBSTITUTION PAR DES MÉTAUX SPÉCIFIQUES	20
I.5.1. LE SILICIUM	21
a. Raison du choix de Si comme dopant	21
b. Mécanisme d'insertion du silicium dans $\text{AlPO}_4\text{-n}$	21
c. Effets structuraux attendus et observés	21
I.5.2. LE FER	22
a. Raison du choix du fer comme dopant	22
b. Mécanisme d'insertion du fer dans $\text{SAPO}_4\text{-n}$	22
c. Effets structuraux, distorsions locales et morphologies observées	23
I.5.3. LE BISMUTH	25
a. Raison du choix du bismuth comme dopant	25
b. Mécanisme d'insertion	26
c. Effets structuraux attendus et observés	26
I.6. APPORT DE LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ DANS L'ÉTUDE DES ALUMINOPHOSPHATES & MÉTALLOPHOSPHATES	27
I.6.1. INTRODUCTION À LA DFT : CONCEPTS ET APPLICATIONS EN SCIENCE DES MATÉRIAUX	27
I.6.2. ÉTUDE DES SUBSTITUTIONS ISOMORPHES PAR DFT	28
a. Méthodologie	28
b. Études antérieures sur la substitution dans les aluminophosphates	29
b.1. Insertion du silicium dans AlPO_4	30
b.2. Substitution de l'aluminium par des métaux (Fe, Bi)	30

I.6.3.	APPORTS SPÉCIFIQUES DE LA DFT DANS L'INTERPRÉTATION DES PROPRIÉTÉS	32
a.	Analyse des densités d'états électroniques (DOS)	32
b.	Étude des interactions dopant-réseau	33
b.1.	Interaction dopant-réseau	33
b.2.	Propriétés électroniques et optiques	33
b.3.	Propriétés catalytiques	33
b.4.	Propriétés de surface et adsorption	33
I.7.	CONCLUSION ET PROBLÉMATIQUE DE LA THESE	34
I.8.	RÉFÉRENCES	35

II. CHAPITRE II « SYNTHÈSE & CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX » 43

II.1.	INTRODUCTION GÉNÉRALE	44
II.2.	MÉCANISME DE FORMATION DES ALUMINOPHOSPHATES DOPES	44
II.3.	PRINCIPE DE SYNTHÈSE HYDROTHERMALE DES $AlPO_4-5$ MICROPOREUX	45
II.4.	PRÉPARATION DES CATALYSEURS ETUDIÉS $MeAPSO_4-5$ (Me = Fe ET/OU Bi)	46
II.4.1.	LES RÉACTIFS	46
II.4.2.	PROTOCOLE DE SYNTHÈSE DES CATALYSEURS $BiFAPSO_4-5$ ET $BiSAPO_4-5$	47
a.	Méthode de synthèse	47
b.	Série N°1 obtenue avec le précurseur $BiCl_3$	48
c.	Série N°2 obtenue avec le précurseur $Bi(NO_3)_3$	48
II.4.3.	PROTOCOLE DE SYNTHÈSE DE LA SÉRIE $FAPSO_4-5$	49
II.5.	RESULTATS DES CARACTÉRISATIONS	51
II.5.1.	ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE (ATG)	51
a.	Analyse des courbes ATG	51
b.	Conclusion	54
II.5.2.	ANALYSE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	54
a.	Analyse des diffractogrammes	54
b.	Paramètres cristallographiques	56
c.	Conclusion	58
II.5.3.	ANALYSE MORPHOLOGIQUE PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB-EDX)	59
a.	Considérations générales	59
b.	Échantillon A0	60
c.	Échantillon BF1	62
d.	Échantillon BF3	63
e.	Échantillon BF5	64
f.	Échantillons FS2 et UFS2	65
g.	Conclusion	66
II.5.4.	ANALYSE TEXTURALE PAR PHYSISORPTION DE L'AZOTE	68
a.	Analyse des isothermes d'adsorption	68
b.	Analyse des paramètres texturaux	69
c.	Conclusion	70
II.5.5.	ANALYSES ÉLÉMENTAIRE	71
a.	Fluorescence X (FRX)	71
b.	Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	72
c.	Conclusion	73
II.5.6.	SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS X (XPS) – NIVEAUX DE CŒUR DES ÉLÉMENTS	73
a.	Spectres larges	73
b.	Spectres des niveaux de cœur	74

c.	Conclusion	76
II.5.7.	SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE EN RÉFLEXION DIFFUSE	78
a.	Échantillon A0 (AlPO ₄ -5 non dopé)	78
b.	Échantillons FS2 et UFS2 (FAPSO ₄ -5, co-dopage Si et Fe)	79
c.	Série BF1, BF3 et BF5 (BiFAPSO ₄ -5, co-dopage Si, Fe et Bi)	79
d.	Détermination des paramètres optiques : énergie de la bande interdite et énergie d'Urbach	81
d.1.	Gap optique E _g	85
d.2.	Energie d'Urbach	86
e.	Conclusion	87
II.5.8.	RÉSONANCE GAMMA NUCLÉAIRE DU ⁵⁷ Fe - SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER	88
a.	Spectres à température ambiante	88
b.	Spectres à basses température	90
b.1.	BF5	90
b.2.	FS2	91
c.	Conclusion	93
II.5.9.	SPECTROMÉTRIE DE RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE (RPE)	93
a.	Protocole expérimental	93
b.	Analyse des spectres de BF5	94
c.	Analyse des spectres de FS2	95
d.	Conclusion	96
II.5.10.	RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE SOUS ROTATION À L'ANGLE MAGIQUE (RMN-MAS)	97
a.	Spectres RMN-MAS de ²⁷ Al	97
b.	Spectres RMN-MAS du ³¹ P	100
c.	Spectres RMN-MAS du ²⁹ Si	103
d.	Conclusion	106
II.6.	CONCLUSION	107
II.7.	REFERENCES	110

III.. CHAPITRE III « PERFORMANCES PHOTOCATALYTIQUES & CARACTERISATIONS PHOTOELECTROCHIMIQUES » **116**

III.1.	INTRODUCTION	117
III.2.	LA PHOTOCATALYSE	118
III.2.1.	DÉFINITION	118
III.2.2.	MÉCANISME DE LA PHOTOCATALYSE	118
a.	Photocatalyse homogène	119
b.	Photocatalyse hétérogène	119
III.3.	L'HYDROGÈNE	120
III.4.	PRINCIPE DE LA PRODUCTION DE D'HYDROGENE PAR REDUCTION PHOTOCATALYTIQUE DE L'EAU	121
III.5.	LES PARAMÈTRES INFLUENÇANT L'EFFICACITÉ DE LA PRODUCTION PHOTOCATALYTIQUE DE L'HYDROGÈNE	122
III.5.1.	INTENSITÉ DE LA LUMIÈRE	122
III.5.2.	POTENTIEL HYDROGÈNE DE LA SOLUTION	122
III.5.3.	ÉLECTROLYTE	123
III.5.4.	CAPTEURS DE TROUS	123
III.5.5.	MASSE DU CATALYSEUR	123
III.5.6.	TEMPÉRATURE	123

III.6. ÉTUDE DES PERFORMANCES PHOTOCATALYTIQUES DE LA SÉRIE CO-DOPÉE Fe ET Bi 124

III.6.1. MONTAGE ET PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX -----	124
III.6.2. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL-----	126
III.6.3. RÉACTIVITÉS PHOTOCATALYTIQUES DES CATALYSEURS ÉTUDIÉS-----	126
a. Effet du taux de dopage en bismuth-----	127
b. Effet de la nature de l'électrolyte-----	128
c. Effet de la concentration de l'électrolyte -----	128
d. Effet de la nature du capteur de trous -----	129
e. Effet de la masse du catalyseur -----	130
f. Étude de la stabilité du catalyseur-----	132
g. Cinétique de l'évolution de l'hydrogène pour BF5 -----	132
h. Efficacité du photocatalyseur BF5 -----	133
III.7. CARACTÉRISATIONS PHOTOÉLECTROCHIMIQUES (PEC)-----	135
III.7.1. VOLTAMÉTRIE CYCLIQUE – COURBES C–V -----	135
III.7.2. ANALYSE MOTT-SCHOTTKY (MS) – POTENTIEL DE BANDE PLATE -----	138
III.7.3. SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE (EIS) -----	142
a. Comportement du matériau monphasé BF1 -----	143
b. Comportement du matériau biphasé BF5 -----	144
c. Comparaison des comportements des matériaux BF1 et BF5 -----	145
III.8. MÉCANISME DE RÉDUCTION PHOTOCATALYTIQUE DE L'EAU-----	146
III.8.1. POSITIONS DES BANDES D'ÉNERGIE -----	146
III.8.2. DIAGRAMME ÉNERGÉTIQUE DE BF5-----	147
III.9. CORRÉLATION “STRUCTURE – PERFORMANCES PHOTOCATALYTIQUES” -----	148
III.9.1. EFFET DÉTERMINANT DU BISMUTH -----	148
III.9.2. EFFET DE LA MORPHOLOGIE ET DE LA TEXTURE-----	149
III.9.3. BANDES D'ÉNERGIES ET <i>GAP</i> OPTIQUE -----	149
III.10. CONCLUSION -----	150
III.11. RÉFÉRENCES -----	152

IV.. CHAPITRE IV « APPLICATION DE LA DFT AUX ALUMINOPHOSPHATES »-----156

IV.1. INTRODUCTION-----	157
IV.2. LES POLYMORPHES (DENSES) DE AlPO_4 -----	158
IV.2.1. INTRODUCTION-----	158
IV.2.2. SYNTHÈSES ET STRUCTURES -----	158
a. La berlinite-----	158
b. La cristobalite -----	159
c. La tridymite-----	160
d. Polymorphes obtenus à haute pression -----	161
IV.2.3. OPTIMISATION STRUCTURALE -----	165
a. Stratégie-----	165
b. α – berlinite-----	165
b.1. Structure-----	165
b.2. Énergie totale -----	168
b.3. Conclusion -----	169
c. α -cristobalite-----	170
c.1. Structure -----	170
c.2. Énergie totale -----	173

c.3. Conclusion	175
IV.2.4. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES	176
a. Stratégie	176
b. α -berlinite	176
c. α -cristobalite	181
IV.2.5. CONCLUSION	185
IV.3. LES POLYMORPHES DE BiPO_4	186
IV.3.1. INTRODUCTION	186
IV.3.2. SYNTHÈSES ET STRUCTURES EXPÉRIMENTALES	186
a. La monazite BiPO_4 (P_{21}/n)	186
b. La phase BiPO_4 type SbPO_4 (P_{21}/m)	187
c. La phase BiPO_4 trigonale ($\text{P}_{31}21$)	188
d. Polymorphes de BiPO_4 obtenus à haute pression	189
IV.3.3. OPTIMISATION STRUCTURALE	190
a. Stratégie	190
b. Structures des phases BiPO_4 P_{21}/n , P_{21}/m et $\text{P}_{31}21$	191
c. Énergie totale des phases BiPO_4 P_{21}/n , BiPO_4 P_{21}/m et BiPO_4 $\text{P}_{31}21$	194
IV.3.4. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES	196
a. Stratégie	196
b. Structures de bandes des phases BiPO_4 P_{21}/n , BiPO_4 P_{21}/m et BiPO_4 $\text{P}_{31}21$	197
c. DOS et densité électronique des phases BiPO_4 P_{21}/n , BiPO_4 P_{21}/m et BiPO_4 $\text{P}_{31}21$	200
IV.3.5. CONCLUSION	203
IV.4. LES ALUMINOPHOSPHATES $\text{AlPO}_4\text{-5}$, SAPO-5, BAPO-5 ET FAPO-5	204
IV.4.1. INTRODUCTION	204
IV.4.2. SYNTHÈSE ET STRUCTURE DE $\text{AlPO}_4\text{-5}$	204
a. Rappels bibliographiques	204
b. Conclusion	206
IV.4.3. OPTIMISATION STRUCTURALE ET STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE $\text{AlPO}_4\text{-5}$	208
a. Stratégie pour les calculs DFT	208
b. Optimisation structurale de $\text{AlPO}_4\text{-5}$	209
c. Structure électronique de $\text{AlPO}_4\text{-5}$	211
IV.4.4. SUBSTITUTION CATIONIQUE PAR SI : SAPO-5	215
a. Modèles structuraux	215
b. Optimisation structurale de SAPO-5	216
c. Structure électronique de SAPO-5	218
IV.4.5. SUBSTITUTION CATIONIQUE PAR BI : BAPO-5	223
a. Optimisation structurale de BAPO-5	223
b. Structure électronique	226
IV.4.6. SUBSTITUTION CATIONIQUE PAR FE : FAPO-5	229
a. Optimisation structurale de FAPO-5	229
b. Structure électronique de FAPO-5	232
IV.5. CONCLUSION	237
IV.6. RÉFÉRENCES	240
CONCLUSION GÉNÉRALE	243
ANNEXE	246

Liste des Figures

CHAPITRE I

Figure I.1: Différentes structures et dimensions de pores obtenues avec différents ASO.-----	7
Figure I.2: Schémas de différentes structures classées selon la morphologie et la dimension des pores : (a1) AFI suivant [001] ; (a2) AFI (canal suivant c) perpendiculaire à [001] ; (b1) CHA suivant [001] ; (b2) CHA perpendiculaire à [001] ; (c1) LTA suivant [001] ; (c2) LTA (cage α) [18].-----	8
Figure I.3: Alternance des tétraèdres AlO_4 et PO_4 reliés par des atomes d'oxygène pontant.-----	9
Figure I.4: Modification géométrique de AlO_4 vers AlO_6 après hydratation d'un $AlPO_4-n$.-----	10
Figure I.5: Structure de $AlPO_4-5$: (a et b) maille AFI vue selon [001] ; (c) unités à 4, 6 et 12 segments ; (d) anneau à 12 segments ; (e) canal le long de l'axe c.-----	13
Figure I.6 : Structure de l'AFI et création d'un site acide Brønsted (pont -OH, en rouge) par incorporation isomorphe d'un cation divalent (Mg^{2+}) à la place de Al^{3+} dans la charpente [62].-----	14
Figure I.7: Supercellule ($2 \times 2 \times 2$) $AlPO_4-5$: (a) Vue isométrique ; (b) Vue perpendiculaire à l'axe cristallographique c schématisant le mécanisme d'insertion de Fe^{3+} : substitution tétraédrique isolée dans la charpente AFI et substitution de Al^{3+} en coordination plus élevée due à la présence de H_2O .-----	23
Figure I.8: Création d'une bande d'énergie dans la bande interdite après insertion de Fe^{3+} (états électroniques 3d(Fe) inoccupés) -----	24

CHAPITRE II

Figure II.1: Diagramme illustrant les étapes de synthèse des matériaux étudiés.-----	50
Figure II.2 : Courbes ATG et DTG des matériaux étudiés issus de synthèse.-----	53
Figure II.3 : Diffractogrammes des rayons X de la série des matériaux étudiés (calcinés). Les symboles définis dans la légende de la figure concernent l'attribution des phases autres que AFI (tous les pics de BF3 et BF5 et les pics principaux de BS5).-----	57
Figure II.4 : Micrographies des matériaux étudiés - clichés à 20 μm de grossissement.-----	60
Figure II.5 : Micrographies de l'échantillon A0 (a-c) et cliché des zones analysées par EDX (d).-----	61
Figure II.6 : Micrographies de l'échantillon BF1 (a-c) et cliché des zones analysées par EDX (d).-----	62
Figure II.7 : Micrographies de l'échantillon BF3 (a-c) et cliché des zones analysées par EDX (d).-----	64
Figure II.8 : Micrographies de l'échantillon BF5 (a-c) et cliché des zones analysées par EDX (d).-----	65
Figure II.9 : Micrographies de l'échantillon FS2 (a-c) et cliché des zones analysées par EDX (d). Micrographies de l'échantillon UFS2 (e-g) et cliché de ses zones analysées par EDX (h).-----	67
Figure II.10 : Isothermes de physisorption de l'azote pour les matériaux étudiés.-----	69
Figure II.11 : Spectre larges XPS de BF5 montrant les différents niveaux de cœur. Calibration sur le pic C 1s.-----	74
Figure II.12 : Spectres XPS des niveaux de cœurs de (a) Al 2p, (b) P 2p, (c) O 1s, (d) Si 2p, (e) Fe 2p et (f) Bi 4f.-----	77

Figure II.13 : Spectres d'absorption optique de A0, BF1, BF3, BF5, FS2, UFS2. -----	80
Figure II.14 : Transformation Kubelka – Munk pour déterminer l'énergie de gap intermédiaire E'_g .-----	82
Figure II.15 : Détermination du coefficient n pour les matériaux étudiés. -----	83
Figure II.16 : Tracés de T_{auc} pour déterminer l'énergie du gap optique E_g .-----	84
Figure II.17 : Variations de $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie des photons pour la détermination de l'énergie d'Urbach E_u . -----	86
Figure II.18 : Spectres Mössbauer du ^{57}Fe pour les catalyseurs dopés fer (température ambiante).-----	89
Figure II.19 : Spectres Mössbauer du ^{57}Fe à basse température sur les échantillons BF5 et FS2. -----	92
Figure II.20 : Spectres RPE à différentes températures obtenus pour BF5. -----	95
Figure II.21 : Spectres RPE à différentes températures obtenus pour FS2.-----	96
Figure II.22 : Spectres RMN-MAS ^{27}Al des échantillons A0, BF5 et FS2 – Référence utilisée : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ fixée à 0 ppm. -----	98
Figure II.23 : Spectres RMN-MAS ^{27}Al de A0, BF5 et FS2 affinés par Dmfit – Référence: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.-----	99
Figure II.24 : Spectres RMN-MAS ^{31}P de A0, BF5, BS5 et FS2 – Réf. utilisée KH_2PO_4 fixée à 4,1 ppm.---	100
Figure II.25 : Spectres RMN-MAS ^{31}P de A0, BF5 et FS2 affinés par Dmfit – Référence utilisée : KH_2PO_4 fixée à 4,1 ppm. -----	102
Figure II.26 : Spectres RMN-MAS du ^{29}Si des échantillons BF5 et FS2. Référence utilisée : Q8M8H fixée à -2,25 ppm. -----	104
Figure II.27 : Schéma illustrant différents environnements de Si dans un réseau AlPO_4 : (a) Si(4 Al) isolé ; (b) paire indépendante Si(4 Al) – Al – Si(4 Al) ; (c) Si(4Al) dans une chaîne de type « Si-Al » ; (d) zone pauvre en Si contenant Si(3 Al) et Si(0 Al) ; (e) zone riche en Si contenant Si(4 Al), Si(3 Al), Si(2 Al) et Si(0 Al). Les atomes d'oxygène ne sont pas représentés pour plus de clarté. -----	104
Figure II.28 : Spectres RMN-MAS du ^{29}Si de BF5 et FS2 – Référence : Q8M8H fixée à -2,25 ppm.-----	105

CHAPITRE III

Figure III.1 : Création d'une paire électron/trou par absorption d'un photon dans un semi-conducteur. -	119
Figure III.2 : Principe de l'oxydo-réduction photocatalytique de l'eau : (a) dans un milieu neutre, (b) dans un milieu acide. -----	121
Figure III.3 : Montage expérimental utilisé pour la production d'hydrogène par photo-réduction de l'eau : (a) montage réel (b) schéma du montage.-----	125
Figure III.4 : Effet du taux de dopage en Bi sur la production d'hydrogène. Expériences réalisées en présence de 50 mg de catalyseur, Na_2SO_4 (0,5 M) comme électrolyte et Na_2SO_3 (0,025M) comme capteur de trous. -----	127
Figure III.5 : Effet de la concentration de l'électrolyte (milieu neutre) sur la production d'hydrogène en présence de BF5. Expériences réalisées en présence de 50 mg de catalyseur, Na_2SO_4 comme électrolyte et Na_2SO_3 (0,025 M) comme capteur de trous. -----	129

Figure III.6 : Effet de la nature du capteur de trous sur la production d'hydrogène en présence de BF5. Expériences réalisées en présence de 50 mg de catalyseur, Na ₂ SO ₄ (0,5 M) comme électrolyte et différents capteurs de trous à 0,025 M.-----	130
Figure III.7 : Effet de la masse du catalyseur BF5 sur la production d'hydrogène. Expériences réalisées en présence de Na ₂ SO ₄ (0,5 M) comme électrolyte et Na ₂ SO ₃ (0,025M) comme capteur de trous.-----	131
Figure III.8 : Étude de la stabilité de BF5 après plusieurs cycles consécutifs de production d'hydrogène. Expériences réalisées en présence de 50 mg de catalyseur, Na ₂ SO ₄ (0,5 M) comme électrolyte et Na ₂ SO ₃ (0,025 M) comme capteur de trous.-----	132
Figure III.9 : Cinétique de l'évolution de l'hydrogène pour BF5. Expériences réalisées en présence de 50 mg de catalyseur, Na ₂ SO ₄ (0,5 M) comme électrolyte et Na ₂ SO ₃ (0,025 M) comme capteur de trous. -----	133
Figure III.10 : Courbes C(V) des catalyseurs dopés BF1, BF3, BF5, FS2 et UFS2, dans une solution de Na ₂ SO ₄ (0,5 M) obtenues dans l'obscurité (courbe noire) et sous illumination (courbe rouge) à une vitesse de balayage de 10 mV.s ⁻¹ . Source de lumière : 3 lampes au tungstène (200 W). -----	136
Figure III.11 : Courbes Mott-Schottky des catalyseurs dopés BF1, BF3, BF5, FS2 et UFS2, dans une solution de Na ₂ SO ₄ (0,5 M), à une fréquence de 10 kHz pour BF3 et BF5 et de 100 kHz pour BF1, FS2 et UFS2. -----	141
Figure III.12 : Diagramme de Nyquist des échantillons BF1 et BF5.-----	143
Figure III.13 : Modèle de circuit électrique équivalent pour BF1 et paramètres EIS affinés.-----	144
Figure III.14 : Modèle de circuit électrique équivalent pour BF5 et paramètres EIS affinés.-----	145
Figure III.15 : Schéma du diagramme énergétique illustrant le mécanisme de photo-réduction de l'eau en hydrogène sous lumière visible pour le photocatalyseur BF5-----	148

CHAPITRE IV

Figure IV.1 : α -berlinite (P3 ₁ 21) -----	159
Figure IV.2 : Environnements tétraédriques de AlO ₄ et PO ₄ -----	159
Figure IV.3 : α -berlinite (P6 ₄ 22) -----	159
Figure IV.4 : α -cristobalite (C222 ₁) -----	160
Figure IV.5 : Split-atom model -----	160
Figure IV.6 : α -cristobalite (F43m) -----	160
Figure IV.7 : Tridymite SiO ₂ -----	161
Figure IV.8 : Tridymite AlPO ₄ HT (P6 ₃ mc)-----	161
Figure IV.9 : Tridymite AlPO ₄ HT (perpendiculaire à c)-----	161
Figure IV.10 : Tridymite AlPO ₄ monoclinique (Pc) et triclinique (F1) (perpendiculaire à c). -----	161
Figure IV.11 : Moganite AlPO ₄ -----	162
Figure IV.12 : Phase triclinique (P-1) et phase monoclinique (P2 ₁ /c) obtenues à haute pression. -----	162
Figure IV.13 : Volume relatif $\Delta V/V = (V_{DFT} - V_{exp})/V_{exp}$ de la maille de α -berlinite évalué en LDA (a), PBESOL (b) et PBE (c) avec les pseudopotentiels USP en fonction de E_{cutoff} . -----	166

Figure IV.14: Volume relatif $\Delta V/V = (V_{\text{DFT}} - V_{\text{exp}})/V_{\text{exp}}$ de la maille de α -berlinite évalué avec les pseudopotentiels OTFG en fonction de l'énergie de coupure. -----	167
Figure IV.15: Volume relatif $\Delta V/V = (V_{\text{DFT}} - V_{\text{exp}})/V_{\text{exp}}$ de la maille de α -berlinite évalué avec les pseudopotentiels USP (MscfF) en fonction du nombre de points k dans la zone de Brillouin-----	167
Figure IV.16 : Variations de l'énergie totale par unité formulaire de α -berlinite évaluées en LDA (a), PBESOL (b) et PBE (c) avec les pseudopotentiels USP en fonction de E_{cutoff} . -----	169
Figure IV.17: Variations de l'énergie totale par unité formulaire de la maille de α -berlinite évaluées avec les pseudopotentiels OTFG en fonction de l'énergie de coupure. -----	169
Figure IV.18 : Volume relatif $\Delta V/V = (V_{\text{DFT}} - V_{\text{exp}})/V_{\text{exp}}$ de la maille de α -cristobalite évalué en LDA (a), PBESOL (b) et PBE (c) avec les pseudopotentiels USP en fonction de E_{cutoff} . -----	171
Figure IV.19 : Volume relatif $\Delta V/V = (V_{\text{DFT}} - V_{\text{exp}})/V_{\text{exp}}$ de la maille de α -cristobalite évalué avec les pseudopotentiels OTFG en fonction de l'énergie de coupure. -----	172
Figure IV.20: Volume relatif $\Delta V/V = (V_{\text{DFT}} - V_{\text{exp}})/V_{\text{exp}}$ de la maille de α -cristobalite évalué avec les pseudopotentiels USP (MscfF) en fonction du nombre de points k dans la zone de Brillouin. -----	172
Figure IV.21 : Variations de l'énergie totale par unité formulaire de α -cristobalite évaluées en LDA (a), PBESOL (b) et PBE (c) avec les pseudopotentiels USP en fonction de E_{cutoff} . -----	174
Figure IV.22 : Variations de l'énergie totale par unité formulaire de la maille de α -cristobalite évaluées avec les pseudopotentiels OTFG en fonction de E_{cutoff} . -----	174
Figure IV.23 : Variations de la différence d'énergie totale $\Delta E_{\text{f}} = E_{\text{f}}(\alpha\text{-berlinite}) - E_{\text{f}}(\alpha\text{-cristobalite})$ en fonction du niveau d'optimisation. -----	175
Figure IV.24 : Maille élémentaire et 1 ^{ère} zone de Brillouin de α -berlinite. -----	177
Figure IV.25 : Structures de bandes et DOS totales de α -berlinite calculées pour la structure cristalline expérimentale de référence (Exp) et les structures optimisées (Op). -----	178
Figure IV.26 : DOS totale et partielles de α -berlinite (structure expérimentale, PBESOL). -----	179
Figure IV.27: Différence de densités électroniques entre α -berlinite et les atomes isolés, $\Delta\rho(\mathbf{r})$, dans un plan contenant des atomes Al, P et O. Échelle en nombre d'électrons/Å ³ . -----	180
Figure IV.28 : Maille élémentaire et 1 ^{ère} zone de Brillouin de α -cristobalite. -----	181
Figure IV.29 : Structures de bandes et DOS totales de α -cristobalite calculées pour la structure cristalline expérimentale de référence (Exp) et pour les structures optimisées (Op). -----	182
Figure IV.30 : DOS totale et partielles de α -cristobalite (structure expérimentale, PBESOL). -----	184
Figure IV.31 : Différence de densités électroniques entre α -cristobalite et les atomes isolés, $\Delta\rho(\mathbf{r})$, dans un plan contenant des atomes Al, P et O. Échelle en nombre d'électrons/Å ³ . -----	185
Figure IV.32 : Mailles élémentaires et représentation des structures [27] de (a) monazite BiPO ₄ (b) BiPO ₄ de type SbPO ₄ et (c) BiPO ₄ trigonal. -----	188
Figure IV.33 : Variations du volume relatif $\Delta V/V = (V_{\text{DFT}} - V_{\text{exp}})/V_{\text{exp}}$ de la maille de BiPO ₄ P3 ₁ 21, BiPO ₄ P2 ₁ /n et BiPO ₄ P2 ₁ /m en fonction de l'énergie de coupure, évaluées en LDA (a), PBESOL (b) et PBE (c) avec les pseudopotentiels USP et les pseudopotentiels OTFG (d). -----	193

Figure IV.34 : Variations de l'énergie totale par unité formulaire de BiPO_4 $P3_121$, BiPO_4 $P2_1/n$ et BiPO_4 $P2_1/m$ en fonction de l'énergie de coupure, évalué en LDA (a), PBESOL (b) et PBE (c) avec les pseudopotentiels USP et les pseudo potentiels OTFG (d). -----	195
Figure IV.35 : Mailles élémentaires et 1 ^{ères} zones de Brillouin de BiPO_4 $P3_121$ (a) BiPO_4 $P2_1/n$ (b) et BiPO_4 $P2_1/m$ (c)-----	197
Figure IV.36 : Structures de bandes et DOS totales de BiPO_4 $P3_121$ (a) BiPO_4 $P2_1/n$ (b) et BiPO_4 $P2_1/m$ (c) calculées avec les structures expérimentales (OTFG, PBESOL, UF, $E_{\text{cutoff}} = 800$ eV). -----	198
Figure IV.37 : DOS totales et partielles de BiPO_4 $P3_121$ (a), BiPO_4 $P2_1/n$ (b) et BiPO_4 $P2_1/m$ (c) calculées pour les structures expérimentales (OTFG, PBESOL, UF, $E_{\text{cutoff}} = 800$ eV). -----	201
Figure IV.38 : Densité électronique $\rho(r) = 0,5$ électron/ $\text{\AA}^3$ dans la maille (volumes grisés) et différence de densités électroniques entre le solide et les atomes isolés dans un plan contenant Bi, P et O pour (a) BiPO_4 $P3_121$ (b) BiPO_4 $P2_1/n$ et (c) BiPO_4 $P2_1/m$ calculées pour les structures expérimentales (OTFG, PBESOL, UF, $E_{\text{cutoff}} = 800$ eV)-----	203
Figure IV.39 : Structure AlPO_4 -5 Pcc2 (a) [43], unités structurales PO_4 (b) et AlO_4 (c). - Structure AlPO_4 -5 P6cc avec positions partielles des atomes d'oxygène (désordre positionnel) [36] (d), unités structurales PO_4 (e) et AlO_4 (f). -----	206
Figure IV.40 : Maille élémentaire de la 1 ^{ère} zone de Brillouin de AlPO_4 -5 P6cc. -----	211
Figure IV.41 : Structure de bandes et DOS totale de AlPO_4 -5 optimisé (USP, PBESOL, UF, UF, 800). L'origine de l'énergie est fixée au niveau de Fermi (traits pointillés). -----	212
Figure IV.42 : Densité d'état totale (DOS) et densités d'état partielles (PDOS) de AlPO_4 -5 optimisé (USP, PBESOL, UF, UF, 800). Les PDOS (non normalisées) ont été évaluées pour chaque élément Al, P, O, en considérant tous les sites de la maille élémentaire de composition $\text{Al}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48}$ (Tableau IV.21). -----	213
Figure IV.43 : (a) Densité électronique $\rho(r) = 0,5$ électron/ $\text{\AA}^3$ dans la maille élémentaire de AlPO_4 -5 optimisé (USP, PBESOL, UF, UF, 800). (b) Différence de densités électroniques entre le cristal et les atomes isolés, $\Delta\rho(r)$, dans un plan contenant Al et P, l'axe vertical est dirigé suivant c, l'échelle est graduée en nombre d'électrons/ $\text{\AA}^3$. Les atomes Al, P et O sont représentés par des sphères respectivement de couleur verte, bleu clair et rouge.-----	214
Figure IV.44 : AlPO_4 -5 : différences de densité électronique (en électrons/ $\text{\AA}^3$) entre le cristal et les atomes isolés, $\Delta\rho(r)$, dans les plans perpendiculaires à c contenant les atomes d'aluminium (a) et de phosphore (b). Couleurs des atomes : Al (vert), P (bleu clair), O(rouge) Les demi-cercles délimitent les canaux principaux (12T).-----	215
Figure IV.45 : Maille élémentaire de la 1 ^{ère} zone de Brillouin de SAPO-5 en P1 -----	219
Figure IV.46 : Structure de bandes et DOS totale de SAPO-5 avec substitution de Al et P seconds voisins suivant l'axe c par Si (SiSi-1). L'origine de l'énergie est fixée au niveau de Fermi (traits pointillés). Optimisation (USP, PBESOL, F, F, 500). -----	220
Figure IV.47 : SAPO-5 : DOS totales et partielles (Si) de SAPO-5 avec substitution (a) Si/Al, (b) Si/P, (c) SiSi-1 : Si_{Al} et Si_{P} proches, (d) SiSi-3 : Si_{Al} et Si_{P} éloignés. -----	221

Figure IV.48 : SAPO-5 avec Si_{Al} et Si_P seconds voisins suivant c (substitution SiSi-1). (a) Densité électronique $\rho(r) = 0,5$ électron/ $\text{\AA}^3$ et (b) différence de densités électroniques entre le cristal et les atomes isolés, $\Delta\rho(r)$, dans un plan contenant Si_{Al} et Si_P (axe vertical suivant c). L'échelle est graduée en nombre d'électrons/ $\text{\AA}^3$. Couleurs des atomes : Si (jaune), Al (vert), P (bleu clair), O (rouge).-----222

Figure IV.49 : SAPO-5 avec Si_{Al} et Si_P seconds voisins suivant c (SiSi-1). Différences de densité électronique (en électrons/ $\text{\AA}^3$) entre le cristal et les atomes isolés, $\Delta\rho(r)$, dans les plans perpendiculaires à c contenant Si_{Al} (a) et Si_P (b). Couleurs des atomes : Si (jaune), Al (vert), P(bleu clair), O(rouge). Les demi-cercles délimitent les canaux principaux (12T). -----223

Figure IV.50 : Représentation de la structure de BAPO-5 avec substitution Bi/Al. Couleurs des atomes : Bi (violet), Al (vert), P (bleu clair), O (rouge). Angle Bi-O-P entre BiO_4 et le tétraèdre PO_4 (bleu clair) situé en dessous suivant l'axe c . Angles P-O-Al entre les trois autres tétraèdres PO_4 (bleu clair) voisins de BiO_4 et les tétraèdres AlO_4 (vert) situés au-dessus. Cette figure montre la forte perturbation locale de la substitution Bi/Al. -----224

Figure IV.51 : Structure de bandes et DOS totale de BAPO-5 avec substitution Bi/Al. L'origine de l'énergie est fixée au niveau de Fermi (traits pointillés). Optimisation (USP, PBESOL, F, F, 400)-----227

Figure IV.52 : DOS totales et partielles (Bi) de BAPO-5 avec substitutions Bi/Al (a) et Bi/P (b).-----228

Figure IV.53 : BAPO-5 : densité électronique $\rho(r) = 0,5$ électron/ $\text{\AA}^3$ et différence de densités électroniques entre le cristal et les atomes isolés, $\Delta\rho(r)$, dans un plan contenant Bi (axe vertical suivant c) pour les substitutions Bi/Al (a) et Bi/P (b). L'échelle de $\Delta\rho(r)$ est graduée en nombre d'électrons/ $\text{\AA}^3$ Couleurs des atomes : Bi (violet), Al (vert), P (bleu clair), O (rouge) -----229

Figure IV.54 : Structures de bandes et DOS totales de FAPO-5 avec substitution Fe/Al pour PBESOL (a) et PBESOL+U (b). L'origine de l'énergie est fixée au niveau de Fermi. -----233

Figure IV.55 : Densités d'états totales et partielles (Fe) de FAPO-5 avec (a) substitution Fe/Al et (b) substitution Fe/P. Optimisation (USP, PBESOL+U, F, F, 400). -----235

Figure IV.56 : Orbitales $3d\downarrow(Fe_{Al})$ dans FAPO-5 (substitution Fe/Al) pour les cinq états dans la bande interdite ayant pour énergies : 2,47 eV (a), 2,52 eV (b), 2,81 eV (c), 2,85 eV (d) et 2,88 eV (e). Les orbitales (a) et (b) peuvent assimilées à $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} , alors que les orbitales (c), (d) et (e) peuvent être assimilées à d_{xz} , d_{yz} et d_{xy} . -----235

Figure IV.57 : FAPO-5 : densité électronique $\rho(r) = 0,5$ électron/ $\text{\AA}^3$ pour les substitutions Fe/Al (a) et Fe/P (b). Couleurs des atomes : Fe (violet), Al (vert), P (bleu clair), O (rouge).-----236

Liste des Tableaux

CHAPITRE I

Tableau I.1 : Caractéristiques cristallographiques de la structure AFI établies par G.J. Klap (2000) -----	12
---	----

CHAPITRE II

Tableau II.1 : Liste des réactifs utilisés pour les synthèses. -----	46
Tableau II.2 : Série N°1 - Compositions molaires des gels (TEA : triéthylamine = structurant organique) et conditions de synthèse. -----	48
Tableau II.3 : Série N°2 - Compositions molaires des gels préparés (TEA : triéthylamine = structurant organique) et conditions de synthèse. -----	49
Tableau II.4 : Série FAPSO ₄ -5 – Compositions molaires et conditions de synthèse. -----	49
Tableau II.5 : Perte de masse cumulée m(%) et température correspondantes T(°C) obtenues par analyse thermogravimétrique pour les matériaux préparés issus de synthèse. -----	54
Tableau II.6 : paramètres de maille a, b et c ($\pm 0,01 \text{ \AA}$), Volumes de maille ($\pm 1 \text{ \AA}^3$) et diamètre moyen des domaines cohérent ($\pm 1 \text{ nm}$) obtenus par affinement de profil. -----	56
Tableau II.7 : Pourcentages atomiques des éléments présents dans A0 obtenus par EDX (%) -----	61
Tableau II.8 : Pourcentages atomiques des éléments présents dans BF1 (% EDX) comparés aux pourcentages attendus du gel réactionnel (% attendu). -----	63
Tableau II.9 : Pourcentages atomiques des éléments présents dans BF3 (% EDX) comparés aux pourcentages attendus du gel réactionnel (% attendu). -----	63
Tableau II.10 : Pourcentages atomiques des éléments présents dans BF5 (% EDX) comparés aux pourcentages attendus du gel réactionnel (% attendu) -----	65
Tableau II.11 : Pourcentages atomiques des éléments présents dans FS2 et UFS2 (% EDX) comparés aux pourcentages attendus du gel réactionnel (% attendu) -----	66
Tableau II.12 : Paramètres texturaux déterminés par physisorption de N ₂ . S_{BET} : surface spécifique, S_{ext} : surface externe, S_{micro} : surface microporeuse, V_{ads} : volume adsorbé et V_{micro} : volume microporeux (erreurs estimées à $\pm 3\%$). -----	70
Tableau II.13 : Composition élémentaire des matériaux étudiés (en pourcentage atomique) issues de FRX et de XPS comparées à la composition théorique attendue (gel réactionnel). -----	73
Tableau II.14 : Positions et largeurs (entre parenthèses) des pics XPS pour les niveaux Al 2p, P 2p, O 1s, Si 2p, Fe 2p et Bi 4f de A0, BF3, BF5 et FS2. -----	76
Tableau II.15 : Énergies du gap intermédiaire E'_g , du gap optique E_g et énergie d'Urbach E_u . -----	86
Tableau II.16 : Paramètres Mössbauer à température ambiante mesurés par affinement des spectres (δ : déplacement isomérique, 2ε : éclatement quadripolaire, Γ : largeur à mi-hauteur des raies, A : contribution spectrale). Incertitudes : 0,01 mm/s. -----	90

Tableau II.17 : Paramètres Mössbauer à basse température mesurés par affinement des spectres (δ : déplacement isomérique, 2ε : éclatement quadripolaire, Γ : largeur à mi-hauteur des raies, A : contribution spectrale, H : champs magnétique hyperfin). Incertitudes : 0,01 mm/s, 0,1 T et 0,1%. -----	91
Tableau II.18 : Paramètres RMN-MAS obtenus par affinement des spectres ^{27}Al de A0, BF5 et FS2 – Référence utilisée pour l'origine du déplacement chimique (0 ppm) : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. -----	100
Tableau II.19 : Paramètres RMN-MAS obtenus par affinement des spectres ^{31}P de A0, BF5 et FS2 – Réf. utilisée : KH_2PO_4 fixée à 4,1 ppm. -----	102
Tableau II.20 : Structures principales A, B et C observées sur les spectres RMN-MAS du ^{29}Si de BF5 et FS2 – Référence : Q8M8H fixée à -2,25 ppm -----	106

CHAPITRE III

Tableau III.1 : Comparaison des performances de production photocatalytique d'hydrogène sous lumière visible du BF5 (présent travail) avec celles de matériaux précédemment étudiés. -----	134
Tableau III.2 : Valeurs du potentiel de réduction de l'eau $V(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$, du potentiel d'apparition du photocourant V_{on} et du potentiel de bandes plates V_{BP} des phases AFI et BiPO_4 dans les différents échantillons. -----	140
Tableau III.3 : Valeurs du potentiel de réduction de l'eau $V(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$, du potentiel de bandes plates V_{BP} , des potentiels des bandes de conduction E_{BC} et de valence E_{BV} des phases AFI et BiPO_4 dans les différents échantillons. -----	147

CHAPITRE IV

Tableau IV.1 : Paramètres et volume (V) de maille, volume de maille par unité formulaire (V_{fu}) et multiplicité (Z) des polymorphes de AlPO_4 . -----	163
Tableau IV.2 : Longueurs des liaisons Al-O et P-O et des angles O-Al-O et O-P-O intra-tétraèdres, angles Al-O-P inter-tétraèdres dans AlPO_4 . -----	164
Tableau IV.3 : Paramètres structuraux expérimentaux de α -berlinite. -----	166
Tableau IV.4 : Comparaison des valeurs convergées $\Delta V/V$ de la maille α -berlinite pour les trois fonctionnelles LDA, PBESOL et PBE. -----	168
Tableau IV.5 : Paramètres structuraux expérimentaux de α -cristobalite. -----	170
Tableau IV.6 : Comparaison des valeurs convergées $\Delta V/V$ de la maille α -cristobalite pour les trois fonctionnelles LDA, PESOL et PBE. -----	173
Tableau IV.7 : Comparaison entre les stabilités des deux polymorphes α -berlinite et α -cristobalite pour les niveaux de convergence les plus élevés (UUF, $E_{cutoff} = 2 \text{ keV}$ pour USP et 1 keV pour OTFG). -----	175
Tableau IV.8 : Valeurs calculées de la bande interdite (en eV) des phases AlPO_4 de type α -berlinite et α -cristobalite. -----	177
Tableau IV.9 : Origine orbitale des pics de la DOS totale de α -berlinite. -----	180
Tableau IV.10 : Origine orbitale des pics de la DOS totale de α -cristobalite. -----	185

Tableau IV.11 : Paramètres et volume (V) de maille, volume de maille par unité formulaire (V_{fu}) et multiplicité (Z) des polymorphes de BiPO_4 .	190
Tableau IV.12 : Paramètres structuraux expérimentaux de $\text{BiPO}_4 \text{ P3}_121$ [29].	191
Tableau IV.13 : Paramètres structuraux expérimentaux de $\text{BiPO}_4 \text{ P2}_1/n$ [29].	191
Tableau IV.14 : Paramètres structuraux expérimentaux de $\text{BiPO}_4 \text{ P2}_1/m$ [29].	192
Tableau IV.15 : Valeurs de l'écart relatif, $\Delta V/V$, entre les valeurs calculées et expérimentales du volume de maille par unité formulaire de $\text{BiPO}_4 \text{ P3}_121$, $\text{BiPO}_4 \text{ P2}_1/n$ et $\text{BiPO}_4 \text{ P2}_1/m$, obtenues avec les paramètres de calcul (OTFG, optimisation UF, $E_{\text{cutoff}} = 1 \text{ keV}$).	194
Tableau IV.16 : Valeurs de l'énergie totale par unité formulaire de $\text{BiPO}_4 \text{ P3}_121$, $\text{BiPO}_4 \text{ P2}_1/n$ et $\text{BiPO}_4 \text{ P2}_1/m$, E_{fu} , obtenues avec les pseudopotentiels OTFG et $E_{\text{cutoff}} = 800 \text{ eV}$. Les structures ont été préalablement optimisées avec les paramètres (OTFG, UF, $E_{\text{cutoff}} = 1 \text{ keV}$). Les structures les plus stables sont surlignées en vert et les moins stables en rouge.	196
Tableau IV.17 : Valeurs calculées de la bande interdite, E_{BI} , de $\text{BiPO}_4 \text{ P3}_121$, $\text{BiPO}_4 \text{ P2}_1/n$ et $\text{BiPO}_4 \text{ P2}_1/m$, obtenues avec les pseudopotentiels OTFG et $E_{\text{cutoff}} = 800 \text{ eV}$. Les structures ont été préalablement optimisées avec (OTFG, UF, $E_{\text{cutoff}} = 1 \text{ keV}$).	199
Tableau IV.18 : Positions du maximum de la bande de valence (M_{BV}) et du minimum de la bande de conduction (M_{BC}) de $\text{BiPO}_4 \text{ P3}_121$, $\text{BiPO}_4 \text{ P2}_1/n$ et $\text{BiPO}_4 \text{ P2}_1/m$ (se référer à la Figure IV.35 pour la position des points dans la zone de Brillouin) et type de bande interdite (BI) déterminé expérimentalement [19].	200
Tableau IV.19 : Origine orbitale des pics de la bande de valence de la DOS totale de $\text{BiPO}_4 \text{ P3}_121$, $\text{BiPO}_4 \text{ P2}_1/n$ et $\text{BiPO}_4 \text{ P2}_1/m$. L'énergie de liaison, E_{L} , est évaluée par rapport au niveau de Fermi situé au maximum de la bande de valence.	202
Tableau IV.20 : Récapitulatif des données structurales expérimentales publiées pour $\text{AlPO}_4\text{-5}$.	207
Tableau IV.21 : Paramètres structuraux expérimentaux de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ utilisés comme structure de référence et pour l'initialisation des calculs DFT [37].	209
Tableau IV.22 : Structure expérimentale $\text{AlPO}_4\text{-5}$ [37]. Longueurs des liaisons Al-O et valeurs des angles O-Al-O dans les tétraèdres AlO_4 . Longueurs des liaisons P-O et valeurs des angles O-P-O dans les tétraèdres PO_4 . Valeurs des angles Al-O-P entre les tétraèdres AlO_4 et PO_4 voisins. Les angles impliquant les liaisons Al-O(2) ou P-O(2) quasi-parallèles à l'axe c sont en rouge.	209
Tableau IV.23 : Paramètres et volume de la maille élémentaire expérimentale (AlPO-exp) [37] et des mailles optimisées (AlPO-op): variation du volume par rapport à AlPO-exp ($\Delta V/V_{\text{exp}}$), énergie de cohésion (E_{coh}) et énergie de la bande interdite (E_{g}). Mode d'optimisation (USP, PBESOL, F, F, 400 eV) sauf modifications indiquées entre parenthèses.	210
Tableau IV.24 : Environnements locaux de Al et P dans $\text{AlPO}_4\text{-5}$: longueurs de liaison et angles dans les tétraèdres AlO_4 et PO_4 , angles Al-O-P entre deux tétraèdres voisins AlO_4 et PO_4 . Nombres d'électrons de valence (N_{s} , N_{p}) et charge (Q) de Mulliken. Optimisation et calcul des charges (USP, PBESOL, M, F, 400) sauf indications entre parenthèses. Les liaisons quasi parallèles à l'axe c et les angles impliquant ces liaisons sont en rouge.	211

Tableau IV.25 : Origine orbitale des pics de la DOS totale de $\text{AlPO}_4\text{-5}$. -----	213
Tableau IV.26 : Paramètres et volumes des mailles élémentaires optimisée de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et SAPO-5 , variation du volume par rapport à AlPO-optimisé ($\Delta V/V_{op}$) et énergie de cohésion (E_{coh}). Résultats pour les mono-substitutions (Si/Al et Si/P), les mono-substitutions avec neutralisation de la charge formelle (Si/Al-OH , Si/P-H), les bi-substitutions Si/Al et Si/P pour : Al et P second voisins suivant l'axe c (SiSi-1) et perpendiculaire à l'axe c (SiSi-2), Al et P éloignés (SiSi-3). Mode d'optimisation (USP , PBESOL , M , F , 400). -----	217
Tableau IV.27 : Environnement local de Si dans SAPO-5 substituant Al (Si_{Al} , colonnes grises) et P (Si_P , colonnes blanches) : longueurs de liaison et angles dans les tétraèdres SiO_4 , angles Si-O-T ($T = \text{Al}$, P ou $T = \text{OH}$, H) entre les tétraèdres SiO_4 et les quatre tétraèdres voisins TO_4 . Nombres d'électrons de valence (N_s , N_p) et charge (Q) de Mulliken de Si . Les mono-substitutions (Si/Al et Si/P) et (Si/Al-OH , Si/P-H) sont reportées chacune sur une seule ligne du tableau alors que les bi-substitutions (SiSi-1 , SiSi-2 , SiSi-3) sont sur des lignes différentes. Mode d'optimisation (USP , PBESOL , F , F , 400). Les liaisons quasi parallèles/perpendiculaires à l'axe c et les angles impliquant ces liaisons sont en rouge/bleu. Les liaisons et angles associés à OH (Si/Al-OH) et H (Si/P-H) sont en vert -----	218
Tableau IV.28 : Paramètres et volume des mailles élémentaires optimisées de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et BAPO-5 pour les substitutions Bi/Al et Bi/P , variation du volume par rapport à AlPO-op ($\Delta V/V_{op}$) et énergie de cohésion (E_{coh}). Mode d'optimisation (USP , PBESOL , F , F , 400) sauf indications entre parenthèses. -----	225
Tableau IV.29 : Environnement local de Bi dans BAPO-5 substituant Al (Bi_{Al} , colonnes grises) et P (Bi_P , colonnes blanches) : longueurs de liaison et angles dans BiO_4 , angles Bi-O-T ($T = \text{Al}$, P) entre BiO_4 et les quatre tétraèdres voisins TO_4 . Nombres d'électrons de valence (N_s , N_p) et charge (Q) de Mulliken de Bi . Mode d'optimisation (USP , PBESOL , F , F , 400) sauf indications entre parenthèses. -----	226
Tableau IV.30 : Paramètres et volume des mailles élémentaires optimisées de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et FAPO-5 pour les substitutions Fe/Al et Fe/P , variation du volume par rapport à AlPO-op ($\Delta V/V_{op}$), énergie de cohésion (E_{coh}), largeur de bande interdite (E_g) et intervalle d'énergie des niveaux profonds. Mode d'optimisation (USP , PBESOL , F , F , 400) sauf indications entre parenthèses -----	231
Tableau IV.31 : Environnement local de Fe dans FAPO-5 pour les substitutions Fe/Al (Fe_{Al} , colonnes grises) et Fe/P (Fe_P , colonnes blanches) : longueurs de liaison et angles dans FeO_4 , angles Fe-O-T ($T = \text{Al}$, P) entre FeO_4 et les quatre tétraèdres voisins TO_4 . Nombres d'électrons de valence (N_s , N_p , N_d) et charge (Q) de Mulliken de Fe . Mode d'optimisation (USP , PBESOL , F , F , 400) sauf indications entre parenthèses. -----	232

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La demande mondiale en énergie ne cesse de s'accroître, provoquant une forte hausse des préoccupations environnementales liées à l'épuisement des ressources fossiles et nécessitant une transition rapide vers des technologies plus durables. Cette transition repose sur le développement de matériaux innovants capables de convertir des ressources renouvelables ou abondantes (solaire, éolien, hydraulique, etc.) en énergies propres, efficaces et économiquement viables. Parmi les différentes alternatives envisagées, l'hydrogène se distingue comme un vecteur énergétique prometteur, principalement pour son caractère non polluant lors de sa combustion. Dans ce contexte, la production d'hydrogène vert par des procédés photocatalytiques représente une voie prometteuse et respectueuse de l'environnement. Ce procédé repose sur l'utilisation de matériaux semi-conducteurs, appelés photocatalyseurs, capables d'absorber la lumière solaire pour activer des réactions d'oxydo-réduction, permettant la photolyse de l'eau en hydrogène et oxygène sans émission de CO₂.

Toutefois, le développement de photocatalyseurs efficaces et stables reste un défi majeur pour les scientifiques. Les performances d'un semi-conducteur dépendent, entre autres, de sa structure cristalline, de sa surface spécifique, de sa morphologie, ainsi que de la dynamique de transport et de recombinaison des porteurs de charge. Les recherches actuelles se focalisent donc sur la conception de matériaux multifonctionnels dont la structure et les propriétés physico-chimiques peuvent être ajustées afin d'optimiser l'absorption de la lumière et la séparation des charges photo-générées. C'est pourquoi les matériaux microporeux, en particulier les aluminophosphates AlPO₄-n (où n désigne un type structural) et leurs dérivés métalliques, ont suscité un grand intérêt dans cette quête. Leur structure cristalline ordonnée, formée d'un enchaînement régulier de tétraèdres AlO₄ et PO₄, leur confère une grande stabilité thermique et chimique associée à une flexibilité structurale accrue. Ces matériaux peuvent ainsi adapter leur porosité au cours de la synthèse, selon la nature de l'agent structurant organique utilisé, tout en maintenant un réseau cristallin neutre et robuste.

Le choix pour ce travail des aluminophosphates, et plus précisément de AlPO₄-5 (AFI), s'appuie alors sur plusieurs arguments. La phase AFI possède une structure hexagonale ordonnée, composée de canaux unidimensionnels à 12 tétraèdres d'environ 7,3 Å de diamètre qui favorise la diffusion de nombreux types de molécules et le transport directionnel des charges photo-générées, limitant ainsi leur recombinaison. Cette phase se distingue aussi par sa neutralité électrique, sa grande stabilité thermique (jusqu'à 1000°C) et la souplesse de ses liaisons Al-O-P qui facilitent les substitutions isomorphes sans altérer la régularité du réseau. Une grande famille de dérivés de AlPO₄-5 a pu être développée grâce à ces substitutions, dont les métallo-aluminophosphates (MeAPO₄-5),

les silico-aluminophosphates (SAPO₄₋₅) ou les métallo-silico-aluminophosphates (MeAPSO₄₋₅) qui présentent des propriétés très variées en fonction de la nature et du taux d'insertion des dopants. La structure AFI combine ainsi robustesse, flexibilité et fonctionnalisation chimique, des propriétés particulièrement favorables au développement de photocatalyseurs actifs sous lumière visible.

On trouve parmi les dopants les plus utilisés et documentés pour AlPO₄₋₅: le silicium, le fer, le cobalt, le titane et l'étain. Ainsi, l'insertion du silicium à la place du phosphore crée des sites acides de Brønsted et celle du fer introduit des sites redox Fe³⁺/Fe²⁺ qui favorisent les réactions d'oxydo-réduction. Dans le cadre de ce travail, un intérêt particulier a été accordé au dopage combiné du silicium et du fer avec le bismuth, un élément encore inexploré dans les structures AlPO_{4-n} et qui constitue l'un des aspects originaux de ce travail. Différents composés à base de bismuth sont connus pour leur activité sous lumière visible, leur non-toxicité et leur flexibilité structurale, des propriétés particulièrement intéressantes pour la photocatalyse. Ainsi, l'introduction de Bi dans un réseau microporeux tel que la phase AFI ouvre la voie à la création de sites électroniques actifs et de défauts structuraux contrôlés. L'association de plusieurs éléments, notamment Si, Fe et Bi, dans une même charpente microporeuse ordonnée offre la possibilité de combiner différentes fonctions : acido-basiques, redox et optoélectroniques au sein d'un même matériau, tout en conservant la stabilité structurale du réseau.

Dans ce contexte, la problématique générale à laquelle tente de répondre cette thèse est d'élucider la corrélation « structure - propriétés physico-chimiques - réactivité photocatalytique » des aluminophosphates dopés dans le but de mieux cerner leurs mécanismes de fonctionnement et de concevoir des matériaux plus performants destinés à la production d'hydrogène vert. Pour ce fait, le présent travail combine deux approches complémentaires. (i) une approche théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour évaluer les effets du dopage sur les propriétés structurales et électroniques de la charpente AlPO₄₋₅ et (ii) une approche expérimentale fondée sur la synthèse, les caractérisations et les tests des matériaux dopés. Dans cette dernière approche, différents matériaux (AlPO₄₋₅, FAPSO₄₋₅, BiFAPSO₄₋₅ et BiSAPO₄₋₅) ont été synthétisés par voie hydrothermale, puis caractérisés par de nombreuses techniques (structurales, texturales, spectroscopiques, optiques et photoélectrochimiques) et enfin valorisés par des tests photocatalytiques de la réduction de l'eau sous irradiation visible. Ces deux approches permettent d'étudier de manière plus précises et quantitatives les différents aspects qui affectent les performances des matériaux.

La démarche adoptée dans ce travail s'articule autour de quatre chapitres combinant les résultats obtenus et leurs interprétations :

- Le **chapitre I** présente une revue bibliographique sur les aluminophosphates et les métallophosphates, leurs applications et les mécanismes de substitution isomorphe, ainsi que l'apport la DFT dans l'étude de cette famille des matériaux.
- Le **chapitre II** traite le volet expérimental concernant la méthode de synthèse employée et l'ensemble des caractérisations effectuées par analyse thermogravimétrique (**ATG**), diffraction des rayons X (**DRX**), microscopie électronique à balayage (**MEB**), physisorption de l'azote, analyses élémentaires par fluorescence X (**FRX**), des techniques spectroscopiques comme les photoélectrons X (**XPS**), UV-Visible à réflexion diffuse (**DRUV-Vis**) la résonance gamma nucléaire du ^{57}Fe (**Mössbauer**), résonance paramagnétiques électronique (**RPE**) et résonance magnétique nucléaire (**RMN**).
- Le **chapitre III** présente les performances photocatalytique des échantillons dans la production d'hydrogène ainsi que les résultats d'analyses photoélectrochimiques qui ont permis de proposer un mécanisme réactionnel de la photo-réduction de l'eau en présence du photocatalyseur le plus performant.
- Le **chapitre IV** constitue le volet théorique qui présente les résultats des optimisations structurales effectuées pour les polymorphes AlPO_4 denses, les polymorphes de BiPO_4 , la phase microporeuse $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et ses dérivées dopés (Si, Fe, Bi). L'étude de leur stabilité énergétique et des propriétés électroniques y est également incluse.

Deux annexes dédiées aux techniques de caractérisation et à aux aspects théoriques (DFT, méthode des pseudopotentiels) complètent ces chapitres.

CHAPITRE I « REVUE BIBLIOGRAPHIQUE »

I.1. INTRODUCTION

L'accroissement des besoins énergétiques mondiaux et la nécessité de limiter les impacts environnementaux liés à l'utilisation des combustibles fossiles imposent aujourd'hui le développement de matériaux innovants capables de contribuer à une transition vers des énergies propres et durables. Dans ce contexte, l'émergence de matériaux dits « intelligents », combinant sélectivité, stabilité et propriétés optoélectroniques ajustables, constitue une voie de recherche particulièrement prometteuse.

Ces matériaux présentent un intérêt majeur dans des procédés verts tels que la photocatalyse, où la conversion de l'énergie solaire en énergie propre exploitable, par exemple sous forme d'hydrogène, représente un défi scientifique et technologique majeur. Ce procédé exige des catalyseurs capables d'intégrer à la fois des propriétés optiques, nécessaires à l'absorption et à l'activation par la lumière, et des fonctions redox, indispensables aux étapes d'oxydoréduction. La conception de matériaux capables de répondre simultanément à ces exigences s'inscrit au cœur des recherches actuelles comme une stratégie de réduction de l'empreinte environnementale et de valorisation des énergies renouvelables.

Parmi les familles de matériaux répondant à ces critères, les matériaux microporeux, tels que les aluminophosphates ($\text{AlPO}_4\text{-n}$) et leurs dérivés métalliques (métallophosphates), occupent une place de choix dans le développement de solutions efficaces. Ces solides inorganiques présentent une charpente stable et robuste, dotée d'une stabilité thermique élevée jusqu'à 1000 °C [1, 2], ainsi qu'une grande résistance chimique dans divers environnements réactionnels. Les composés $\text{AlPO}_4\text{-n}$ sont électriquement neutres, mais leur structure cristalline ouverte (charpente poreuse) et flexible leur permet d'incorporer de nouveaux éléments générant des sites actifs [3]. Par exemple, la substitution d'une fraction du phosphore par du silicium conduit aux silicoaluminophosphates (SAPO_4), créant des sites acides de Brønsted au sein de la charpente [4]. L'insertion de métaux de transition divalents ou trivalents (Co, Fe, Mn, etc.) en substitution partielle de l'aluminium (formes dénommées MeAPO_4) confère au matériau des propriétés redox spécifiques [5-9]. Ces dopages ciblés, parfois combinés (MeAPSO_4) permettent de doter les aluminophosphates non seulement de propriétés structurales intéressantes (surface spécifique élevée, porosité contrôlée), mais aussi de fonctions catalytiques supplémentaires dont les fonctions acido-basiques et redox. Cette flexibilité de composition et la stabilité de la charpente font des aluminophosphates des candidats de premier plan pour concevoir des catalyseurs multifonctionnels adaptés à des réactions complexes et variées.

Au-delà des modifications chimiques, la microporosité intrinsèque des AlPO_4 confère à ces matériaux un rôle majeur en catalyse. Elle offre en effet une surface de contact élevée et améliore l'accessibilité aux sites actifs, renforçant ainsi leurs performances catalytiques. Leur réseau de pores de taille moléculaire agit comme un véritable tamis, contrôlant l'accès aux sites actifs en fonction de la taille et de la forme des molécules impliquées dans l'application [10, 11]. Les solides microporeux, tels que les zéolithes, les aluminophosphates ou certaines structures hybrides de type MOF (*metal organic framework*) constituent ainsi des plateformes idéales pour la catalyse hétérogène sélective, en offrant à la fois un environnement confiné propice aux interactions spécifiques et la possibilité d'insérer divers centres actifs dans leur charpente.

En photocatalyse, ces atouts se révèlent tout aussi précieux : la porosité permet de concentrer et d'adsorber préférentiellement les molécules ciblées (par exemple les molécules d'eau ou de CO_2) à proximité des centres photo-actifs, tout en limitant l'accès à des espèces indésirables [12-15]. On retrouve d'ailleurs ces matériaux microporeux intégrés dans des dispositifs innovants de production d'hydrogène et de réduction du CO_2 par photocatalyse sous lumière visible [16, 17].

De la production photocatalytique d'hydrogène à partir de l'eau à la réduction photocatalytique du CO_2 en combustibles solaires, les aluminophosphates microporeux et leurs dérivés s'imposent donc comme des composants clés, permettant de concilier sélectivité moléculaire et efficacité photochimique au sein de systèmes de conversion d'énergie propre de nouvelle génération.

I.2. ALUMINOPHOSPHATES ET MÉTALLOPHOSPHATES – GÉNÉRALITÉS

I.2.1. Historique et découverte des aluminophosphates

Les aluminophosphates ($\text{AlPO}_4\text{-n}$), introduits au début des années 1980 par S.T. Wilson *et al.* (Union Carbide Corporation), constituent une nouvelle famille de tamis moléculaires analogue aux zéolithes mais avec des caractéristiques spécifiques. Ils sont formés d'une alternance régulière de tétraèdres AlO_4 et PO_4 (rapport $\text{Al/P} = 1$), conférant une neutralité électrique intrinsèque qui les distingue des aluminosilicates. Plusieurs phases ont été obtenues avec des structures différentes, dépendant entre autres, de l'agent structurant organique (ASO) utilisé durant la synthèse (**Figure I.1**).

En 2019, un bilan exhaustif a reconnu plus de 250 types structuraux (*Framework Type Codes*, *FTCs*) pour les zéolithes et matériaux apparentés, dont 74 phases spécifiquement associées aux $\text{AlPO}_4\text{-n}$ [18]. Cette base de données a ensuite été élargie avec l'ajout de 13 nouvelles structures

établies par Brouwer en 2022 [19]. Parmi l'ensemble de ces phases, certaines sont iso-structurales aux zéolithes, d'autres sont originales.

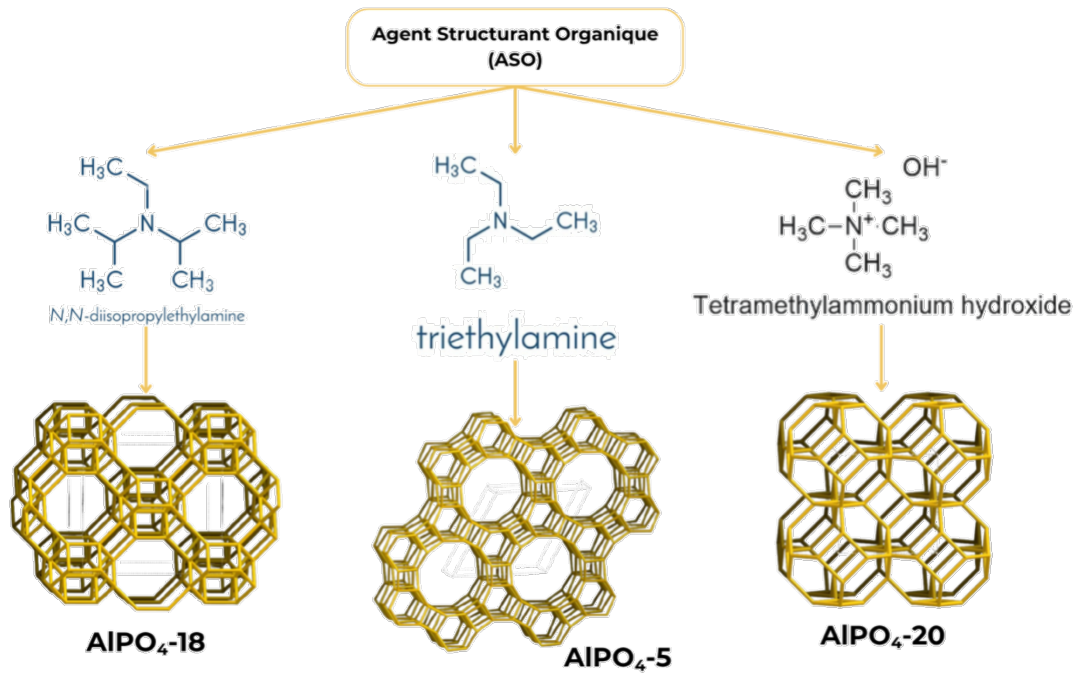


Figure I.1: Différentes structures et dimensions de pores obtenues avec différents ASO.

I.2.2. Nomenclature et classification des structures

Les aluminophosphates, sont décrits selon deux systèmes de désignation complémentaires.

D'une part, la notation IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), basée sur la composition chimique, exprime la stœchiométrie des phases sous la forme $\text{AlPO}_4\text{-}n$, où n correspond au numéro d'identification de la composition ou de la série. Cette notation permet d'indiquer clairement la nature et la proportion des éléments constitutifs.

D'autre part, les aluminophosphates suivent également le système de classification topologique adopté par IZA (International Zeolite Association) [20], dans lequel chaque structure cristalline est identifiée par un code à trois lettres, indépendant de la composition. Ce code correspond à un type structural spécifique.

On cite quelques exemples représentatifs dont les différentes structures sont illustrées à la **Figure I.2**.

- La phase **AFI** (Aluminophosphate **FI**ve) désigne la structure de $\text{AlPO}_4\text{-5}$, élaborée par Wilson et Flanigen, et ses dérivées. Cette phase possède des canaux unidimensionnels constitués de

cycles de 12 unités tétraédriques (TO_4) formant des pores d'environ 7,3 Å de diamètre (**Figure I.2 (a1, a2)**)

- La structure **CHA** (CHAbazite) a une topologie formée de cages hexagonales reliées par des fenêtres à 8 tétraèdres. C'est la structure de **SAPO₄-34**, très étudié en adsorption et en catalyse.
- La phase **LTA** (Linde Type A) a une structure cubique composée de grandes cages polyédriques (cages α) connectées par des anneaux à 8 membres (tétraèdres), adoptée également par **AlPO₄-42**.

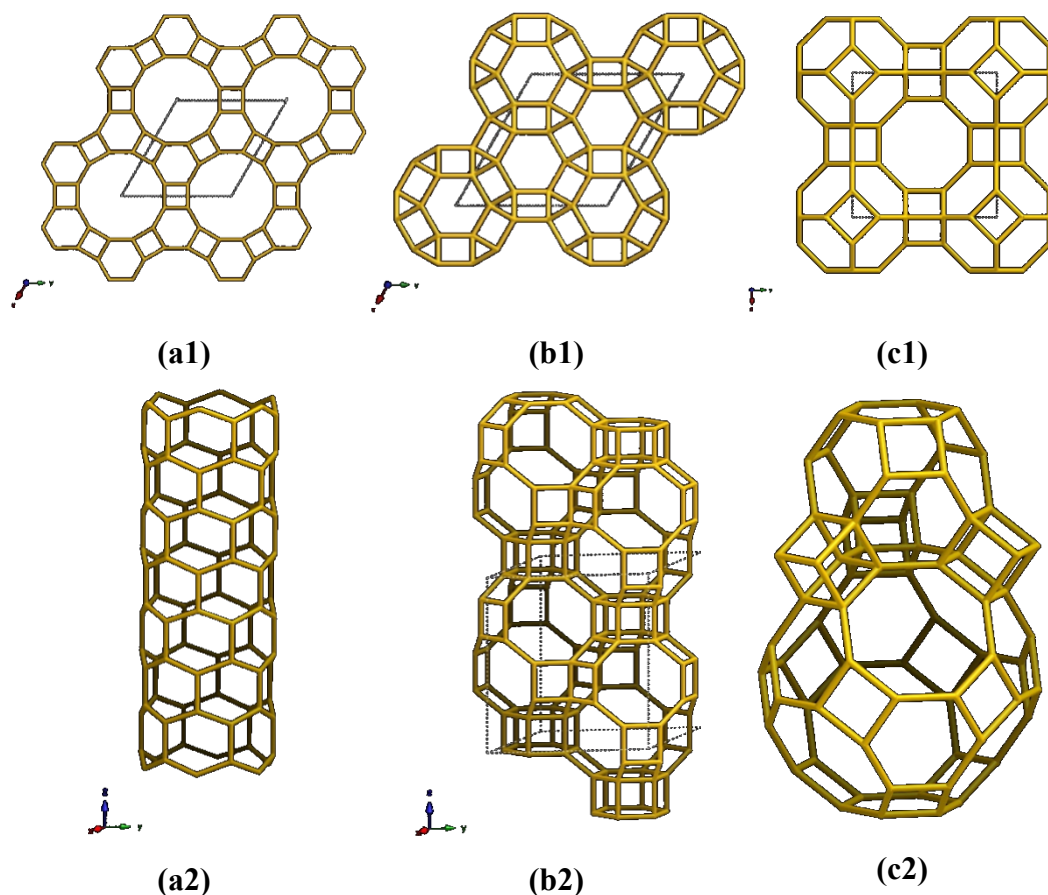


Figure I.2: Schémas de différentes structures classées selon la morphologie et la dimension des pores : **(a1)** AFI suivant $[001]$; **(a2)** AFI (canal suivant c) perpendiculaire à $[001]$; **(b1)** CHA suivant $[001]$; **(b2)** CHA perpendiculaire à $[001]$; **(c1)** LTA suivant $[001]$; **(c2)** LTA (cage α) [18].

Cette diversité structurale permet de concevoir des matériaux poreux adaptés à diverses applications. En photocatalyse de l'hydrogène, par exemple, la structure AFI à larges canaux unidimensionnels est privilégiée pour faciliter la diffusion des molécules et le transport des charges photo-générées.

I.2.3. Structures des aluminophosphates microporeux

Les aluminophosphates microporeux ($\text{AlPO}_4\text{-}n$) présentent une charpente cristalline électriquement neutre, due au rapport strict $\text{Al/P} = 1$. Cette neutralité les distingue des zéolithes et explique qu'aucune compensation de charge par cations supplémentaires n'est nécessaire [21-23].

En environnement tétraédrique, les liaisons Al-O-Al sont interdites, conformément à la règle de Löwenstein [24]. Cette restriction est justifiée par la troisième loi de Pauling [24], démontrant que les répulsions coulombiennes entre cations augmentent lorsque les tétraèdres formés par des cations de forte valence et de faible coordinence partagent leurs arêtes ou leurs faces. Dans le cas de l'aluminium tétra-coordonné (Al^{3+} , rayon ionique $\approx 0,051 \text{ nm}$) lié à l'oxygène (O^{2-} , rayon ionique $\approx 0,140 \text{ nm}$), le rapport des rayons ioniques est proche de la limite inférieure de stabilité du tétraèdre, de sorte qu'une liaison Al-O-Al conduirait à une perturbation de la stabilité du réseau cristallin.

Ainsi, la charpente est constituée d'une alternance stricte de tétraèdres AlO_4^{5-} et PO_4^{3-} reliés par des oxygènes pontant (**Figure I.3**), formant un réseau de canaux et de cavités de dimensions moléculaires [25]. L'organisation tridimensionnelle de ces tétraèdres détermine la topologie poreuse des aluminophosphates. Leur enchaînement régulier forme des anneaux polyédriques (4, 6 ou 12 membres) qui s'emboîtent pour générer des systèmes de canaux unidimensionnels, bidimensionnels ou tridimensionnels interconnectés suivant le type structural [26].

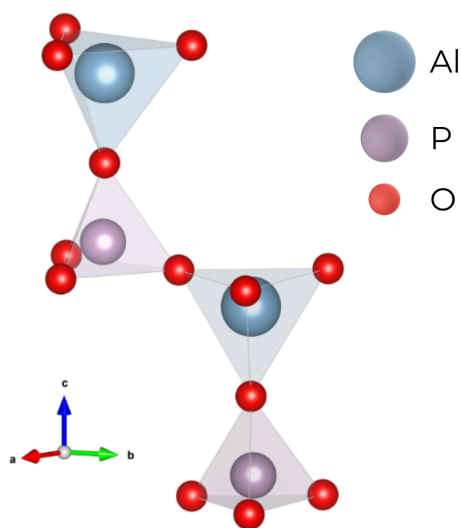


Figure I.3: Alternance des tétraèdres AlO_4 et PO_4 reliés par des atomes d'oxygène pontant.

Cette architecture confère aux composés $\text{AlPO}_4\text{-}n$ une grande flexibilité structurale. La coordinence de l'aluminium peut localement varier (IV, V ou VI) en présence de molécules dans les canaux, entraînant des modifications de symétrie, d'angles et de distances de liaison [27]. L'assemblage en différentes unités secondaires (SBU : *secondary building unit*) explique la diversité

des phases obtenues, allant de structures tridimensionnelles robustes à des phases lamellaires dont la cohésion repose sur des liaisons plus faibles [28].

I.2.4. Propriétés et applications

Les propriétés des aluminophosphates microporeux dépendent des caractéristiques structurales et chimiques spécifiques. Leur réseau organisé de cavités et de canaux, ainsi que les modifications électroniques induites par l'insertion d'hétéroatomes dans la charpente, en font des candidats idéaux pour le tamisage moléculaire et divers procédés physico-chimiques tels que l'échange ionique, l'adsorption et la catalyse [29, 30]. L'incorporation de métaux de transition par substitution isomorphe offre en à ces matériaux des opportunités considérables d'applications photocatalytiques [31, 32].

I.2.5. Hydratation des aluminophosphates

Malgré la neutralité de leur charpente, les composés $\text{AlPO}_4\text{-}n$ présentent une forte affinité pour l'eau, avec des capacités d'adsorption allant jusqu'à $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ [33]. La réhydratation de l'échantillon calciné entraîne une distorsion des tétraèdres AlO_4 pouvant évoluer vers des environnements octaédriques (**Figure I.4**), comme observé par RMN dans $\text{AlPO}_4\text{-}5$, $\text{AlPO}_4\text{-}11$ ou $\text{SAPO}_4\text{-}34$ [34]. Ce processus est généralement réversible, mais certaines phases comme $\text{SAPO}_4\text{-}37$ peuvent perdre définitivement leur cristallinité en raison de l'hydrolyse des liaisons P-O-Al [33-35]. L'hydratation affecte les paramètres de maille et la symétrie (ex : $\text{AlPO}_4\text{-}11$ [38]) et peut même induire des transitions structurales ($\text{VPI-5} \rightarrow \text{AlPO}_4\text{-}8$) [39,40]. Enfin, la présence simultanée de molécules d'eau liées aux atomes d'aluminium [41] et libres dans les canaux [42] souligne le rôle déterminant de l'hydratation dans la formation de sites acides et dans l'activité catalytique des aluminophosphates [43].

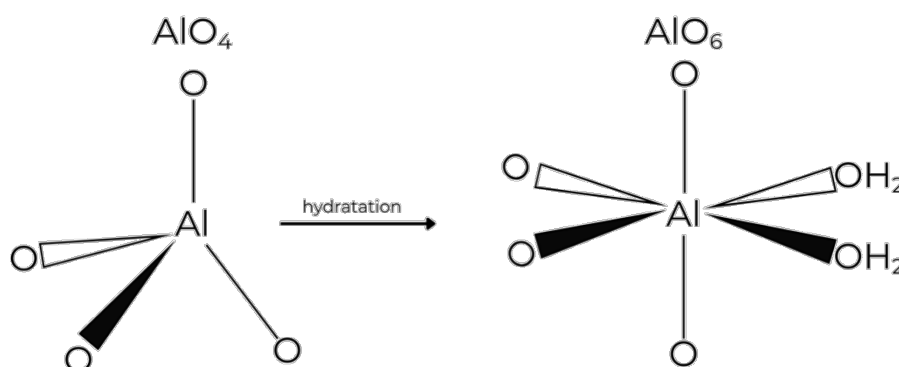


Figure I.4: Modification géométrique de AlO_4 vers AlO_6 après hydratation d'un $\text{AlPO}_4\text{-}n$.

I.2.6. Métallophosphates : vers une généralisation

Les aluminophosphates constituent une sous-famille des métallophosphates qui présentent une grande diversité structurale et fonctionnelle et peuvent être élaborés par plusieurs procédés dont la voie hydrothermale [44-47].

Le **phosphate de bismuth (BiPO_4)**, stable, non toxique et fortement oxydant [48, 49], présente une activité photocatalytique supérieure à celle du TiO_2 P25, sous irradiation UV [50]. Toutefois son large *gap* ($\approx 3,8$ eV) et la recombinaison rapide des porteurs de charge limitent son efficacité. Pour y remédier, de nombreuses stratégies comme l'élaboration d'hétérojonctions ou de composites, ainsi que le dopage ont été proposés [51, 52].

Les **phosphates de vanadium (VPO_4)**, formés d'octaèdres VO_6 et de tétraèdres PO_4 , présentent de nombreux polymorphes dont la phase $\beta\text{-VOPO}_4$, thermodynamiquement stable mais faiblement réactive. Des synthèses récentes ont permis d'obtenir des feuillets nanométriques ultraminces (~ 6 nm) de $\beta\text{-VOPO}_4$ riches en couples redox $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ et présentant une forte activité en oxydation aérobie (dioxygène d'air). Bien que des analogues NiPO_4 , CoPO_4 et FePO_4 , à morphologie lamellaire bien cristallisée (2-6 nm), aient également été élaborés [53], l'activité catalytique de $\beta\text{-VOPO}_4$ reste supérieure en raison de sa faible énergie d'activation ($35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [53].

Certains **phosphates de fer (FePO_4)** adoptent des structures ouvertes. Ainsi, la phase $\text{RbZnFe}(\text{PO}_4)_2$ forme un réseau tridimensionnel d'unités tétraédriques PO_4 et $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{O}_4$ délimitant des tunnels, analogues à ceux des zéolithes, capable d'accueillir des cations échangeables [54]. De même, les phosphates de cobalt et de fer (III), obtenus par voie iono-thermale, possèdent des canaux à anneaux de 10 membres et une charpente anionique compensée par des cations alcalins [55]. Ces structures microporeuses associent propriétés catalytiques et comportements magnétiques spécifiques, renforçant leur intérêt pour la catalyse, l'échange ionique et la séparation de charges.

Les métallophosphates présentent l'avantage de combiner des réseaux anioniques stables, des pores ou canaux accessibles ainsi que des centres métalliques redox favorables aux processus photocatalytiques. Tout comme les phosphates de vanadium, de fer ou de cobalt, les phosphates de bismuth BiPO_4 , qui sont synthétisés sous forme de feuillets ou de structures ouvertes, possèdent une grande surface spécifique et des canaux favorables à la diffusion, ce qui les rend prometteurs pour des applications en photocatalyse.

Ces métallophosphates peuvent apparaître comme phases secondaires lors de l'élaboration d'aluminophosphates microporeux dopés, améliorant, dans certains cas, leurs performances.

Cependant, un excès de métal incorporé peut engendrer la formation de défauts, des domaines amorphes ou des agrégats (oxydes ou hydroxydes) obstruant les canaux et réduisant ainsi la porosité et l'efficacité catalytique. Un contrôle rigoureux des conditions de synthèse (pH, température, durée, agent minéralisant) est donc indispensable pour obtenir des métallophosphates homogènes, stables et performants, adaptés à des applications photocatalytiques telles que la production d'hydrogène ou la dépollution.

I.3. STRUCTURE DE LA PHASE ÉTUDIÉE $\text{AlPO}_4\text{-5}$ « AFI »

Un exemple emblématique d'aluminophosphate est la structure AFI ($\text{AlPO}_4\text{-5}$). Il est généralement admis que ce matériau a une maille hexagonale ($P6cc$) contenant 72 atomes ($Z = 12$) comme illustrée à la **Figure I.5**. Son réseau est constitué de 24 unités tétraédriques alternées formant des canaux unidimensionnels droits définis par des anneaux à 12 membres, quasi circulaires, de $\sim 7,3$ Å de diamètre. Les principaux paramètres cristallographiques de cette structure sont présentés dans le **Tableau I.1**.

Tableau I.1: Caractéristiques cristallographiques de la structure AFI établies par G.J. Klap (2000)

$\text{AlPO}_4\text{-5}$ (structure idéale « moyenne »)	$\text{Al}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48}$ - AFI
Paramètres de maille	$a = b = 13,718 \text{ Å}$; $c = 8,4526 \text{ Å}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$
Groupe d'espace	$P6cc$
Volume de la maille	$V = 1377,53 \text{ Å}^3$
Densité de la charpente	$D_f = 16,9 \text{ T} / 1000 \text{ Å}^3$
Construction topologique (SBU)	Unités à 4, 6 et 12 segments
Dimensionnalité des canaux	Unidimensionnels

La structure poreuse des aluminophosphates de type **AFI** présente plusieurs atouts en catalyse, notamment en photocatalyse :

- **Canaux larges ($7,3 \text{ Å}$)** : excellente accessibilité aux sites internes et diffusion facilitée des molécules, améliorant la cinétique réactionnelle.
- **Régularité et orientation des pores** : favorisent le transport directionnel des charges photo-générées (électrons, trous), limitant leur recombinaison et augmentant le rendement quantique.
- **Neutralité et absence de cations extra-réseau** : grande stabilité thermique et chimique, assurant des performances durables même à haute température ou en milieu contraignant.

Ainsi, la combinaison de ces différentes propriétés fait de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (AFI) une phase particulièrement adaptée au développement de photocatalyseurs dotés de performances remarquables, justifiant le choix de cette structure particulière pour ce travail.

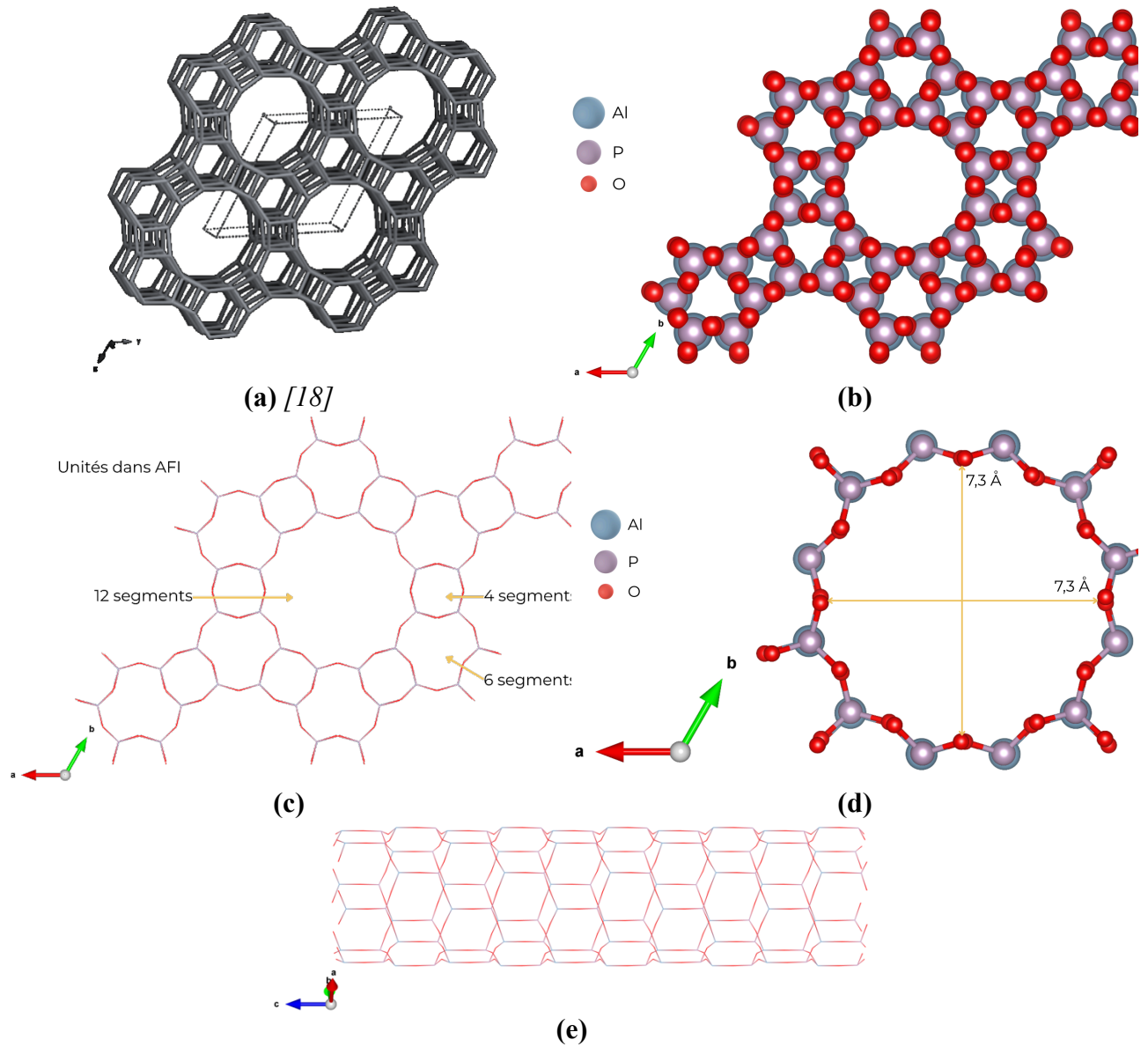


Figure I.5: Structure de $\text{AlPO}_4\text{-5}$: (a et b) maille AFI vue selon $[001]$; (c) unités à 4, 6 et 12 segments ; (d) anneau à 12 segments ; (e) canal le long de l'axe c .

I.4. SUBSTITUTION ISOMORPHE

I.4.1. Définition

La substitution désigne le remplacement d'un atome de la charpente du matériau par un autre élément. Elle est dite « isomorphe » lorsque la symétrie de la maille ainsi que ses paramètres restent très proches de ceux de la maille d'origine.

I.4.2. Objectifs de la substitution isomorphe dans les aluminophosphates

La substitution isomorphe dans les aluminophosphates, initialement neutres et peu actifs, leur confère de nouvelles fonctionnalités. Cette substitution consiste à remplacer une partie des cations du réseau (Al^{3+} et/ou P^{5+}) par d'autres éléments, tout en conservant l'environnement tétraédrique. Selon

la valence de l'élément introduit, une telle substitution peut créer une charge négative compensée par des protons H^+ , créant ainsi des sites acides de Brønsted. Par exemple, la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} ou de P^{5+} par Si^{4+} conduit à de tels sites après calcination. Jusqu'à présent, près d'une vingtaine d'éléments ont été incorporés avec succès [56-58], donnant naissance aux métallo-aluminophosphates ($MeAPO_4-n$) ou, dans le cas d'un co-dopage avec le silicium, aux métallo-silicoaluminophosphates ($MeAPSO_4-n$). L'incorporation de métaux de transition possédant des états d'oxydation multiples introduit des centres redox (Fe^{3+}/Fe^{2+} , Ti^{4+}/Ti^{3+}) actifs en oxydoréduction. La combinaison des propriétés acide et redox confère à ces matériaux multifonctionnels une diversité de sélectivités et de performances.

Par ailleurs, certains dopants modifient les propriétés optiques par création de bandes d'impureté dans la bande interdite de $AlPO_4-5$, le rendant actif en photocatalyse, comme Ti, Fe et Bi qui élargissent le domaine d'absorption à l'UV-visible [59-61]. D'autres dopants induisent des distorsions asymétriques favorisant des propriétés optiques non linéaires ou de chiralité (asymétrie structurale).

Enfin, l'exemple de $MgAlPO_4-5$ (Mg^{2+} substituant Al^{3+}) de, catalyseur clé du procédé industriel MTO (*Methanol-to-Olefins*) [62], illustre l'utilisation des aluminophosphates substitués comme catalyseurs de haute performance (**Figure I.6**).

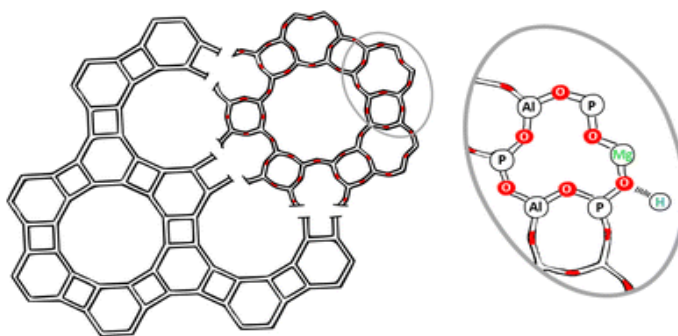


Figure I.6 : Structure de l'AFI et création d'un site acide Brønsted (pont -OH, en rouge) par incorporation isomorphe d'un cation divalent (Mg^{2+}) à la place de Al^{3+} dans la charpente [62].

I.4.3. Lois et critères régissant la substitution

a. Critères ioniques et géométriques (règles de Goldschmidt)

La faisabilité d'une substitution isomorphe obéit à des règles empiriques énoncées dès 1927 par Viktor Goldschmidt [63], visant à évaluer si un ion étranger peut se loger dans la charpente à la place de l'ion d'origine. En termes simples, l'ion incorporé doit apporter une énergie de stabilisation

maximale à la structure hôte pour y être bien accueilli [64]. Les règles de Goldschmidt se résument ainsi :

- **Goldschmidt I (Rayon ionique)** : Les rayons ioniques du dopant et de l'ion substitué ne doivent pas différer de plus de 15%. De 15 à 30%, la substitution devient partielle. Au-delà de 30% l'insertion devient très improbable et perturbera le réseau hôte.
- **Goldschmidt II (Valence)** : La différence de valence entre le dopant et l'ion remplacé ne doit pas excéder une unité. Une différence d'une charge peut être tolérée à condition qu'un mécanisme de compensation maintienne l'équilibre électrostatique (par exemple co-substitution par un contre-ion compensateur). En revanche, une différence de charge supérieure à 1 rend la substitution difficile, car elle engendre un déséquilibre de charge trop important dans le réseau.
- **Goldschmidt III (Force de liaison)** : Si deux ions concurrents peuvent occuper le même site cristallin, celui qui forme la liaison la plus forte avec les anions (oxygène) du réseau tend à s'y incorporer. Autrement dit, un ion à charge plus élevée et rayon ionique plus petit exerce une attraction électrostatique plus forte et se loge préférentiellement dans la charpente.
- **Goldschmidt IV (Électronégativité)** : Même si les critères de taille et de charge sont satisfaits, la substitution peut être compromise si les ions substituant/substitué ont des électronégativités trop différentes, conduisant à des liaisons ioniques et/ou covalentes trop différentes.

En complément des règles empiriques de Goldschmidt, des critères géométriques régissent l'insertion des cations dans les unités tétraédriques des aluminophosphates. Selon la première règle de Pauling (1929) [65], l'élément qui doit être incorporé dans une charpente minérale doit adopter la coordination tétraédrique avec l'oxygène. Pour ce faire, le rapport des rayons ioniques entre les cations substituants et substitués doit se situer entre 0,225 et 0,414, intervalle correspondant à la coordinence 4. En principe, un cation dont le rayon excède cette limite ne s'adapte pas à un site tétraédrique sans provoquer de distorsion. Toutefois, les aluminophosphates microporeux montrent une certaine flexibilité : la souplesse des ponts Al-O-P et l'action des agents structurants organiques permettent l'insertion, à faibles teneurs, de cations ne respectant pas strictement ce critère [66]. Dans ce cas, l'incorporation reste limitée et la structure tolère seulement de très faibles quantités de dopants sans s'effondrer.

On distingue en général trois modes de substitution isomorphe, en fonction des caractéristiques du dopant par rapport à l'ion remplacé [24] :

- **Substitution par camouflage** : le dopant possède la même charge et un rayon ionique très proche de l'ion d'origine. Il peut ainsi s'incorporer dans la structure sans la perturber significativement, d'où une insertion aisée et homogène.
- **Substitution par capture** : le nouvel élément s'insère et prend la place de l'élément d'origine car il forme des liaisons plus fortes avec les anions du réseau. Ici, le dopant a généralement une charge égale ou supérieure et/ou un rayon légèrement plus petit, ce qui lui confère une force de liaison supérieure, il capture la position structurale convoitée.
- **Substitution par admission** : le réseau admet un ion étranger qui en réalité a une force de liaison plus faible que l'ion qu'il remplace, souvent parce que ce dopant a une charge inférieure et/ou un rayon plus grand (voire les deux). Ce type d'insertion est le plus difficile des trois, car il déstabilise légèrement la structure. il n'est toléré par la charpente qu'à des teneurs très faibles en dopant.

b. Règle de l'équilibre de charge

Lorsqu'une substitution isomorphe introduit un ion de valence différent, la neutralité électrique du réseau doit être conservée (règle d'équilibre des charges formelles). Sinon, la structure devient instable. Les principaux mécanismes de compensation sont :

- **Protons H^+** : dans le cas fréquent $Al^{3+} \rightarrow M^{2+}$ ou $P^{5+} \rightarrow M^{4+}$, un proton du milieu de synthèse se fixe à un oxygène du réseau, formant un groupe hydroxyle pontant $-OH$. Cela crée un site acide de Brønsted. Sans compensation, le défaut de charge créé peut générer un site insaturé qui se comporte en site acide de Lewis.
- **Agents structurants organiques (ASO)** : si l'ASO est cationique (amine protonée, ammonium, etc.), il peut rester piégé dans les pores et équilibrer la charge négative jusqu'à la calcination. Après élimination de l'ASO, des groupes hydroxyles $-OH$ restent fixés à la charpente.
- **Co-substitution** : deux dopants, de valences différentes, sont introduits simultanément pour compenser leurs effets. Exemple des $SAPO_4$: $Si^{4+} \rightarrow P^{5+}$: -1 charge ; $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$: +1 charge. Quand ces substitutions coexistent, les déséquilibres s'annulent partiellement, réduisant le besoin en protons et donc la densité de sites $-OH$ [67, 68].

En résumé, la règle de l'équilibre de charge rappelle que l'on ne peut incorporer un cation de charge différente des cations de la charpente que si l'on prévoit le moyen de neutraliser toute charge créée.

c. Limitations et contraintes structurales

Malgré l'intérêt de la substitution isomorphe, plusieurs contraintes réduisent les taux d'incorporation possibles et la nature des éléments pouvant être intégrés dans les aluminophosphates :

- **Seuil maximal de substitution** : au-delà d'une certaine teneur, l'excédent de dopants précipite sous forme de phases secondaires (oxydes ou phosphates métalliques). Par exemple, pour Ti dans AlPO_4 -5, une fraction >15–20 % forme de l'anatase TiO_2 détectable par DRX et Raman [69]. Des comportements similaires sont observés pour Fe, Co, Zn, etc.
- **Contraintes structurales** : des ions de taille trop importante ou de charge trop différente des ions de la charpente provoquent des distorsions locales du réseau. À forte concentration, cela peut mener à une amorphisation partielle (perte d'ordre à longue distance). De plus, la distribution des dopants n'est pas aléatoire, des règles de voisinage limitent la proximité de sites chargés négativement, afin de réduire les répulsions coulombiennes défavorables.
- **Cinétique de cristallisation** : la synthèse comporte une étape de cristallisation (**cf.I.4.4.**), si le temps de cristallisation est trop court, le dopant ne peut pas s'insérer dans la charpente et formera des agrégats hors réseau. À l'inverse, une synthèse trop longue peut favoriser la transformation en phases plus stables mais souvent non désirées [3]. Le temps de réaction doit donc être finement ajusté.
- **Formation de phases concurrentes** : (**cf.I.4.4.**) le dopant peut modifier la chimie du gel et orienter la cristallisation vers une autre topologie. Par exemple, avec Mg^{2+} et la triéthylamine, la phase AFI attendue peut être concurrencée par une phase de type CHA (AlPO_4 -34).

En résumé, les aluminophosphates ne tolèrent qu'un dopage limité. Les contraintes de taille ionique, de charge, de cinétique et de stabilité structurale imposent un contrôle précis des conditions de synthèse afin d'obtenir une phase cristalline pure et bien ordonnée.

I.4.4. Techniques expérimentales de substitution

Il existe plusieurs approches expérimentales pour réaliser une substitution isomorphe dans les aluminophosphates. La plus courante est la synthèse hydrothermale, permettant l'incorporation directe du dopant dans le gel réactionnel lors de l'élaboration du matériau [70-72]. Des variantes comme la synthèse solvothermale ou l'échange ionique peuvent également être employées suivant les propriétés recherchées. Chaque méthode présente des avantages et des limites en termes de contrôle du taux d'incorporation, de dispersion des dopants et de pureté de phase, ce qui en fait un paramètre clé pour l'optimisation des matériaux dopés.

a. Méthodes de synthèse

Pour la substitution isomorphe dans les aluminophosphates, la méthode de prédilection est la *synthèse hydrothermale* classique des tamis moléculaires [73]. Un gel contenant les sources d'aluminium, de phosphore et de l'élément dopant (sels ou organométalliques), ainsi qu'un agent structurant organique (ASO) est chauffé en autoclave (100–250 °C) [69]. Les ions dopants sont ainsi introduits à un stade approprié pour qu'ils s'incorporent dans la charpente au cours de la cristallisation.

Une variante de cette approche est la *synthèse solvothermale*, où l'eau est remplacée par un solvant organique ou un liquide ionique [74]. Elle permet parfois d'accéder à des phases qui ne peuvent être obtenues en milieu aqueux, d'insérer certains dopants sensibles à l'hydrolyse ou de travailler à des pH extrêmes. Néanmoins, la voie hydrothermale reste la plus utilisée car elle est plus reproductible et efficace.

D'autres méthodes existent mais ne relèvent pas de la substitution isomorphe :

- **Imprégnation post-synthèse** : il s'agit d'un dépôt de composés métalliques (souvent des oxydes après calcination) sur des particules de $\text{AlPO}_4\text{-n}$ déjà cristallisées [75, 76].
- **Échange ionique** : cette méthode n'est envisageable que si le matériau dopé contient des cations échangeables (H^+ compensateurs, zéolithes chargées) avec d'autres cations (Na^+ , NH_4^+ , etc.). Puisque l'échange n'affecte que les ions H^+ , les atomes de la charpente gardent leurs positions et les dopants remplacent seulement les cations échangeables (comme H^+), on n'a donc pas de modifications directes de la charpente.

La réussite d'une substitution dépend fortement des conditions expérimentales. Certains ajustements peuvent favoriser l'incorporation homogène du dopant, à savoir, le mûrissement du gel avant cristallisation [25], l'ordre d'ajout des réactifs, l'utilisation d'agents minéralisateurs (fluor) [25], les techniques assistées (micro-ondes, sonochimie, etc.).

Toutes ces optimisations visent à favoriser l'incorporation du dopant dans le réseau cristallin plutôt que sa ségrégation en phases secondaires.

b. Paramètres contrôlant l'incorporation du dopant

Plusieurs paramètres de synthèse jouent un rôle déterminant dans le degré d'incorporation du dopant et la qualité du matériau obtenu :

- **pH du gel réactionnel** : un pH légèrement acide (~6) limite la précipitation des hydroxydes et favorise l'intégration des ions métalliques. Un pH trop bas retarde la cristallisation, tandis

qu'un pH élevé provoque des précipitations de phases annexes. Exemple : dans certains gels dopés, un pH plus élevé a favorisé la formation de $\text{AlPO}_4\text{-34}$ (CHA) au détriment de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (AFI) [3, 77].

- **Température et durée de cristallisation** : une température inférieure à 100 °C mène à une cristallisation lente et incomplète. Pour une température supérieure à 200 °C, on obtient souvent des phases résultant de la décomposition de l'ASO [69]. Une durée de cristallisation trop courte donne un matériau mal cristallisé, alors qu'un temps trop long peut provoquer l'expulsion du métal vers des phases annexes plus stables mais non désirées [3]. Par exemple, dans le cas de la synthèse de $\text{FAPO}_4\text{-5}$, une cristallisation prolongée conduit à la ségrégation du fer et à la formation d'hématite [78].
- **Composition du gel** : la teneur en dopant doit rester sous le seuil de solubilité. Une teneur trop faible donne un matériau faiblement dopé, alors qu'une teneur trop élevée peut conduire à la formation de phases secondaires. Ainsi, la synthèse de $\text{FAPO}_4\text{-5}$ avec une teneur en fer supérieure à 5%, conduit systématiquement à la formation de l'hématite Fe_2O_3 [78]. Le rapport Al/P influence aussi la stabilité et la topologie.
- **Précurseur du dopant** : la solubilité et la nature des anions permet aussi de contrôler l'incorporation du dopant. Par exemple, un chlorure métallique très soluble libérera rapidement des ions dans le gel, alors qu'un acétylacétonate métallique, peu soluble, mènera à une incorporation plus lente ou incomplète.
- **Agent structurant organique (ASO)** : il oriente la topologie poreuse du matériau et peut également stabiliser ou perturber l'insertion des ions métalliques. Par exemple avec Mg^{2+} , la triéthylamine favorise la formation d'une phase secondaire CHA, alors que la N,N-dicyclohexylméthylamine permet d'obtenir $\text{MgAPO}_4\text{-5}$ pur [62].
- **Agitation et homogénéité** : une agitation régulière évite les gradients de concentration et assure une meilleure répartition des éléments ainsi que du dopant. Par exemple, l'agitation pendant la synthèse de MeAPO_4 a permis d'obtenir des régions plus homogènes et mieux dopées [62].

En combinant un pH contrôlé, des conditions de cristallisation adaptées, une composition ajustée, un précurseur et un ASO appropriés, ainsi qu'une bonne homogénéisation, on optimise les chances de réussite de l'incorporation isomorphe.

c. Facteurs limitant l'incorporation et formation de phases secondaires

Malgré l'optimisation des paramètres de synthèse, plusieurs facteurs intrinsèques peuvent limiter l'incorporation complète du dopant et favoriser la formation de phases secondaires :

- **Solubilité maximale** : chaque couple charpente/dopant a un seuil de substitution au-delà duquel l'excédent précipite en phase secondaire. Dans le cas de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ substitué au cobalt, par exemple, si la teneur en cobalt est supérieure à 10 %, l'excédent forme des oxydes au lieu d'incorporer la charpente [2].
- **Nucléation compétitive** : le dopant peut orienter la cristallisation vers une autre phase, ce qui explique la coexistence des phases AFI et CHA dans certains gels dopés malgré des conditions optimisées [62].
- **Localisation extra-réseau** : une partie du dopant peut se fixer en surface ou sur des défauts, limitant son intégration structurale. C'est le cas de FAPO_4 , où une fraction du fer se retrouve sur des sites extra-réseau détectés par spectroscopie Mössbauer [79].
- **Redistribution à la calcination** : l'élimination de l'ASO peut provoquer la migration du dopant et sa coalescence en petites entités. On peut citer, à ce titre, la formation de nano-oxydes métalliques lors de la calcination de certains MeAPSO_4 .
- **Limites analytiques (« faux espoirs »)** : l'absence de pics secondaires en DRX ne garantit pas une incorporation totale de l'élément métallique. En effet, une partie du dopant pourrait précipiter sous forme de phases nanométriques trop petites pour être détectées ou être insérée dans une matrice amorphe. Le recours à des techniques de caractérisation plus avancées (spectroscopie Mössbauer, RMN, XPS, EXAFS/XANES, etc.) permet de mieux discerner la fraction incorporée dans la charpente et celle qui en est exclue, évitant ainsi une surestimation de la quantité de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ dopé.

En conclusion, la substitution isomorphe reste limitée par la solubilité, la compétition entre les phases, les défauts, la calcination et les difficultés analytiques. Comprendre ces contraintes et ajuster finement les conditions de synthèse sont essentielles pour obtenir des aluminophosphates dopés purs et fonctionnels.

I.5. SUBSTITUTION PAR DES MÉTAUX SPÉCIFIQUES

Dans ce travail, l'attention s'est portée sur l'étude de l'insertion de trois éléments différents dans la charpente AFI : le silicium, le fer et le bismuth. Chacun de ces éléments présente un intérêt spécifique, qu'il s'agisse de modifier l'acidité (Si), d'introduire des propriétés redox (Fe) ou d'élargir la réponse optique (Bi). Leur incorporation dans la structure vise ainsi à doter les aluminophosphates de nouvelles fonctions actives, adaptées aux applications photocatalytiques ciblées.

I.5.1. Le silicium

a. Raison du choix de Si comme dopant

L'introduction du silicium dans la charpente des aluminophosphates (formation de silicoaluminophosphates, notés SAPO_{4-n}, dans ce travail SAPO₄₋₅) génère des sites acides de Brønsted. Le remplacement isomorphique des atomes de phosphore pentavalent (P⁵⁺) par le silicium tétravalent (Si⁴⁺) crée une charge négative sur le réseau. Cette charge est compensée par des protons (H⁺) qui se lient aux atomes d'oxygène de la structure [80] pour former des ponts hydroxyles Si-OH-Al analogues à ceux des zéolithes. Ces sites confèrent à SAPO₄ des propriétés acides comparables à celles des aluminosilicates. Le dopage au silicium est donc un choix pertinent pour des applications en catalyse acide.

b. Mécanisme d'insertion du silicium dans AlPO_{4-n}

Il est établi que le silicium s'incorpore préférentiellement en remplacement des atomes de phosphore (P⁵⁺) dans le réseau de AlPO₄₋₅. Deux mécanismes principaux ont été identifiés [81] :

- **SM2** – Substitution isolée où les cations Si⁴⁺ remplacent uniquement les cations P⁵⁺ de la charpente. Ce mode d'insertion, prédominant aux faibles taux de dopage en Si, aboutit à des sites Si(4Al) isolés (un Si entouré de quatre Al) [82, 83]. Chaque substitution de P⁵⁺ par Si⁴⁺ apporte une charge négative au réseau, qui sera compensée par un proton H⁺ sur une liaison Si-O-Al (voir c).
- **SM3** – Insertion simultanée de deux cations Si⁴⁺ dans deux sites adjacents, remplaçant conjointement un P⁵⁺ et un Al³⁺. Ce mécanisme, favorisé à plus forte teneur en silicium, conduit à la formation de liaisons Si-O-Si (formation de petits « îlots » de Si) au sein du réseau [82, 83]. La substitution simultanée (co-substitution) de P et Al par 2 Si préserve la neutralité globale de la maille, contrairement au mécanisme de substitution SM2. Il en résulte la création de liaisons Si-O-Si entre tétraèdres adjacents, au lieu de liaisons P-O-Al.

c. Effets structuraux attendus et observés

L'insertion du silicium selon le mécanisme SM2 génère des ponts hydroxyles Si-OH-Al, responsables de nouveaux sites acides de Brønsted. Ces sites confèrent à SAPO₄₋₅ une acidité mesurable, généralement plus modérée que celle des aluminosilicates, mais pouvant localement atteindre une force comparable. À plus forte teneur en Si (mécanisme SM3), la formation de liaisons Si-O-Si ne crée pas directement de nouveaux sites acides, mais influence ses voisins : les ponts Si-OH-Al situés en bordure de domaines riches en Si présentent une acidité renforcée [84].

Par ailleurs, la présence de liaisons Si–O–Si (zone riche en Si) améliore la stabilité hydrothermale en réduisant la proportion de groupes Si–OH–Al sensibles à l’hydrolyse, et les liaisons Si–O–Al jouent un rôle déterminant dans la préparation de la charpente pour l’introduction de dopants supplémentaires [85-87]. Ainsi, l’incorporation préalable de Si ne se limite pas à l’obtention d’un matériau acide (SAPO₄), mais constitue une étape stratégique pour optimiser la stabilité hydrothermale, la solubilité et la dispersion des autres dopants dans la structure. Pour ce fait, le silicium sera considéré dans ce travail comme un dopant omniprésent dans la charpente AFI, afin de garantir à la fois une stabilité structurale renforcée et une fonctionnalité catalytique optimale.

I.5.2. Le fer

a. Raison du choix du fer comme dopant

L’incorporation du fer dans un silico-aluminophosphate conduit à la formation de ferro-silico-aluminophosphates (notés FAPSO₄-n). Contrairement au silicium, le fer remplace généralement l’aluminium [88] sans créer de charge globale (Al³⁺ remplacé par Fe³⁺). Ce dopage n’apporte donc pas de sites acides, mais introduit des centres redox (Fe³⁺/Fe²⁺) en coordination tétraédrique ou octaédrique. Ces espèces peuvent changer d’états d’oxydation et servir de centres actifs pour des réactions d’oxydo-réduction. Ces propriétés confèrent à FAPSO₄ une activité catalytique importante, par exemple dans l’activation de molécules oxydantes (O₂, H₂O₂) [89] ou dans des procédés d’oxydation sélective [89]. Le choix du fer comme dopant vise donc à doter la charpente AFI de fonctions redox absentes dans les aluminophosphates ou les silico-aluminophosphates.

b. Mécanisme d’insertion du fer dans SAPO₄-n

Dans ce travail, le fer est étudié en co-substitution avec le silicium, élément déjà constitutif de la charpente AFI. Dans SAPO₄-5, le fer s’insère par substitution isomorphe principalement sur les sites Al³⁺ plutôt que P⁵⁺ [88], ce qui conserve la neutralité du réseau et la topologie AFI tant que la teneur reste modérée. En pratique, FAPSO₄-5 est obtenu par synthèse hydrothermale, le fer s’intégrant directement dans la charpente au cours de la cristallisation. La présence simultanée du silicium substituant P⁵⁺ qui crée des sites acides de Brønsted et du fer substituant Al³⁺ qui crée des sites redox, confère au matériau une double fonctionnalité acido-redox particulièrement intéressante en catalyse [90].

Après calcination, le fer est majoritairement présent sous forme Fe³⁺ tétraédrique intra-réseau, substituant l’aluminium. Cependant, une fraction importante de fer dans un environnement octaédrique (Fe³⁺ ou Fe²⁺) est généralement observée dans les composés AlPO₄-5 ou SAPO₄-5 dopées

au fer. Cette coordination élevée peut être attribuée aux résidus organiques de l'ASO et/ou aux molécules d'eau occluses dans les canaux (hydratation élevée des $\text{AlPO}_4\text{-n}$ et dérivés) [91]. À forte teneur, le fer peut former des phases secondaires (oxydes ou hydroxydes de fer). Deux cas sont schématisés sur la **Figure I.7**. Les spectres Mössbauer du ^{57}Fe montrent généralement un doublet typique de Fe^{3+} octaédrique associée à la phase AFI, mais on observe aussi à basse température une composante supplémentaire qui peut être attribuée à des atomes de fer extra-réseau au sein de nanoparticules ferriques [92-94].

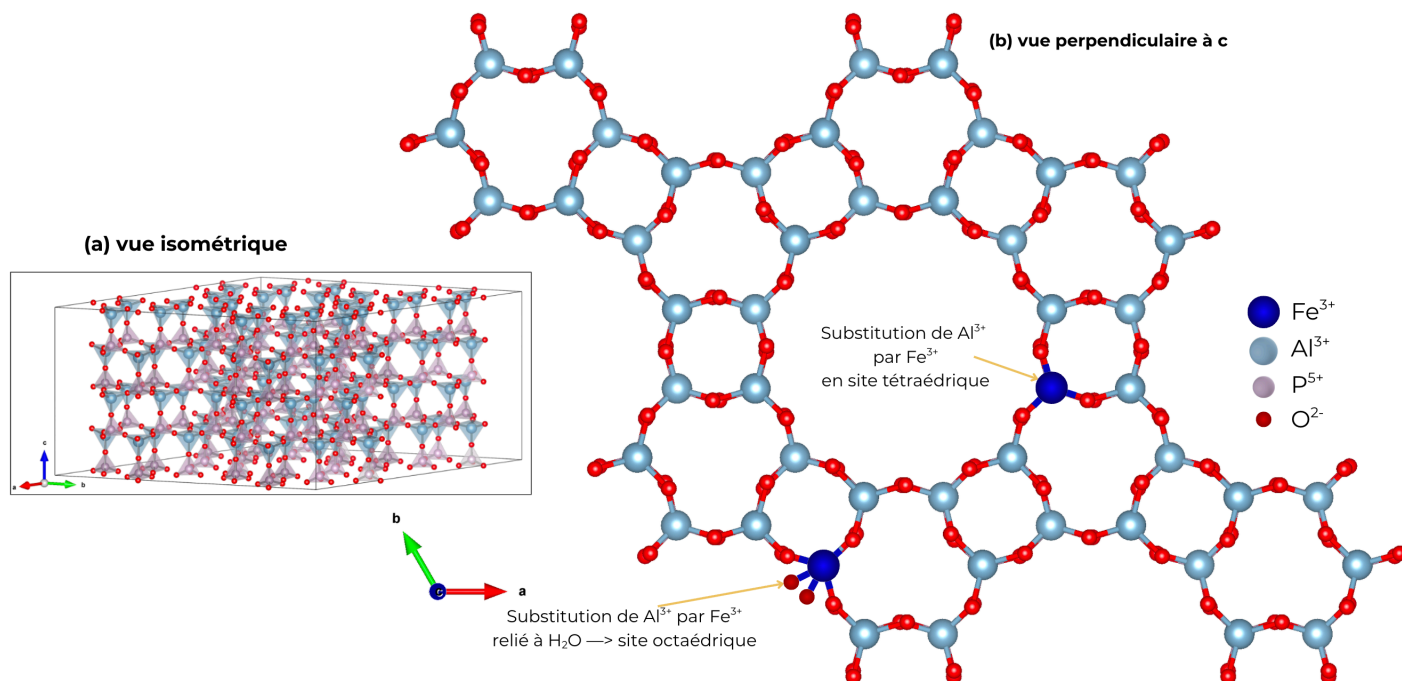


Figure I.7: Supercellule $(2 \times 2 \times 2)$ $\text{AlPO}_4\text{-5}$: (a) Vue isométrique ; (b) Vue perpendiculaire à l'axe cristallographique c schématisant le mécanisme d'insertion de Fe^{3+} : substitution tétraédrique isolée dans la charpente AFI et substitution de Al^{3+} en coordination plus élevée due à la présence de H_2O .

c. Effets structuraux, distorsions locales et morphologies observées

L'insertion du fer confère à $\text{SAPO}_4\text{-5}$ des propriétés redox grâce à la réversibilité du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Ces centres peuvent activer des réactions d'oxydoréduction. Toutefois, lorsque Fe^{3+} est strictement en coordination tétraédrique, il ne dispose pas de sites libres pouvant participer directement en catalyse. L'activité redox peut alors provenir (i) de Fe^{3+} sous-coordonnés (Fe entouré de 3 O et une lacune) [95], (ii) de l'implication indirecte des atomes d'oxygène de la charpente [96], ou (iii) de fer extra-réseau formant des phases secondaires actives en catalyse [93]. En pratique, une partie des ions Fe^{3+} insérés interagissent par l'intermédiaire des $-\text{OH}$ pontant ou des molécules adsorbées pour exercer une activité redox, tandis que de petits clusters de fer extra-réseau apportent

des sites redox supplémentaires [69]. Une caractérisation précise est donc indispensable pour corréler chaque type de site (intra- ou extra-réseau) à l'activité catalytique observée.

$\text{AlPO}_4\text{-5}$ non dopé est de nature isolante ($E_g \approx 5,9$ eV [97]). L'insertion du fer conduit à l'apparition d'états 3d(Fe) localisés dans la bande interdite qui affectent les transitions optiques comme le montre, par exemple, la spectroscopie UV-visible avec la présence :

- d'une bande d'absorption de faible intensité autour de 425 nm qui a été attribuée à une transition d-d de Fe^{3+} tétraédrique [98] ;
- d'une bande plus intense vers 380 nm attribuée au transfert de charge $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ [99, 100].

Ainsi, le seuil d'absorption optique diminue de 5,9 eV pour $\text{AlPO}_4\text{-5}$ non dopé à environ 2,0 eV selon la teneur en fer [101], conférant au matériau une sensibilité aux radiations visibles et le rendant favorable à des applications photocatalytiques. À noter que la présence de phases secondaires peut aussi modifier les propriétés d'absorption optique et photocatalytiques.

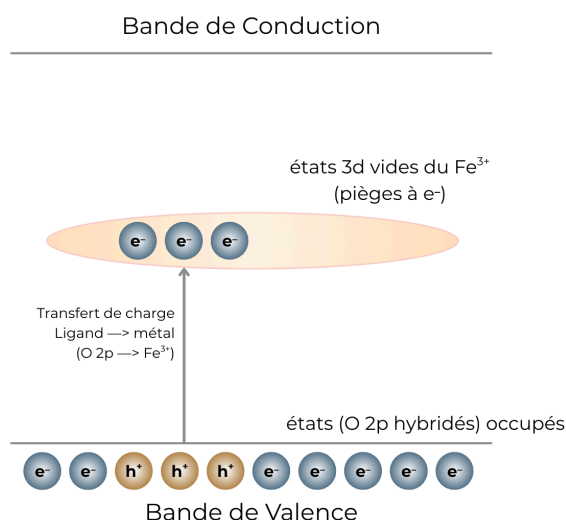


Figure I.8: Création d'une bande d'énergie dans la bande interdite après insertion de Fe^{3+} (états électroniques 3d(Fe) inoccupés)

Dans le cas d'une incorporation majoritairement isomorphe du fer dans $\text{SAPO}_4\text{-5}$, une bande d'énergie peut aussi apparaître dans la bande interdite, améliorant l'efficacité photocatalytique. La substitution de Al^{3+} par Fe^{3+} dans $\text{SAPO}_4\text{-5}$ entraîne de légères distorsions locales dues à la différence de rayons ioniques ($\text{Fe}^{3+} = 0,50$ Å vs $\text{Al}^{3+} = 0,39$ Å) et à la polarisation plus forte du fer. Les tétraèdres FeO_4 sont ainsi légèrement déformés par rapport aux tétraèdres AlO_4 et PO_4 voisins, modifiant l'agencement local du réseau. Cette substitution peut être caractérisée par spectroscopie infrarouge:

- **pic à 668 cm⁻¹** attribué aux vibrations Si–O–Fe, indiquant la substitution du fer dans la charpente [88] ;
- **pic à 3630 cm⁻¹** attribué aux groupements hydroxyles (–OH) pontant associés à l’incorporation du fer [88].

Ces données expérimentales montrent que Fe³⁺ perturbe la géométrie locale et peut créer des groupements –OH voisins liés à la compensation de charge. Sur le plan morphologique, le dopage fer réduit souvent la taille des cristallites et favorise la formation d’agglomérats moins bien définis [101].

En résumé, un dopage contrôlé permet d’insérer le fer dans le réseau, mais un excès conduit à la formation de phases secondaires amorphes ou cristallines.

I.5.3. Le bismuth

a. Raison du choix du bismuth comme dopant

Le choix du bismuth comme dopant des aluminophosphates repose sur les propriétés et les performances photocatalytiques sous irradiation visible déjà rapportées pour les matériaux contenant cet élément. L’objectif est de modifier les propriétés électroniques et optiques des aluminophosphates pour améliorer leur efficacité en photocatalyse. Le dopage par le bismuth peut sembler audacieux si on compare la taille de cet élément : $r_{\text{ion}}(\text{Bi}^{3+}) = 0,96 - 1,17 \text{ \AA}$, $r_{\text{ion}}(\text{Bi}^{5+}) = 0,76 \text{ \AA}$, aux autres atomes de la maille d’origine : $r_{\text{ion}}(\text{Al}^{3+}) = 0,39 \text{ \AA}$, $r_{\text{ion}}(\text{P}^{5+}) = 0,17 \text{ \AA}$. Il a donc été envisagé à différents taux d’insertion afin d’optimiser son incorporation.

Le bismuth est un métal post-transitionnel non toxique. C’est un élément lourd ($A = 208,98$) de configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$. Il présente un doublet électronique $6s^2$ inertiel et on le trouve principalement sous forme Bi^{3+} , comme dans les composés Bi_2S_3 [102], Bi_2WO_6 [103], BiVO_4 [104], BiPO_4 [105], BiOCl [106] ou BiOBr [107], et, plus rarement, sous forme Bi^0 à caractère semi-métallique. Certains de ces matériaux ont été largement étudiés pour leurs performances photocatalytiques sous irradiation visible, le bismuth pouvant agir directement comme photocatalyseur ou comme co-catalyseur contribuant à la séparation des charges photo-induites. L’objectif dans ce travail est d’insérer Bi^{3+} dans la charpente aluminophosphate en substitution de Al^{3+} et/ou d’associer des phases à base de bismuth avec $\text{AlPO}_4\text{-5}$ pour former un composite ou des interfaces entre les particules, afin de modifier la structure électronique du matériau par l’intermédiaire des orbitales $6s(\text{Bi})$ et $6p(\text{Bi})$. Cette modification devrait diminuer la largeur de la bande interdite et ainsi favoriser l’absorption optique dans le domaine du visible [108-112]. Par ailleurs, la présence de lacunes d’oxygène, fréquentes dans les oxydes de bismuth en raison de leur faible énergie de formation [113], joue un rôle crucial en favorisant le piégeage des porteurs de

charge, l'extension de l'absorption jusqu'au proche infrarouge et l'amélioration de l'activité photocatalytique. Dans certains matériaux tels que les composites Bi/BiPO₄, les espèces Bi⁰ et Bi³⁺ peuvent coexister. Les atomes Bi⁰ favorisent la génération de radicaux hydroxyles en facilitant le transfert des trous, tandis que les lacunes d'oxygène facilitent l'activation du dioxygène moléculaire par capture d'électrons [114].

b. Mécanisme d'insertion

La substitution cationique par le bismuth est plus complexe que pour d'autres éléments, en raison du rayon ionique de Bi³⁺ particulièrement élevé et de sa tendance à adopter des coordinations peu symétriques (souvent V ou VI) liées à son doublet non-liant 6s² [115]. Ces caractéristiques stéréochimiques rendent l'insertion dans un réseau plus difficile : Bi³⁺ pourrait s'insérer sur les sites occupés par Al³⁺ mais au-delà d'une certaine concentration il tendrait à former des phases secondaires telles que BiPO₄ ou Bi₂O₃. Par exemple, le dopage du phosphate d'yttrium (YPO₄) par le bismuth montre l'apparition de BiPO₄ pour des taux de substitution de l'ordre de 10 % [116]. Pour une phase hexagonale de phosphate de fer (FePO₄, *P*₃₁₂₁) [117], l'incorporation du bismuth est limitée à 3 %, puis Bi₂O₃ (monoclinique) apparaît. On peut donc penser que si Bi³⁺ remplace difficilement Fe³⁺ dans FePO₄, comme son rayon ionique est proche de celui de Al³⁺, alors l'insertion de Bi³⁺ dans AlPO₄-5 devrait présenter un seuil de solubilité moins élevé. Au-delà de ce seuil, Bi³⁺ ne peut plus être stabilisé en site tétraédrique et formera des phases secondaires. Toutefois, il est bien établi que l'apparition d'une phase secondaire pouvant posséder des propriétés électroniques et catalytiques intéressantes pourra améliorer de manière significative les propriétés photocatalytiques du matériau composite résultant.

c. Effets structuraux attendus et observés

- **Formation de lacunes d'oxygène :** l'incorporation de Bi³⁺ dans un réseau peut s'accompagner de la création de lacunes d'oxygène pour compenser les déséquilibres de charge, notamment si Bi³⁺ remplace un cation de valence plus élevée comme Ti⁴⁺ [118] ou Ce⁴⁺ [119].
- **Distorsions du réseau cristallin :** l'insertion du bismuth a tendance à perturber de manière significative la structure hôte. La différence de rayon ionique et la présence du doublet 6s² de Bi³⁺ engendrent des distorsions importantes des polyèdres de coordination. Les liaisons autour de l'ion Bi³⁺ s'allongent ou se réorganisent. Par exemple, les études EXAFS de LaPO₄ dopé au Bi montrent que l'environnement local de Bi³⁺ est fortement déformé par rapport à celui de La³⁺ dans le composé non dopé [120]. On observe ainsi un désordre accru et des paramètres de maille souvent modifiés (dilatation du réseau, angles perturbés) [121].

- **Propriétés optiques et séparation des charges :** l'ajout de bismuth confère au matériau des propriétés électroniques et optiques spécifiques. Sous sa forme métallique (Bi^0), il peut générer une résonance de plasmon de surface localisée (LSPR), analogue à celle des métaux nobles, qui augmente l'absorption dans le visible [122]. Lorsqu'il est inséré dans la charpente d'un aluminophosphate, le bismuth introduit des niveaux électroniques intra-bande liés à des lacunes d'oxygène ou à sa forte polarisabilité, ce qui réduit le *gap* optique et accroît la sensibilité à la lumière visible. Par ailleurs, le doublet $6s^2$ du bismuth crée une polarisation locale dans le réseau (doublet non symétrique), induisant des champs électriques internes qui limitent la recombinaison des électrons et des trous photo-générés [123, 124]. Ces deux effets modifient les propriétés d'absorption optique et la séparation des charges (trous, électrons), améliorant significativement l'efficacité photocatalytique.

I.6. APPORT DE LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ DANS L'ÉTUDE DES ALUMINOPHOSPHATES & MÉTALLOPHOSPHATES

I.6.1. Introduction à la DFT : concepts et applications en science des matériaux

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode *ab initio* qui permet d'étudier, en principe de façon précise, la structure électronique des atomes, des molécules et des systèmes étendus à partir des lois fondamentales de la mécanique quantique. Elle repose sur l'utilisation de la densité électronique comme grandeur fondamentale, conformément aux théorèmes de Hohenberg et Kohn [125] et d'une expression approchée du terme d'échange-corrélation des interactions électroniques qui est une fonctionnelle de la densité électronique.

En science des matériaux, les outils de modélisation basés sur la DFT sont devenus particulièrement efficaces pour comprendre et prédire certaines propriétés en fonction de la composition et de la structure. Ils participent à l'amélioration des performances dans diverses applications tout en réduisant le nombre de caractérisations et de tests expérimentaux souvent chronophages et coûteux.

Dans ce travail, la DFT a permis de déterminer théoriquement la structure des phases cristallines étudiées et les modifications de la structure locale induite par les dopants, d'analyser la nature des liaisons chimiques (structures de bandes, densités d'états et densité électronique) et d'interpréter certaines données spectroscopiques. Plus précisément, elle a été utilisée pour :

- l'optimisation structurale de systèmes périodiques (paramètres de maille, position des atomes dans la maille) et l'évaluation de la stabilité des phases ;

- la prédiction de plusieurs types de propriétés : électroniques, optiques et spectroscopiques ;
- l'étude des interactions dopant-réseau : énergies de cohésion, sites préférentiels, distorsions locales, modifications de la structure électronique.

L'apport de la DFT est aussi essentiel pour établir un lien entre la théorie et l'expérience dans de nombreux domaines de la science des matériaux. Ses applications couvrent un large éventail, allant de la catalyse [126], pour l'étude des mécanismes réactionnels et l'identification des sites actifs, à la conversion d'énergie [127], en passant par la science des matériaux poreux. Dans le contexte spécifique des aluminophosphates et métallophosphates poreux, la DFT constitue un outil précieux pour explorer plusieurs aspects tels que la substitution isomorphe dans la charpente ou la modélisation de certaines applications catalytiques. Elle permet d'évaluer l'impact de l'introduction du silicium ou des métaux de transition dans la structure sur l'acidité de surface, la nature des sites catalytiques et la capacité d'adsorption, et ainsi prédire les performances du matériau.

I.6.2. Étude des substitutions isomorphes par DFT

a. Méthodologie

La modélisation par DFT du dopage d'un cristal par substitution atomique nécessite en principe l'utilisation de supercellules, c'est-à-dire d'une maille de taille supérieure à la maille élémentaire, afin de réduire les interactions artificielles entre images périodiques du dopant. On étudie dans ce cas l'effet d'un dopant isolé dans la structure. Il est toutefois possible d'évaluer l'effet de plusieurs dopants, identiques ou différents, en considérant plusieurs configurations de ces dopants dans la supercellule. La taille de la supercellule est principalement limitée par les moyens informatiques utilisés puisqu'elle conditionne la taille de la mémoire nécessaire et le temps de calcul. Dans ce travail, la maille de AlPO_4 contenant 72 atomes a été utilisée comme supercellule, ce qui correspond à un taux de substitution cationique d'environ 4 % et à une distance minimale entre les dopants d'environ 8 Å.

Le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée pour les calculs DFT est une étape importante pour décrire correctement le système dopé. Pour les solides cristallins, les fonctionnelles de type **LDA** (Local Density Approximation) [128] ont été les premières utilisées, mais elles tendent à surestimer la cohésion et à sous-évaluer les paramètres de maille. Les fonctionnelles de type **GGA**, en particulier **PBE** (Perdew–Burke–Ernzerhof) [129] et **PBEsol** (PBE revised for solids) [130], sont aujourd'hui les plus employées, offrant un bon compromis « précision-temps de calcul » pour les systèmes périodiques. Si ces approches offrent une bonne description des propriétés liées aux électrons de valence, elles fournissent généralement une description moins fiable des états

électroniques inoccupés (bande de conduction), en particulier pour les semiconducteurs où la largeur de la bande interdite est systématiquement sous-estimée, ou des états localisés comme les états d des métaux de transition (électrons fortement corrélés). Pour pallier ces limites, deux stratégies sont souvent mises en œuvre :

- l'usage de fonctionnelles hybrides (HSE06, B3LYP) pour corriger l'erreur de *self interaction* en intégrant une part d'échange Hartree–Fock dépendante des orbitales, améliorant par exemple la description des états électroniques proches des bords de bande et par conséquent les transitions optiques, mais avec un temps de calcul plus élevé ;
- la méthode DFT+U, où U désigne la correction de Hubbard pour décrire les électrons fortement corrélés, comme les électrons $3d$ des métaux de transition (Fe, Co).

Enfin, la convergence des calculs en fonction des paramètres spécifiques aux codes et des méthodes utilisés, comme l'énergie de coupure ou le nombre de points k , doit être soigneusement vérifiée. Une étude DFT robuste du dopage combine le choix d'une supercellule réaliste, d'une fonctionnelle adaptée et de paramètres de calcul optimisés pour une évaluation aussi précise que possible de la structure et des propriétés électroniques des aluminophosphates dopés.

b. Études antérieures sur la substitution dans les aluminophosphates

Les travaux théoriques consacrés à la substitution dans les aluminophosphates ont porté principalement sur quelques dopants classiques tels que Co^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} et Ti^{4+} , introduits de manière isomorphe dans la charpente AlPO_4 -n [131]. Les études DFT montrent que ces cations modifient différemment la géométrie locale des tétraèdres substitués, la distribution des charges et les propriétés électroniques associées. Dans les systèmes Co-AlPO_4 -n et Mn-AlPO_4 -n [132], les calculs DFT montrent une distorsion notable du site tétraédrique substitué avec allongement des liaisons M–O et déformation des angles O–Al–O, ce qui perturbe localement la charpente. Ces cations $3d^5$ et $3d^7$ introduisent en outre des niveaux électroniques localisés qui modifient la réponse magnétique et spectroscopique. À l'inverse, les dopants Mg^{2+} et Zn^{2+} [131] génèrent des déformations beaucoup plus faibles, la charpente restant quasiment inchangée. Leur substitution affecte surtout la polarisabilité locale et la stabilité énergétique, induisant seulement de légères variations de l'énergie de surface et de la morphologie. Pour Ti^{4+} [131], la DFT met en évidence une perturbation plus marquée, avec un environnement local asymétrique et une redistribution notable de la densité électronique autour du site substitué. Cette insertion modifie la bande interdite et augmente la densité des sites potentiellement actifs, conférant au matériau des propriétés catalytiques accrues.

b.1. Insertion du silicium dans AlPO_4

De nombreux travaux, tant expérimentaux que théoriques, ont porté sur l'incorporation du silicium dans les aluminophosphates. Des études DFT ont permis de valider, à l'échelle atomique, les mécanismes de substitution isomorphe SM2 et SM3 dans SAPO_4 . Par exemple, des calculs DFT sur la substitution isomorphe dans AlPO_4 -5 [133] montrent que Si peut remplacer : soit un atome de phosphore (mécanisme SM2), soit simultanément un couple Al et P (mécanisme SM3) sans que l'énergie ne favorise clairement l'une ou l'autre configuration. De plus, la DFT reproduit fidèlement les effets structuraux attendus : le remplacement de P par Si tend à dilater légèrement la maille, en raison de l'allongement des liaisons Si–O (1,77–1,82 Å) par rapport à P–O (1,52 Å), alors que la substitution conjointe de Al et P par 2 Si peut conduire à une légère contraction de la maille. Ces résultats confirment que les deux types de sites Si observés expérimentalement sont énergétiquement possibles et coexistent selon la teneur en silicium. La DFT a ainsi permis de décrire la distribution des atomes de silicium dans SAPO_4 , en reliant les arrangements atomiques aux observations expérimentales. Par exemple, comme chaque substitution Si/P introduit un proton compensateur, une teneur plus élevée en silicium augmente directement la densité de sites acides Brønsted [133].

b.2. Substitution de l'aluminium par des métaux (Fe, Bi)

Les substitutions isomorphes sur les sites de l'aluminium des aluminophosphates ont été moins étudiées par DFT que la substitution du phosphore par le silicium. Plusieurs métaux de transition peuvent substituer l'aluminium trivalent (Al^{3+}) dans le réseau AlPO_4 , on parle alors de métallo-aluminophosphates MeAlPO_4 . Expérimentalement, l'incorporation de différents métaux de transition dans AlPO_4 -5 a été réalisée avec succès.

Dans le cas du fer inséré dans AlPO_4 -5, les calculs DFT montrent que l'énergie de substitution est compatible avec l'incorporation de quelques pourcents de fer dans le réseau sans déstabiliser la structure [134, 135]. Ces résultats sont cohérents avec les résultats expérimentaux selon lesquels la FAPO peut être obtenue sous la phase AFI (donc FAPO_4 -5), ce qui suggère l'absence de barrière thermodynamique rédhibitoire à l'incorporation du fer. Les simulations confirment que seul Fe^{3+} est stabilisé dans les sites tétraédriques, alors que Fe^{2+} induit des distorsions trop importantes. Concernant la structure locale, l'incorporation de Fe^{3+} augmente significativement les longueurs de liaison [135]. Ainsi, les distances Fe–O se situent typiquement entre 2,03 et 2,07 Å, soit environ 0,1 Å au-dessus des distances Al–O dans AlPO_4 -5 (1,90–1,95 Å). De plus, les angles Fe–O–P augmentent de 2 à 3°, traduisant une légère ouverture du tétraèdre et une dilatation locale cohérente avec l'augmentation modérée du volume de la maille (1–4 % selon le site substitué). Ces effets confirment que

l'incorporation de Fe^{3+} entraîne une relaxation locale du réseau et des ajustements géométriques compatibles avec la stabilité globale de la structure.

L'incorporation du bismuth dans les aluminophosphates n'a pas encore fait l'objet d'études DFT dédiées aux phases $\text{AlPO}_4\text{-n}$. En revanche, plusieurs travaux existent sur des phosphates et des oxydes dopés en Bi^{3+} , ce qui constitue un cadre méthodologique solide pour anticiper les effets structuraux pour $\text{AlPO}_4\text{-n}$ dopé Bi. Pour les orthophosphates RPO_4 dopés Bi^{3+} ($\text{R} = \text{Y}, \text{Lu}, \text{La}$) [136], les calculs DFT montrent que la substitution de $\text{R}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ modifie nettement l'environnement local. Pour YPO_4 et LuPO_4 , où le site trivalent est compact (sites dodécaédriques), l'introduction de Bi^{3+} provoque un allongement systématique des distances $\text{R}-\text{O}$, passant de 2,332 Å ($\text{Y}^{3+}-\text{O}$) à 2,392 Å ($\text{Bi}^{3+}-\text{O}$) pour YPO_4 , et de 2,271 Å ($\text{Lu}^{3+}-\text{O}$) à 2,365 Å ($\text{Bi}^{3+}-\text{O}$) pour LuPO_4 . À l'inverse, on observe une faible contraction des liaisons (de 2,561 $\rightarrow$ 2,544 Å) pour LaPO_4 , en accord avec la différence des rayons ioniques de La^{3+} et Bi^{3+} .

De manière analogue, pour les oxydes photocatalytiques tels que TiO_2 , des études de dopage et de co-dopage au bismuth confirment également que Bi^{3+} induit des réorganisations structurales locales marquées et modifie profondément la structure électronique. Pour la phase anatase dopée Bi^{3+} [137], la substitution $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ présente une énergie de formation élevée ($\approx 11,26$ eV en conditions Ti-riche), traduisant une incorporation difficile et un fort coût de distorsion du réseau. Cette substitution génère un polyèdre BiO_6 nettement relaxé, avec six liaisons $\text{Bi}-\text{O}$ allongées entre 2,12 et 2,22 Å, nettement supérieures aux distances $\text{Ti}-\text{O}$ du réseau (1,94–1,99 Å). Concernant la structure électronique, Bi^{3+} introduit des niveaux 6s peu profonds sous la bande de conduction et entièrement occupés. L'énergie de transition vers les états $\text{Ti}-3d$ est diminuée de $\sim 0,5$ eV. Ces états dans la bande interdite sont à l'origine du décalage vers le rouge (*red-shift*) du seuil d'absorption optique et par conséquent d'une activation plus efficace dans le visible [137, 138].

Enfin, des calculs DFT pour les oxyhalogénures BiOX ont montré que la géométrie locale fortement asymétrique du site Bi^{3+} , caractérisée par une coordination distordue de type $\text{Bi}-\text{O}/\text{X}$, contrôle directement la position des niveaux 6s(Bi) et 6p(B) et explique l'élargissement de la bande interdite et le décalage spectral observés expérimentalement [141].

Par analogie, une étude DFT consacrée à la substitution $\text{Bi}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ dans $\text{AlPO}_4\text{-n}$ pourrait donc répondre à plusieurs questions. Quelle est la structure locale de Bi^{3+} dans la charpente AFI ? Des niveaux électroniques sont-ils introduits dans la bande interdite ? Comment se positionnent-ils par rapport aux bandes de valence et de conduction ? Ces points seront abordés quantitativement dans le chapitre IV consacré aux calculs DFT.

I.6.3. Apports spécifiques de la DFT dans l'interprétation des propriétés

a. Analyse des densités d'états électroniques (DOS)

La DFT constitue un outil essentiel pour analyser l'impact du dopage sur la structure électronique grâce au calcul des densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS). Cette approche permet d'identifier les niveaux d'énergie introduits par le dopant, en distinguant les contributions spécifiques de ses orbitales (analyse orbitale). Par exemple, dans un aluminophosphate dopé au fer, la contribution des états 3d(Fe) apparaissent dans la DOS partielle sous forme de pics localisés dans la bande interdite. L'analyse des DOS fournit différents types d'information :

- **Contribution des différents atomes et de leurs orbitales** aux états de la bande de valence et du bas de la bande de conduction en fonction de l'énergie, ce qui permet d'analyser la nature des liaisons chimiques (ionique, covalente) et l'influence de la structure du composé, de déterminer les états d'oxydation, d'interpréter certaines données spectroscopiques, etc.
- **Etats électroniques liés aux dopants** : en particulier pour déterminer l'existence d'états localisés dans la bande de valence ou la bande interdite.
- **Modification de la largeur de la bande interdite**: l'existence de niveaux près des bandes de valence et de conduction (niveaux peu profonds) diminue la largeur de la bande interdite. Par exemple, le dopage de In_2O_3 par Bi introduit de nouveaux niveaux d'énergie au-dessus de la bande de valence et réduit la bande interdite [140].

La diminution de la largeur de la bande interdite de $\text{AlPO}_4\text{-n}$ est particulièrement recherchée en photocatalyse puisqu'elle élargit le domaine d'activité dans le domaine du visible. L'analyse de la DOS autour du niveau de Fermi permet également de prévoir le type de conductivité : *p* (états accepteurs) ou *n* (états donneurs). L'incorporation de métaux de transition dans les aluminophosphates, peut modifier leur conductivité d'isolant à semi-conducteur comme le prédit la DFT via l'identification des porteurs de charge : électrons dans des états partiellement occupés près de la bande de conduction ou trous près de la bande de valence.

Ainsi, les DOS calculées par DFT révèlent comment le dopage modifie la structure électronique : nature des liaisons chimiques, position des états liés aux dopants, réduction de la bande interdite et nature de la conductivité. Ces informations sont essentielles pour relier la structure et la composition des aluminophosphates dopés aux propriétés électroniques, optiques et électriques.

b. Étude des interactions dopant-réseau

b.1. Interaction dopant-réseau

Lorsqu'un dopant est inséré dans un aluminophosphate, il perturbe l'environnement local. Les calculs DFT permettent de quantifier les distorsions par optimisation structurale. Une différence de rayon ionique ou de valence entraîne des variations de distances et d'angles entre les liaisons. Par exemple, pour AlPO_4 dopé au cobalt, la substitution de Al^{3+} par Co^{2+} contracte légèrement la maille, tandis que Co^{2+} substituant P^{3+} provoque une expansion [133]. De manière générale, un dopant de valence inférieure ($\text{M}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$) affaiblit les liaisons avec O^{2-} et provoque la formation de groupements $-\text{OH}$ de compensation, alors qu'un dopant plus volumineux allonge les liaisons et déforme les tétraèdres. La DFT révèle ces variations et met en évidence les réarrangements électroniques (polarisation accrue, charges partielles modifiées, redistribution autour des protons compensateurs ou formation de liaisons dopant-dopant comme Si-O-Si dans SAPO_4).

b.2. Propriétés électroniques et optiques

À partir des structures relaxées, la DFT prédit la largeur de la bande interdite, la nature des porteurs de charges et les transitions électroniques. Dans les aluminophosphates dopés aux métaux de transition, elle met en évidence l'apparition de bandes d'absorption spécifiques (transitions d-d), expliquant la coloration des cristallites ou un décalage de l'absorption vers le visible. Ces calculs permettent de relier le dopage à la réponse optique, essentielle pour la photocatalyse.

b.3. Propriétés catalytiques

La DFT relie les modifications atomiques à l'activité catalytique. Par exemple, la substitution de P^{5+} par Si^{4+} crée des ponts Si-OH-Al, identifiés comme sites acides de Brønsted. La DFT a ainsi permis d'expliquer pourquoi SAPO_{4-5} est plus actif que AlPO_{4-5} pour l'estérification [141]. De même, l'insertion de cations redox ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$) génère des sites redox capables d'activer O_2 ou N_2O et d'oxyder sélectivement des hydrocarbures [96]. En calculant les énergies d'adsorption et les barrières réactionnelles, la DFT a permis d'identifier les sites actifs les plus favorables.

b.4. Propriétés de surface et adsorption

Le dopage influence aussi les propriétés de surface et la texture poreuse [96, 142]. L'insertion du silicium ou de métaux de transition modifie la polarité de surface, le caractère hydrophile/hydrophobe et l'énergie d'adsorption de molécules polaires (H_2O , MeOH) [143, 144]. Certains dopants favorisent la formation de mésoporosité ou la réduction de la taille cristalline, menant à une augmentation de la surface spécifique [142, 145]. Ces effets peuvent être analysés par des calculs DFT de la stabilité des faces cristallines dopées et de leurs énergies de surface associées [142].

I.7. CONCLUSION ET PROBLÉMATIQUE DE LA THESE

Les aluminophosphates de type AFI ($\text{AlPO}_4\text{-5}$) sont des solides microporeux neutres et inactifs en photocatalyse. Il est cependant possible de moduler leurs propriétés par substitution isomorphe. Dans ce cadre, trois éléments ont été sélectionnés :

- **Le silicium (Si)**, dont l'insertion sur sites P^{5+} génère des sites acides de Brønsted et améliore la stabilité hydrothermale. Il est ainsi considéré comme un élément constitutif de base, présent dans tous les matériaux étudiés.
- **Le fer (Fe)**, apporte des centres redox actifs ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) capables d'étendre l'absorption dans le domaine visible et favoriser la production d'hydrogène par photoréduction de l'eau.
- **Le bismuth (Bi)**, encore peu exploré dans les aluminophosphates, présente un intérêt particulier lié à ses orbitales 6s et 6p et à sa tendance à générer des lacunes d'oxygène. Ces caractéristiques peuvent contribuer à la réduction de la bande interdite, à l'augmentation de l'absorption dans le domaine visible et à l'amélioration de l'activité photocatalytique.

L'analyse bibliographique révèle différentes lacunes concernant l'effet de ces dopants dans $\text{AlPO}_4\text{-5}$:

- peu d'études portent sur l'insertion simultanée de plusieurs dopants (Si, Fe, Bi) dans la charpente AFI ;
- les conséquences structurales et électroniques de ce co-dopage sont encore mal comprises, faute d'études combinant expériences et modélisation DFT ;
- l'apparition de phases secondaires (métallophosphates, oxydes) en cas de sur-dopage est rarement analysée en détail, alors qu'elle influence fortement les performances photocatalytiques.

C'est ce constat qui a conduit à la problématique scientifique de cette thèse : *quelles sont les conséquences structurales, électroniques et photocatalytiques du co-dopage Si, Fe et Bi sur une charpente AFI ?*

Pour répondre à cette problématique, les objectifs de ce travail sont :

- élaborer des aluminophosphates de type AFI dopés avec les éléments Si, Fe et Bi ;
- caractériser expérimentalement l'influence de ces dopants sur la structure, les propriétés physico-chimiques et optiques ;
- évaluer l'activité photocatalytique pour la production d'hydrogène et proposer une analyse des mécanismes réactionnels ;
- analyser théoriquement l'effet de ces mêmes dopants sur la structure et les propriétés électroniques.

I.8. RÉFÉRENCES

- [1]. S. Moulai, R. Ghezini, A. Hasnaoui, *et al.*, *Research on Chemical Intermediates* **45** (2019) 1653–1668. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3692-6>
- [2]. A. Papageorgiou, K. S. K. Reddy, D. Karonis, D. Reinalda, Y. Al Wahedi, G. N. Karanikolos, *Frontiers in Chemistry* **8** (2020). <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.568669>
- [3]. S.T. Wilson, B.M. Lok, E.M. Flanigen, USPatent, 4,310,440, 1982
- [4]. Q. Peng, G. Wang, Z. Wang, R. Jiang, D. Wang, J. Chen, J. Huang, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **6** (2018) 16867-16875. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04210>
- [5]. L. Zhou, J. Xu, C. Chen, *et al.*, *Journal of Porous Materials* **15** (2008) 7-12. <https://doi.org/10.1007/s10934-006-9045-7>
- [6]. H. Zheng, Y. Zhang, H. Qin, B. Huhe, R. Zhao, *Inorganic Chemistry Communications* **178** (2025) 114496. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.114496>
- [7]. B. Modén, L. Oliviero, J. Dakka, J. G. Santiesteban, E. Iglesia, *The Journal of Physical Chemistry B* **108** (2004) 5552-5563. <https://doi.org/10.1021/jp037257e>
- [8]. G. M. T. Cheetham, M. M. Harding, P. J. Rizkallah, V. Kaučič, N. Rajić, *Acta Crystallographica Section C* **47** (1991) 1361-1364. <https://doi.org/10.1107/S0108270191000744>
- [9]. J. Bongni, L. Šarić, G. Cametti, *Microporous and Mesoporous Materials* **398** (2025) 113829. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2025.113829>
- [10]. H. O. Pastore, S. Coluccia, L. Marchese, *Annual Review of Materials Research* **35** (2005) 351-395. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.35.103103.120732>
- [11]. A. R. Zabirov, D. V. Serebrennikov, R. Z. Kuvatova, N. A. Filippova, R. A. Zilberg, O. S. Travkina, M. R. Agliullin, *Gels* **11** (2025) 297. <https://doi.org/10.3390/gels11040297>
- [12]. C. Liang, Q. Li, M. Zheng, Z. Li, B. Jiang, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **16** (2025) 4563-4571. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcelett.5c00415>
- [13]. I. Khan, A. Altaf, S. Sadiq, S. Khan, A. Khan, S. Khan, M. Humayun, A. Khan, R. A. Abumousa, M. Bououdina, *Chemical Engineering Journal Advances* **21** (2025) 100691. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2024.100691>
- [14]. H. Xu, Y. Shen, X. Guo, L. Zhang, *Materials Today Chemistry* **34** (2023) 101802. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101802>
- [15]. H. Su, Y. Yan, J.-N. Zhang, W. Yan, *Sustainable Chemistry for Climate Action* **2** (2023) 100022. <https://doi.org/10.1016/j.scca.2023.100022>
- [16]. H. Wu, W. P. Utomo, Y. Tian, C. H. Mak, H. Y. Chung, H. Y. Hsu, J. Shang, Y. H. Ng, *Chem. Phys. Mater.* **2** (2023) 126-133. <https://doi.org/10.1016/j.chphma.2022.05.003>
- [17]. S. Ragab, M. R. Elkatory, M. A. Hassaan, *et al.*, *Scientific Reports* **14** (2024) 1019. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-51219-z>
- [18]. X. Liu, N. Yan, L. Wang, C. Ma, P. Guo, P. Tian, G. Cao, Z. Liu, *Microporous and Mesoporous Materials* **280** (2019) 105-115. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.01.047>
- [19]. D. H. Brouwer, A. L. White, *Microporous and Mesoporous Materials* **337** (2022) 111934. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111934>
- [20]. <https://www.iza-structure.org/databases/>, 2025 (accédé le 2 octobre 2025)
- [21]. B. M. Weckhuysen, R. R. Rao, J. A. Martens, R. A. Schoonheydt, *European Journal of Inorganic Chemistry* **1999** (1999) 565-577. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0682\(199904\)1999:4<565::AID-EJIC565>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0682(199904)1999:4<565::AID-EJIC565>3.0.CO;2-Y)

- [22]. S. Prasad, I. Balakrishnan, *Catalysis Letters* **11** (1991) 105-110. <https://doi.org/10.1007/BF00866907>
- [23]. W. Fang, Y. Zhang, L. Kang, S. DeBeer, W. Leitner, A. Bordet, A. Riisager, *Journal of Catalysis* **442** (2025) 115911. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2024.115911>
- [24]. W. Loewenstein, *American Mineralogist* **39** (1954) 92-96
- [25]. H. Hentit, Thèse de Doctorat en Sciences, Université de Mostaganem, 2007
- [26]. A. Tuel, V. Gramlich, Ch. Baerlocher, *Microporous and Mesoporous Materials* **56** (2002) 119-130. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00462-6](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00462-6)
- [27]. J. M. Bennett, W. J. Dytrych, J. J. Pluth, J. W. Richardson, J. V. Smith, *Zeolites* **6** (1986) 349-360. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(86\)90062-X](https://doi.org/10.1016/0144-2449(86)90062-X)
- [28]. G. Poulet, Thèse de doctorat, *École Normale Supérieure de Lyon* (2003)
- [29]. A. Bhaumik, S. Inagaki, *Journal of the American Chemical Society* **123** (2001) 691-696. <https://doi.org/10.1021/ja002481s>
- [30]. C. Kannan, K. Muthuraja, M. R. Devi, *Journal of Hazardous Materials* **244-245** (2013) 10-20. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.016>
- [31]. S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *Journal of the American Chemical Society* **104** (1982) 1146-1147.
- [32]. M. Hartmann, L. Kevan, *Chem. Rev.* **99**, 3 (1999) 635-664. <https://doi.org/10.1021/cr9600971>
- [33]. R. Roque-Malherbe, R. Lopez-Cordero, J. A. Gonzales-Morales, J. Oñate-Martinez, M. Carreras-Gracial, *Zeolites* **13** (1993) 481-484. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(93\)90124-L](https://doi.org/10.1016/0144-2449(93)90124-L)
- [34]. C. S. Blackwell, R. L. Patton, *The Journal of Physical Chemistry* **88** (1984) 6135-6139.
- [35]. M. Goepper, F. Guth, L. Delmotte, J. L. Guth, H. Kessler, in *Proceedings of the 8th International Zeolite Conference*, edited by P. A. Jacobs and R. A. van Santen, Elsevier, Amsterdam (1989) 857.
- [36]. M. Briend, A. Shikholeslami, M.-J. Peltre, D. Delafosse, D. Barthomeuf, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **7** (1989) 1361-1362. <https://doi.org/10.1039/DT9890001361>
- [37]. B. Parlitz, U. Lohse, E. Schreier, *Microporous Materials* **2** (1994) 223-228. [https://doi.org/10.1016/0927-6513\(93\)E0054-K](https://doi.org/10.1016/0927-6513(93)E0054-K)
- [38]. R. H. Meinhold, N. J. Tapp, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1990) 219-220. <https://doi.org/10.1039/C39900000219>
- [39]. M. E. Davis, C. Montes, P. E. Hathaway, J. P. Arhancet, D. L. Hasha, J. M. Garces, *Journal of the American Chemical Society* **111** (1989) 3919-3924.
- [40]. M. B. Kenny, K. S. W. Sing, C. R. Theocharis, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1991) 974-975. <https://doi.org/10.1039/C39910000974>
- [41]. M. P. J. Peeters, J. W. de Haan, L. J. M. van de Ven, J. H. C. van Hooff, *Journal of Physical Chemistry* **97** (1993) 5363-5369. <https://doi.org/10.1021/j100122a030>.
- [42]. M. C. Schlegel, V. Grzimek, G. Guenther, R. Svetogorov, C. M. Veziri, M. Kapsi, G. N. Karanikolos, O. Prokhnenko, R. Bewley, M. Russina, *Microporous and Mesoporous Materials* **304** (2020) 109201. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.11.025>.
- [43]. K. Lertjiamratn, P. Praserttham, M. Arai, J. Panpranot, *Applied Catalysis A: General* **378** (2010) 119-123. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.02.013>

- [44]. C. Ding, A. Han, M. Ye, Y. Zhang, L. Yao, J. Yang, *RSC Advances* **8** (2018) 19690-19700. <https://doi.org/10.1039/C8RA02406E>
- [45]. T. Chellapandi, M. Elamathi, S. M. Roopan, et al., *MRS Communications* **12** (2022) 838-843. <https://doi.org/10.1557/s43579-022-00252-y>
- [46]. U. Sulaeman, H. Pratiwi, A. Riapanitra, P. Iswanto, S. Yin, T. Sato, *Advanced Materials Research* **911** (2014) 92-96. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.911.92>
- [47]. L. Wang, J. Tang, H. Yin, *Asian Journal of Chemistry* **25** (2013) 2146-2148. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.13364>
- [48]. R. Kumar, P. Raizada, A. A. P. Khan, V.-H. Nguyen, Q. V. Le, S. Ghotekar, R. Selvasembian, V. Gandhi, A. Singh, P. Singh, *Journal of Materials Science & Technology* **108** (2022) 208-225. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.08.053>
- [49]. H. Gao, C. Zheng, H. Yang, X. Niu, S. Wang, *Micromachines* **10** (2019) 557. <https://doi.org/10.3390/mi10090557>
- [50]. Y.-J. Wang, J.-Y. Zhang, S.-S. Hou, J.-X. Wu, C. Wang, Y.-M. Li, G.-Y. Jiang, G.-Q. Cui, *Petroleum Science* **19** (2022) 3080-3087. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2022.01.007>
- [51]. M. Lu, G. Yuan, Z. Wang, et al., *Nanoscale Research Letters* **10** (2015) 385. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1092-z>
- [52]. M. Tang, X. Li, F. Deng, L. Han, Y. Xie, J. Huang, Z. Chen, Z. Feng, Y. Zhou, *Catalysts* **13** (2023) 634. <https://doi.org/10.3390/catal13030634>
- [53]. W. Zhang, P. Oulego, S. K. Sharma, X.-L. Yang, L.-J. Li, G. Rothenberg, N. R. Shiju, *ACS Catalysis* **10** (2020) 3958-3967. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04452>
- [54]. A. Badri, M. Ben Amara, *Acta Crystallographica Section E* **72** (2016) 1074-1076. <https://doi.org/10.1107/S205698901601046X>
- [55]. G. Wang, M. Valldor, B. Mallick, A.-V. Mudring, *Journal of Materials Chemistry C* **2** (2014) 7417-7427. <https://doi.org/10.1039/C4TC00290C>
- [56]. M. Hartmann, L. Kevan, *Research on Chemical Intermediates* **28** (2002) 625-695. <https://doi.org/10.1163/15685670260469357>
- [57]. I. Arčon, N. N. Tušar, A. Ristić, V. Kaučič, A. Kodre, M. Helliwell, *Journal of Synchrotron Radiation* **8** (2001) 590-592. <https://doi.org/10.1107/S0909049500014370>
- [58]. M. Hartmann, L. Kevan, *Chemical Reviews* **99** (1999) 635-664. <https://doi.org/10.1021/cr9600971>
- [59]. M. A. Iqbal, Y. Zhai, P. Wang, J. Qiu, X. Liu, *Optical Materials* **158** (2025) 116447. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.116447>
- [60]. F. Hu, J. Wei, X. Shen, L. Chen, Z. Wang, X. Peng, C. Lv, Q. Ouyang, *Journal of Alloys and Compounds* **968** (2023) 171902. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171902>
- [61]. M. Yuste, R. Escobar-Galindo, N. Benito, C. Palacio, O. Martínez, J. M. Albella, O. Sánchez, *Coatings* **9** (2019) 180. <https://doi.org/10.3390/coatings9030180>
- [62]. C. H. Crockett, J. R. Bedward, P. K. Clayton, J. S. O. Evans, H. C. Greenwell, R. A. Taylor, *Dalton Transactions* **54** (2025) 9250-9260. <https://doi.org/10.1039/D5DT00694E>
- [63]. V. M. Goldschmidt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **60** (1927), pp. 1263-1268.
- [64]. M. Nespolo, *Principes Structuraux des Solides Inorganiques*, cours de LCM3B, Univ. Henri Poincaré, Nancy 1.

- [65]. L. Pauling, *"The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals"*, Cornell University Press **18** (1960).
- [66]. E. M. Flanigen, R. L. Patton, S. T. Wilson, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, eds. P. J. Grobet, W. J. Mortier, E. F. Vansant, G. Schulz-Ekloff, Elsevier **37** (1988) 13-27. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60578-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60578-4)
- [67]. S. H. Newland, W. Sinkler, T. Mezza, S. R. Bare, R. Raja, *Proceedings of the Royal Society A* **472** (2016) 20160095. <https://doi.org/10.1098/rspa.2016.0095>
- [68]. I. Deroche, G. Maurin, P. L. Llewellyn, M. Castro, P. A. Wright, *Microporous and Mesoporous Materials* **107** (2008) 268-275. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.021>
- [69]. S. Larbaoui, Thèse de doctorat, Université de Montpellier & Université de Mostaganem (2022).
- [70]. S. K. Saha, S. B. Waghmode, H. Maekawa, K. Komura, Y. Kubota, Y. Sugi, Y. Oumi, T. Sano, *Microporous and Mesoporous Materials* **81** (2005) 289-303. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.02.009>
- [71]. G.C.C.S. Lima, M. I. S. Mello, L. Bieseki, A. S. Araujo, S. B. C. Pergher, *Molecules* **26** (2021) 7366. <https://doi.org/10.3390/molecules26237366>
- [72]. R. P. Carvalho, E. G. C. Gouveia, J. R. S. Solano, L. S. Carvalho, S. L. Alencar, M. M. Urbina, A. O. S. da Silva, *Materials Research (SciELO)* (2023). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2022-0294>
- [73]. A. J. Paterson, PhD Thesis, University of Southampton, 2011.
- [74]. S. Nadimi, S. Oliver, A. Kuperman, A. Lough, G. A. Ozin, J. M. Garcés, M. M. Olken, P. Rudolf, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **84** (1994) 93–100. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64101-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)64101-4)
- [75]. V. Calvino-Casilda, R. Martin-Aranda, I. Sobczak, M. Ziolek, *Applied Catalysis A: General* **303** (2006) 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.02.013>
- [76]. S. P. Jiang, *Materials Science and Engineering: A* **418** (2006) 199–210. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.11.052>
- [77]. X. Ren, S. Komarneni, D. M. Roy, *Zeolites* **11** (1991) 142–148. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(91\)80408-R](https://doi.org/10.1016/0144-2449(91)80408-R)
- [78]. H. Hentit, K. Bachari, M. S. Ouali, M. Womes, B. Benaichouba, J. C. Jumas, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **275** (2007) 158–166. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.05.032>
- [79]. K. Lázár, N. Ilková, J. Čejka, *Studies in Surface Science and Catalysis*, edited by A. Galarneau, F. Fajula, F. Di Renzo, J. Vedrine, **135** (2001) 352. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)81821-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)81821-8)
- [80]. M. E. Potter, *ACS Catalysis* **10** (2020) 9758–9789. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02278>
- [81]. M. Mertens, J. A. Martens, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, in *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves*, edited by D. Barthomeuf, E. G. Derouane, W. Hölderich, NATO ASI Series **221** (1990). Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-5787-2_1
- [82]. G. Sastre, D. W. Lewis, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **94** (1998) 3049–3058. <https://doi.org/10.1039/A803843K>
- [83]. R. Vomscheid, M. Briend, M. J. Peltre, P. P. Man, D. Barthomeuf, *The Journal of Physical Chemistry* **98** (1994) 9614–9618. <https://doi.org/10.1021/j100089a041>

- [84]. X. Su, S. Xu, P. Tian, J. Li, A. Zheng, Q. Wang, M. Yang, Y. Wei, F. Deng, Z. Liu, *Journal of Physical Chemistry C* **119** (2015) 2589-2596. <https://doi.org/10.1021/jp511670q>
- [85]. B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *Journal of the American Chemical Society* **106** (1984) 6092-6093. <https://doi.org/10.1021/ja00332a063>
- [86]. G. Sastre, D.W. Lewis, C.R.A. Catlow, *The Journal of Physical Chemistry* **100** (1996) 6722-6730. <https://doi.org/10.1021/jp953362f>
- [87]. M. Davis, *Nature* **417** (2002) 813–821. <https://doi.org/10.1038/nature00785>
- [88]. J. Das, C.V.V. Satyanaryana, D.K. Chakrabarty, S.N. Piramanayagam, S.N. Shringi, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **88** (1992) 3255–3261. <https://doi.org/10.1039/FT9928803255>
- [89]. L. Qi, X. Qi, J. Wang, L. Zheng, *Catalysis Communications* **16** (2011) 225-228. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.09.035>
- [90]. C. Liu, I. Tranca, R.A. van Santen, E.J.M. Hensen, E.A. Pidko, *The Journal of Physical Chemistry C* **121** (2017) 23520–23530. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08176>
- [91]. L. Peng, J. Li, J. Yu, G. Li, Q. Fang, R. Xu, *Comptes Rendus Chimie* **8** (2005) 541-547. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2004.10.027>.
- [92]. J. Das, C. V. V. Satyanaryana, D. K. Chakrabarty, S. N. Piramanayagam, S. N. Shringi, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **88** (1992) 3255-3261. <https://doi.org/10.1039/FT9928803255>.
- [93]. A. Papageorgiou, K. S. K. Reddy, D. Karonis, D. Reinalda, Y. A. Wahedi, G. N. Karanikolos, *Frontiers in Chemistry* **8** (2020) 586869. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.568669>.
- [94]. K. Winiarczyk, W. Gac, M. Góral-Kowalczyk, et al., *Hyperfine Interactions* **242** (2021) 48. <https://doi.org/10.1007/s10751-021-01768-w>.
- [95]. S. Chapman, J. M. Herniman, G. J. Langley, R. Raja, T. A. Logothetis, *Journal of Chemical Education* **96** (2019) 2937-2946. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b00288>.
- [96]. G. Sankar, M. Sánchez-Sánchez, in *Structure and Reactivity of Metals in Zeolite Materials, Structure and Bonding* **178** (2018) Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/430_2018_25
- [97]. A. S. M. Reza, Md. A. Afzal, S. Naqib, <https://doi.org/10.2139/ssrn.4907239>
- [98]. Y. Wang, R. K. Li, *Optical Materials* **32** (2010) 1313-1316. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.04.036>
- [99]. C. F. Varela, Y. D. Molina, S. S. Gutiérrez, L. C. Moreno-Aldana, C. A. P. Vargas, *RSC Advances* **11** (2021) 11804-11812. <https://doi.org/10.1039/D1RA01345A>
- [100]. V. P. Manjari, C. R. Krishna, C. V. Reddy, S. M. Begum, Y. P. Reddy, R. V. S. S. N. Ravikumar, *Journal of Luminescence* **145** (2014) 324-329. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.07.052>
- [101]. S. Larbaoui, H. Hentit, A. Bentouami, C. Belayachi, A. Boudjemaa, K. Bachari, M. T. Sougrati, P. E. Lippens, *Microporous and Mesoporous Materials* **332** (2022) 111709. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111709>
- [102]. S. Luo, F. Qin, Y. Ming, H. Zhao, Y. Liu, R. Chen, *Journal of Hazardous Materials* **340** (2017) 253–262. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.044>
- [103]. J. Hu, D. Chen, Z. Mo, N. Li, Q. Xu, H. Li, J. He, H. Xu, J. Lu, *Angewandte Chemie International Edition* **58** (2019) 2073–2077. <https://doi.org/10.1002/anie.201813417>

- [104]. Y. Wei, Y. Zhang, W. Geng, H. Su, M. Long, *Applied Catalysis B: Environmental* **259** (2019) 118084. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118084>
- [105]. L. Chen, B. Guan, J. Guo, Y. Chen, Z. Ma, J. Chen, S. Yao, C. Zhu, H. Dang, K. Shu, Z. Guo, C. Yi, K. Shi, Y. Li, J. Hu, Z. Huang, *Catalysis Science & Technology* **13** (2023) 5478–5529. <https://doi.org/10.1039/D3CY00760J>
- [106]. Q. Wang, J. Hui, J. Li, Y. Cai, S. Yin, F. Wang, B. Su, *Applied Surface Science* **283** (2013) 577–583. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.149>
- [107]. S. Juntrapirom, S. Anuchai, O. Thongsook, S. Pornsuwan, P. Meepowpan, P. Thavornnyutikarn, S. Phanichphant, D. Tantraviwat, B. Inceesungvorn, *Chemical Engineering Journal* **394** (2020) 124934. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124934>
- [108]. M. M. Afandi, J. Kim, *Materials Today Communications* **44** (2025) 112132. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2025.112132>
- [109]. L. Zhang, Y. Li, Q. Li, J. Fan, S. A. C. Carabineiro, K. Lv, *Chemical Engineering Journal* **419** (2021) 129484. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129484>
- [110]. S. Wang, P. Chen, J.-H. Yun, Y. Hu, L. Wang, *Angewandte Chemie International Edition* **56** (2017) 8500–8504. <https://doi.org/10.1002/anie.201703491>
- [111]. F. Tian, G. Li, H. Zhao, F. Chen, M. Li, Y. Liu, R. Chen, *Journal of Catalysis* **370** (2019) 265–273. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.12.023>
- [112]. R. He, S. Cao, P. Zhou, J. Yu, *Chinese Journal of Catalysis* **35** (2014) 989-1007. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60075-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60075-9)
- [113]. M. Sun, X. Dong, B. Lei, J. Li, P. Chen, Y. Zhang, F. Dong, *Nanoscale* **11** (2019) 20562-20570. <https://doi.org/10.1039/C9NR06874K>
- [114]. F. Tian, H. Zhao, G. Li, Z. Dai, Y. Liu, R. Chen, *ChemSusChem*. **9** (2016) 1579-1585. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600489>
- [115]. K. Yu, D. Lei, Y. Feng, H. Yu, Y. Chang, Y. Wang, Y. Liu, G.-C. Wang, L.-L. Lou, S. Liu, W. Zhou, *Journal of Catalysis* **365** (2018) 292-302. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.06.025>
- [116]. R. S. Ningthoujam, A. Sharma, K. S. Sharma, K. C. Barick, P. A. Hassan, R. K. Vatsa, *RSC Advances* **5** (2015) 68234-68242. <https://doi.org/10.1039/C5RA11587F>
- [117]. V. Elakkiya, S. Sumathi, *Materials Chemistry and Physics* **290** (2022) 126561. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126561>
- [118]. W. Hao, F. Teng, Z. Liu, Z. Yang, Z. Liu, W. Gu, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **203** (2019) 110198. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110198>
- [119]. X. Zhang, L. Zhang, H. Ye, Z. Zeng, J. Yang, C. Han, Y. Liang, *J. Envir. Chem. Engin.* **13** (2025) 117489. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.117489>
- [120]. F. B. M. Van Zon, D. C. Koningsberger, E. W. J. L. Oomen, G. Blasse, *Journal of Solid State Chemistry* **71** (1987) 396-402. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90248-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90248-9)
- [121]. S. Essenni, Z. Chchiyai, M. A. Khan, R. El Kaim Billah, B.-H. Jeon, M. Agunaou, *Surfaces and Interfaces* **55** (2024) 105455. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.105455>
- [122]. D. Leng, T. Wang, Y. Li, Z. Huang, H. Wang, Y. Wan, X. Pei, J. Wang, *Inorganic Chemistry* **60** (2021) 17258-17267. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02621>
- [123]. Y. Y. Chin, H.-J. Lin, Z. Hu, M. Nagao, Y. Du, X. Wan, B.-J. Su, L. Y. Jang, T. S. Chan, H.-Y. Chen, Y. L. Soo, C. T. Chen, *Physical Review B* **94** (2016) 035150. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.035150>

- [124]. Y. Hu, L. Xu, G. Liu, X. Yuan, W. Zhou, X. Guo, Y. Wang, H. Zeng, S. Zhang, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **16** (2025) 1440-1446. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.4c03513>
- [125]. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** B864, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [126]. C.-H. Lin, J. Rohilla, H.-H. Kuo, C.-Y. Chen, T.-F. M. Chang, M. Sone, P. P. Ingole, Y.-C. Lo, Y.-J. Hsu, *Solar RRL* **8** (2024) 2300948. <https://doi.org/10.1002/solr.202300948>
- [127]. F. P. Sabino, S.-H. Wei, A. Janotti, *Phys. Rev. Mat.* **3** (2019) 034605. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.034605>
- [128]. P. Ziesche, S. Kurth, J. P. Perdew, *Computational Materials Science* **11** (1998) 122-127. [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(97\)00206-1](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(97)00206-1).
- [129]. J. P. Perdew, K. Burke, *International Journal of Quantum Chemistry* **57** (1996) 309-319. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1996\)57:3<309::AID-QUA4>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1996)57:3<309::AID-QUA4>3.0.CO;2-1).
- [130]. J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 136406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
- [131]. H.J. Liu, Y.W. Wen, L. Miao, J. Shi, *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 143115. <https://doi.org/10.1063/1.2908927>
- [132]. M. Dong, G. Wang, Z. Qin, J. Wang, T. Liu, S. Yuan, H. Jiao, *J. Phys. Chem. A* **111** (2007) 1515–1522. <https://doi.org/10.1021/jp066408l>
- [133]. S. A. Gaber, F. Dawaymeh, D. A. Gaber, G. Basina, I. Ismail, A. Tharakshmy, A. AlYafeai, A. Subrati, G. N. Karanikolos, S. Al Hashimi, Y. F. Al Wahedi, *Microporous and Mesoporous Materials* **294** (2020) 109859. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109859>
- [134]. J. G. González, J. de la Cruz Alcaz, A. R. Ruiz-Salvador, A. Gómez, A. Dago, C. de las Pozas, *Microporous and Mesoporous Materials* **29** (1999) 361-367. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00005-0)
- [135]. J. G. González, and C.L. Pozas Del Rio, *Chem. Mater.* **14** (2002) 2817–2825. <https://doi.org/10.1021/cm0101428>
- [136]. Z. Feng, B. Lou, M. Yin, Y. Yeung, H.-T. Sun, C.-K. Duan, *Inorganic Chemistry* **60** (2021) 4434–4446. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03217>
- [137]. R. Long, N. J. English, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 8373–8377. <https://doi.org/10.1021/jp900589k>
- [138]. Y. Wang, Y. Wang, Y. Meng, H. Ding, Y. Shan, X. Zhao, X. Tang, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 6620–6626 <https://doi.org/10.1021/jp7110007>
- [139]. L. Zhao, X. Zhang, C. Fan, Z. Liang, P. Han, *Physica B: Condensed Matter* **407** (2012) 3364–3370. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.04.039>
- [140]. F. Nekouei, C. J. Pollock, T. Wang, Z. Zheng, Y. Zhang, Z. Fusco, H. Jin, T. R. Ramireddy, A. A. Wibowo, T. Lu, S. Nekouei, F. Keshtpour, J. Langley, E. H. Abdelkader, N. Cox, Z. Yin, H. Nguyen, A. Glushenkov, S. Karuturi, Z. Liu, L. Wei, H. Li, Y. Liu, *ACS Catalysis* **15** (2025) 1431-1443. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c03491>
- [141]. F. Dawaymeh, O. Elmutasim, D. A. Gaber, S. A. Gaber, K. S. K. Reddy, G. Basina, K. Polychronopoulou, Y. Al Wahedi, G. N. Karanikolos, *Molecular Catalysis* **501** (2021) 111371. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111371>

- [142]. F. Corà, M. Alfredsson, C. M. Barker, R. G. Bell, M. D. Foster, I. Saadoune, A. Simperler, C. R. A. Catlow, *J. Solid State Chem.* **176** (2003) 496-529. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00275-5](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00275-5)
- [143]. M. Fischer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016) 15738-15750. <https://doi.org/10.1039/C6CP02289H>
- [144]. G. Basina, D. AlShami, K. Polychronopoulou, V. Tzitzios, V. Balasubramanian, F. Dawaymeh, G. N. Karanikolos, Y. Al Wahedi, *Surface and Coatings Technology* **353** (2018) 378-386. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.083>
- [145]. A. Abbasi, J. T. Darian, M. J. Emami, M. S. Yazd, *RSC Advances* **15** (2025) 30312-30325. <https://doi.org/10.1039/D5RA04614A>

CHAPITRE II « SYNTHÈSE & CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX »

II.1. INTRODUCTION GÉNÉRALE

Ce chapitre présente l'approche expérimentale développée dans ce travail afin d'élucider les relations entre les conditions d'élaboration, la structure et les propriétés des matériaux. L'objectif est de disposer d'échantillons préparés de manière contrôlée, puis de les caractériser finement (caractérisations structurales, texturales, optiques et spectroscopiques) afin d'identifier les facteurs qui gouvernent la formation de la charpente, l'incorporation du dopant et l'apparition éventuelle de phases secondaires ou d'hydratation. Cette étude expérimentale constitue ainsi la base nécessaire pour interpréter et comprendre les comportements photocatalytiques décrits dans le chapitre suivant.

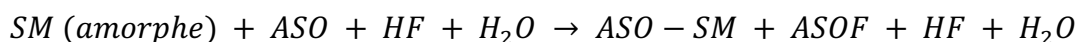
Ce chapitre présente : (i) les protocoles de synthèse adoptés pour préparer les catalyseurs étudiés et (ii) les résultats obtenus par différentes techniques de caractérisation. La méthode de synthèse constitue un facteur clé, car elle conditionne directement la structure cristalline, la morphologie, la taille des particules, la distribution des dopants et la formation éventuelle de phases secondaires. Le choix du protocole – précurseurs, conditions de réaction et paramètres de traitement – détermine donc la nature finale du matériau et ses propriétés structurales et photocatalytiques.

Pour analyser ces effets, il a été nécessaire de recourir à plusieurs techniques complémentaires. Les approches classiques fournissent une description générale des matériaux : diffraction des rayons X (DRX, structure cristalline), microscopie électronique (MEB, morphologie), analyse thermogravimétrique (ATG, texture), fluorescence X (analyse élémentaire) et spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (propriétés optiques). Elles ont été complétées par des méthodes plus avancées, telles que la spectroscopie Mössbauer, la résonance magnétique nucléaire sous rotation à l'angle magique (RMN-MAS), la résonance paramagnétique électronique (RPE) et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), qui apportent des informations sur la composition locale, l'état d'oxydation et l'environnement de coordination des dopants, ainsi que sur d'éventuels défauts structuraux. L'ensemble de ces analyses complémentaires permet de relier la structure des matériaux aux performances photocatalytiques attendues, tout en confrontant les résultats expérimentaux aux prédictions issues des calculs DFT.

II.2. MÉCANISME DE FORMATION DES ALUMINOPHOSPHATES DOPES

En général, les aluminophosphates et leurs dérivés sont obtenus par voie hydrothermale à des températures comprises entre 100 et 250 °C. Ce procédé de synthèse consiste à mélanger trois composants clés : les précurseurs de chaque élément constituant le matériau, le solvant qui est ici l'eau et un agent structurant organique (ASO) également appelé *template*, qui joue un rôle crucial

dans la formation des canaux et des cavités de la structure poreuse. La cristallisation des solides microporeux est un phénomène complexe qui se déroule en deux étapes principales [1] : la germination (ou nucléation), où les premiers cristaux appelés « germes » se forment de manière hétérogène avec des variations de forme et de taille, et la croissance cristalline durant laquelle ces germes grandissent en taille. Le procédé de synthèse peut être décrit par l'équation suivante* [1] :



Ici, $ASO - SM$ est le solide microporeux cristallisé avec l'agent structurant organique occlus dans sa charpente. Pendant la synthèse, l'agent structurant s'intègre au réseau en formation et guide l'organisation des unités structurales, ce qui en fait un élément déterminant du processus de cristallisation et de l'architecture finale du matériau microporeux. La cristallisation des solides microporeux peut être décrite selon deux modèles :

- Le premier modèle, proposé par Barrer [2], décrit une cristallisation issue de la phase liquide où le gel solide se dissout dans la solution grâce aux agents minéralisateurs, puis les noyaux cristallins se forment et croissent dans la solution pour former les premiers cristaux du solide microporeux.
- Le second modèle, attribué à Flanigen [3], considère une réorganisation directe de la phase solide du gel. Dans ce cas, les premiers cristaux apparaissent au sein même du gel par transformation progressive de l'hydrogel en solide cristallisé.

Cependant, de nombreuses observations suggèrent que la germination est favorisée à l'interface gel-solution, ce qui rapproche les deux modèles qui s'accordent sur le fait que la formation de germes à l'interface gel-solution est vue comme une étape cruciale du processus de cristallisation des solides microporeux.

II.3. PRINCIPE DE SYNTHÈSE HYDROTHERMALE DES $AlPO_4-5$ MICROPOREUX

La formation des aluminophosphates repose sur l'enchaînement de tétraèdres AlO_4^{5-} et PO_4^{3-} reliés entre eux par des oxygènes pontant, conformément à la règle Lowenstein [4] qui interdit les liaisons directes de type Al-O-Al. Lors de la synthèse, l'introduction d'un ASO dans un mélange de précurseurs contenant les sources d'aluminium et de phosphore avec un solvant conduit à la formation d'un gel amorphe. Ce gel évolue ensuite par un processus de cristallisation hydrothermale, au cours

* Les coefficients stœchiométriques sont omis exprès car ils diffèrent d'une synthèse à une autre

duquel l'enchaînement ordonné des tétraèdres AlO_4 et PO_4 aboutit à la formation de structures microporeuses bien définies, caractéristiques des aluminophosphates de type AlPO_4 .

La synthèse des aluminophosphates est un processus en plusieurs étapes. Tout d'abord, un mélange réactionnel contenant les sources d'aluminium, de phosphore et des éléments dopants, un solvant et un ASO est préparé. Ce mélange forme un gel qui est laissé à murir à une température d'environ 100°C , favorisant ainsi la réorganisation chimique et structurale. La cristallisation se produit par la suite sous conditions contrôlées, permettant la formation de cages et de cavités cristallines microporeuses. Enfin, les cristaux obtenus sont filtrés, lavés, séchés, puis soumis à une calcination pour éliminer les molécules d'eau et l'agent structurant occlus dans les pores de la charpente, aboutissant composé microporeux final.

II.4. PREPARATION DES CATALYSEURS ETUDIES $\text{MeAPSO}_4\text{-5}$ (Me = Fe et/ou Bi)

Dans ce travail, des catalyseurs $\text{AlPO}_4\text{-5}$ dopés au silicium, fer et/ou bismuth ont été synthétisés dans le but d'identifier le matériau le plus performant. $\text{AlPO}_4\text{-5}$ non dopé a été préparé pour servir de référence expérimentale. L'échantillon co-dopé au silicium et au fer ($\text{FAPSO}_4\text{-5}$) a été subdivisé en deux fractions, l'une soumise à un traitement ultrasonique et l'autre laissée brute, afin d'examiner l'effet de ce traitement sur la morphologie cristalline. Deux compositions enrichies en bismuth ont également été préparées, notées $\text{BiFAPSO}_4\text{-5}$ et $\text{BiSAPO}_4\text{-5}$.

II.4.1. Les réactifs

Les réactifs utilisés pour la synthèse des catalyseurs sont regroupés dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 : Liste des réactifs utilisés pour les synthèses.

Éléments	Sources/Précurseurs	Pureté	Fournisseur
Aluminium	Isopropylate aluminium $\text{Al}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3$	98%	Fluka
Phosphore	Acide orthophosphorique H_3PO_4	85%	Prolabo
Silicium	Gel de silice SiO_2	99%	Aldrich
Fer	Chlorure de Fer(III) hexahydraté $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$	99%	Merck
Bismuth	Chlorure de bismuth pentahydraté $\text{BiCl}_3, 5\text{H}_2\text{O}$	98%	Aldrich
	Nitrate de bismuth pentahydraté $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$		
Agent Structurant Organique	Triéthylamine $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$	98%	Fluka

II.4.2. Protocole de synthèse des catalyseurs BiFAPSO₄₋₅ et BiSAPO₄₋₅

a. Méthode de synthèse

La méthode de synthèse utilisée s'inspire des travaux antérieurs de Wilson et Messina [5-7]. Un hydrogel est tout d'abord préparé en mélangeant les différentes sources des éléments nécessaires à la formation de la structure recherchée dans un milieu aqueux, tout en gardant le mélange sous agitation magnétique continue. Lorsque le mélange est homogène, il est transféré dans un récipient en téflon, puis placé dans un autoclave en acier inoxydable. Pour éviter toute perte de masse, le réacteur utilisé ne doit être rempli qu'à 2/3 de sa capacité de 90 ml [1].

Ce réacteur est fermé hermétiquement et maintenu à une température de 90 °C pendant environ 96 h. Cette étape, appelée murissement, est nécessaire lorsque les dopants possèdent un rayon ionique considérablement plus grand que l'élément substitué, ce qui est le cas de Bi³⁺ par rapport à Al³⁺ ou P⁵⁺. C'est durant cette étape qu'apparaissent les premiers germes. Après le murissement, le mélange est refroidi lentement à l'air libre, avant d'ajouter goutte à goutte la triéthylamine (ASO) et d'appliquer une agitation mécanique constante durant 2 à 3 h. Le mélange obtenu, visiblement plus dense, est ensuite remis en autoclave, placé dans une étuve préchauffée à 200 °C et maintenue à cette température durant 24 h. Cette phase de la synthèse est appelée cristallisation durant laquelle les cristaux se forment par réarrangement des germes amorphes de MeAPSO₄ (où Me et l'élément métallique) autour de l'ASO, créant ainsi une structure ordonnée avec des canaux et des cavités microporeuses.

Après cristallisation, le réacteur est sorti de l'étuve et instantanément plongé dans un bain de glace afin de stopper la réaction. On obtient alors une phase solide précipitée et une phase liquide basique dans le récipient en téflon. Ce mélange est alors filtré, lavé puis séché sous air à une température d'environ 80-100 °C pendant 24 h.

Les échantillons obtenus, appelés « issus de synthèse », sont ensuite calcinés sous air à 550 °C pendant 6 h avec une montée en température de 2 °C/min. Ce traitement thermique assure l'élimination de l'ASO, des molécules d'eau et des molécules organiques occluses dans la charpente de MeAPSO₄. On obtient des composés séchés mais qui sont inévitablement réhydratés à l'air ambiant. Il faut ajouter que les mêmes conditions expérimentales ont été appliquées pour tous les échantillons étudiés dans ce travail.

b. Série N°1 obtenue avec le précurseur BiCl₃

Pour la première série de matériaux dopés au bismuth (Série N°1), nous avons utilisé le trichlorure de bismuth (BiCl₃) comme précurseur du bismuth. Le tableau suivant (**Tableau II.2**) regroupe les conditions de synthèse et les rapports molaires utilisés pour chaque synthèse.

Tableau II.2 : Série N°1 - Compositions molaires des gels (TEA : triéthylamine = structurant organique) et conditions de synthèse.

Catalyseurs	Code	Gel Réactionnel							Mûrissement		Cristallisation	
		Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	BiCl ₃	TEA	H ₂ O	T(°C)	t(h)	T(°C)	t(h)
BiFAPSO ₄₋₅	BF1	0,8	1	0,2	0,2	0,1	1,4	70	90	96	200	24
	BF2	0,8	1	0,2	0,2	0,2	1,4	70				
BiSAPO ₄₋₅	BS1	0,8	1	0,2	-	0,1	1,4	70				
	BS2	0,8	1	0,2	-	0,2	1,4	70				

Ces synthèses n'ont pas permis d'obtenir la phase AFI souhaitée mais un mélange multiphasé dominé par l'oxychlorure de bismuth (BiOCl). La formation d'oxychlorure de bismuth (BiOCl) par hydrolyse est bien documentée dans la littérature [8-12] et explique les résultats obtenus avec ce précurseur.

Compte tenu de ces résultats, nous avons choisis de remplacer le précurseur de bismuth initial et réduire la teneur en bismuth dans le gel réactionnel. Ce changement de protocole vise à limiter l'hydrolyse de Bi³⁺, faciliter son incorporation dans la charpente, et ainsi, favoriser la formation de la phase désirée (AFI).

c. Série N°2 obtenue avec le précurseur Bi(NO₃)₃

Pour cette nouvelle série de matériaux, nous avons utilisé le nitrate de bismuth, Bi(NO₃)₃, choisi en remplacement du chlorure, en raison de sa meilleure solubilité en milieu aqueux. Ce précurseur libère plus facilement les ions Bi³⁺, ce qui favorise leur incorporation dans le réseau AFI plutôt que leur précipitation sous forme de phases secondaires. De plus faibles quantités ont été ajoutées dans le mélange réactionnel afin d'optimiser la substitution cationique au sein de la structure. Les différentes compositions du mélange sont reportées dans le **Tableau II.3**.

Tableau II.3 : Série N°2 - Compositions molaires des gels préparés (TEA : triéthylamine = structurant organique) et conditions de synthèse.

Catalyseurs	Code	Gel Réactionnel							Murissement		Cristallisation	
		Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Bi(NO ₃) ₃	TEA	H ₂ O	T(°C)	t(h)	T(°C)	t(h)
AlPO ₄ -5	A0	1	1	-	-	-	1,4	70	90	96	200	24
BiFAPSO ₄ -5	BF1	0,8	1	0,2	0,2	0,01	1,4	70				
	BF3	0,8	1	0,2	0,2	0,03	1,4	70				
	BF5	0,8	1	0,2	0,2	0,05	1,4	70				
BiSAPO ₄ -5	BS5	0,8	1	0,2	-	0,05	1,4	70				

II.4.3. Protocole de synthèse de la série FAPSO₄-5

Deux types d'échantillons de FAPSO ont été réalisés : avec et sans traitement par les ultrasons. Ce dernier traitement ayant pour objectif d'améliorer la dispersion des particules. Le protocole général décrit précédemment a été appliqué au mélange réactionnel indiqué dans le **Tableau II.4**. La quantité obtenue a été divisée en deux parties de masses égales après l'étape de lavage. Une moitié a alors suivi le protocole standard de séchage et de calcination (échantillons FS2). L'autre moitié a été immergée dans de l'eau distillée, puis placée dans un bain à ultrasons pendant environ 10 min provoquant la suspension des particules dans la phase liquide du mélange. Ensuite, une centrifugation supplémentaire a été réalisée avant de procéder au séchage et à la calcination selon les mêmes conditions mentionnées précédemment (échantillons UFS2).

Tableau II.4 : Série FAPSO₄-5 – Compositions molaires et conditions de synthèse.

Catalyseurs	Code	Gel Réactionnel						Murissement		Cristallisation		Traitement ultrasons
		Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	R	H ₂ O	T(°C)	t(h)	T(°C)	t(h)	
FAPSO ₄ -5	FS2	0,8	1	0,2	0,2	1,4	70	90	96	200	24	Non
	UFS2	0,8	1	0,2	0,2	1,4	70					Oui

Le schéma représenté sur la **Figure II.1** illustre le protocole de synthèse des différents échantillons étudiés dans ce travail.

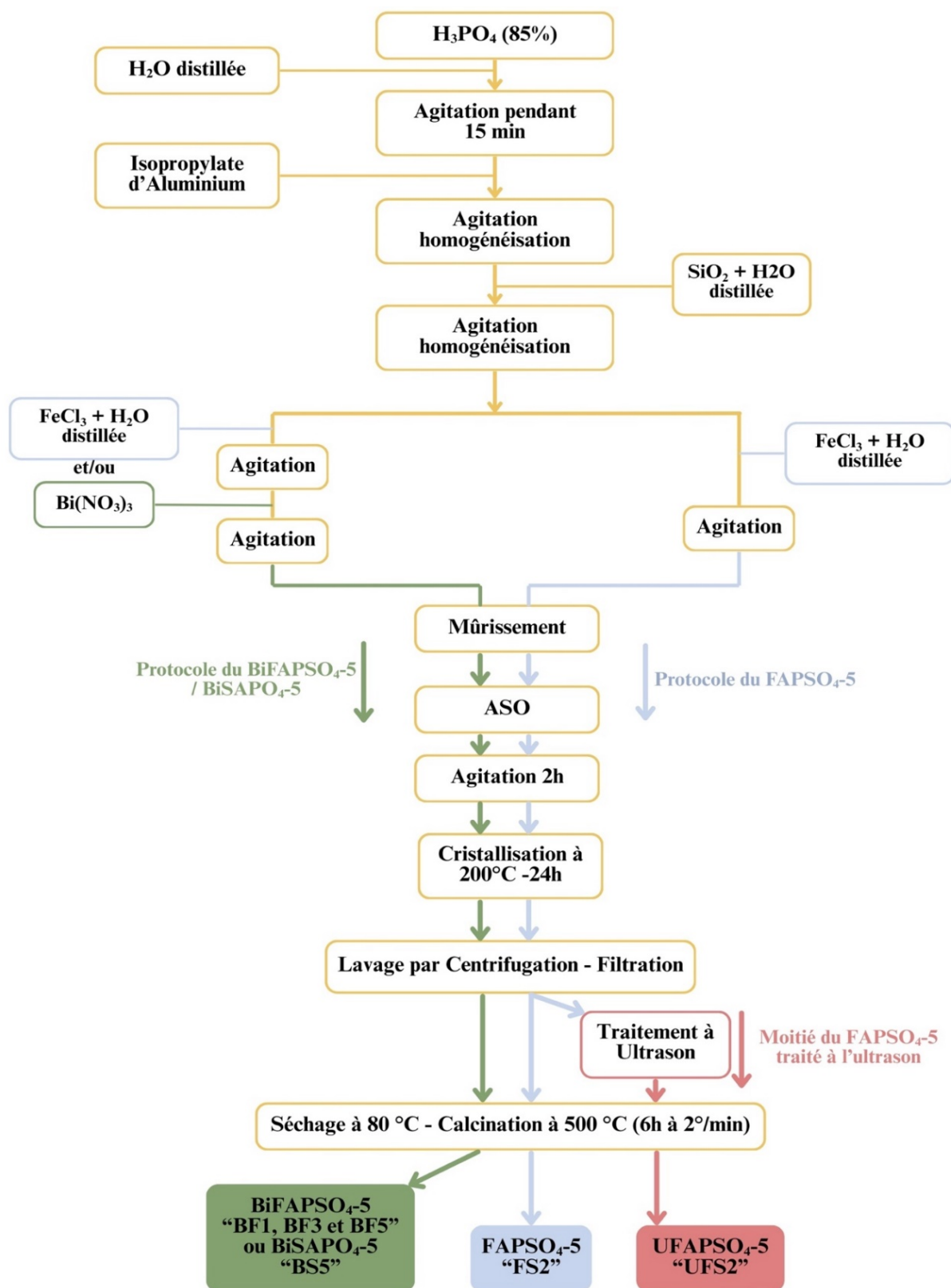


Figure II.1: Diagramme illustrant les étapes de synthèse des matériaux étudiés.

II.5. RESULTATS DES CARACTERISATIONS

II.5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

a. Analyse des courbes ATG

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour évaluer les variations de masse des échantillons issus de synthèse (non calcinés), en fonction de la température, sous flux d'air, et ainsi pouvoir vérifier et valider le choix de la température de calcination. Les détails sur l'appareillage utilisé et les conditions expérimentales sont présentés à l'annexe dédiée aux méthodes de caractérisations. Les courbes thermogravimétriques enregistrées pour la série des catalyseurs étudiés sont présentées sur la **Error! Reference source not found.** Les profils ATG mettent en évidence une bonne stabilité thermique des matériaux à haute température. La perte de masse atteint environ 22% pour l'échantillon A0, et ne dépasse pas 13% pour les matériaux dopés.

Pour mieux comprendre les phénomènes intervenant lors du traitement thermique, nous avons distingué trois régions principales : (i) région des basses températures (25 – 200 °C), (ii) région des températures intermédiaires (200 – 660 °C) et (iii) région des hautes températures (660 – 1000 °C). Les valeurs de la perte de masse, exprimées en pourcentage, ainsi que les températures des maximums des pics des courbes dérivées dm/dT (DTG) correspondants sont regroupées dans le **Tableau II.5**.

La perte de masse observée dans la région des basses températures, inférieure à 200 °C, révèle deux étapes d'élimination thermique. Une étape inférieure à 100 °C (entre 57 – 73,5 °C), principalement associée à l'élimination des molécules d'eau retenues à la surface des matériaux (humidité) [1, 13-15]. Dans cette plage. La perte de masse est plus marquée pour l'échantillon A0, avec 3,9% à 70,6 °C, tandis que BF3 présente la perte la plus faible avec 1% à 64,2 °C. La seconde étape qui s'étend jusqu'à environ 200 °C correspond au dégazage de quelques molécules organiques en surface [1, 13-15]. Cette étape est également marquée par une forte perte de masse cumulée pour A0, atteignant 10% à 150,0 °C, contre seulement 2,7% pour BF3 à 198,2 °C. Ces observations suggèrent que les matériaux dopés retiennent non seulement moins d'humidité en surface [1, 13-15] que le matériau A0, mais nécessitent également une température légèrement plus élevée pour éliminer les résidus organiques.

La région des températures intermédiaires (200 – 660 °C) met en évidence des différences significatives dans les mécanismes de minéralisation au sein de la série des sept matériaux étudiés. Ces différences apparaissent clairement à travers les profils dérivés (DTG). À partir de 200 °C,

l'échantillon A0 présente une diminution progressive et relativement rapide de la masse, atteignant une perte cumulée de 20,2 % à 524,6 °C. Cette perte est attribuée à l'élimination de l'eau adsorbée dans les canaux microporeux de la structure AFI, ainsi qu'à la décomposition progressive de résidus organiques issus des précurseurs de synthèse et de l'agent structurant (ASO), piégés dans les canaux [14]. Cette étape correspond au processus de carbonisation ou de minéralisation de ces espèces.

Les matériaux contenant du bismuth présentent une perte de masse en deux étapes bien distinctes :

- A partir de 300 °C, une première diminution de la masse est observée, plus prononcée dans BF5 ($\Delta m \approx 3\%$) et BS5 ($\Delta m \approx 4\%$), qui sont les échantillons les plus riches en bismuth. Cette étape est associée à l'élimination de composés organiques issus des précurseurs, mais aussi à une déshydratation de la phase BiPO_4 hydratée associée à une transition de phase partielle décrite dans la littérature [16, 17]. Ainsi, BiPO_4 hydraté de symétrie hexagonale ($\text{h-BiPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) commencerait à se transformer en BiPO_4 anhydre monoclinique (m-BiPO_4), indiquant la coexistence des deux phases dans cette zone de température.
- A partir de 500 °C, une deuxième perte est enregistrée pour BF5 ($\Delta m \approx 3\%$) et BS5 ($\Delta m \approx 1\%$). Cette étape est associée à la minéralisation complète de ASO encore présent dans les canaux de la structure AFI, ainsi qu'à la transition totale de BiPO_4 vers la phase monoclinique anhydre, indiquant que la coexistence des phases prend fin à ce stade. Cela suggère que les matériaux contenant du bismuth contiennent au moins une phase secondaire en plus de AFI : probablement BiPO_4 monoclinique pour les échantillons BF3 et BF5 et deux phases de BiPO_4 (hexagonale et monoclinique) non entièrement transformées à 500 °C dans BS5.

Dans le cas des deux échantillons FAPSO, à partir de 70 °C, une perte lente s'amorce et se poursuit jusqu'à environ 9% de perte cumulée à 525 °C. Cette température correspond, d'après la littérature [15, 18, 19], à une élimination notable de l'agent structurant organique (ASO) contenu dans les canaux des structures FAPO ou FAPSO de type AFI. Cette rétention prolongée du structurant suggère une forte interaction entre la matière organique et le réseau AFI contenant du fer. Cela corrobore les données de la littérature concernant la tendance du fer à retenir plus longtemps les espèces organiques, justifiant ainsi la coordination octaédrique du Fe dans la majorité des cas observés pour les structures aluminophosphate [18, 19].

Dans la région des hautes températures (660 – 1000 °C), la perte de masse est très faible, quel que soit le matériau ($\Delta m \leq 1\%$). Cela indique que l'ensemble des échantillons étudiés présentent une bonne stabilité thermique jusqu'à 1000 °C [1, 13-15, 18, 19].

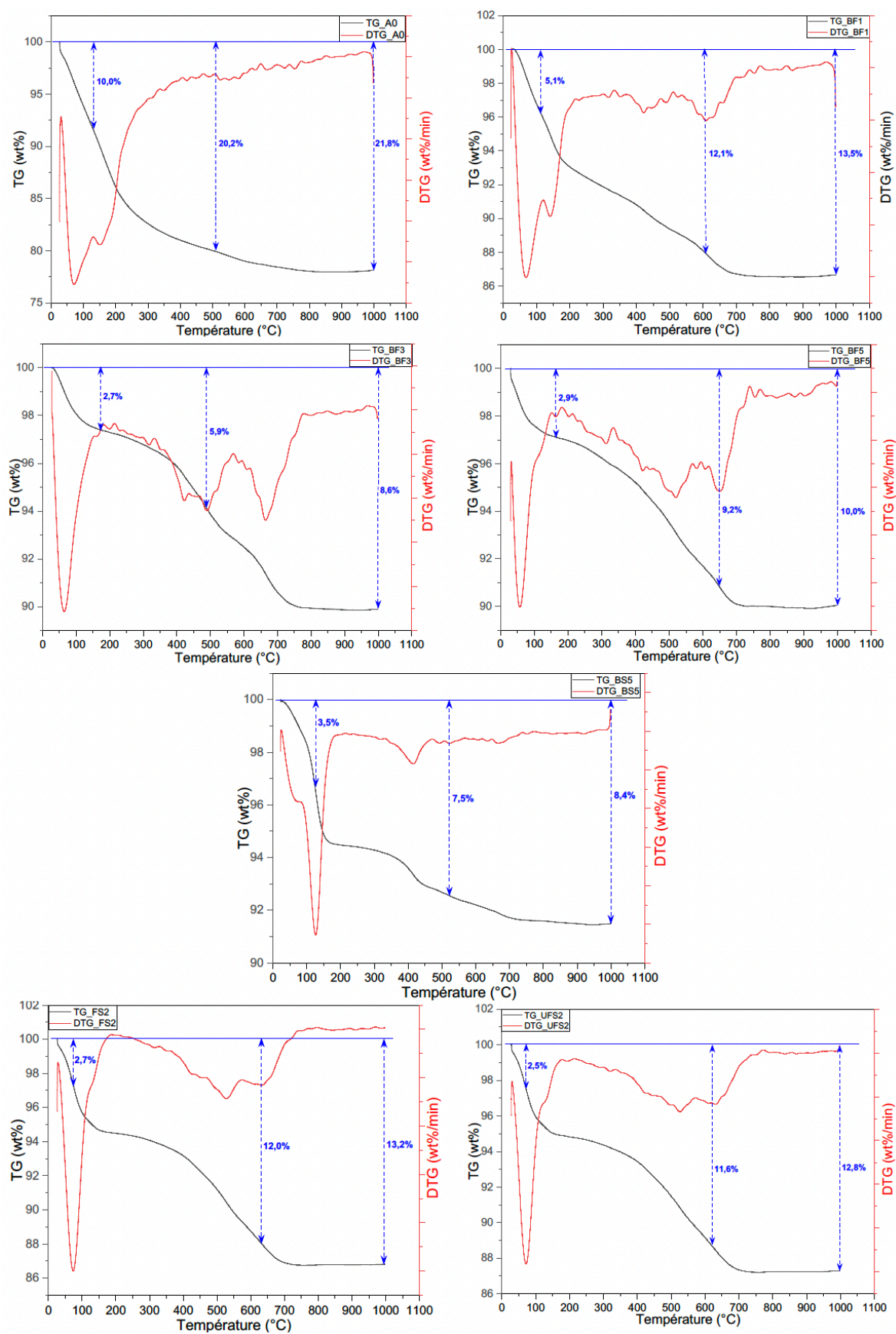


Figure II.2 : Courbes ATG et DTG des matériaux étudiés issus de synthèse.

Tableau II.5 : Perte de masse cumulée $m(\%)$ et température correspondantes $T(^{\circ}\text{C})$ obtenues par analyse thermogravimétrique pour les matériaux préparés issus de synthèse.

A0		BF1		BF3		BF5		BS5		FS2		UFS2	
T($^{\circ}\text{C}$)	m($\%$)	T($^{\circ}\text{C}$)	m($\%$)	T($^{\circ}\text{C}$)	m($\%$)	T($^{\circ}\text{C}$)	m($\%$)	T($^{\circ}\text{C}$)	m($\%$)	T($^{\circ}\text{C}$)	m($\%$)	T($^{\circ}\text{C}$)	m($\%$)
70,6	3,9	67,8	1,6	64,2	1,0	57,5	1,4	-	-	73,5	2,7	71,4	2,5
150,5	10,0	140,3	5,1	198,2	2,7	164,9	2,9	126,5	3,5	-	-	-	-
-	-	315,1	8,3	316,7	3,3	313,1	3,9	-	-	-	-	-	-
420,5	19,2	421,4	9,5	422,2	4,5	-	-	415,4	6,7	-	-	-	-
489,6	19,9	488,1	10,5	489,4	5,9	-	-	492,9	7,3	-	-	-	-
524,6	20,2	-	-	-	-	519,9	6,9	522,2	7,5	527,2	9,5	525,5	9,2
668,1	21,4	608,0	12,1	664,2	8,6	650,9	9,2	665,8	8,1	632,3	12,0	631,0	11,6
723,5	21,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
754,3	21,8	753,2	13,4	-	-	754,5	10,0	-	-	-	-	-	-
-	-	801,1	13,4	-	-	819,3	10,0	827,1	8,4	843,4	13,2	869,7	12,8

b. Conclusion

L'analyse thermogravimétrique a permis de distinguer trois grandes régions de perte de masse, correspondant à des processus thermiques spécifiques. La première, en dessous de 200 $^{\circ}\text{C}$, est liée à l'élimination de l'humidité et le dégazage de certaines molécules organiques en surface. La seconde, entre 200 $^{\circ}\text{C}$ et 660 $^{\circ}\text{C}$, est marquée par la décomposition des résidus organiques issus des précurseurs et de l'agent structurant, ainsi que par des transitions de phase secondaires dans certains matériaux dopés, notamment ceux contenant du bismuth.

Au-delà de 550 $^{\circ}\text{C}$, la perte de masse devient négligeable, ce qui indique que la majorité des transformations thermiques nécessaires à la purification et à la stabilisation structurale sont achevées à cette température. Le choix d'une température de calcination de 550 $^{\circ}\text{C}$ se trouve ainsi pleinement justifié [5, 20] pour éliminer efficacement l'humidité et les espèces organiques résiduelles, et pour provoquer les éventuelles transitions structurales, sans exposer les matériaux à une surchauffe inutile.

II.5.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)

a. Analyse des diffractogrammes

Les catalyseurs, après calcination, ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX) afin de déterminer leur structure cristalline. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans la plage angulaire 2θ allant de 5 $^{\circ}$ à 90 $^{\circ}$. Cette technique a permis d'identifier les phases cristallines présentes, qu'il s'agisse des phases principales ou d'éventuelles impuretés, ainsi que d'évaluer la cristallinité des échantillons, notamment la présence éventuelle de phases amorphes. Les profils obtenus ont été

comparés aux cartes de diffraction de la base de données PDF-2, intégrée au logiciel X'Pert HighScore Plus, afin de faciliter l'identification des phases.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des sept échantillons étudiés, à savoir A0, BF1, BF3, BF5, BS5, FS2 et UFS2, sont présentés sur la **Figure II.3**. Sur l'ensemble des diffractogrammes nous observons des pics ayant une faible largeur et l'absence de fond continu ce qui traduit une cristallinité élevée pour tous les matériaux synthétisés.

Par ailleurs, l'ensemble des échantillons présentent des raies caractéristiques de l'aluminophosphate de type AFI ($\text{AlPO}_4\text{-5}$), de symétrie hexagonale, appartenant au groupe d'espace $P6cc$ [5-7, 20, 21]. La présence de cette phase principale pour les sept échantillons témoigne de la réussite de la synthèse. Aucune phase d'oxyde de fer n'a été détectée, suggérant soit des quantités trop faibles de particules et/ou des particules trop petites pour être détectées par DRX, soit une incorporation efficace du fer dans le réseau cristallin AFI.

Les diffractogrammes des échantillons A0 et BF1 présentent exclusivement les raies caractéristiques de la phase AFI, sans présence notable de phases secondaires. A0 constitue un bon point de comparaison. Les diagrammes de FS2 et UFS2 étant parfaitement superposables, indiquent l'absence de différences structurales entre l'échantillon non traité et celui traité par ultrasons. Toutefois nous notons la présence de raies de faibles intensités vers 23° et 27° (entourées sur les diagrammes de FS2 et UFS2), indiquant la présence d'une impureté ou d'une phase secondaire qui n'a pas pu être identifiée. Pour l'échantillon BF1, la phase AFI est clairement observée suggérant une bonne incorporation du bismuth, à très faible taux, dans le réseau AFI.

Les échantillons BF3 et BF5 présentent quelques raies supplémentaires, révélant des phases secondaires en plus de la phase AFI. Ces raies sont attribuées à une phase de phosphate de bismuth anhydre (BiPO_4) de symétrie monoclinique, indexée dans le groupe d'espace $P2_1/n$, [22, 24]. Pour BF3, cette phase secondaire pourrait être attribuée aux pics de faible intensité vers 27° . En revanche, le diffractogramme de BF5 montre clairement des raies plus marquées autour de 19° , 21° , 27° et 31° , ainsi qu'un pic intense à 29° qui coïncide avec une raie caractéristique de la phase AFI.

L'échantillon BS5 (5% de Bi, sans fer) présente un diagramme particulier avec l'apparition de nouvelles raies supplémentaires. Bien que la phase AFI demeure la phase majoritaire, l'intensité relative de ses raies est plus faible que celle des autres échantillons. Cette diminution est liée à la formation concurrente de quatre phases secondaires cristallisées : BiPO_4 monoclinique anhydre (déjà observé dans BF3 et BF5), BiPO_4 hydratée de symétrie hexagonale du groupe d'espace $P3_121$ [23],

SiO₂ tridymite de symétrie hexagonale du groupe d'espace $P6_322$ [25], ainsi qu'une phase AlPO₄ dense de symétrie orthorhombique du groupe d'espace $C222_1$ [26-28]. Il est important de noter que l'intensité des pics de diffraction de ces quatre phases annexes est plus faible que pour la structure principale AFI.

Ces observations sur les échantillons à haute teneur en bismuth suggèrent qu'au-delà de sa limite de solubilité dans la charpente AFI, le bismuth précipite sous forme d'une autre phase : BiPO₄. Par ailleurs, la perturbation de la cristallisation de la phase AFI dans BS5, marquée par l'apparition de plusieurs phases secondaires, est attribuée non seulement à la concentration élevée du bismuth incorporé lors de la synthèse, mais peut-être également à l'absence du fer, dont le rôle stabilisateur sur la charpente AlPO₄ est bien établi [29, 30].

Compte tenu de la présence de plusieurs phases secondaires et de la complexité d'interprétation qui en découle, l'étude détaillée du matériau BS5 ne sera pas présentée dans la suite du chapitre, l'analyse étant centrée sur les matériaux offrant une structure plus homogène et exploitable pour la photocatalyse.

b. Paramètres cristallographiques

Les paramètres de maille des échantillons étudiés sont obtenus par affinement de profil des diagrammes de diffractions X avec la méthode de Le Bail en utilisant le logiciel *FullProf*. Le diamètre moyen des domaines cohérents (Dc) est estimé en employant l'équation de Scherrer [31] et en prenant les valeurs de la largeur à mi-hauteur des huit premières raies. Les résultats sont regroupés dans le

Tableau II.6 : paramètres de maille a , b et c ($\pm 0,01 \text{ \AA}$), Volumes de maille ($\pm 1 \text{ \AA}^3$) et diamètre moyen des domaines cohérent ($\pm 1 \text{ nm}$) obtenus par affinement de profil.

Matériaux	Phases	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	α^* (°)	β^{**} (°)	γ^* (°)	V (Å ³)	D (nm)
A0	AFI	13,78	13,78	8,39	0,61	90	90	120	1380	64
BF1	AFI	13,71	13,71	8,43	0,61	90	90	120	1372	114
BF3	AFI	13,72	13,72	8,42	0,61	90	90	120	1372	110
	BiPO ₄	6,73	6,89	6,54	-	90	103,97	90	294	29
BF5	AFI	13,70	13,70	8,43	0,61	90	90	120	1371	92
	BiPO ₄	6,76	6,95	6,48	-	90	103,68	90	296	29
FS2	AFI	13,71	13,71	8,45	0,62	90	90	120	1376	103
UFS2	AFI	13,71	13,71	8,48	0,62	90	90	120	1380	101

*valeurs fixée durant l'affinement, ** valeur fixée pour la phase AFI et affinée pour BiPO₄

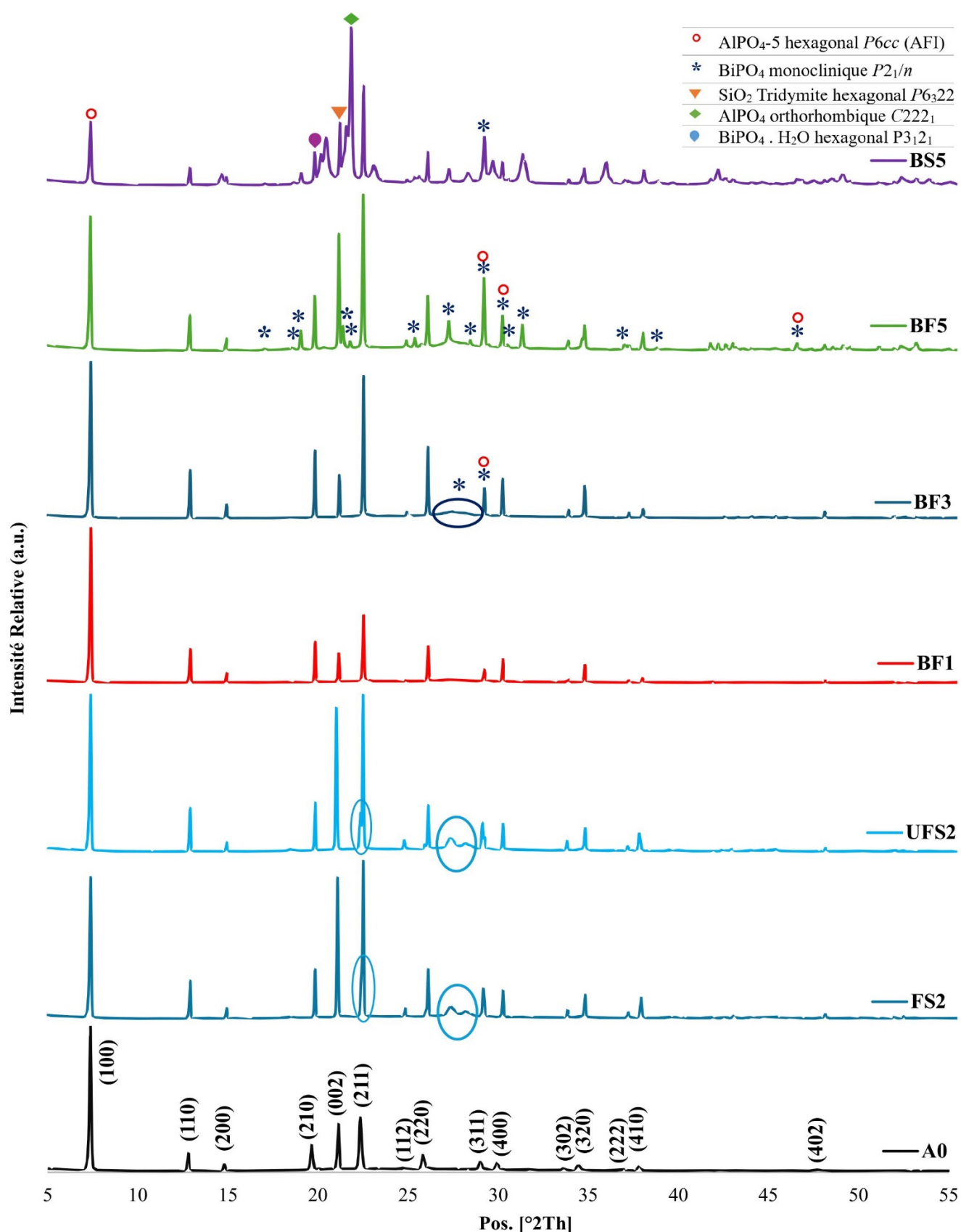


Figure II.3 : Diffractogrammes des rayons X de la série des matériaux étudiés (calcinés). Les symboles définis dans la légende de la figure concernent l'attribution des phases autres que AFI (tous les pics de BF3 et BF5 et les pics principaux de BS5).

L'analyse des paramètres de maille pour la phase AFI montre une grande similarité entre les différents échantillons (A0, FS2, UFS2, BF1, BF3 et BF5). La stabilité du rapport c/a autour de la valeur 0,61 montre que l'insertion des dopants (Si, Fe, Bi) n'a pas provoqué de déformation notable de la structure hexagonale. Cela s'explique par la flexibilité intrinsèque de la charpente qui permet l'accommodation des substitutions atomiques sans perturbation significative des dimensions du réseau cristallin [1].

Dans le cas des échantillons BF3 et BF5 cette stabilité peut s'expliquer par le fait qu'à partir de 3% de bismuth, cet élément tend à se ségréguer hors de la charpente AFI pour former des phases secondaires cristallisées. Ceci limite son impact structural malgré la taille de cet élément et ne provoque pas de distorsion de la phase principale. Concernant le volume de la maille (V) de la phase AFI, les valeurs restent globalement proches pour l'ensemble des matériaux ($< 1\%$).

En admettant que la largeur des pics reflète la taille des domaines cohérents, le diamètre moyen des domaines cohérents (D_c) pour la phase AFI varie de manière significative après l'insertion de dopants. Pour les matériaux dopés, la plus grande valeur est observée pour BF1 (114 nm) et la plus faible pour BF5 (92 nm), ce qui est cohérent avec la présence de phases secondaires.

L'affinement de profil des diagrammes a permis également de confirmer la présence des phases annexes. Pour la phase monoclinique BiPO_4 (groupe d'espace $P21/n$), les valeurs des paramètres de maille sont très proches dans BF3 et BF5 et comparables aux valeurs trouvées dans la littérature [22, 24]. Toutefois, les valeurs moyennes du diamètre des domaines cohérents (D_c) sont inférieures à celles estimées pour la phase AFI avec la plus faible taille de particules (29 nm) pour BF3 et BF5.

c. Conclusion

L'analyse DRX confirme la formation majoritaire de la phase AFI hexagonale ($P6cc$) dans l'ensemble des échantillons, témoignant d'une cristallinité élevée et d'une synthèse maîtrisée. L'absence de phases cristallines d'oxyde de fer et la stabilité du rapport c/a suggère une bonne incorporation du fer dans la charpente AFI. Les échantillons A0, FS2, UFS2 et BF1 contiennent la phase AFI avec quelques traces faibles d'impuretés non identifiées dans FS2 et UFS2. Par ailleurs, des phases secondaires de BiPO_4 anhydre apparaissent à partir d'une teneur de 3% en bismuth (BF3, BF5 et BS5). L'échantillon BS5 présente une cristallisation partiellement perturbée de la phase AFI, accompagnée de la formation de plusieurs phases secondaires, ainsi qu'une cristallisation accrue d'une phase AlPO_4 dense et BiPO_4 anhydre. Cette composition de BS5 résulte de la teneur élevée en

bismuth et de l'absence du fer qui joue un rôle stabilisateur. Ainsi, les résultats DRX mettent en évidence à la fois la flexibilité de la structure AFI face à un dopage modéré, et ses limites de stabilité chimique en présence d'un excès de bismuth et en absence de fer.

II.5.3. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)

a. Considérations générales

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB), en mode électrons secondaires (SE), a été réalisée sur l'ensemble des échantillons étudiés. Cette technique permet d'examiner en détail la morphologie des matériaux ainsi que la répartition des phases cristallines, en mettant en évidence le contraste topographique et l'état de surface des particules. Afin de faciliter la reconnaissance des différentes morphologies observées, des symboles alphabétiques sont attribués à chaque type de structure identifié. Les résultats de l'analyse élémentaire obtenus par spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) sont également intégrés à l'interprétation. Un tableau récapitulatif présentant les pourcentages atomiques correspondant à chaque morphologie détectée est fourni afin de compléter l'analyse morphologique par des informations de composition chimique.

De manière générale, les clichés à 20 μm de grossissement (**Figure II.4**) révèlent plusieurs similitudes entre les échantillons analysés :

- la présence de morphologies typiques de la phase AFI, notamment des cristaux hexagonaux et des amas sphériques.
- pour les échantillons contenant du bismuth (BF1, BF3 et BF5), des morphologies de couleur plus claire sont également observées, correspondant à des régions/particules enrichies en bismuth ;
- aucune différence morphologique significative n'a été constatée entre FS2 et UFS2 qui sont principalement constitués des cristaux caractéristiques de la phase AFI sous forme d'hexagones et de structures similaires à des « roses des sables », sans apparition d'amas sphériques.

Toutes les morphologies observées peuvent être attribuées aux cristaux typiquement formés dans une phase AFI [1, 13, 32-40] : cristaux hexagonaux [1, 13, 32-37] et amas sphériques plus souvent observés lors d'un dopage avec des métaux de transition [35, 37-40].

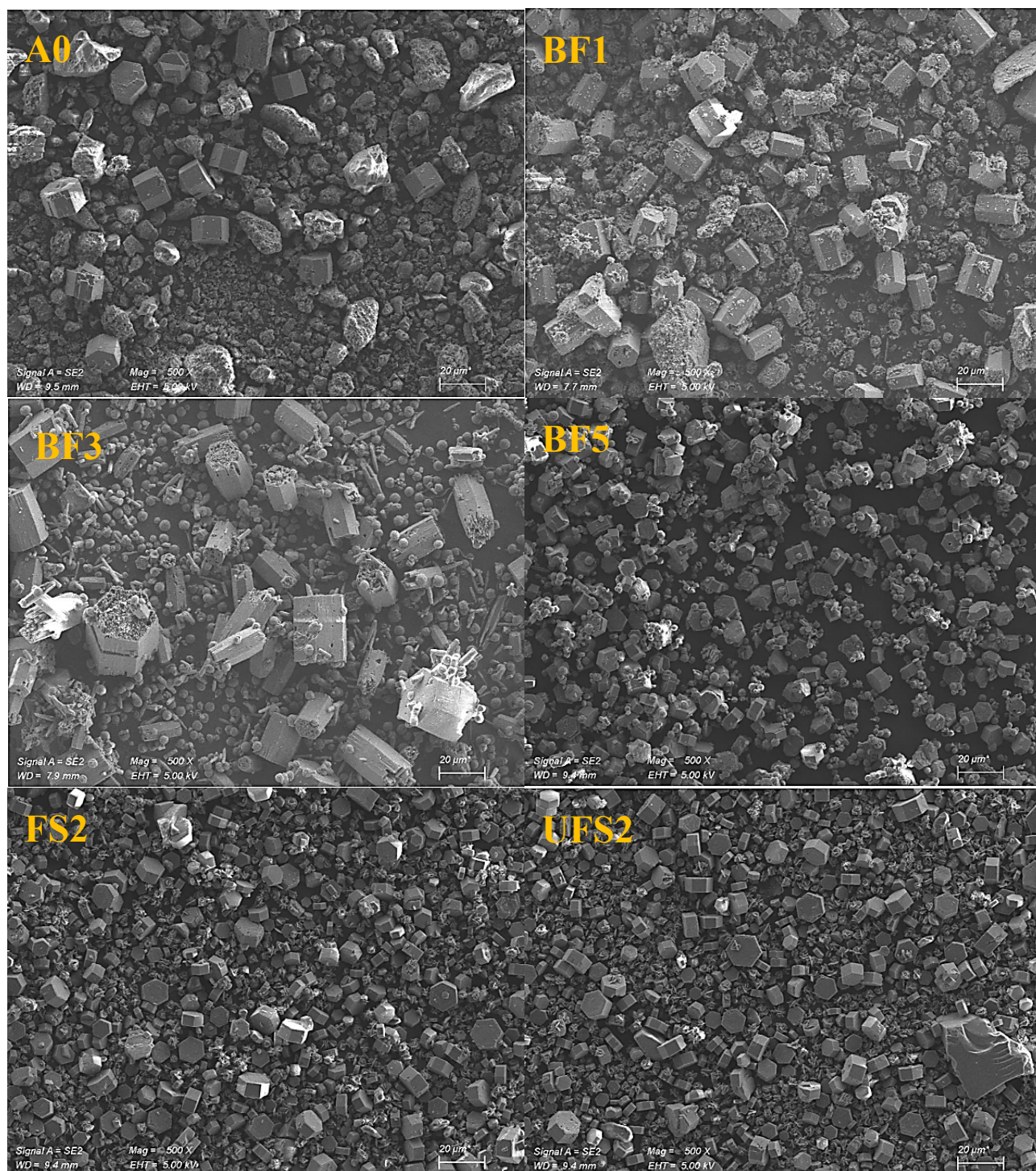


Figure II.4 : Micrographies des matériaux étudiés - clichés à 20 µm de grossissement.

b. Échantillon A0

Les clichés à différents grossissements (**Figure II.5(a-c)**) illustrent les différentes morphologies de A0, tandis que les spectres EDX effectués sur différentes zones (**Figure II.5(d)**) complètent les observations de composition, dont les résultats de pourcentage atomique (%) sont regroupés dans le **Tableau II.7**. La microstructure de A0 est dominée par deux morphologies

caractéristiques de la phase AFI [1, 13, 32-40] : des cristaux hexagonaux (H) et des amas sphériques (S), bien cristallisés malgré une certaine hétérogénéité d'orientation et des défauts de croissance. L'analyse EDX réalisée sur ces morphologies montre une composition homogène, avec des teneurs en Al (50,4 %) et P (49,6 %) très proches de la stœchiométrie attendue comme le confirme le rapport Al/P proche de 1. Quelques particules irrégulières, de tailles et formes variées, sont également observées. L'analyse EDX de ces particules révèle un taux en Al (57,6 %) supérieur à celui en P (42,4%), suggérant la présence possible de phases riches en aluminium ou de défauts de composition.

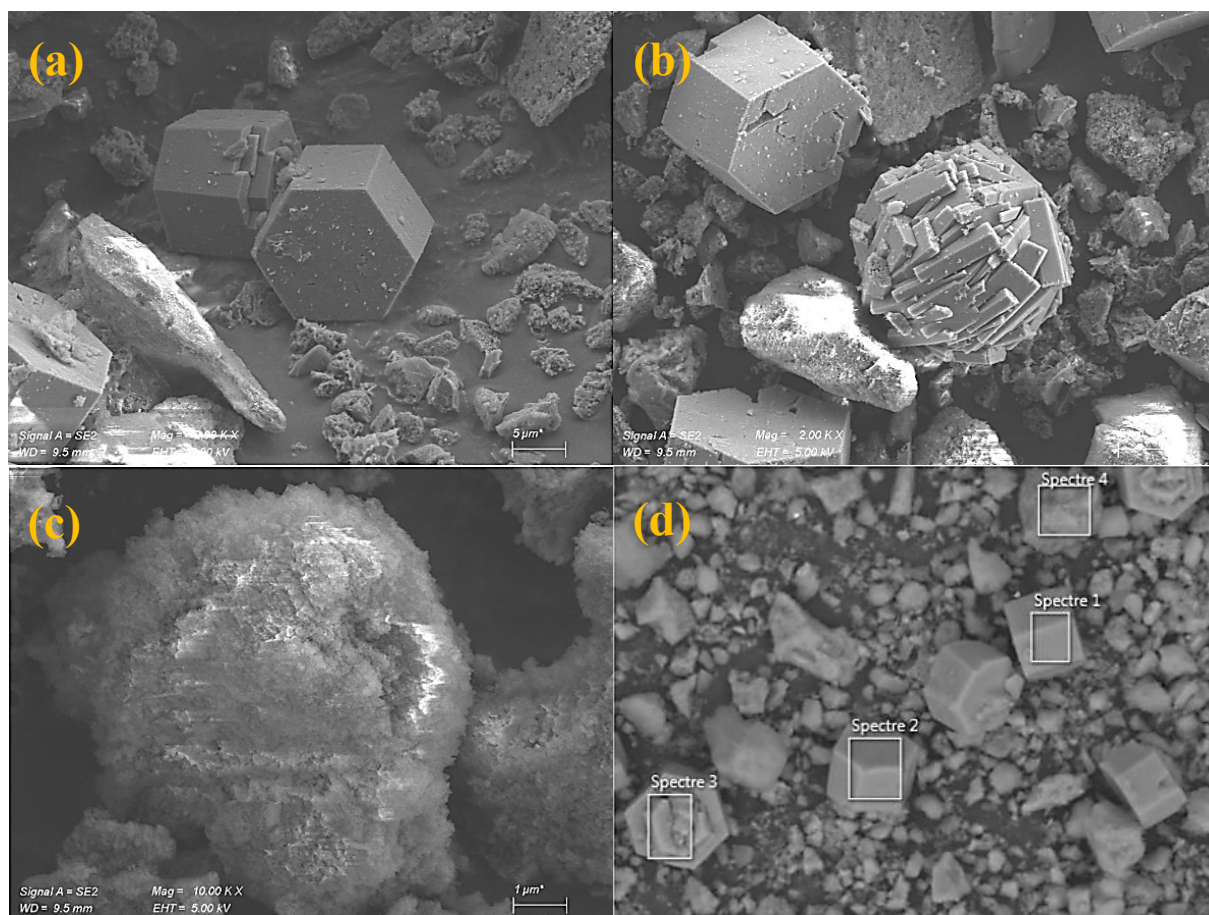


Figure II.5 : Micrographies de l'échantillon A0 (a-c) et cliché des zones analysées par EDX (d).

Tableau II.7 : Pourcentages atomiques des éléments présents dans A0 obtenus par EDX (%)

EDX – A0		
Élément	(1) Hexagones / Amas sphériques Spectres 1 et 2	(2) Particules irrégulières Spectres 3 et 4
Al (%)	50,4	57,6
P (%)	49,6	42,4

c. Échantillon BF1

Les clichés MEB (**Figure II.6(a-c)**) de l'échantillon BF1, ainsi que le cliché marquant les zones analysées par EDX (**Figure II.6(d)**), montrent des formes hexagonales (H) allongées et bien définies, des structures en roses des sables (R) et des petites particules plus claires (P) dispersées dans l'ensemble de l'échantillon. Les hexagones (**Figure II.6(a)**) présentent une composition EDX (**Tableau II.8**) homogène avec un rapport Al/P proche de 1, un léger surplus en silicium (5,1%), une faible teneur en fer (1,6%) et une absence totale de bismuth, suggérant la présence d'une phase AFI co-dopée Si et Fe. Les roses des sables [35] (**Figure II.6 (b-c)**) évoquent des sphères incomplètes, composées d'aiguilles de tailles et d'orientations variées. Leur composition est compatible avec la phase AFI, bien que plus enrichies en Fe (10%) et présentant une faible teneur en Si (1,0%) et en Bi (0,8%). Les particules de contraste plus clair (P) se distinguent par une quantité relative de phosphore (40,8%) supérieure à celle de l'aluminium (33,7%), suggérant une substitution partielle de l'aluminium par le fer (23,4%) qui est très présent dans ces particules, ainsi que la présence de bismuth (0,6 %) qui pourrait expliquer le contraste plus clair sur les clichés. Ces résultats confirment que, malgré la diversité morphologique, la phase AFI est majoritaire dans BF1 qui contient aussi des particules hexagonales (H) co-dopées Si et Fe, ainsi que des roses des sables (R) et des particules claires (P) attribuées au co-dopage Si, Fe et Bi, incluant des zones particulièrement riches en fer.

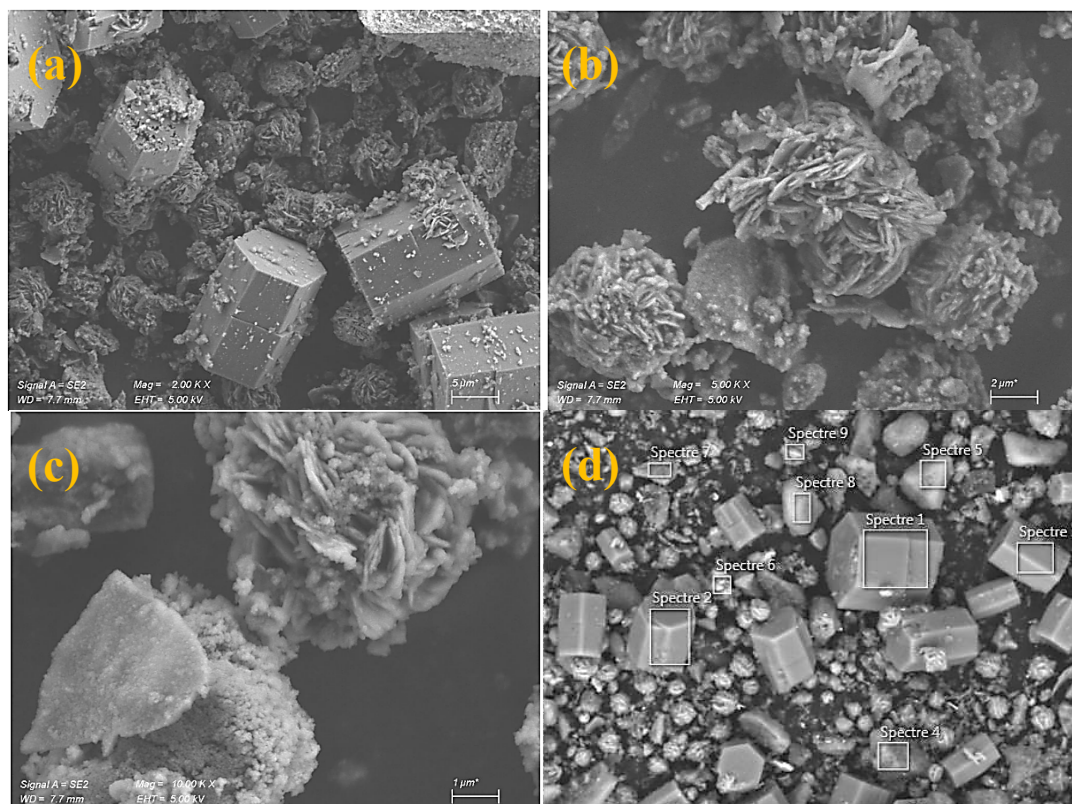


Figure II.6 : Micrographies de l'échantillon BF1 (a-c) et cliché des zones analysées par EDX (d).

Tableau II.8 : Pourcentages atomiques des éléments présents dans BF1 (% EDX) comparés aux pourcentages attendus du gel réactionnel (% attendu).

EDX – BF1				
Élément	(1) Hexagones Spectres 1, 2, 3	(2) Roses des sables Spectres 4, 5, 7, 8	(3) Particules claires Spectres 6, 9	% attendu
Al	47,9	45,6	33,7	37,9
P	45,5	42,6	40,8	47,4
Si	5,1	1,0	1,6	4,5
Fe	1,6	10,0	23,4	9,5
Bi	0,0	0,8	0,6	0,5

d. Échantillon BF3

Les clichés MEB de BF3 à plus fort grossissement (**Figure II.7(a-c)**), ainsi que le cliché marquant les zones analysées par EDX (**Figure II.7(d)**), permettent d'observer la morphologie et la composition des différentes formes présentes dans cet échantillon. Les particules hexagonales (H), similaires à celles observées dans BF1, prennent la forme de « fagots ». L'analyse EDX (**Tableau II.9**) révèle une composition proche de la phase AFI avec un rapport Al/P équilibré, un léger excès en Si (5%) et de faibles teneurs en Fe (1,9%), sans détection de Bi. Les amas sphériques (S), remplaçant les roses des sables de BF1, affichent une agglomération de fines aiguilles formant une texture à aspect « pelote de laine ». L'EDX révèle un enrichissement marqué en fer et une faible présence du bismuth, indiquant une substitution partielle de Al par Fe [1, 13, 33, 35]. Les bâtonnets (B), de contraste plus clair, affichent une forte teneur en Bi (15%) et un déséquilibre du rapport $Al/P > 1$, indiquant la formation de phases riches en bismuth [40-44]. Cette observation est cohérente avec la présence de $BiPO_4$ anhydre détectée par DRX dans cet échantillon.

Tableau II.9 : Pourcentages atomiques des éléments présents dans BF3 (% EDX) comparés aux pourcentages attendus du gel réactionnel (% attendu).

EDX – BF3				
Élément	(1) Hexagones Spectres 10, 11	(2) Amas sphériques Spectres 12, 13	(3) Bâtonnets Spectres 14, 15	% attendu
Al	47,2	29,9	47,2	37,6
P	46,0	38,5	34,0	47,0
Si	5,0	2,5	0,6	4,7
Fe	1,9	28,5	3,3	9,4
Bi	0,0	0,6	15,0	1,4

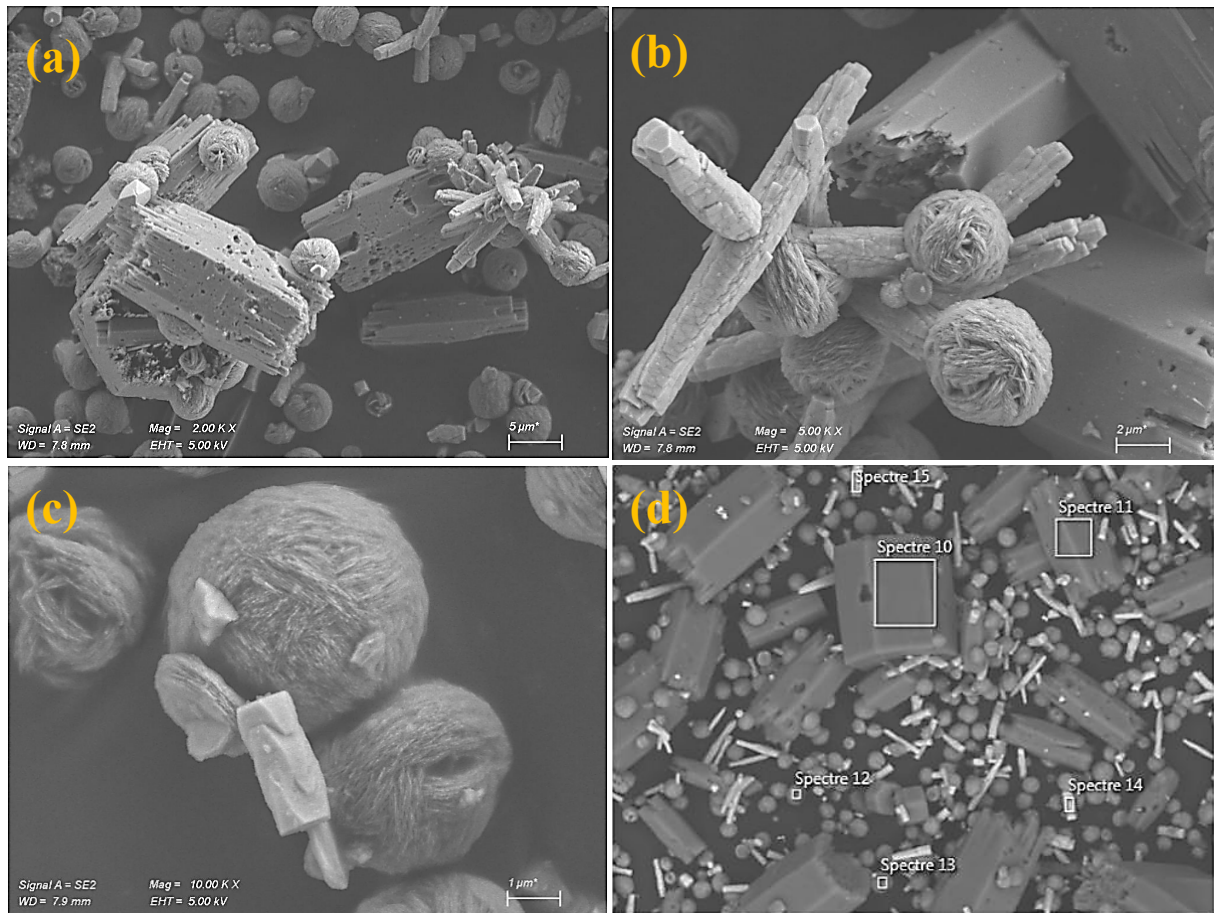


Figure II.7 : Micrographies de l'échantillon BF3 (a-c) et cliché des zones analysées par EDX (d).

e. Échantillon BF5

Les clichés MEB de BF5 (**Figure II.8(a-c)**), ainsi que le cliché des zones analysées par EDX (**Figure II.8(d)**), montrent une microstructure similaire à celle observée dans A0, avec des particules hexagonales (H) aplaties et de surface lisse, contrairement à celles de BF1 et BF3. L'analyse EDX de ces particules (**Tableau II.10**) indique une composition proche de la phase AFI avec un rapport Al/P équilibré, un léger excès en Si (4,3%), une faible teneur en Fe (1,7%) et Bi pratiquement absent (0,1%), suggérant la présence d'une phase AFI co-dopée Si/Fe. Les amas sphériques (S), dispersés ou attachés aux particules hexagonales, présentent une texture rappelant celle observée dans BF3 (« pelote de laine »). Leur composition montre un rapport Al/P légèrement déséquilibré, une très faible teneur en Si (0,8%), un excès de Fe à (21,2%), et une faible présence de Bi (1,4%), indiquant une substitution partielle de Al par Fe. Enfin, les plaques claires (P), aux surfaces extrêmement lisses, affichent une composition très différente. On a en effet un rapport Al/P inversé : concentration faible pour Al (13,1%) et élevée pour P (44%), ainsi qu'une forte teneur en Bi (38,9%), témoignant d'une ségrégation marquée de cet élément et confirmant la formation de domaines riches en bismuth, en accord avec la présence de la phase secondaire BiPO_4 anhydre détectée par DRX, dopée aluminium.

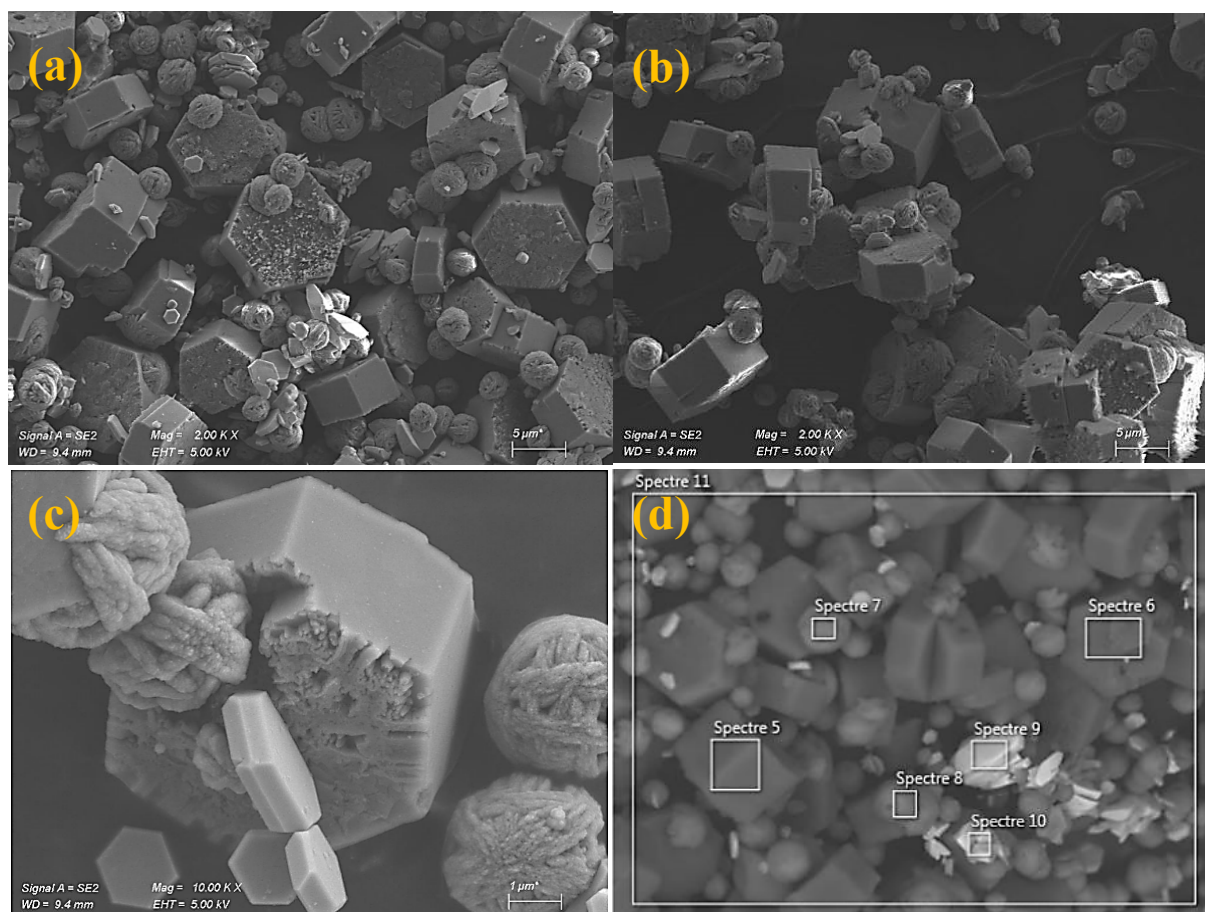


Figure II.8 : Micrographies de l'échantillon BF5 (a-c) et cliché des zones analysées par EDX (d).

Tableau II.10 : Pourcentages atomiques des éléments présents dans BF5 (% EDX) comparés aux pourcentages attendus du gel réactionnel (% attendu)

Élément	EDX – BF5			% attendu
	(1) Hexagones Spectres 5, 6	(2) Amas sphériques Spectres 7, 8	(3) Particules claires Spectres 9, 10	
Al	47,1	33,6	13,1	37,2
P	46,7	43,0	44,0	46,5
Si	4,3	0,8	1,3	4,7
Fe	1,7	21,2	2,7	5,3
Bi	0,1	1,4	38,9	2,3

f. Échantillons FS2 et UFS2

Les clichés MEB à fort grossissement des deux échantillons FS2 (**Figure II.9(a-c)**) et UFS2 (**Figure II.9(e-g)**) montrent des morphologies cristallines similaires : particules hexagonales (H) peu allongées (aplatis comme ceux de A0) et structures en roses des sables (R). Les particules hexagonales (H), aux contours bien définis sont des monocristaux présentant quelques défauts de croissance (surfaces légèrement irrégulières). L'analyse EDX de ces particules (Error! Reference source not

found.) indique, pour les deux échantillons, un rapport Al/P proche de 1, un léger excès en Si pour FS2 (6,9%) qui est plus faible pour UFS2 (2,3%), ainsi que de faibles teneurs en Fe (3,7% pour FS2 et 5% pour UFS2). Les roses des sables (R), rappelant celles observées dans BF1, sont des agglomérats de plaques hexagonales entrelacées formant des structures complexes. Leur composition EDX montre un rapport Al/P < 1, une teneur très faible en Si et un enrichissement important en Fe (21,6% pour FS2 et 22,9% pour UFS2), indiquant une substitution partielle de Al par Fe. Une légère différence morphologique est observée entre FS2 et UFS2 : certaines particules hexagonales de UFS2 présentent un effondrement partiel des parois, probablement lié au traitement par ultrasons. Dans l'ensemble, la phase AFI co-dopée Si/Fe est dominante dans les deux échantillons, avec des compositions chimiques et des morphologies très proches.

Tableau II.11 : Pourcentages atomiques des éléments présents dans FS2 et UFS2 (% EDX) comparés aux pourcentages attendus du gel réactionnel (% attendu)

Matériaux		FS2		UFS2	
Élément	% attendu	(1) Hexagones Spectres 20, 21	(2) Roses des sables Spectres 22, 23	(1) Hexagones Spectres 24, 25	Rose des sables (2) Spectres 26, 27
Al	38,1	42,8	33,5	44,5	32,6
P	47,6	46,6	43,4	48,3	43,4
Si	4,8	6,9	1,5	2,3	1,1
Fe	9,5	3,7	21,6	5,0	22,9

g. Conclusion

L'analyse MEB-EDX montre que les échantillons synthétisés sont principalement constitués de particules aux morphologies typiques de la phase AFI : particules hexagonales (H) et amas sphériques ou roses des sables (S, R), avec un contraste témoignant d'une bonne homogénéité. Les rapports Al/P mesurés sont généralement proches de la stœchiométrie attendue, avec des dopages modérés en silicium et fer variant selon les morphologies. Les échantillons dopés au bismuth et en fer (BF1, BF3 et BF5) présentent des zones claires, correspondant à des particules enrichies en bismuth, souvent associées à des déséquilibres de Al/P et à des substitutions de Al par Fe. Ces observations sont cohérentes avec les résultats DRX, qui confirment la prédominance de la phase AFI dans tous les échantillons et la présence de phases secondaires spécifiques dans les matériaux dopés au bismuth.

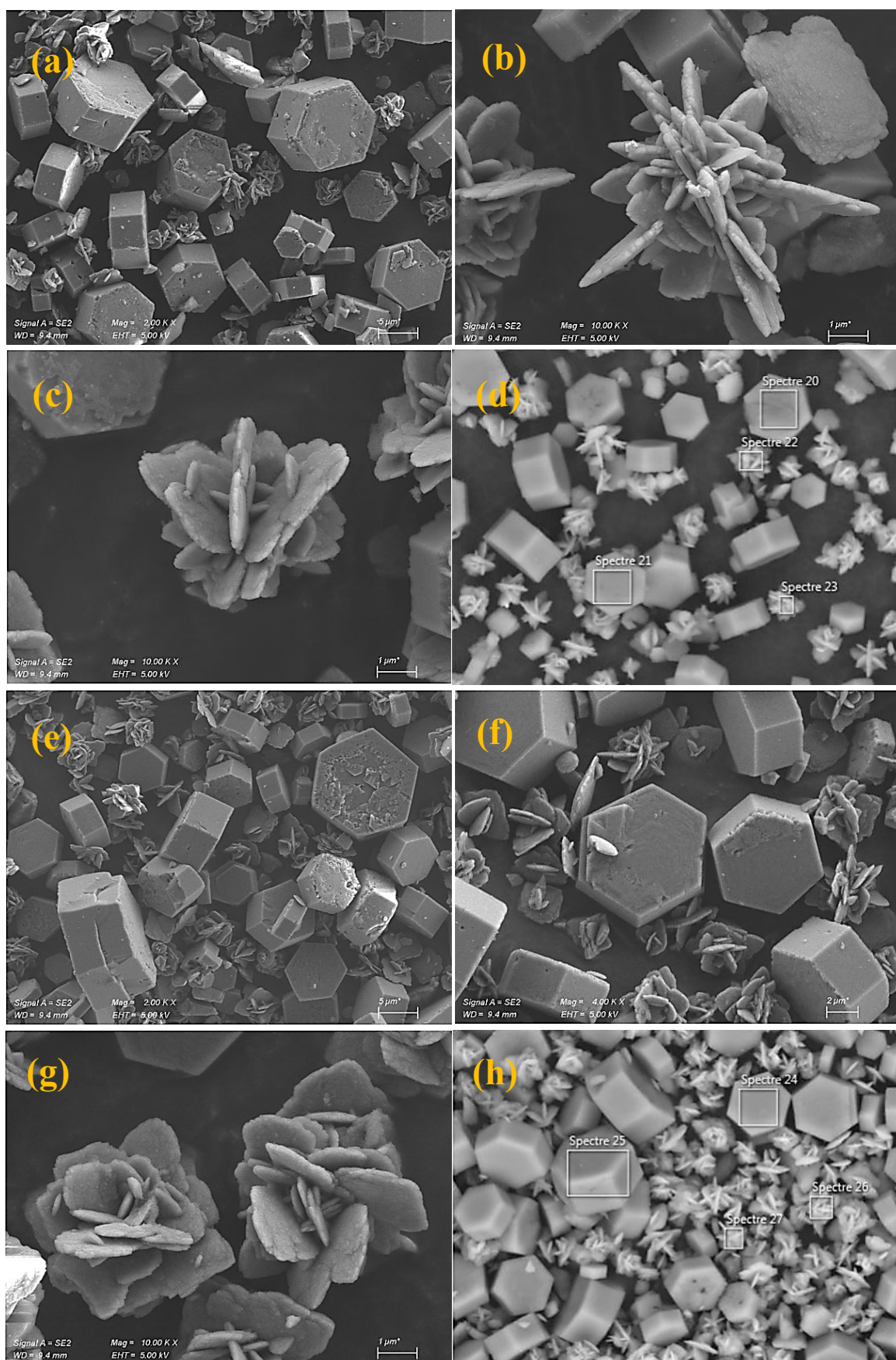


Figure II.9 : Micrographies de l'échantillon FS2 (a-c) et cliché des zones analysées par EDX (d). Micrographies de l'échantillon UFS2 (e-g) et cliché de ses zones analysées par EDX (h).

II.5.4. Analyse texturale par physisorption de l'azote

a. Analyse des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption-désorption de N₂, illustrés sur la **Figure II.10**, apportent des informations essentielles sur la texture des matériaux étudiés. Les échantillons A0, BF (BF1, BF3, BF5) et FAPSO₄-5 (FS2 et UFS2) présentent des isothermes de type I, selon la classification IUPAC [45], typiques des textures microporeuses. À de faibles pressions relatives ($P/P_0 < 0,1$), les matériaux présentent une forte absorption d'azote, indiquant une adsorption monocouche dans les micropores où l'interaction adsorbat-surface est dominante. Ce comportement est en accord avec la structure AlPO₄-5 qui possède un réseau régulier de canaux unidimensionnels.

Pour des pressions relatives plus élevées, on observe des différences texturales entre les échantillons mettant en évidence l'influence des dopants (Si, Fe, Bi) et la formation éventuelle de phases secondaires. Les isothermes des échantillons A0 et BF1 présentent un plateau quasi-horizontale, accompagné d'une boucle d'hystérésis de type H3, typique d'une condensation capillaire dans des agrégats de particules en forme de plaques ou de feuillets, ce qui indique l'existence d'une mésoporosité inter-particulaire non rigide. Ce résultat est en adéquation avec les micrographies MEB qui révèlent des morphologies en agrégats lamellaires. En revanche, les isothermes des échantillons BF3, BF5 et FAPSO₄-5 évoluent vers un comportement intermédiaire entre les isothermes de type I et de type II caractérisé par l'apparition d'un pallier incliné, traduisant une adsorption multicouche sur une surface non microporeuse. Cette évolution texturale suggère une altération du réseau microporeux, probablement liée à la présence de phases secondaires denses dans BF3 et BF5, et à des zones amorphes ou mal cristallisées pour les échantillons FS2 et UF2.

Les différents comportements des isothermes dans la région de désorption apportent des indications complémentaires sur la morphologie des particules. Ainsi, l'isotherme de BF3 présente une adsorption pratiquement réversible tandis que BF5 et FAPSO₄-5 affichent des boucles d'hystérésis de type H4 associées à des matériaux constitués de particules lamellaires.

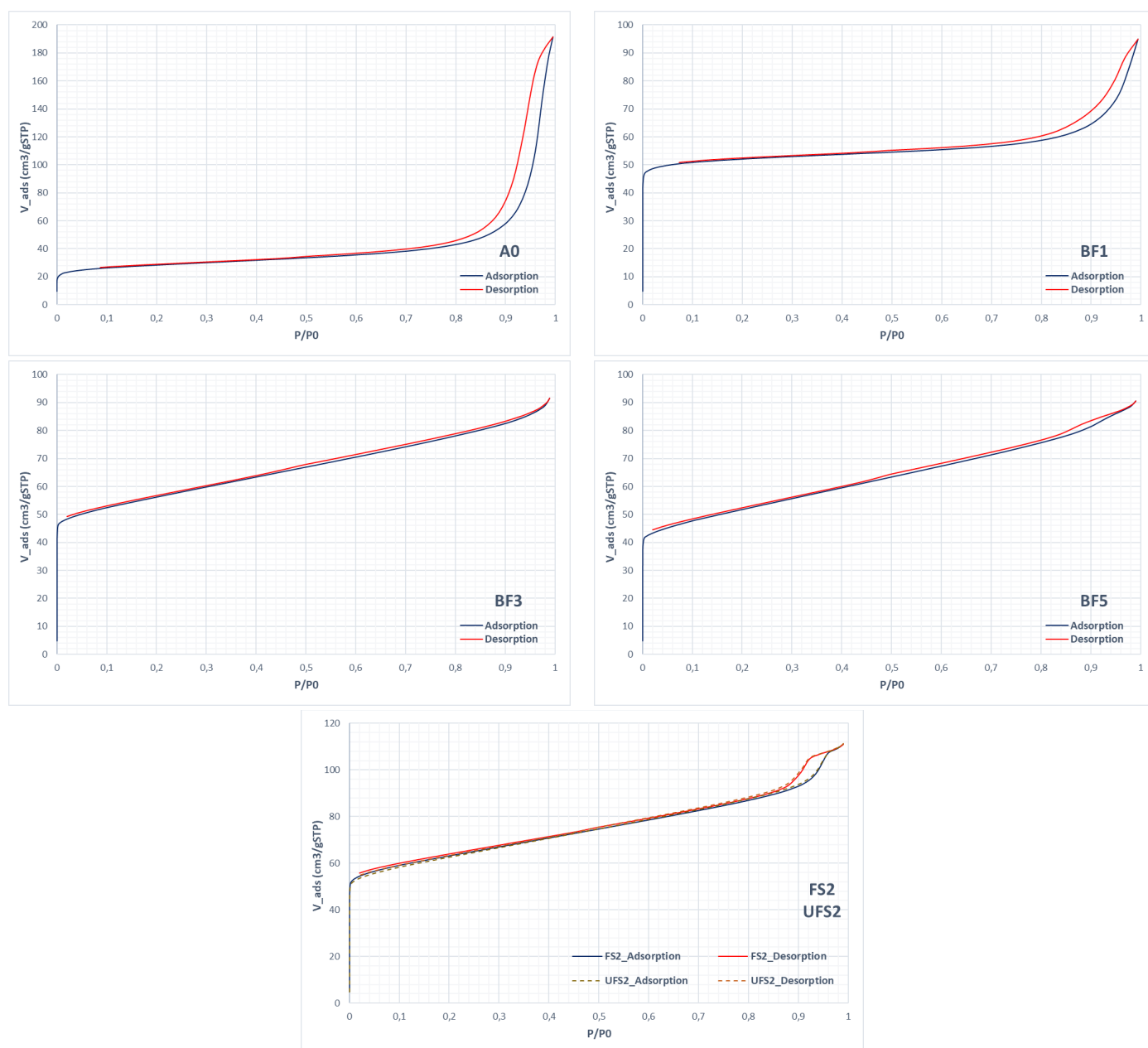


Figure II.10 : Isothermes de physiosorption de l'azote pour les matériaux étudiés.

b. Analyse des paramètres texturaux

Les valeurs des paramètres texturaux sont présentées dans le **Tableau II.12**. A0 présente une surface spécifique de $103 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ qui est inférieure à celles couramment rapportées pour la phase AFI [1, 33-34]. Bien que le diagramme DRX de A0 reflète une bonne cristallinité globale, la légère coloration grisâtre observée après calcination suggère la possible présence de résidus carbonés issus de l'agent structurant ou d'impuretés, susceptibles d'obstruer partiellement les canaux microporeux et de réduire la surface accessible à N_2 . Il est également probable que subsistent, à l'échelle locale, de petites zones amorphes ou mal ordonnées qui n'ont pas été détectées par DRX en raison de leur faible proportion, mais qui pourraient affecter la texture microporeuse.

Cependant, une augmentation de la surface spécifique et du volume des micropores est observée pour les dopages Bi et Fe, avec une valeur de surface spécifique maximale, pour FS2, de 232 m²/g. Ce comportement peut être attribué à une incorporation efficace des cations métalliques dans la charpente aluminophosphate, entraînant une amélioration de la texture poreuse tout en maintenant l'intégrité cristalline de la structure. Toutefois, pour des teneurs en bismuth élevées, l'apparition des phases secondaires s'accompagne d'une diminution significative de la surface microporeuse notamment pour BF5 dont la surface microporeuse est de 99 m²/g. Cette perte de microporosité est corrélée à la formation de phases secondaires cristallines, identifiée par DRX, dont la structure dense occupe le volume disponible et remplace partiellement la phase AFI microporeuse. La présence de ces phases annexes provoque non seulement une augmentation relative de la surface externe non sélective, mais peut également obstruer ou réduire l'accessibilité aux micropores.

Tableau II.12 : Paramètres texturaux déterminés par physisorption de N₂. S_{BET} : surface spécifique, S_{ext} : surface externe, S_{micro} : surface microporeuse, V_{ads} : volume adsorbé et V_{micro} : volume microporeux (erreurs estimées à $\pm 3\%$).

Solides	S_{BET} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	S_{micro} (m ² /g)	V_{ads} (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)
A0	103	35	68	23	0,028
BF1	203	18	185	46	0,072
BF3	206	79	127	47	0,052
BF5	187	88	99	43	0,041
FS2	232	88	144	53	0,060
UFS2	229	92	137	52	0,050

c. Conclusion

L'analyse texturale par physisorption de l'azote confirme que les matériaux étudiés conservent globalement une microporosité caractéristique de la structure de AlPO₄-5, mais révèle une sensibilité marquée à la nature et à la teneur en dopants. L'incorporation modérée de Si, Fe et Bi provoquent une augmentation de la surface spécifique et du volume microporeux. En revanche, des teneurs plus élevées en Bi conduisent à la formation de phases secondaires denses ou de zones amorphes, responsables d'une perte notable de microporosité et d'une évolution vers une adsorption de type multicouche. Ces résultats, en accord avec les analyses DRX et MEB-EDX, mettent en évidence la corrélation étroite entre la composition, la texture poreuse et la stabilité structurale. Ils soulignent l'importance d'un contrôle strict des conditions de synthèse pour préserver l'architecture microporeuse tout en amenant de nouvelles fonctions catalytiques.

II.5.5. Analyses Élémentaire

L'analyse élémentaire des solides a été réalisée par fluorescence X (FRX) et par spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Ces deux techniques permettent d'identifier les éléments constitutifs des échantillons et d'évaluer leurs proportions relatives. Leur comparaison apporte toutefois des informations complémentaires, liées à la profondeur d'analyse caractéristique de chacune de ces techniques. Selon Watts et Wolstenholme [46], la profondeur sondée en XPS est comprise entre 1 et 10 nm (en moyenne 5 nm selon l'élément et l'angle de détection), ce qui rend cette technique particulièrement sensible à la composition de surface et aux éventuelles contaminations. À l'inverse, la FRX permet une analyse beaucoup plus profonde, pouvant atteindre plusieurs dizaines de micromètres, jusqu'à environ 100 μm [47], donnant ainsi une estimation représentative de la composition du matériau. De ce fait, les résultats obtenus par XPS et FRX peuvent être très différents.

a. Fluorescence X (FRX)

Les résultats de l'analyse FRX, présentés en at% dans le **Tableau II.13**, sont comparés aux compositions théoriques calculées à partir du gel réactionnel. Globalement, tous les éléments attendus sont détectés et les écarts observés restent modérés.

Pour l'échantillon A0, le rapport Al/P mesuré par FRX est de 1,1 traduisant un déficit en phosphore. Celui-ci est probablement lié aux étapes initiales de nucléation où une partie du phosphore peut rester en solution sous forme d'espèces solubles (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}) et ne pas participer au réseau AFI, alors que l'aluminium, plus facilement hydrolysable, s'intègre préférentiellement dans la charpente. Par ailleurs, des pertes partielles en phosphore au cours de la calcination ne peuvent être exclues. En effet, la déshydratation des groupements phosphates non incorporés dans la charpente conduit à la formation de métaphosphates (HPO_3) et d'oligo-/polyphosphates, qui peuvent se décomposer dès 300–350 °C en P_2O_5 qui est un composé hautement volatil. De ce fait la formation de domaines riches en aluminium peut survenir localement et ceci a été observé par EDX avec les particules de morphologies irrégulières, distinctes des cristaux typiques AFI.

Dans la série BF (co-dopage Si, Fe et Bi), les résultats montrent une sous-estimation récurrente de Si par rapport aux valeurs attendues, une incorporation du fer plus efficace (proches des teneurs attendues) et une évolution de Bi proportionnelle à la teneur introduite en synthèse. Le taux de bismuth est faible pour BF1 (0,4%), puis augmente pour BF3 (1,3%) et BF5 (2,4%).

Enfin, FS2 et UFS2 présentent des compositions proches de celles attendues. Le fer semble être mieux intégré (8,2 - 8,3% mesurés vs. 9,5% attendu) que pour la série BF, tandis que le taux de

silicium reste systématiquement sous-évalué. Le traitement ultrasonore n'entraîne pas de variations significatives de composition, hormis de faibles écarts sur Al et P.

b. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

L'analyse XPS a été effectuée pour quatre échantillons représentatifs (A0, BF3, BF5 et FS2), afin de comparer les compositions de surface aux valeurs obtenues par FRX (**Tableau II.13**).

Pour A0, les rapports Al/P attendu (1,0) et mesuré par FRX (1,1) sont fortement déséquilibrés en XPS (1,7) avec 63% Al et 37% P, ce qui traduit un enrichissement en aluminium de la surface, déjà mis en évidence par EDX et cohérent avec la présence de Al extra-charpente hors AFI.

Pour les échantillons dopés, le rapport Al/P ≈ 1 indique une répartition homogène des deux cations en surface mais différente de celles attendue et mesurée par FRX. La forte teneur en silicium (9-25%) suggère une occupation de ce dopant sur les deux sites Al et P de surface. Les dopants présentent des comportements contrastés :

- Le silicium est fortement surestimé en XPS par rapport à FRX, avec des teneurs atteignant 22,1% (BF5) et 24,9 % (FS2), suggérant une ségrégation préférentielle du silicium en surface ou une contamination de la surface du matériau par une couche riche en silanols.
- Le fer est systématiquement sous-estimé en XPS (1,7-1,9%) par rapport aux valeurs FRX et attendues, ce qui révèle une distribution plus volumique que superficielle. Ceci pourrait confirmer la bonne incorporation du fer dans la charpente aluminophosphate.

Le bismuth est détecté avec des teneurs en XPS (0,8-1,8%) inférieures aux valeurs FRX, mais avec la même tendance en fonction du taux de bismuth introduit en synthèse. Cette différence pourrait résulter de la formation des phases secondaires, comme BiPO₄ détecté par DRX, ayant une surface spécifique plus faible que la phase AFI.

Tableau II.13 : Composition élémentaire des matériaux étudiés (en pourcentage atomique) issues de FRX et de XPS comparées à la composition théorique attendue (gel réactionnel).

Matériaux	%at. XPS					%at. FRX					%at. gel réactionnel				
	Al	P	Si	Fe	Bi	Al	P	Si	Fe	Bi	Al	P	Si	Fe	Bi
A0	63,2	36,7	-	-	-	52,6	47,3	-	-	-	50	50	-	-	-
BF1			-			38,8	50,2	3,4	7,1	0,4	37,9	47,4	4,7	9,5	0,5
BF3	45,5	42,6	9,2	1,9	0,7	37,9	49,8	3,3	7,6	1,3	37,6	46,9	4,7	9,4	1,4
BF5	38,0	37,4	22,1	1,5	0,9	36,7	49,7	3,1	7,8	2,4	37,2	46,5	4,7	5,3	2,3
FS2	36,6	36,7	24,9	1,7	-	36,0	52,3	3,3	8,2	-	38,1	47,6	4,8	9,5	-
UFS2			-			35,9	52,6	3,2	8,3	-	38,1	47,6	4,8	9,5	-

c. Conclusion

La comparaison des résultats obtenus par FRX et XPS met en évidence la complémentarité des deux approches pour l'analyse élémentaire : composition globale pour la FRX et composition de surface pour la XPS. Les compositions évaluées par FRX sont proches des compositions attendues. Pour les matériaux dopés, le silicium se situe préférentiellement en surface ou en zones riches en silanols, en particulier pour BF5 et FS2, tandis que fer et le bismuth s'incorporent surtout en volume. Ces observations traduisent une distribution hétérogène des dopants.

II.5.6. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) – Niveaux de cœur des éléments

a. Spectres larges

La spectroscopie de photoélectrons X fournit des informations pour chaque élément contenu dans un échantillon à partir des spectres de leurs niveaux de cœur. Ces différents niveaux apparaissent clairement sur les spectres larges des différents matériaux comme le montre, par exemple, le spectre de BF5 (**Figure II.11**). Ils sont associés à des pics dont l'intensité est proportionnelle à la quantité relative de chaque élément (modulée par la section efficace de photoionisation), alors que la position et la forme sont liées aux caractéristiques physicochimiques de l'élément : état d'oxydation, liaisons chimiques dans lesquelles cet élément est impliqué, etc. Pour pouvoir comparer les différents échantillons, une calibration en énergie des spectres a été effectuée sur le pic du niveau 1s du carbone (C 1s) attribué à la contamination par l'appareil (identique pour tous les échantillons). Ce niveau est situé ici entre 284,7 et 284,9 eV pour l'ensemble des matériaux.

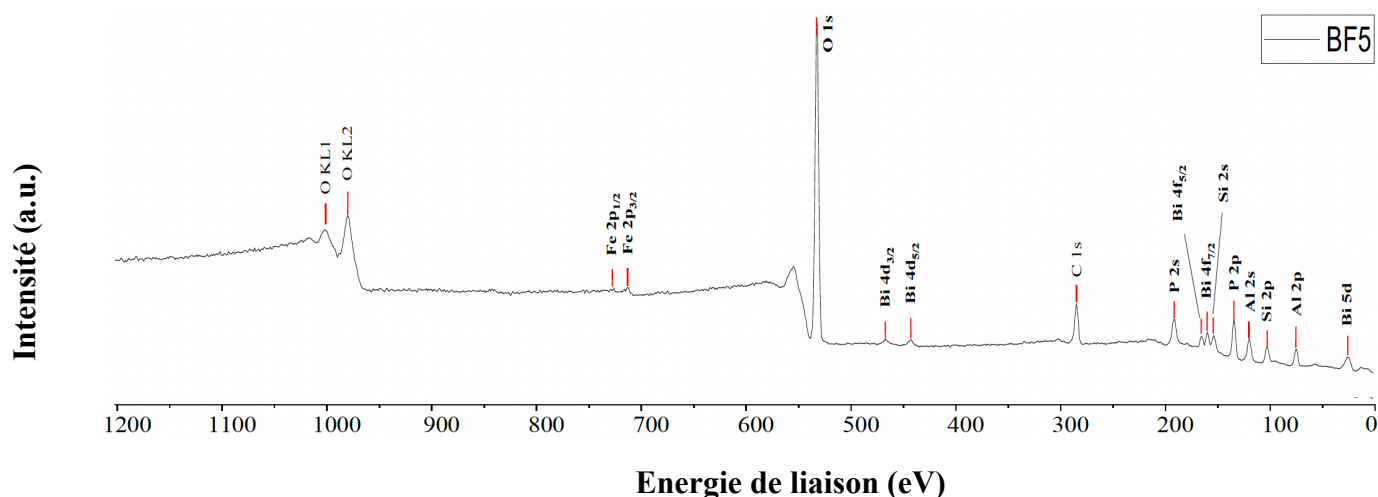


Figure II.11 : Spectre larges XPS de BF5 montrant les différents niveaux de cœur. Calibration sur le pic C 1s.

b. Spectres des niveaux de cœur

Les spectres des niveaux de cœurs des éléments Al, P, O, Si, Fe et Bi de A0, BF3, BF5 et FS2 sont présentés à la **Figure II.12**. Les positions et les largeurs des pics sont regroupées dans le **Tableau II.14**. En raison de l'éclatement spin-orbite ($2p_{1/2} - 2p_{3/2}$) inférieur à 0,9 eV pour Al, P et Si, les deux sous-niveaux ne sont pas résolus et les spectres de ces éléments se réduisent à un seul pic relativement large. Les valeurs de l'énergie de liaison (maximum des pics) sont typiques des cations Al^{3+} , P^{5+} et Si^{4+} dans un environnement tétraédrique d'atomes d'oxygène [38, 48-54]. Les faibles variations pour les différents échantillons montrent que les états d'oxydation sont identiques pour chaque élément et que la nature des liaisons chimique entre le cation et ses premiers voisins (oxygène) varie peu. Les faibles variations pourraient être liées à la nature des voisins plus éloignés (Si, Fe, Bi) [55, 56], mais ils sont peu significatifs en raison du faible taux de dopage.

Le pic de P 2p de A0 présente un profil relativement large, sans épaulement manifeste et centré autour de 134,4 eV, typique des groupements PO_4^{3-} au sein de la charpente $AlPO_4$ de type AFI [38, 48, 52]. Dans les échantillons dopés au bismuth (BF3 et BF5), ce pic s'élargit légèrement reflétant l'évolution de l'environnement du phosphore. On note en particulier l'apparition d'un faible épaulement du côté des hautes énergies, suggérant la coexistence de deux environnements phosphatés distincts. Cette asymétrie plus marquée du pic traduit la formation progressive de l'espèce $BiPO_4$, en accord avec les résultats DRX qui indiquent l'apparition de cette phase dès 3 % de Bi [41, 44, 57].

Le pic Al 2p est centré autour de 75,1 eV. Ces valeurs sont typiques de Al^{3+} tétraédrique (charpente AFI) [38, 48]. A0 présente un pic étroit et symétrique. BF3 et FS2 montrent un léger

épaulement vers les hautes énergies ($\sim 75,7$ - 76 eV) reflétant l'apparition d'une seconde composante correspondant à des sites Al^{3+} plus positifs. Ceux-ci pourraient être liés à une plus grande proportion d'espèces oxydées ou hydroxylées [38, 48, 58]. BF5 présente un épaulement plus marqué, cohérent avec la croissance de la phase BiPO_4 et une distribution plus large des états chimiques de l'aluminium. Dans tous les cas, la contribution des ions Al^{3+} de la charpente AFI domine, avec une contribution croissante des ions plus positifs (caractère ionique) pour la série : $\text{A0} < \text{BF3} \approx \text{FS2} < \text{BF5}$.

Le spectre O 1s présente un profil asymétrique suggérant la présence d'au moins deux composantes distinctes : l'oxygène du réseau (O^{2-}) provenant de la charpente aluminophosphate, représenté par le pic principal à ~ 532 eV, et les groupes hydroxyles de surface ou de l'eau adsorbée, apparaissant sous forme d'épaulement vers ~ 534 eV [54, 59, 60]. Cette dernière valeur de l'énergie de liaison peut également refléter la présence de lacunes d'oxygène [61, 62]. L'intensité relative de cet épaulement suit la tendance : faible dans A0, modérée dans BF3 et FS2 et plus importante pour BF5. Cette évolution reflète une densité plus élevée de sites hydroxylés/hydratés quand la proportion de liaisons Bi-O et de phases secondaires augmente (observé en DRX).

Le spectre du niveau Si 2p est formé d'un pic symétrique à $102,5$ eV pour BF3 et d'un pic légèrement asymétrique à environ $103,1$ eV pour BF5 et FS2. Les spectres de BF5 et FS2 montrent un épaulement du côté des hautes énergies ($\sim 103,6$ - 104 eV) qui peut être attribué à des silanols ou des liaisons Si-OH en surface (groupes hydroxyles) [63]. La différence entre les énergies de liaison du niveau Si 2p de BF3 et des deux autres matériaux suggèrent l'existence de liaisons Si-O moins ionique pour BF3. La concentration en Si est $\sim 23\%$ pour BF5 et FS2, ce qui suggère l'existence de liaisons Si-O-Si en surface, alors que pour BF3 cette concentration n'est que de 9% et les cations seconds voisins de Si sont principalement Al et P. Ces trois éléments ayant des électronégativités différentes, il en résulte une modification de l'ionicté des liaisons Si-O.

Les éclatements spin-orbite $2p_{1/2} - 2p_{3/2}$ de Fe et $4f_{5/2} - 4f_{7/2}$ de Bi ont respectivement pour valeurs 13 eV et $5,7$ eV. Les spectres des états Fe 2p et Bi 4f sont donc constitués de deux pics distincts associés à leurs sous-niveaux respectifs. L'énergie de liaison du niveau Fe $2p_{3/2}$, entre $712,5$ eV et $713,0$ eV, est attribuée à Fe^{3+} [38, 64-67], les variations n'étant pas significatives en raison du trop faible rapport signal sur bruit pour ces spectres. La largeur élevée et l'asymétrie du pic Fe $2p_{3/2}$ reflètent l'existence d'un pic satellite vers 719 eV qui est aussi caractéristique de Fe^{3+} , alors qu'il n'y a pas de structure qui puisse être attribuée à Fe^{2+} [68, 69, 70].

Les valeurs de l'énergie de liaison du niveau Bi 4f_{7/2} sont identiques pour BF3 et BF5 : 159,7 eV. Cette valeur est caractéristique de Bi³⁺ [41, 44, 57, 59, 60]. L'absence d'épaulement à plus basse énergie confirme l'absence de Bi²⁺ et Bi⁰.

Tableau II.14 : Positions et largeurs (entre parenthèses) des pics XPS pour les niveaux Al 2p, P 2p, O 1s, Si 2p, Fe 2p et Bi 4f de A0, BF3, BF5 et FS2.

Niveaux de cœurs		Energie de liaison (eV)			
		A0	BF3	BF5	FS2
Al 2p		74,9(2,1)	75,2(2,0)	75,1(1,9)	75,2(1,8)
P 2p		134,4(2,3)	134,7(2,2)	134,4(2,3)	134,4(2,1)
O 1s		532,4(2,6)	532,3(2,7)	532,5(2,5)	532,5(2,4)
Si 2p		/	102,5(2,2)	103,2(2,2)	103,1(2,1)
Fe 2p	2p _{1/2}	/	727,4(4,5)	725,9(4,0)	726,7(4,0)
	2p _{3/2}	/	712,5(4,5)	712,8(4,0)	713(4,0)
Bi 4f	4f _{5/2}	/	165,2(1,9)	165,5(1,6)	/
	4f _{7/2}	/	159,7(1,9)	159,7(1,6)	/

c. Conclusion

L'analyse XPS met en évidence les états d'oxydation attendus pour les cations (Al³⁺, P⁵⁺, Si⁴⁺, Fe³⁺ et Bi³⁺) dans l'ensemble des matériaux, sans présence d'espèces réduites. Les variations tiennent surtout aux effets d'environnement et à la structuration locale :

- l'énergie de liaison du niveau P 2p varie très peu mais on observe un épaulement pour BF3 et BF5 qui suggère l'existence de deux environnements différents pour le phosphore attribués à la présence des phases AFI et BiPO₄ ;
- le spectre du niveau Al 2p montre une contribution croissante de liaisons Al-O de plus en plus ioniques pour la série A0-(BF3, FS2)-BF5 en raison de la présence de groupements hydroxyles en surface et de phases secondaires ;
- le spectre du niveau O 1s montre un épaulement d'intensité croissante pour la série A0-(BF3, FS2)-BF5 qui est dû à la présence d'espèces hydroxyles de plus en plus marquée, corrélée à l'enrichissement en Bi et à la présence de différentes phases ;
- l'asymétrie du spectre du niveau Si 2p indique la présence de liaisons de type Si-OH associées à la présence de groupements hydroxyles en surface, alors que la différence d'énergie de liaison entre BF3 et (BF5, FS2) a été attribuée à la présence en surface de liaisons Si-O-Si pour BF5 et FS2 ;

- les spectres des niveaux Fe 2p et Bi 4f montrent respectivement la présence exclusive de Fe^{3+} et Bi^{3+} .

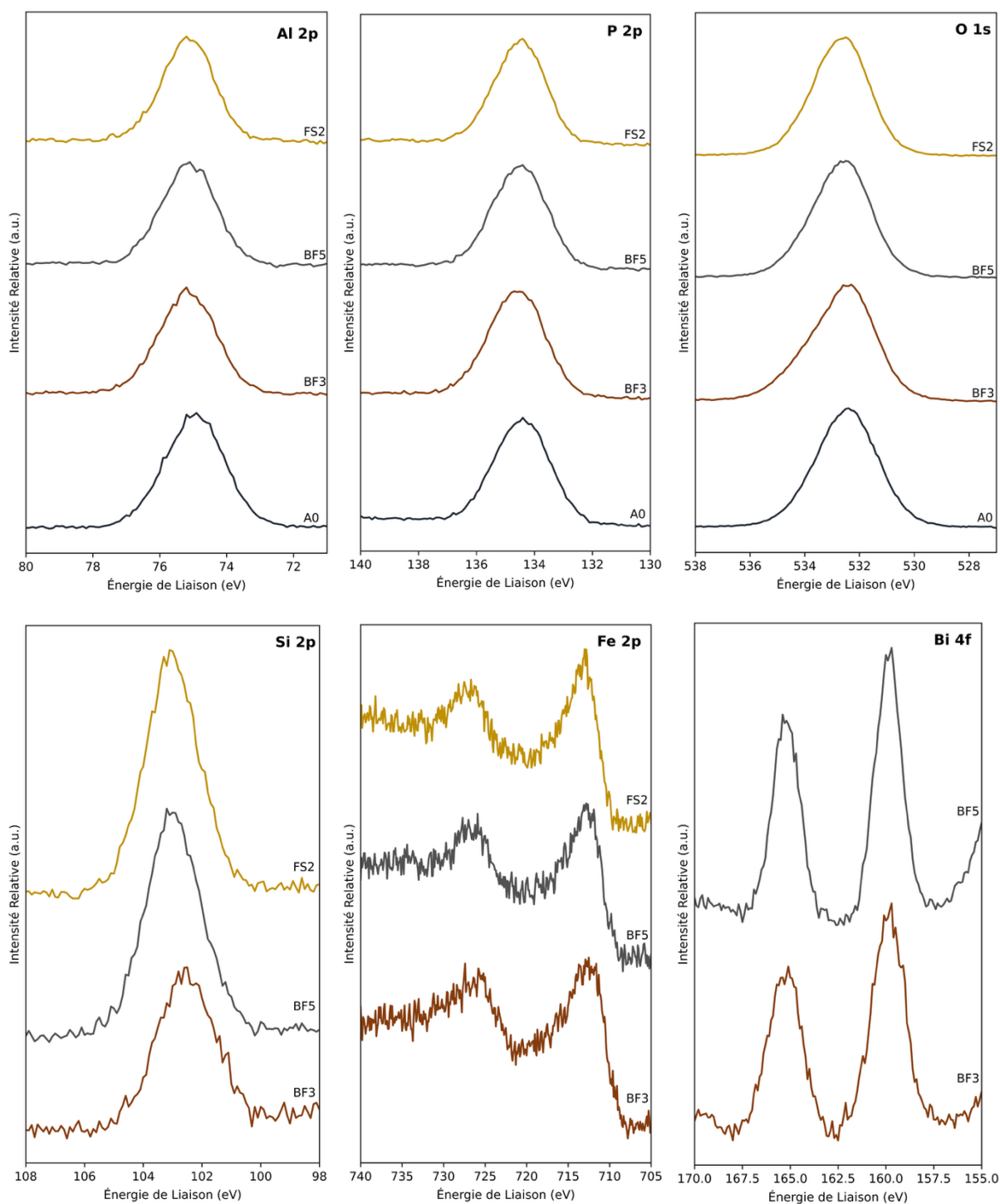


Figure II.12 : Spectres XPS des niveaux de cœurs de (a) Al 2p, (b) P 2p, (c) O 1s, (d) Si 2p, (e) Fe 2p et (f) Bi 4f.

II.5.7. Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse

Les spectres UV-visible DRS présentés dans cette étude correspondent aux spectres de réflectance diffuse (cf. Annexe) mesurés dans l'intervalle des longueurs d'onde entre 250 nm et 900 nm. Le traitement de ces spectres permet d'analyser le comportement optique des matériaux étudiés. Avec la spectrométrie UV-visible en réflexion diffuse, lorsque le rayon incident atteint l'échantillon – qui est suffisamment épais pour empêcher toute transmission de la lumière – il ne peut y avoir qu'une fraction de lumière absorbée par le matériau et le reste est réfléchi. Ainsi, seule la réflectance et l'absorbance interviennent dans l'analyse spectrale, sans contribution de la transmission. Pour convertir la réflectance (R%) en coefficient d'absorption, la méthode *Kubelka-Munk* est appliquée (cf. Annexe) :

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

Cette transformation permet d'obtenir des spectres d'absorption afin de déterminer les bandes d'absorption caractéristiques des matériaux étudiés et d'en déduire les transitions électroniques entre les niveaux occupés (bande de valence) et les niveaux vides (bande de conduction), incluant éventuellement des niveaux dans la bande interdite associés aux dopants. On obtient ainsi des informations sur l'environnement des métaux de transition, la présence éventuelle d'impuretés (oxydes), etc.

Les spectres d'absorption, obtenus à partir des données de réflectance diffuse via la relation de Kubelka-Munk, sont présentés à la **Figure II.13**. L'ensemble échantillons A0, BF1, BF3, BF5, FS2 et UFS2 a été analysé. L'interprétation des spectres est basée sur la littérature [33, 35, 41, 71-77] concernant les aluminophosphates et les phases secondaires possibles : BiPO₄ phase monoclinique ou hexagonale, Fe extra-structural, domaines siliceux. L'appareil utilisé n'a pas permis une analyse en dessous de 250 nm, entraînant une perte d'une information cruciale autour de 220 nm, caractéristique du transfert de charge de O²⁻ vers Al³⁺ dans AFI [71-74]. Toutefois ce transfert de charge présente une structure au-delà de 250 nm qui, bien que moins prononcée, nous a permis de caractériser les liaisons Al-O typiques des aluminophosphates.

a. Échantillon A0 (AlPO₄-5 non dopé)

Le spectre d'absorption de A0 présente principalement une bande d'absorption à 255 nm, attribuée à un transfert de charge entre le maximum de la bande de valence (BV) dominé par les états O 2p et le minimum de la bande de conduction (BC) de type Al 2p des atomes du réseau de AFI [71-

74], ainsi qu'une large bande d'absorption centrée autour de 400 nm avec un épaulement visible vers 335 nm. Ce domaine d'absorption est généralement attribué à des transitions liées à des défauts structuraux [71] dus à la présence de molécules d'eau ou des résidus organiques piégés dans les canaux, résultant d'une hydratation de la charpente ou d'une mauvaise calcination lors de la synthèse de l'échantillon. Cet échantillon qui devrait être incolore présente une légère coloration gris clair, ce qui pourrait expliquer l'absorption autour de 400 nm [71].

b. Échantillons FS2 et UFS2 (FAPSO₄-5, co-dopage Si et Fe)

Les deux échantillons FAPSO₄-5 (FS2 et UFS2) présentent une bande d'absorption plus intense que A0 à 260 nm, associée à la superposition des transitions LMCT entre O²⁻ et Al³⁺ (matrice AFI) ainsi qu'entre O²⁻ et Fe³⁺ isolé en coordination tétraédrique substituant partiellement Al³⁺ [33, 71-74]. La bande intense centrée sur 310 nm pour FS2 (305 nm pour UFS2) indique la présence de Fe³⁺ dans un environnement tétraédrique légèrement distordu [74] ou d'agrégats de Fe(III)_xO_y se trouvant à l'intérieur des canaux ou à la surface [35] en raison d'une possible hydratation de la charpente AFI. Enfin, la bande à 380 nm observée dans FS2 et UFS2, avec un épaulement notable à 415 nm, est typique des transitions d-d interdites du Fe³⁺ dans une coordination tétraédrique légèrement déformée ou partiellement substituée dans le réseau AFI [73], ainsi qu'à la présence de Fe³⁺ octaédrique, soit dans le réseau AFI lié à des molécules d'eau occluses dans les canaux [73], soit en lien avec du fer non intégré dans la structure et formant des clusters d'oxyde de fer [71, 73, 74]. La présence d'une faible concentration de fer non intégré dans AFI pourrait expliquer la présence de deux pics larges et de faible intensité dans le diagramme de diffraction X de ces deux échantillons. D'autres analyses plus approfondies devront vérifier ces hypothèses.

c. Série BF1, BF3 et BF5 (BiFAPSO₄-5, co-dopage Si, Fe et Bi)

Les matériaux dopés au bismuth présentent des profils spectraux plus complexes probablement liés au dopage simultané Si, Fe et Bi, mais également à l'influence du taux de bismuth sur la structure globale. On retrouve la bande à 260 nm pour BF1, BF3 et BF5 due aux transitions de transfert de charges (O²⁻ vers Al³⁺ et O²⁻ vers Fe³⁺ isolé sur des sites tétraédriques). La région comprise entre 300 nm et 335 nm présente les pics d'absorption les plus intenses sur les trois spectres, avec une bande d'absorption à 300 nm, unique dans BF1, décalée à 310 nm dans BF3 et BF5, et un dédoublement notable dans BF3 autour de 335 nm. La bande à 300 nm pourrait résulter de la distorsion de l'environnement du fer(III) dans la charpente AFI [35, 74] due à des défauts structuraux. Les transitions entre 310 et 335 nm sont typiques du transfert de charge de O²⁻ vers Bi³⁺ (VB→CB) associée à la phase BiPO₄ monoclinique [41, 75-77], en accord avec la présence de cette phase

secondaire détectée par DRX pour BF3 et BF5. Cette phase n'a pas été détectée pour BF1, suggérant l'incorporation du Bi dans la structure AFI à très faible taux ou l'existence de particules de BiPO_4 mal cristallisées. La bande d'absorption à 380 nm, présente dans les trois échantillons, résulte des transitions interdites d-d du Fe^{3+} [35, 73] typique du fer inséré dans les aluminophosphates dopés au fer. Dans le domaine du visible, le pic d'absorption large centré à 425 nm, plus marqué pour BF3 et BF5, est lié au fer(III) tétraédrique dans un environnement distordu ou au fer(III) octaédrique [35] résultant du taux élevé de bismuth qui affecte l'environnement du fer substituant l'aluminium. L'épaulement apparaissant autour de 475 nm pourrait être associé aux Fe^{3+} octaédriques extra-réseau (Fe_2O_3) [35, 73] ou aux Fe^{3+} liés à des molécules d'eau, ainsi qu'à la formation de défauts structuraux dus à l'incorporation du bismuth [41].

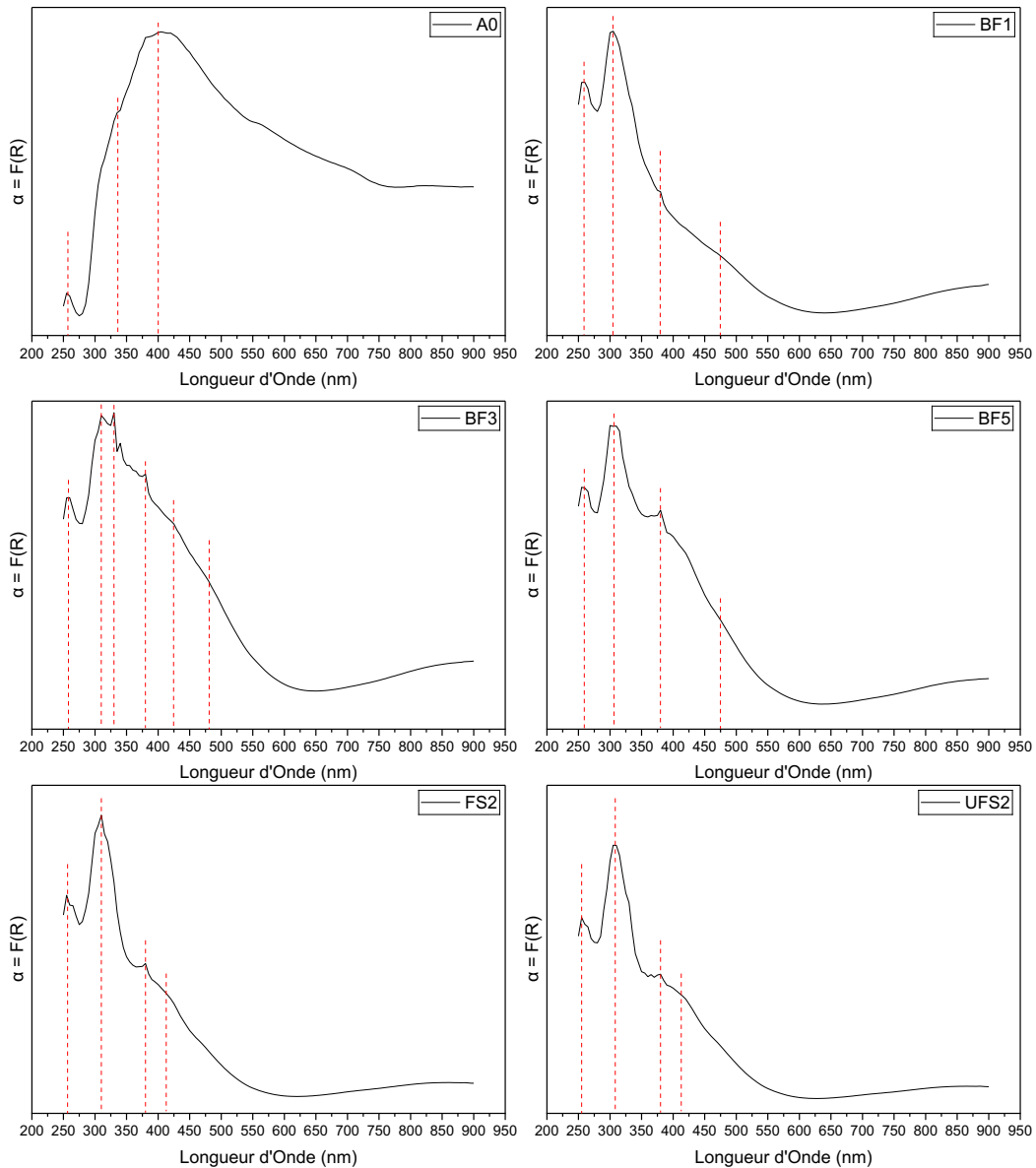


Figure II.13 : Spectres d'absorption optique de A0, BF1, BF3, BF5, FS2, UFS2.

d. Détermination des paramètres optiques : énergie de la bande interdite et énergie d'Urbach

Les spectres de réflectance diffuse des catalyseurs étudiés ont été exploités pour estimer différents paramètres optiques. Trois traitements spectraux successifs (décrits en annexe) ont permis d'obtenir successivement le *gap* optique intermédiaire E'_g (**Figure II.14**), le coefficient n (**Figure II.15**) et le *gap* optique final (**Figure II.16**). Les valeurs correspondantes sont regroupées dans le **Tableau II.15**.

En complément, l'analyse de la région proche du seuil d'absorption a permis d'évaluer l'énergie d'Urbach (E_u), paramètre directement lié au degré de désordre structural et électronique des échantillons. Cette énergie représente la largeur des états situés près des bords de bandes créés par le désordre structural, les vibrations du réseau ou les défauts locaux. La valeur de E_u est obtenue à partir de la représentation de $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie des photons incidents $h\nu$ (**Figure II.17**) : c'est l'inverse de la pente de la portion linéaire de la courbe. Les valeurs de E_u sont reportées dans le **Tableau II.15**.

Il convient toutefois de souligner que la valeur de E_g ainsi obtenue correspond à l'estimation d'un *gap* apparent. La méthode de Tauc présente des limites d'utilisation sur des poudres multi-phasées et désordonnées (énergie d'Urbach élevée) : les pentes peuvent être influencées par des transitions issues d'états localisés, conduisant à une sous-estimation de E_g .

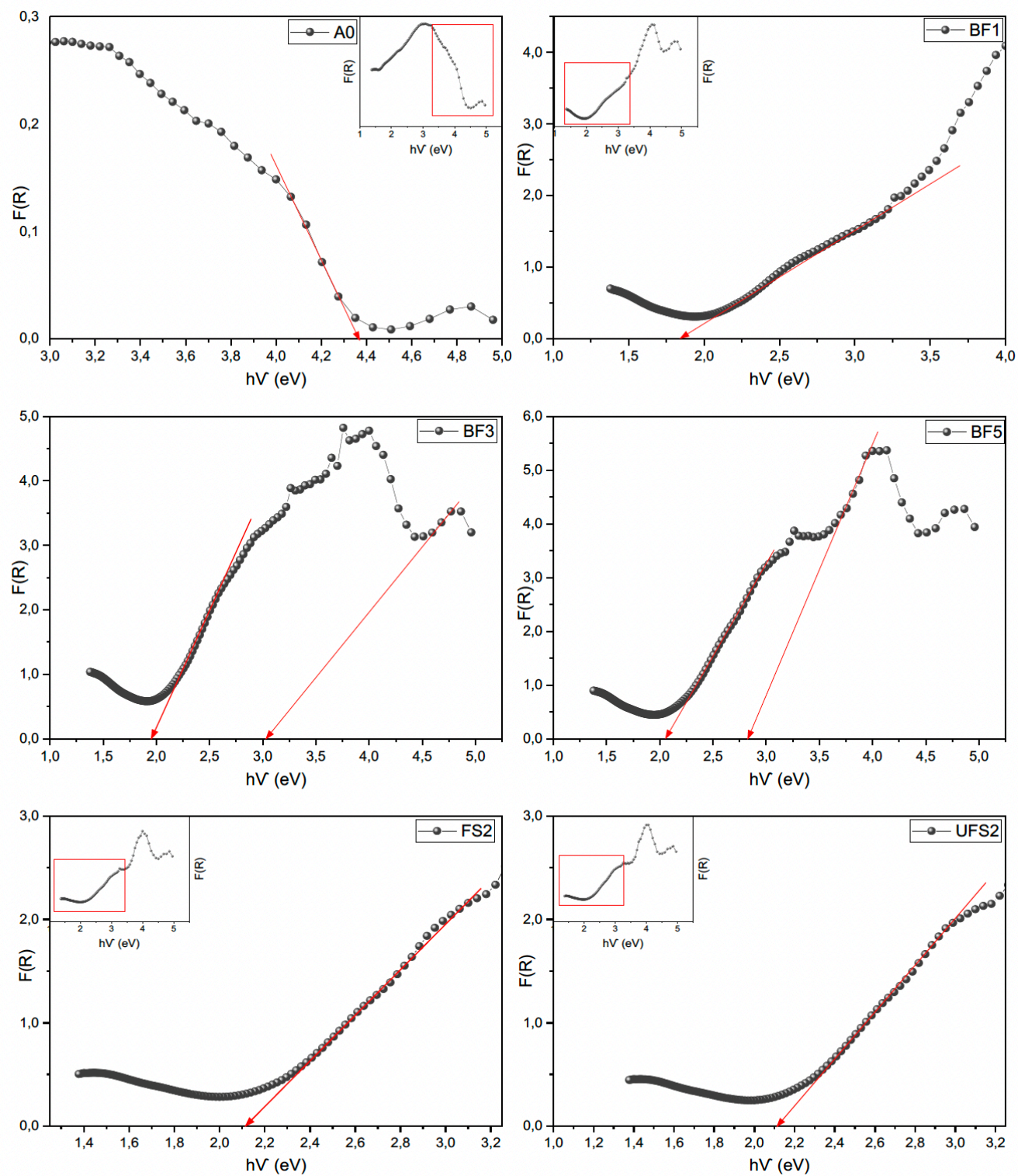


Figure II.14 : Transformation Kubelka – Munk pour déterminer l'énergie de gap intermédiaire E'_g .

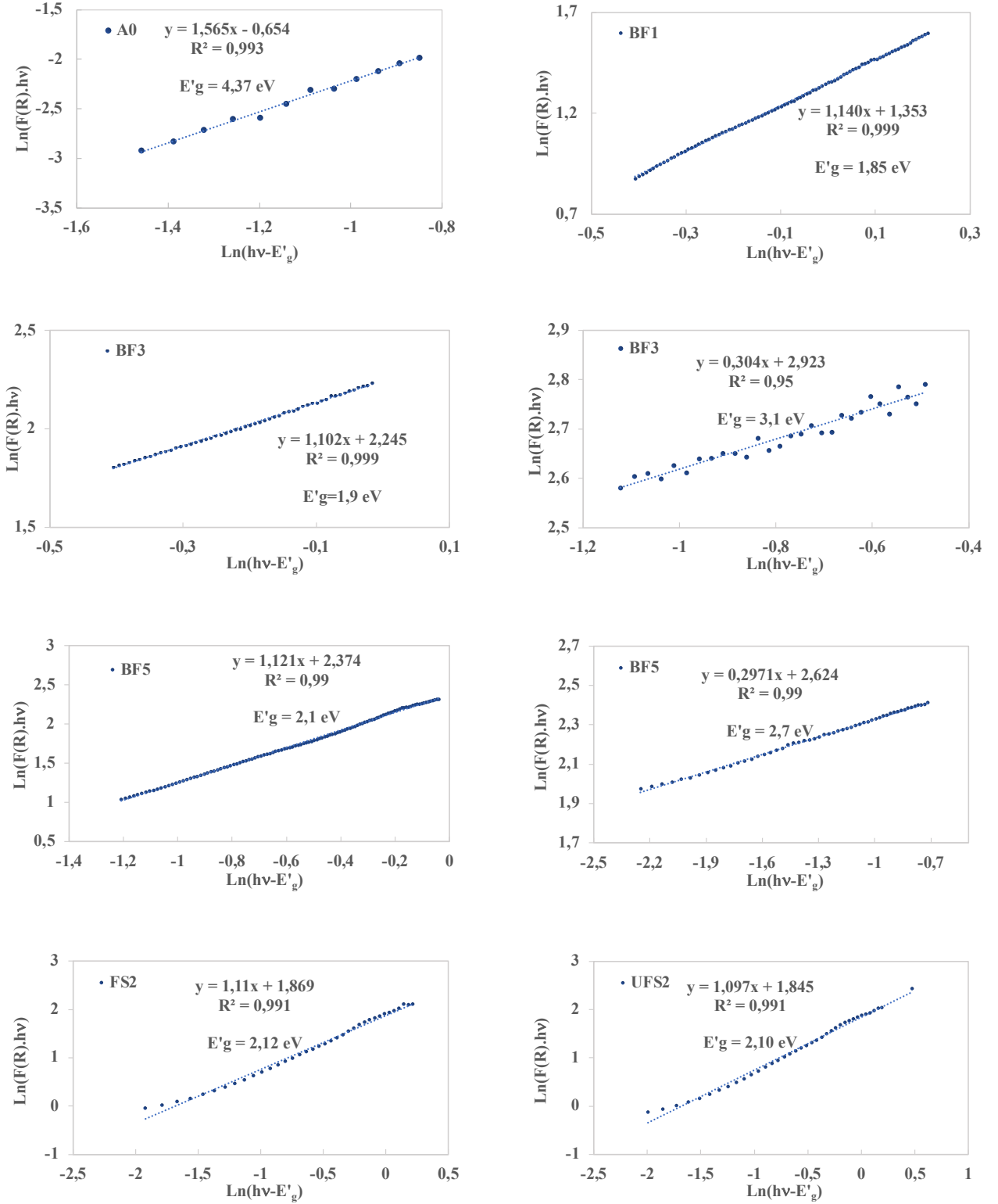


Figure II.15 : Détermination du coefficient n pour les matériaux étudiés.

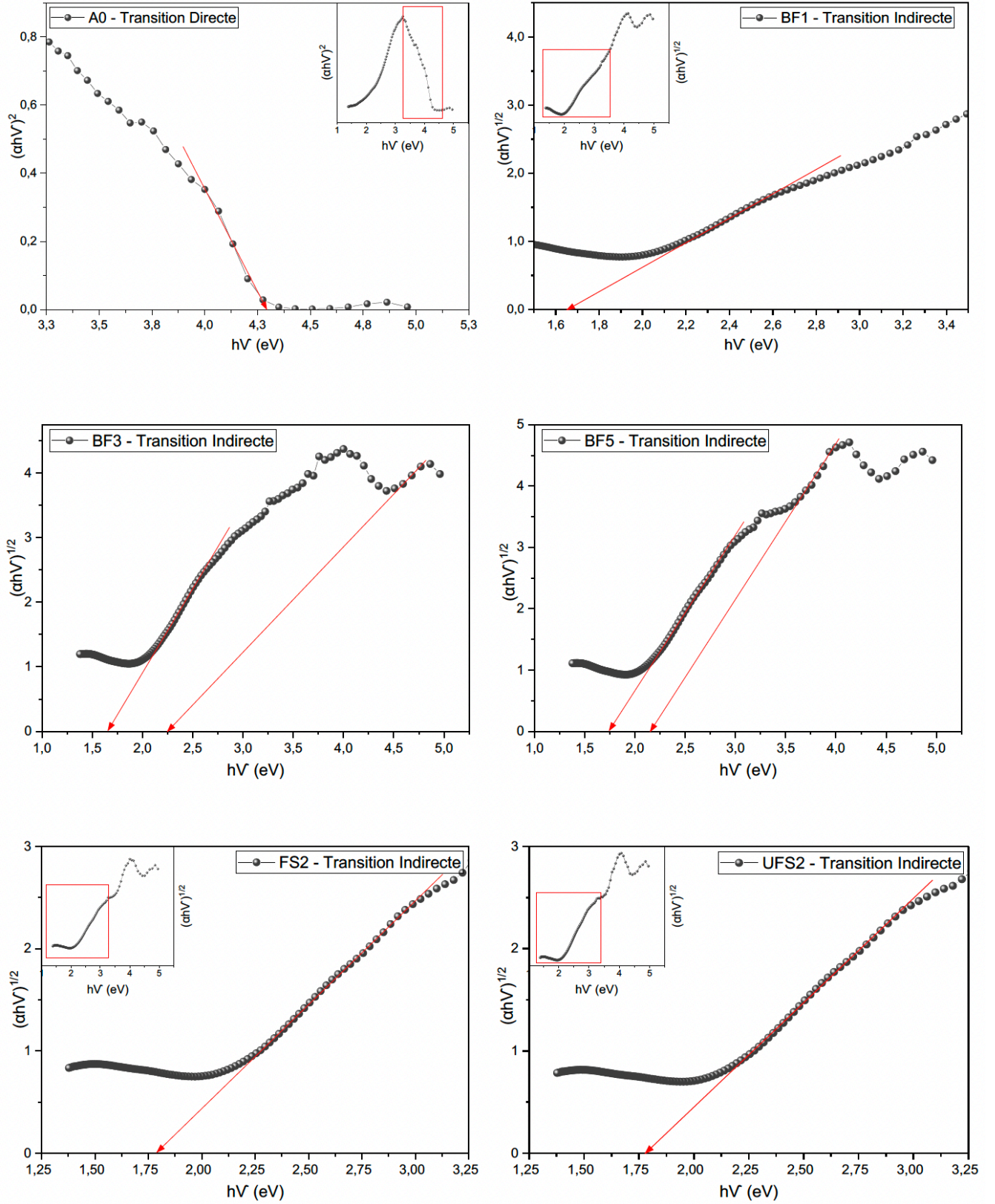


Figure II.16 : Tracés de Tauc pour déterminer l'énergie du gap optique E_g .

d.1. Gap optique E_g

Les valeurs de *gap* optique E_g obtenues par extrapolation des courbes de Tauc dépendent de la composition chimique et de la complexité structurale des matériaux. L'échantillon A0 (AlPO_4 -5 non dopé) présente un *gap* optique direct $E_g = 4,3$ eV avec $n \approx 2$. Ce dernier résultat est conforme aux données de la littérature qui montrent l'existence d'un *gap* direct pour AFI mais les valeurs publiées du *gap* optique sont généralement plus élevées : $E_g = 5,5$ eV [78-80].

Les deux échantillons FAPSO_4 -5 (FS2 et UFS2) ont une valeur plus faible du *gap* optique ($\sim 1,8$ eV) qui reflète l'existence de niveaux profonds pouvant être associés au co-dopage Si et Fe dans la charpente AFI. Les transitions identifiées sont de type indirect et peuvent être associées à Fe^{3+} dans la charpente de AFI [81]. Ce résultat suggère également que le traitement ultrasonore appliqué à UFS2 n'affecte pas la structure électronique de ce matériau.

Les courbes de Tauc des échantillons BiFAPSO_4 -5 (BF1, BF3, BF5) sont plus complexes et révèlent plusieurs transitions. Les trois échantillons présentent un *gap* indirect entre 1,65 eV (BF1) et 1,75 eV (BF5) attribué à la phase AFI dopée Fe et Bi. L'évolution de BF1 vers BF3 et BF5 s'accompagne de l'apparition d'une seconde transition indirecte dans le domaine de l'UV à $\sim 2,2$ eV qui est liée à la présence du pic à ~ 4 eV. Il pourrait être associé à la phase BiPO_4 monoclinique [41, 75-77]. Les courbes de Tauc de BF3 et BF5 permettent donc de distinguer les contributions des phases AFI et BiPO_4 mises en évidence par DRX. La valeur attendue pour BiPO_4 (3,5 à 3,9 eV) est supérieure à la valeur trouvée ici, mais elle coïncide avec la position du pic associé, ce qui indiquerait l'existence d'états dans le *gap* dus à des défauts (présence de Fe et/ou Al) dans la phase BiPO_4 . L'absence de cette transition pour BF1 renforce l'hypothèse de la présence du bismuth dans des phases faiblement cristallisées ou son insertion à très faible taux dans la charpente AFI pour cet échantillon.

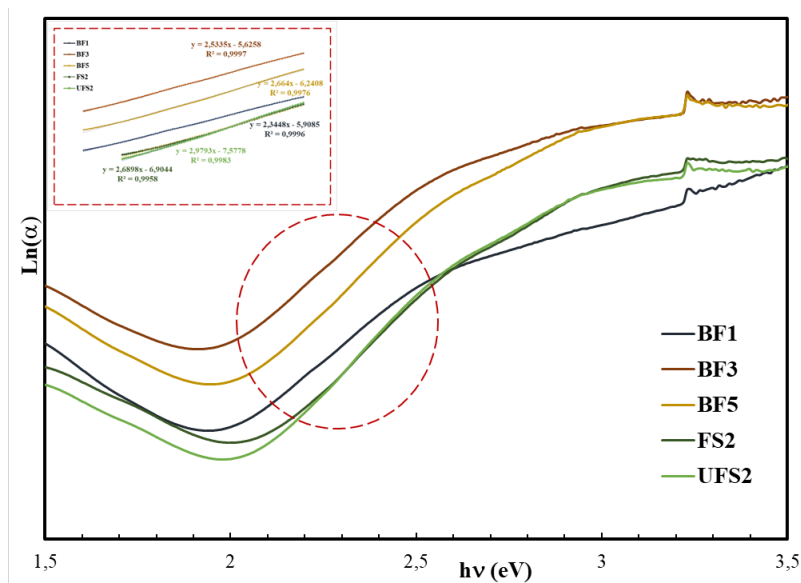


Figure II.17 : Variations de $\text{Ln}(\alpha)$ en fonction de l'énergie des photons pour la détermination de l'énergie d'Urbach E_u .

Tableau II.15 : Énergies du gap intermédiaire E'_g , du gap optique E_g et énergie d'Urbach E_u .

Échantillon	E'_g (eV)	Nature de la transition	E_g (eV)	E_u (eV)
A0	4,37	Directe (TD)	4,27	-
BF1	1,85	Indirecte (TI)	1,65	0,43
BF3	1,90 3,10	Indirecte (TI)	1,70 2,25	0,39
BF5	2,10 2,70	Indirecte (TI)	1,75 2,20	0,37
FS2	2,12	Indirecte (TI)	1,79	0,37
UFS2	2,12	Indirecte (TI)	1,78	0,34

d.2. Énergie d'Urbach

L'analyse des valeurs de l'énergie d'Urbach (E_u) met en évidence l'impact du dopage et de l'existence de plusieurs phases sur le désordre structural des photocatalyseurs. Les valeurs obtenues pour nos échantillons (**Tableau II.15**) sont nettement supérieures aux valeurs typiques pour des semi-conducteurs monophasiques bien cristallisés (0,1 - 0,2 eV), traduisant la présence d'états résiduels localisés dans le *gap*. Ce désordre résulte des distorsions du réseau ayant pour origines :

- les différences entre les rayons ioniques des cations et entre leurs configurations électroniques (Al^{3+} , P^{5+} vs Si^{4+} , Fe^{3+} et Bi^{3+}) ;
- la création d'états 3d localisés (Fe^{3+} haut spin) ;
- l'asymétrie de l'environnement des atomes de bismuth ;

- les interfaces entre les différentes phases pour un même échantillon (FAPSO₄ et BiPO₄) ;
- les joints de grains.

Ces contributions élargissent la région d'Urbach et favorisent la formation d'états intermédiaires dans le *gap*, ce qui accroît les processus de recombinaison non radiative. Il est important de mentionner que des valeurs élevées de l'énergie d'Urbach traduisent la présence d'états liés au désordre agissant comme centres de recombinaison [82, 83]. La durée de vie des porteurs de charges est ainsi diminuée, sauf en cas de séparation efficace des charges.

On note toutefois une diminution de E_u lorsque la teneur en bismuth augmente (BF1 $\rightarrow$ BF5), suggérant une réduction progressive du désordre grâce à la cristallisation plus nette de BiPO₄ au-delà de 3% de Bi. Cet effet limite la génération de défauts dans la matrice FAPSO₄. Dans ce cas, la redistribution des atomes de bismuth contribue à réduire la densité des états pouvant bloquer les porteurs de charges et ainsi améliorer la séparation et le transport de ces charges. Ces résultats soulignent la corrélation étroite entre composition, désordre structural et réponse optique, et mettent en évidence le rôle des interfaces et des différentes phases dans la dynamique des charges et les performances photocatalytiques.

e. Conclusion

L'analyse des spectres UV-Visible en réflexion diffuse a permis de mettre en évidence plusieurs points essentiels.

- L'échantillon A0 a un grand *gap* direct (4,3 eV) et une bande liée à des défauts structuraux.
- Le co-dopage Si et Fe (FS2, UFS2) crée des niveaux d'énergie dans le *gap* associés à Fe³⁺, réduisant significativement le *gap* optique (~1,8 eV).
- L'incorporation de Bi (BF1, BF3, BF5) produit une réponse optique plus complexe avec des bandes supplémentaires attribuées à BiPO₄ monoclinique et à des distorsions locales autour de Fe³⁺. Les valeurs de E_g montrent des transitions associées à la matrice AFI dopée et à la phase secondaire BiPO₄.
- Les valeurs de l'énergie d'Urbach (E_u) confirment le désordre structural marqué dans les échantillons multiphasés et dopés, à l'origine d'une forte densité d'états résiduels dans le *gap* qui favorisent les recombinaisons non radiatives. Toutefois, la diminution de E_u entre BF1 et BF3/BF5 pourrait être liée à la formation de BiPO₄, ainsi qu'à la diminution des défauts.

Ces résultats montrent que la composition chimique et la coexistence de plusieurs phases gouvernent directement les propriétés optiques : le co-dopage Fe et Bi accroît le désordre et diminue le *gap* optique, tandis que la cristallisation progressive de BiPO₄ tend à réduire le désordre. Ces observations sont en accord avec les autres techniques de caractérisation et soulignent le rôle déterminant du désordre et des interfaces sur la dynamique des charges et le potentiel photocatalytique des matériaux.

II.5.8. Résonance gamma nucléaire du ^{57}Fe - Spectroscopie Mössbauer

a. Spectres à température ambiante

Les spectres Mössbauer du ^{57}Fe obtenus à température ambiante ont été enregistrés pour les catalyseurs dopés au fer : BF1, BF3, BF5, FS2 et UFS2 (**Figure II.18**). Les paramètres Mössbauer ont été obtenus par ajustement de fonctions lorentziennes sur les données expérimentales afin d'obtenir des informations sur la configuration électronique des atomes de fer et sur leurs environnements locaux (**Tableau II.16**). Les spectres des différents échantillons sont constitués par un doublet caractéristique de l'état paramagnétique du fer à température ambiante.

Les valeurs du déplacement isomérique, $\delta \approx 0,4$ mm/s, et de l'éclatement quadripolaire moyen (séparation entre les deux pics), $2\varepsilon \approx 1,1$ mm/s, indiquent la présence de Fe^{3+} haut spin en coordination octaédrique [30, 84-94]. L'absence d'éclatement magnétique confirme l'absence d'ordre magnétique à cette température. Bien que les cations soient tous sur des sites tétraédriques dans la structure AFI, l'environnement octaédrique du fer est clairement démontré par la spectroscopie Mössbauer. La substitution de l'aluminium par le fer dans la structure AFI étant bien établie, on en déduit que la coordination octaédrique est liée à la formation de deux liaisons Fe-O supplémentaires due à l'adsorption de molécules d'eau ou d'espèces organiques piégées dans les canaux, ce qui est généralement observé pour ces solides microporeux. Ce type de coordination pourrait aussi exister dans des oxydes et hydroxydes de fer bien qu'ils n'aient pas été détectés par DRX (phases amorphes ou nanométrique), mais aussi dans des phosphates de bismuth pouvant contenir des atomes de fer, comme suggéré par EDX.

Un ajustement correct de certains spectres nécessite au moins deux doublets ayant des éclatements quadripolaires différents : un doublet principal avec $2\varepsilon \approx 1$ mm/s et un doublet secondaire avec $2\varepsilon \approx 1,6$ mm/s. En fait, ce type d'ajustement reflète une distribution asymétrique d'éclatements quadripolaires avec un maximum pour $2\varepsilon \approx 1,1$ mm/s. L'effet quadripolaire de Fe^{3+} est lié à l'anisotropie de la distribution des électrons 3d de spins majoritaires, donc à l'asymétrie de l'environnement de cet ion [84-94]. L'existence d'une distribution de valeurs assez élevées pour l'éclatement quadripolaires reflète la présence de ligands différents et/ou d'une distribution de longueurs Fe-O et d'angles O-Fe-O. Cette distribution est cohérente avec la formation de liaisons Fe-O avec des molécules d'eau dans les canaux susceptibles d'occuper des positions légèrement différentes près des atomes de fer de la charpente AFI.

L'ajustement des spectres Mössbauer de BF1 et UFS2 avec un seul doublet suggère que la distribution des environnements du fer est plus homogène. Dans le premier cas, il pourrait s'agir d'une plus faible perturbation du réseau AFI par les atomes de bismuth moins nombreux ou des phases contenant du fer. Pour UFS2, il pourrait s'agir de l'élimination de certaines particules lors du traitement ultrasonore due à l'effondrement partiel des parois hexagonales observé par MEB. Il faut toutefois noter la moins bonne qualité du spectre de UFS2 due à la faible quantité d'échantillon disponible qui pourrait affecter l'extraction de paramètres fiables.

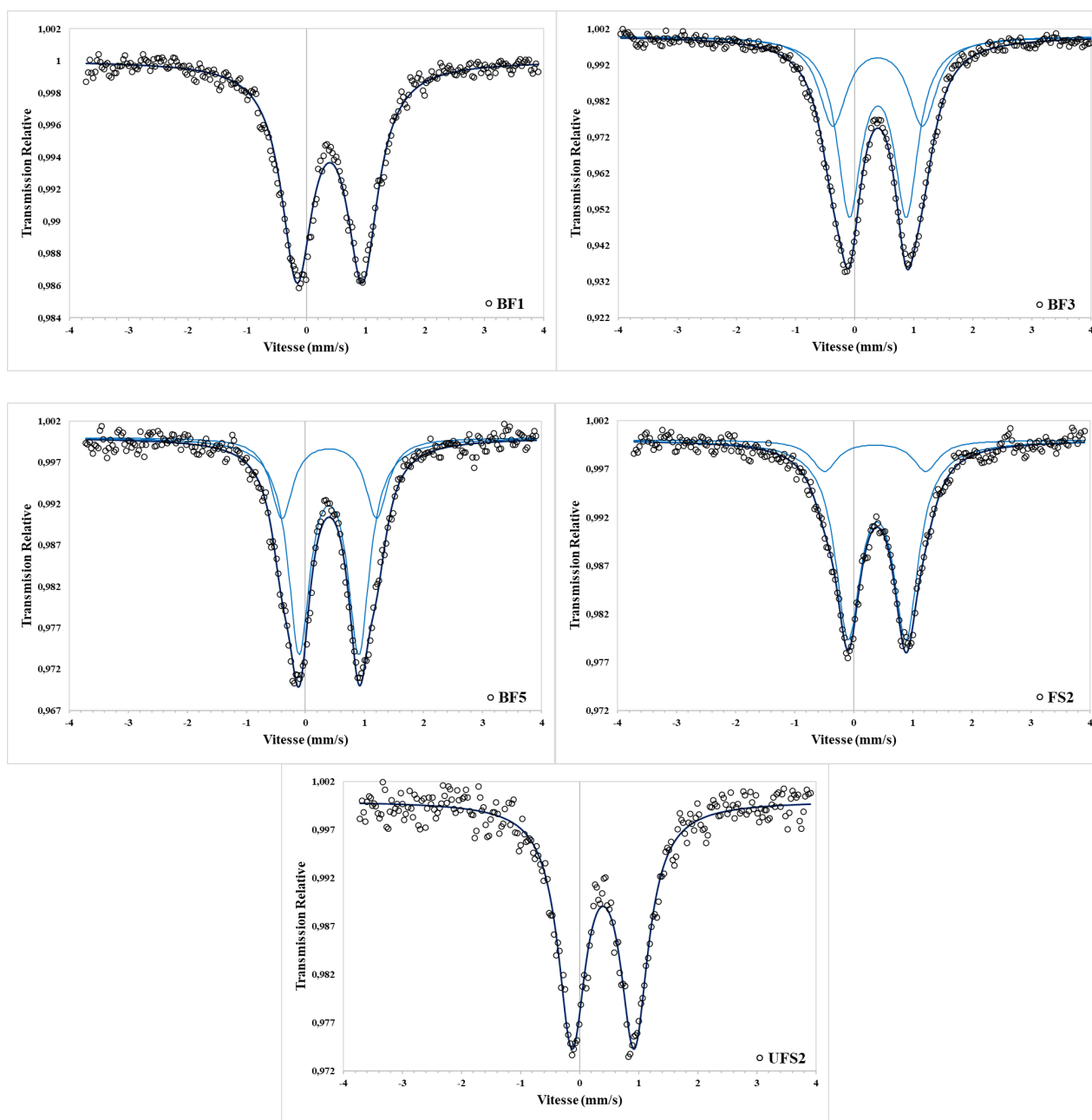


Figure II.18 : Spectres Mössbauer du ^{57}Fe pour les catalyseurs dopés fer (température ambiante).

Tableau II.16 : Paramètres Mössbauer à température ambiante mesurés par affinement des spectres (δ : déplacement isomérique, 2ε : éclatement quadripolaire, Γ : largeur à mi-hauteur des raies, A : contribution spectrale). Incertitudes : 0,01 mm/s.

Échantillon	État d'Oxydation	Coordination	δ (mm/s)	2ε (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)
BF1	Fe ³⁺	Octa	0,39	1,11	0,63	100
BF3	Fe ³⁺	Octa – Sym	0,4	0,96	0,5	63
	Fe ³⁺	Octa – Asym	0,39	1,52	0,5	37
BF5	Fe ³⁺	Octa – Sym	0,4	1,01	0,45	72
	Fe ³⁺	Octa – Asym	0,41	1,6	0,45	28
FS2	Fe ³⁺	Octa – Sym	0,39	0,98	0,52	86
	Fe ³⁺	Octa – Asym	0,36	1,72	0,52	14
UFS2	Fe ³⁺	Octa	0,39	1,05	0,57	100

b. Spectres à basses température

Afin de compléter l'analyse réalisée à température ambiante, des spectres Mössbauer ont été enregistrés à basse température (85 K et 6 K) pour les échantillons BF5 et FS2 (**Figure II.19**).

Les paramètres Mössbauer obtenus par ajustement de fonctions lorentziennes sont reportés dans le **Tableau II.17**. L'objectif est de rechercher d'éventuelles transitions magnétiques caractéristiques de phases contenant du fer, autres que AFI.

b.1. BF5

À 85 K, le spectre Mössbauer de BF5 est un doublet paramagnétique dont les paramètres, $\delta \approx 0,50$ mm/s et $2\varepsilon \approx 1,2$ mm/s, sont proches de ceux obtenus à température ambiante. À 6 K, le spectre peut être ajusté par deux composantes :

- un sextuplet (majoritaire : RA $\approx 86\%$) dont le déplacement isomérique, $\delta \approx 0,50$ mm/s, est caractéristique de Fe³⁺ octaédrique, avec un champ magnétique hyperfin assez élevé $H \approx 47$ T ;
- d'un doublet (minoritaire : RA ≈ 14 %) dont les paramètres Mössbauer sont proches de ceux du doublet observé à 85 K, sauf pour la largeur Γ qui est plus élevée car l'affinement a été effectué avec une seule composante.

L'existence de ces deux composantes à basse température indique la présence d'au moins deux phases différentes contenant du fer en accord avec les données EDX indiquant la présence du fer dans des particules de morphologies et de compositions différentes. En plus de la phase AFI, on pourrait avoir une substitution de Bi par Fe dans la phase BiPO₄ monoclinique observée par DRX ou des nanoparticules ferriques non détectées par DRX en raison de leur taille et éventuellement de leur cristallinité. Cette

dernière hypothèse est cohérente avec la valeur du champ magnétique hyperfin qui est dans la l'intervalle 40–50 T caractéristique des oxydes/hydroxydes de fer et par le possible caractère superparamagnétique lié la transition magnétique en fonction de la température [95, 96]. Comme à température ambiante, les valeurs de Γ indiquent aussi l'existence d'une distribution d'éclatements quadripolaire pour le doublet. Mais on observe en plus à 6 K une distribution de champs magnétiques hyperfins pour le sextuplet. Ces deux distributions reflètent donc une distribution d'environnements autour des ions Fe^{3+} octaédriques : ligands, longueurs et angles des liaisons Fe-O.

b.2. FS2

Le spectre Mössbauer de FS2 à 6 K est aussi constitué de six raies larges et doit être affiné avec au moins deux composantes : un sextuplet et un doublet. Les paramètres Mössbauer du sextuplet ($\text{RA} \approx 80\%$) sont proches des valeurs obtenues pour BF5, suggérant qu'ils sont associés à la même phase. En l'absence de bismuth dans FS2, cette hypothèse confirmerait la présence de petites particules d'oxyde et/ou d'hydroxyde ferriques. Pour le doublet paramagnétique ($\text{RA} \approx 20\%$) on observe une légère augmentation du déplacement isomérique (+0,05 mm/s) et de l'éclatement quadripolaire (+0,25 mm/s) en lien avec les allures différentes de la partie centrale des spectres de BF5 et FS2. Toutefois ces deux composantes sont aussi caractéristiques de Fe^{3+} haut spin dans une distribution d'environnements octaédriques hétérogènes. A 85 K, le spectre est constitué d'un doublet ayant des paramètres Mössbauer similaires à BF5 pour cette température et d'une composante continue caractéristique d'un désordre magnétique important. Cette dernière composante est caractéristique d'une transition magnétique suggérant une température de blocage plus importante que celle de BF5 dans l'hypothèse de la présence de nanoparticules, donc une taille moyenne plus élevée de ces nanoparticules.

Tableau II.17 : Paramètres Mössbauer à basse température mesurés par affinement des spectres (δ : déplacement isomérique, 2ε : éclatement quadripolaire, Γ : largeur à mi-hauteur des raies, A : contribution spectrale, H : champs magnétique hyperfin). Incertitudes : 0,01 mm/s, 0,1 T et 0,1%.

Échantillon	État ox.	Nature	δ (mm/s)	2ε (mm/s)	Γ (mm/s)	H (T)	A (%)
FS2 – 85 K	Fe^{3+} octa.	Paramagnétique (doublet)	0,53	1,10	1,06	0	21,3
	Fe^{3+} octa.	Magnétique	0,66	0,00	22,86	0	78,7
FS2 – 6 K	Fe^{3+} octa.	Paramagnétique (doublet)	0,48	0,82	0,76	0	19,7
	Fe^{3+} octa.	Magnétique (sextuplet)	0,48	0,07	2,10	47,1	80,3
BF5 – 85 K	Fe^{3+} octa.	Paramagnétique (doublet)	0,50	1,20	0,69	0	100
BF5 – 6 K	Fe^{3+} octa.	Paramagnétique (doublet)	0,43	1,07	1,04	0	13,9
	Fe^{3+} octa.	Magnétique (sextuplet)	0,49	0,05	1,86	46,7	86,1

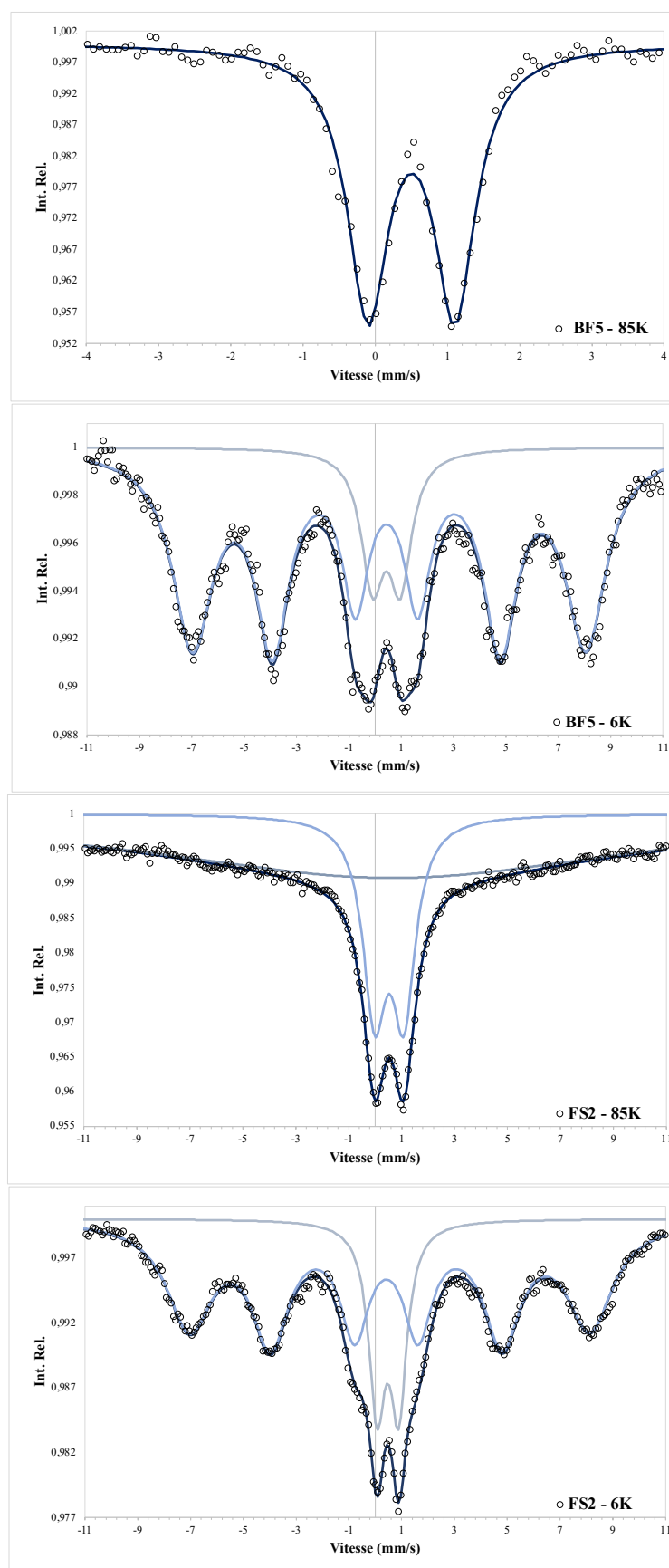


Figure II.19 : Spectres Mössbauer du ^{57}Fe à basse température sur les échantillons BF5 et FS2.

c. Conclusion

À température ambiante, les spectres Mössbauer de tous les échantillons sont formés par un doublet, caractéristique d'une distribution de Fe^{3+} haut spin en coordination octaédrique. L'existence d'un effet quadripolaire important est liée à l'hétérogénéité des environnements octaédriques : nature des ligands et/ou distorsion structurale locale dont la diversité est confirmée par la largeur importante des raies. Cette configuration reflète (i) une substitution partielle de Al par Fe dans le réseau de AFI avec une coordination plus élevée due à la présence de molécules d'eau dans les canaux et/ou (ii) la présence d'espèces extra-réseau : oxydes/hydroxydes de fer. La présence et l'augmentation du bismuth accroît l'effet quadripolaire suggérant (i) une augmentation de l'asymétrie locale autour du fer, donc de la distorsion du réseau AFI et/ou (ii) la présence d'espèces extra-réseau riches en fer.

Les spectres Mössbauer obtenus à 6 K montrent clairement l'existence de deux composantes : un sextuplet et un doublet associés respectivement à une distribution de champs magnétiques hyperfins et à une distribution d'éclatement quadripolaires reflétant tous deux une distribution de Fe^{3+} octaédriques dans deux espèces différentes. L'apparition d'une transition magnétique en fonction de la température, associée aux résultats obtenues par les autres techniques de caractérisation suggèrent que le fer se trouve dans le réseau AFI en substitution de l'aluminium et dans des nanoparticules d'oxydes/hydroxydes ferriques superparamagnétiques à basse température.

Enfin, il est intéressant de noter la complémentarité des mesures à température ambiante et à basse température qui mettent respectivement en évidence l'effet quadripolaire et l'effet magnétique hyperfin apportant des informations complémentaires pour l'identification des espèces ferriques.

II.5.9. Spectrométrie de résonance paramagnétique électronique (RPE)

a. Protocole expérimental

La résonance paramagnétique électronique (RPE) permet d'étudier la nature et l'environnement des espèces paramagnétiques dans les solides, le fer dans notre cas. Cette technique fournit à la fois des informations qualitatives, en confirmant la présence ou l'absence d'espèces paramagnétiques à base de fer, et des informations quantitatives, en précisant leur état d'oxydation ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), leur coordination (tétraédrique/octaédrique) et leur environnement local au sein de la charpente AFI. Afin de valider/confirmer et d'approfondir les observations issues de la spectroscopie Mössbauer, la RPE a été employée comme technique complémentaire. Pour cela, deux échantillons ont été sélectionnés parmi la

série étudiée, BF5 et FS2, afin d'examiner plus en détail l'impact du bismuth sur la distribution et l'environnement local du fer.

Les spectres ont été enregistrés en bande X ($\nu = 9,5$ GHz) pour des températures variant de 300 K à 100 K, afin d'étudier l'impact des effets thermiques sur le spin et les interactions magnétiques du fer. Les paramètres expérimentaux ont été rigoureusement contrôlés : plage de champ magnétique $B = 6000$ G [100 ; 6100], puissance des micro-ondes (MO) = 25 dB et modulation d'amplitude (MA) = 4. Cette étude permettra d'identifier la nature de l'élément paramagnétique Fe, d'évaluer sa distribution dans le matériau et d'analyser d'éventuelles transitions électroniques ou magnétiques en fonction de la température.

b. Analyse des spectres de BF5

Les spectres RPE de BF5 permettent de déterminer trois facteurs g dont la valeur dépend de la température. On a donc trois centres paramagnétiques : $g = 2,0$; $g = 3,3$ (300 K) - $3,6$ (100 K) et $g = 4,3$ (**Figure II.20**). Ces valeurs sont bien documentées dans la littérature et ont été attribuées à différentes configurations de Fe^{3+} dans divers matériaux, parmi lesquelles les zéolites et les aluminophosphates.

La valeur $g = 2,0$ est attribuée à Fe^{3+} haut-spin en coordination octaédrique (non distordu). Il peut s'agir de cations insérés dans le réseau AFI ou situés en positions extra-réseau, éventuellement sous forme de petits agrégats ferriques de type FeO_x [38, 87, 97, 98]. Cette valeur a aussi été reportée pour Fe-ZSM-5 et FAPSO-34 et attribuée à des espèces Fe^{3+} extra-réseau pouvant migrer sous traitement thermique [97, 99].

La deuxième valeur $g = 3,3$ (300 K) - $3,6$ (100 K) correspond à Fe^{3+} en coordination octaédrique distordue au sein du réseau AFI. Cette configuration est typiquement stabilisée par des ligands tels que H_2O [29, 100], ce qui est en accord avec les analyses précédentes. Dans $\text{FAPO}_4\text{-5}$, on observe d'ailleurs une augmentation de l'intensité après déshydratation, indiquant que cette valeur est associée à des sites octaédriques ouverts capables de perdre ou de gagner des ligands selon l'humidité ambiante [100]. Enfin, la valeur $g = 4,3$, est généralement attribuée aux ions Fe^{3+} en sites de faible symétrie, caractérisés par un environnement distordu [30, 38, 87, 98]. L'augmentation de l'amplitude des pics pour $g = 4,3$ lorsque la température diminue traduit une réduction des processus de relaxation thermique, améliorant la résolution spectrale et renforçant la visibilité de ces espèces Fe^{3+} de faible symétrie. Cette asymétrie pourrait refléter d'importantes distorsions locales du réseau AFI résultant de l'introduction de Bi^{3+} , dont

la taille perturbe le réseau. Elle peut également provenir de nanoparticules ferriques, en accord avec notre analyse des spectres Mössbauer [101, 102]. La contribution de ces sites reste toutefois minoritaire.

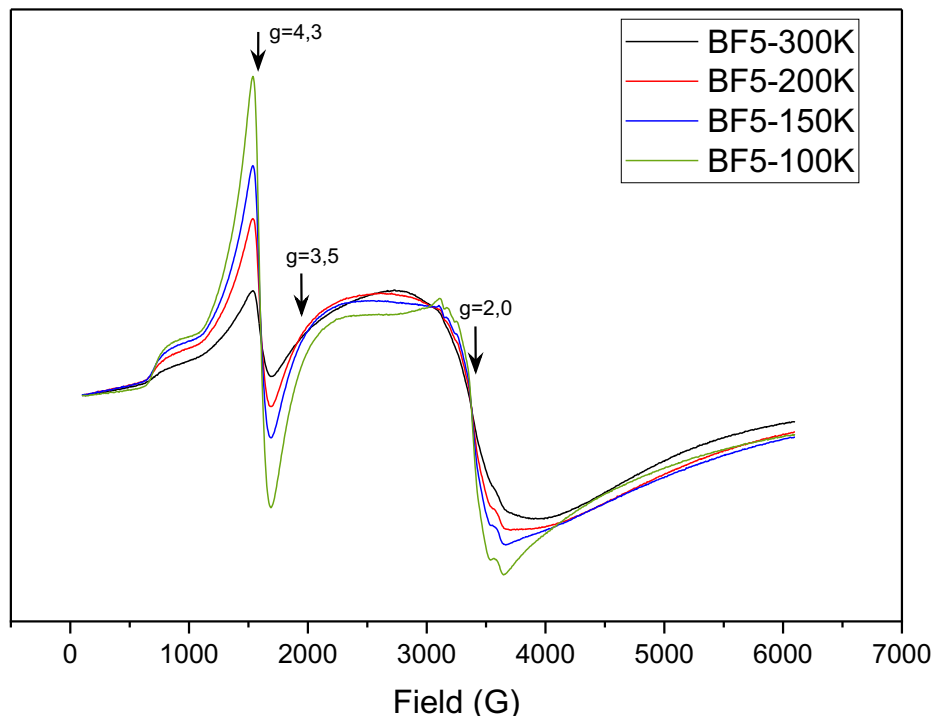


Figure II.20 : Spectres RPE à différentes températures obtenus pour BF5.

Dans l'ensemble, ces observations confirment que Fe^{3+} en coordination octaédrique hydratée, intégré principalement dans le réseau AFI, est la configuration dominante du fer dans BF5, tandis que les espèces créant une forte distorsion constituent une fraction secondaire.

c. Analyse des spectres de FS2

Les spectres RPE de FS2 permettent de déterminer trois facteurs g différents à chaque température dont les valeurs sont similaires à BF5 : $g = 2,0$; $g = 3,2$ (300 K) - $3,4$ (100 K) et $g = 4,2$ (**Figure II.21**). La présence ou l'absence du bismuth ne modifie donc pas l'état d'oxydation du fer, qui demeure sous forme Fe^{3+} haut spin, mais affecte son environnement local.

Comme pour BF5, on observe une augmentation de l'amplitude des pics pour $g = 4,2$ quand la température diminue, révélant une fraction minoritaire de centres Fe^{3+} dans des sites de faible symétrie. Ces ions pourraient appartenir au réseau AFI reflétant alors une forte distorsion locale, mais plus probablement à d'autres phases comme les nanoparticules d'oxyde/hydroxyde de fer mis en évidence par spectroscopie Mössbauer. La contribution majoritaire reste toutefois associée aux ions Fe^{3+} octaédriques dans le réseau AFI. Le spectre obtenu à 300 K montre une intensité plus élevée que les autres spectres dans la région 2500 – 3000 G, associée aux espèces Fe^{3+} octaédriques ($g = 2,0$ et $g = 3,2 - 3,4$).

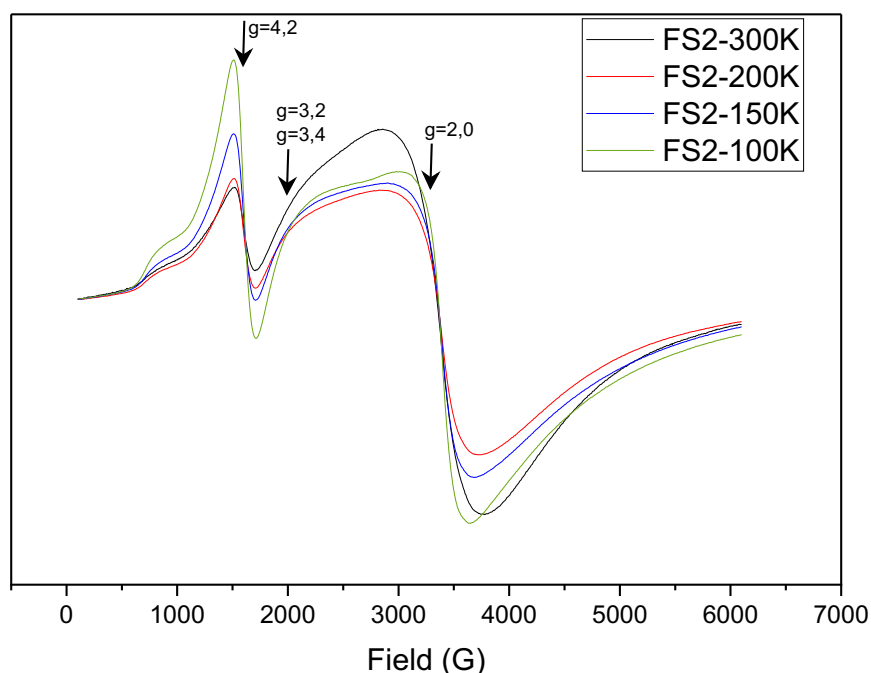


Figure II.21 : Spectres RPE à différentes températures obtenus pour FS2.

Ce comportement traduit une perturbation de la coordination de Fe^{3+} octaédrique, qui est corrélée à son environnement :

- Pour Fe^{3+} dans le réseau AFI, les molécules d'eau associées deviennent moins mobiles à basse température, ce qui réduit la dynamique et modifie légèrement la distribution des états électroniques de Fe^{3+} . Un comportement similaire a été observé pour $\text{FAPO}_4\text{-5}$ après déshydratation, où des sites Fe^{3+} partiellement dé-coordonnés ont été détectés [100].
- Pour les espèces extra-réseau, la diminution d'intensité pourrait indiquer un couplage magnétique plus fort à basse température, réduisant leur contribution au spectre RPE [97, 99].

Ces observations, comparées à celles du BF5, confirment que le bismuth n'altère pas l'état d'oxydation du fer (Fe^{3+} dominant) mais affecte l'environnement local, en particulier la stabilité des sites octaédriques, ce qui corrobore les résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer et par les autres techniques de caractérisation.

d. Conclusion

L'analyse RPE des échantillons BF5 et FS2 met en évidence la présence exclusive de Fe^{3+} haut spin, en accord avec la spectroscopie Mössbauer. Les valeurs $g \approx 2,0$ et $g \approx 3,2 - 3,6$ confirment la prédominance des sites octaédriques localisés à la fois dans la charpente AFI et sur des positions extra-réseau. La valeur $g \approx 4,2$ traduit l'existence d'une fraction réduite de centres Fe^{3+} de faible symétrie. La

comparaison entre BF5 et FS2 montre que l'introduction du bismuth n'affecte pas l'état d'oxydation du fer, mais modifie son environnement local, en particulier la stabilité des sites octaédriques. Enfin, l'évolution des spectres avec la température corrobore l'apparition d'une phase magnétique ferrique révélée par spectroscopie Mössbauer à basse température.

II.5.10. Résonance magnétique nucléaire sous rotation à l'angle magique (RMN-MAS)

La résonance magnétique nucléaire à l'angle magique (RMN-MAS) a été utilisée afin d'examiner la structure locale et la coordination des isotopes ^{27}Al , ^{31}P et ^{29}Si au sein des matériaux étudiés (cf. Annexe). Trois échantillons ont été analysés : A0, BF5 et FS2, pour évaluer l'impact des dopants métalliques sur l'environnement chimique des sites Al, P et Si et apporter des informations complémentaires aux autres analyses réalisées.

Pour chaque isotope, les spectres ont été ajustés avec un minimum de fonctions pseudo-Voigt à l'aide du logiciel Dmfit (cf. Annexe). Chaque fonction représente un pic RMN associé à la présence de l'isotope sur différents sites de l'échantillon étudié. Ces sites peuvent être situés dans une ou plusieurs phases de l'échantillon. Pour chaque pic, on détermine :

- la position qui correspond au déplacement chimique et fournit des informations sur l'état d'oxydation et l'environnement de l'isotope sur un site ;
- la largeur à mi-hauteur (FWHM) qui reflète la distribution d'environnements du site ;
- l'amplitude et la surface qui sont proportionnelles à la concentration molaire de l'isotope.

Les pics contribuant aux spectres ont été modélisés par des fonctions pseudo-Voigt avec un rapport entre les fonctions gaussienne (G) et lorentzienne (L) : $g_l = x.G / (1-x).L = 0,8$ qui est la valeur préconisée pour l'appareil utilisé dans ce travail. Cette valeur a toutefois été optimisée pour des pics présentant une asymétrie marquée.

Comme les largeurs des pics peuvent être très différentes pour un même spectre, les concentrations relatives d'un même isotope dans un échantillon ont été évaluées à partir des surfaces relatives de ces pics obtenues après décomposition des spectres.

a. Spectres RMN-MAS de ^{27}Al

Les spectres RMN-MAS ^{27}Al des trois matériaux étudiés (A0, BF5 et FS2) présentent tous un pic principal autour de 40 ppm et des pics secondaires de moindre intensité (**Figure II.22**). Les spectres ont été ajustés par deux (BF5, FS2) et quatre (A0) fonctions pseudo-Voigt (**Figure II.23**) avec $g_l = 0,8$. Les résultats du traitement des spectres sont indiqués dans le **Tableau II.18**.

Les trois échantillons présentent un pic intense (A) à 39 ppm, attribué à l'aluminium tétraédrique (AlO_4) de la structure AFI, en accord avec les valeurs de la littérature pour les aluminophosphates microporeux [29, 103-108]. Ce pic constitue la contribution dominante pour BF5 (97,4 %) et FS2 (97,9 %), ce qui confirme que la structure AFI est bien conservée dans ces deux matériaux dopés au fer. Pour A0 (AlPO_4 -5 non dopé), il s'agit aussi du pic principal, mais sa contribution au spectre total (39,9 %) est plus faible que pour BF5 et FS2. En effet la décomposition du spectre de A0 montre trois pics supplémentaires ayant pour déplacements chimiques :

- (B) -0,5 ppm (25,9 %), caractéristique d'un aluminium octaédrique (AlO_6) dans le réseau AFI associé à la présence de molécules d'eau ou de résidus de matière organique piégée dans les canaux [103, 104] ;
- (C) 45,3 ppm (21,8 %), associé à une forme légèrement distordue de AlO_4 , probablement due à des défauts locaux [106-108, 111] ;
- (D) 23 ppm (12,3 %), attribué à l'aluminium penta-coordonné (AlO_5), également associé à des espèces volatiles (molécules d'eau ou de matière organique) piégées dans les pores du réseau AFI [103, 104, 106, 109, 110].

Ces environnements non idéaux traduisent un désordre structural marqué dans A0, probablement lié à une hydratation résiduelle du réseau ou à la présence de matières organiques occluses dans les canaux microporeux [103-105, 109, 110], comme souvent observé dans les matériaux synthétisés par voie hydrothermale [103].

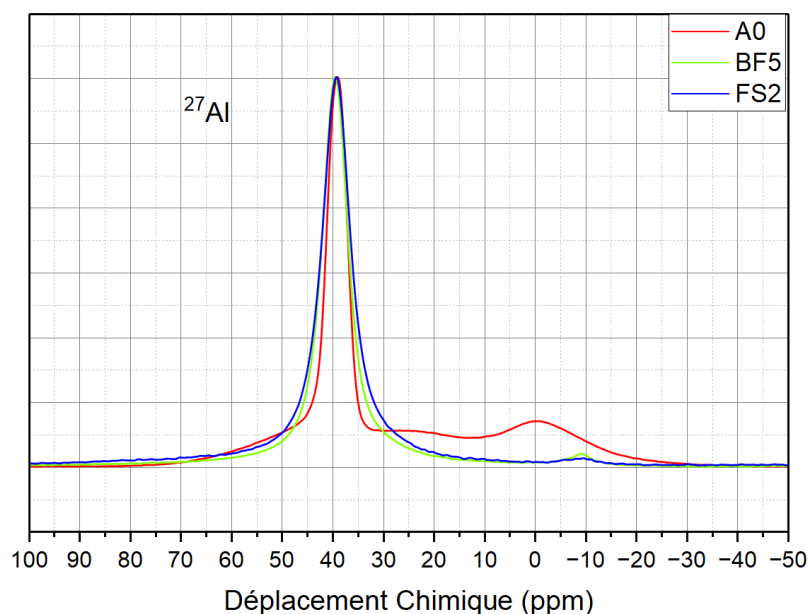


Figure II.22 : Spectres RMN-MAS ^{27}Al des échantillons A0, BF5 et FS2 – Référence utilisée : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ fixée à 0 ppm.

Pour les matériaux dopés BF5 et FS2, le pic (A) à 39 ppm est fortement majoritaire (> 97 %). La largeur de ce pic est plus élevée que celle des autres pics, ce qui suggère que l'environnement de l'aluminium tétraédrique est perturbé [107, 108]. L'origine pourrait être la présence du silicium substituant le phosphore et donc perturbant la chaîne Al – O – P [103, 104, 107], et pour BF5 la présence en plus de Bi dans le réseau. Ces deux matériaux présentent également un pic supplémentaire (B) à -9 ppm, ayant une contribution mineure (~2,3 %), qui est absent dans le spectre de A0. Ce pic, avec un déplacement chimique négatif, est peu commun en RMN de ^{27}Al . Il est généralement associé à des environnements fortement désordonnés de l'aluminium ou à des espèces extra-réseau à base d'aluminium (phases secondaires) résultant d'une incorporation incomplète dans la charpente [103, 104, 106].

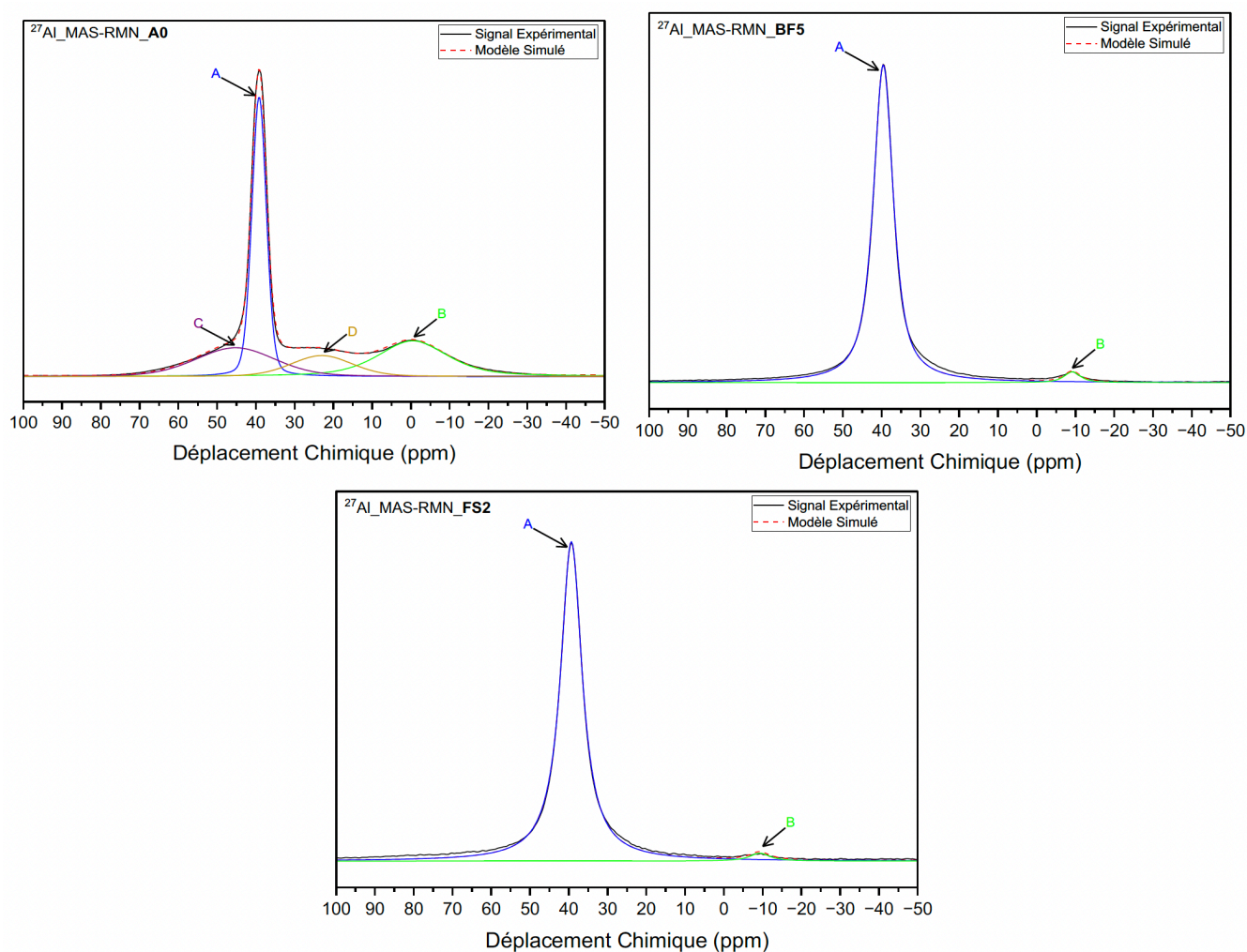


Figure II.23 : Spectres RMN-MAS ^{27}Al de A0, BF5 et FS2 affinés par Dmfit – Référence: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Tableau II.18 : Paramètres RMN-MAS obtenus par affinement des spectres ^{27}Al de A0, BF5 et FS2 – Référence utilisée pour l'origine du déplacement chimique (0 ppm) : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Échantillon	Pic	Déplacement chimique (ppm)	FWHM (ppm)	Intensité (u. arb.)	Surface relative (%)
A0	A	39,2	4,4	110	39,9
	B	-0,5	21	14	25,9
	C	45,3	24	11	21,8
	D	23,0	18,6	8	12,4
BF5	A	39,6	6,14	120	97,4
	B	-9,1	4,8	4	2,6
FS2	A	39,3	6,7	120	97,9
	B	-9,5	7	3	2,1

b. Spectres RMN-MAS du ^{31}P

Les spectres RMN-MAS ^{31}P de A0, BF5 et FS2 (**Figure II.24**) présentent tous un pic principal entre -28 ppm et -30 ppm, attribué au phosphore en coordination tétraédrique (PO_4) intégré dans le réseau AFI [103-106, 109]. Toutefois, la forme des spectres indique la présence de plusieurs composantes non résolues. L'analyse quantitative (**Figure II.25** et **Tableau II.19**) révèle que ce pic peut être décomposé en 2 (BF5, FS2) ou 3 (A0) composantes.

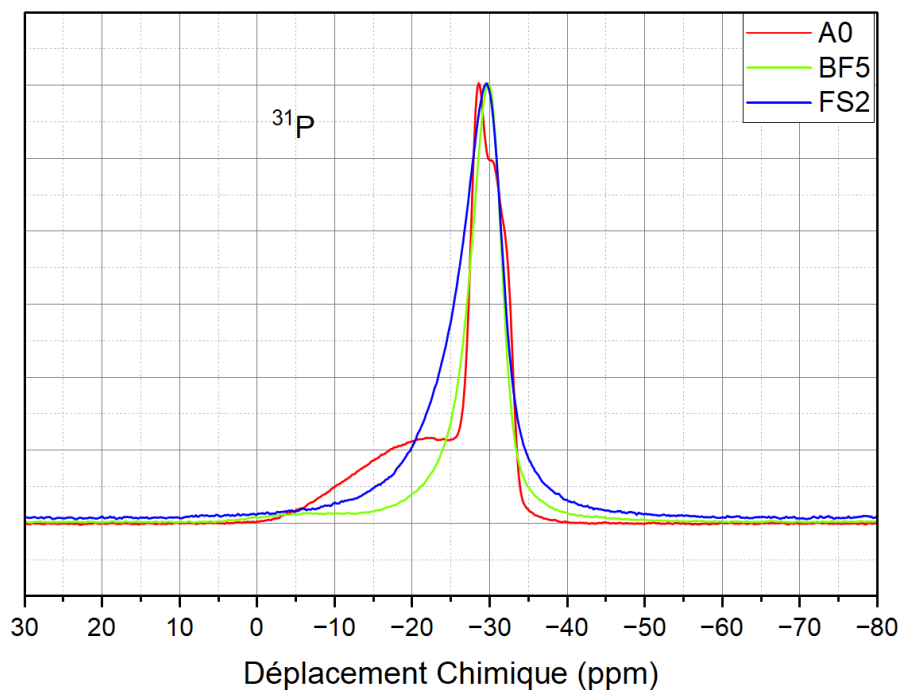


Figure II.24 : Spectres RMN-MAS ^{31}P de A0, BF5, BS5 et FS2 – Réf. utilisée KH_2PO_4 fixée à 4,1 ppm.

- Pour A0, la contribution de l'environnement PO_4 AFI peu distordu est élevée mais pas majoritaire : les pics A et B, respectivement à -28,5 ppm (24,5 %) et -30,7 ppm (19,3 %), sont associés aux tétraèdres PO_4 dans le réseau AFI [103-106, 109] et représentent environ 44% de la surface spectrale.

Le pic (C) à -32,3 ppm (7,8 %) est attribué à un environnement PO_4 distordu, probablement affecté par des défauts structuraux [103-106]. Enfin, le pic large (D) à -21 ppm (48,4 %) peut être attribué à des traces d'acide phosphorique H_3PO_4 [17] ou à des groupes phosphates en interaction avec des molécules d'eau (adsorbées ou piégées dans les canaux) [104, 110]. Cependant, les signaux AlO_6 et AlO_5 observés en RMN de ^{27}Al , associés à la présence d'eau piégée dans les canaux, confirment que ce signal est plus probablement lié à des groupes phosphates dans un environnement solvaté qu'à des résidus de précurseur H_3PO_4 .

- Les spectres montrent que la phase AFI constitue la contribution principale pour BF5. Plus de 94 % du phosphore est intégré dans la charpente aluminophosphate (A : -29,9 ppm, 56,2 % ; B : -27,6 ppm, 38,6 %). Le faible décalage des pics autour de -30 ppm à -27 ppm reflète l'existence de sites PO_4 tétraédriques légèrement distordus dans la structure [103-106, 111]. Par ailleurs, un pic supplémentaire (C), non détecté pour A0 et FS2, apparaît à -5 ppm. Ce pic est directement associé à la présence de Bi^{3+} incorporé lors de la synthèse. Il peut être attribué au phosphore dans la phase monoclinique BiPO_4 [17, 112, 113], confirmant la formation de cette phase secondaire riche en bismuth, déjà identifiée par DRX. La proportion de cette composante ($\approx 5,2$ %) est cohérente avec les observations MEB-EDX, révélant la présence de zones localement riches en bismuth dans BF5.
- En revanche, FS2 montre une situation inverse avec le pic caractéristique de la structure AFI bien présent à -29,7 ppm mais avec une plus faible contribution (43,7 %). On observe aussi un pic à -26 ppm ayant une plus forte contribution (56,3 %). Celui-ci reflète la présence d'environnements PO_4 distordus, indiquant que la structure est partiellement perturbée pour cet échantillon [103-106, 111] ou que ce phosphore appartient à d'autres phases que AFI qui pourraient être les nanoparticules d'oxydes/hydroxydes ferriques révélées par les autres techniques. Aucune perturbation de l'aluminium n'ayant été observée pour cet échantillon (cf. RMN du ^{27}Al), cela suggère que la substitution de Al par Fe affecte l'environnement local du phosphore augmentant la distorsion des tétraèdres PO_4 voisins *via* les liaisons Fe – O – P.

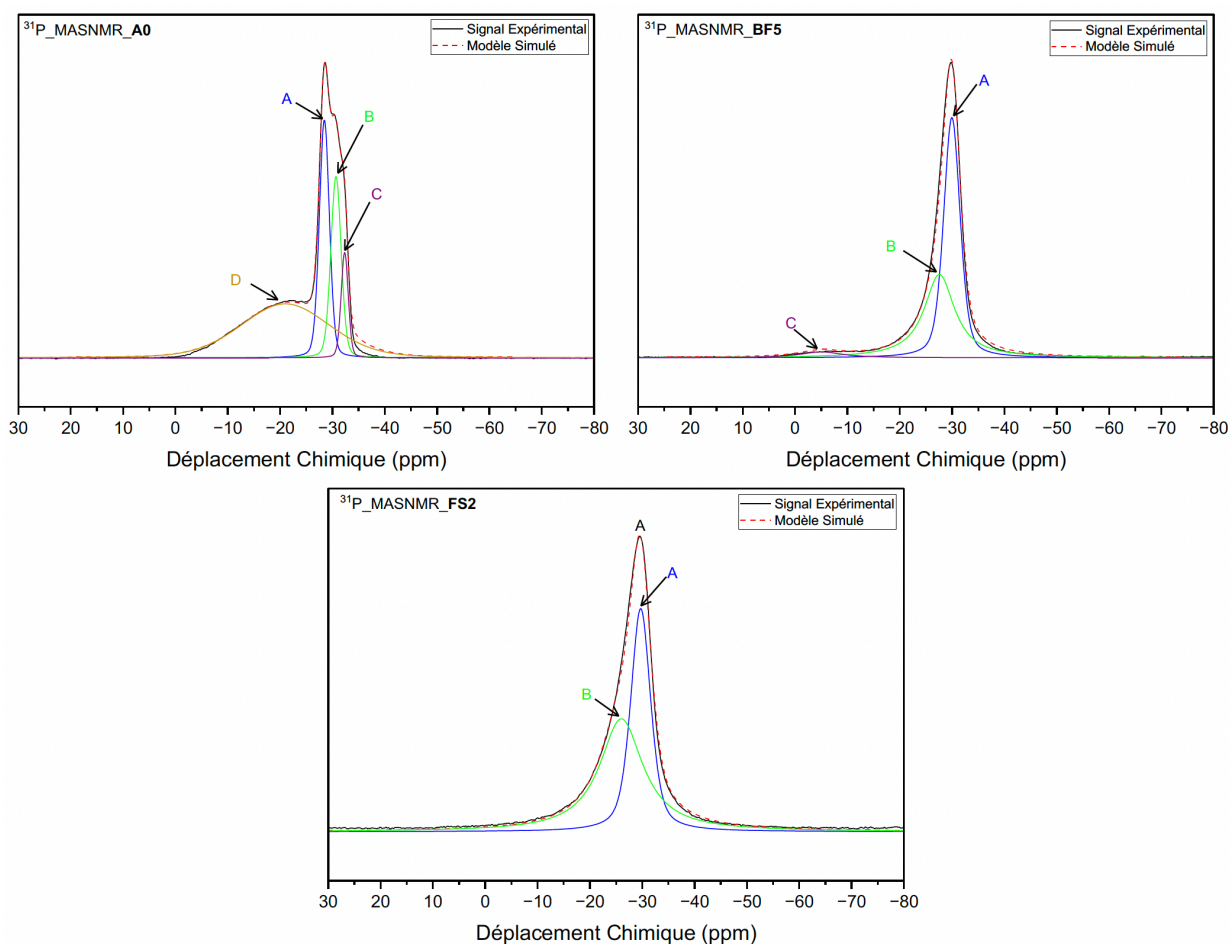


Figure II.25 : Spectres RMN-MAS ^{31}P de A0, BF5 et FS2 affinés par Dmfit – Référence utilisée : KH_2PO_4 fixée à 4,1 ppm.

Tableau II.19 : Paramètres RMN-MAS obtenus par affinement des spectres ^{31}P de A0, BF5 et FS2 – Réf. utilisée : KH_2PO_4 fixée à 4,1 ppm.

Échantillon	Pic	Déplacement chimique (ppm)	FWHM (ppm)	Intensité (u. arb.)	Surface relative (%)
A0	A	-28,5	2,24	97	24,5
	B	-30,7	2,31	74	19,3
	C	-32,3	1,6	43	7,8
	D	-21,0	20	22	48,4
BF5	A	-29,9	3,7	98	56,2
	B	-27,6	5,88	35	38,6
	C	-5,0	15	2	5,2
FS2	A	-29,7	4,5	91	43,7
	B	-26,0	10	46	56,3

c. Spectres RMN-MAS du ^{29}Si

Les spectres RMN-MAS du ^{29}Si de BF5 et FS2 sont particulièrement bruités en raison de la faible teneur en silicium dans les échantillons (cf. analyses EDX, FRX et XPS). Ils présentent toutefois deux contributions A et B bien identifiées entre -92 ppm et -116 ppm (**Figure II.26**). Il s'agit de la région caractéristique du silicium en environnement tétraédrique SiO_4 [109, 115, 116]. Les deux contributions A et B n'ont pas été décomposées à cause du faible rapport signal/bruit.

D'après B. Chakraborty *et al.* [108], L. Wang *et al.* [114], P. Mériaudeau *et al.* [116-118], ainsi que d'autres études récentes [120-122], les spectres RMN-MAS du ^{29}Si observés pour SAPO_4 se répartissent en deux contributions principales (pics A et B) reflétant l'existence de pics non résolus.

- Pic A entre -90 ppm et -98 ppm $\rightarrow \text{Si}(4 \text{ Al})$, $\text{Si}(3 \text{ Al})$, $\text{Si}(2 \text{ Al})$, où $\text{Si}(n \text{ Al})$ désigne un atome de silicium substituant un atome de phosphore (Si/P) dans la charpente AFI avec n Al seconds voisins (**Figure II.27**). $\text{Si}(4\text{Al})$ est un atome de silicium isolé entouré de quatre Al seconds voisins (mécanisme de substitution de type 2, cf. I.5.1). $\text{Si}(3\text{Al})$ nécessite une double substitution Si/P et Si/Al. Il est donc impliqué dans des liaisons Si/P-O-Si/Al (mécanisme de type 3). Il se situe en bord de chaîne ou de zones riches en silicium. $\text{Si}(2\text{Al})$ est aussi impliqué dans ce type de liaison mais il a deux Si seconds voisins : il est situé sur les bords de zones plus riches en Si.
- Pic B entre -102 ppm et -115 ppm $\rightarrow \text{Si}(1 \text{ Al})$, $\text{Si}(0 \text{ Al})$. $\text{Si}(1 \text{ Al})$ est aussi en bord de zones riches en silicium alors que $\text{Si}(0 \text{ Al})$ est à l'intérieur de ces zones.

Une faible teneur en silicium devrait favoriser la dispersion d'atomes de silicium dans la charpente AFI, et par conséquent la formation de $\text{Si}(4 \text{ Al})$ (pic A). Lorsque ce taux augmente, des zones de plus en plus riches en silicium devraient apparaître et par conséquent le nombre de $\text{Si}(0 \text{ Al})$ devrait augmenter (pic B), ainsi que la contribution des trois autres configurations. Cette dernière évolution est bien sûre limitée par la limite de solubilité de Si dans AFI.

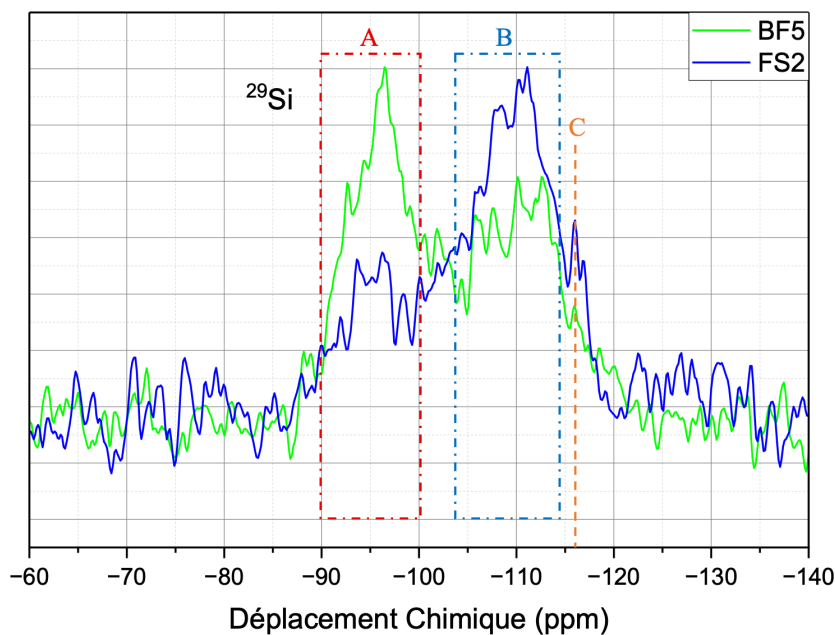


Figure II.26 : Spectres RMN-MAS du ^{29}Si des échantillons BF5 et FS2. Référence utilisée : Q8M8H fixée à -2,25 ppm.

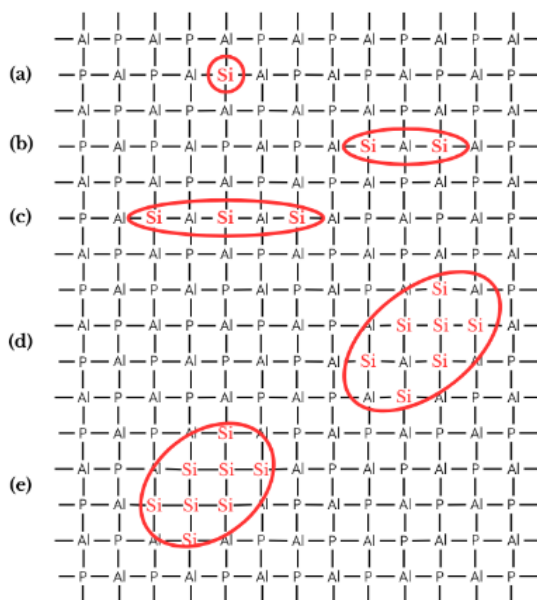


Figure II.27 : Schéma illustrant différents environnements de Si dans un réseau AlPO_4 : (a) Si(4 Al) isolé ; (b) paire indépendante Si(4 Al) – Al – Si(4 Al) ; (c) Si(4 Al) dans une chaîne de type « Si-Al » ; (d) zone pauvre en Si contenant Si(3 Al) et Si(0 Al) ; (e) zone riche en Si contenant Si(4 Al), Si(3 Al), Si(2 Al) et Si(0 Al). Les atomes d'oxygène ne sont pas représentés pour plus de clarté.

Les spectres RMN-MAS du ^{29}Si des échantillons BF5 et FS2 (**Figure II.28**) sont formés par ces deux pics mais d'intensités relatives différentes. :

- Pour BF5, la contribution du pic A est supérieure à celle du pic B, indiquant que les atomes de silicium incorporés dans le réseau AFI sont préférentiellement isolés ou dans des zones pauvres en silicium (donc pauvres en liaisons Si-O-Si). Le silicium se substitue principalement au phosphore (mécanisme SM2) [108, 114-118]. Cependant, la contribution du pic B est significative et montre que des zones plus riches en Si doivent coexister (mécanisme SM3) ;
- Pour FS2, la contribution du pic B est beaucoup plus grande que celle du pic A qui apparaît comme un épaulement du pic principal. Il montre que ce matériau possède préférentiellement des régions riches en silicium. On a donc majoritairement une co-substitution de Al et P par deux Si (mécanisme SM3) [108, 114, 117-121]. De plus, l'apparition d'un pic supplémentaire C à -116 ppm révèle la présence d'une faible quantité de silice amorphe libre, non intégrée au réseau cristallin AFI [114, 116-118].

La prédominance des pics B et C entre -102 et -116 ppm pour FS2 suggère une migration accrue du silicium vers des domaines siliceux ainsi qu'une rétention de traces résiduelles de silice amorphe provenant du précurseur utilisé lors de la synthèse. Ces observations corroborent les résultats antérieurs [120, 121] montrant que l'incorporation d'ions métalliques, notamment le fer [121], favorise la formation de domaines riches en silicium (zones Si-O-Si) ainsi que l'apparition de silice amorphe libre.

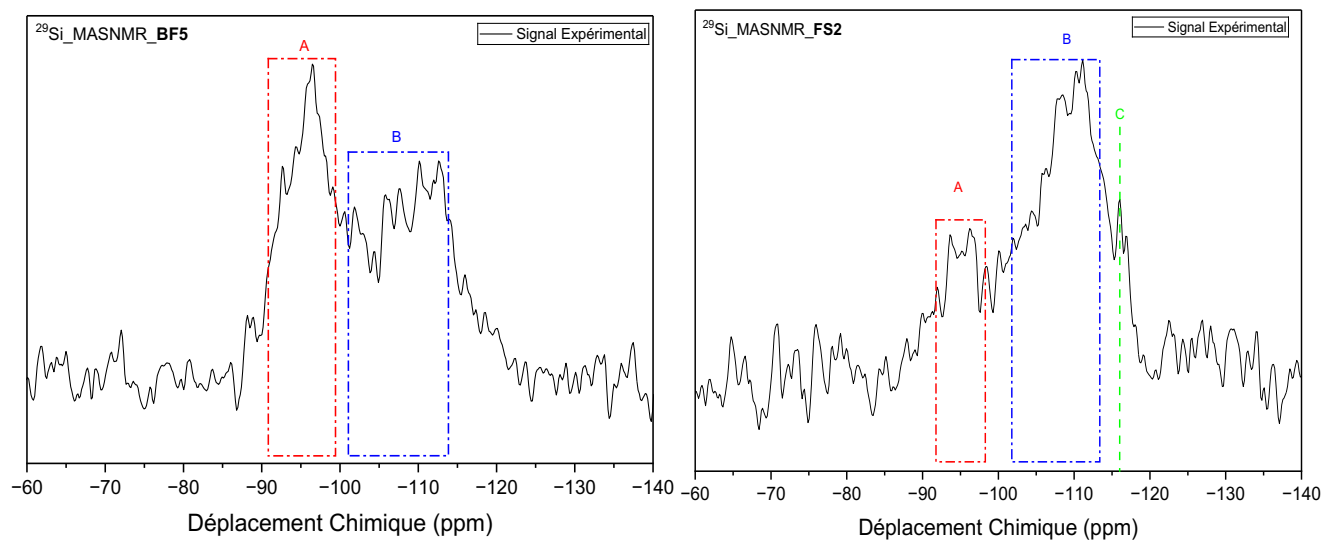


Figure II.28 : Spectres RMN-MAS du ^{29}Si de BF5 et FS2 – Référence : Q8M8H fixée à -2,25 ppm.

Tableau II.20 : Structures principales A, B et C observées sur les spectres RMN-MAS du ^{29}Si de BF5 et FS2 – Référence : Q8M8H fixée à -2,25 ppm

Échantillon	Structure	Déplacement chimique (ppm)
BF5	A	-92 à -96
	B	-102 à -112
FS2	A	-93 à -96
	B	-108 à -110
	C	-116

d. Conclusion

Les analyses RMN-MAS réalisées sur les échantillons A0, BF5 et FS2 ont permis de dresser une vue d'ensemble des environnements locaux de l'aluminium, du phosphore et du silicium. L'étude conjointe des spectres ^{27}Al , ^{31}P et ^{29}Si met en évidence la présence majoritaire de la phase AFI dans les trois matériaux. Cette conclusion est soutenue par :

- Un pic intense à 39 ppm sur les spectres ^{27}Al , caractéristique de l'environnement tétraédrique AlO_4 caractéristique du réseau AFI ;
- Un pic principal entre -27 ppm et -30 ppm sur les spectres ^{31}P , attribué à l'environnement tétraédrique PO_4 typique des métallophosphates (AlPO_4 ou BiPO_4), mais présentant un certain niveau de distorsion locale pour certains sites ;
- Deux structures principales sur les spectres ^{29}Si dans les intervalles [-92 ppm, -96 ppm] et [-102 ppm, -110 ppm], correspondant respectivement à la substitution Si/P et à la co-substitution Si/P et Si/Al, toutes deux dans le réseau AFI.

Si les spectres ^{27}Al et ^{31}P de BF5 et FS2 montrent clairement l'existence de la phase AFI avec, par exemple une contribution AFI supérieure à 97 % sur les spectres ^{27}Al , les spectres de A0 sont plus complexes. Ils suggèrent l'existence de défauts structuraux associés à des zones amorphes et/ou hydroxylées, qui ne sont pas mises en évidence par DRX, mais visibles avec la RMN, la XPS et l'ATG.

En plus de la contribution principale de la phase AFI, les spectres RMN révèlent la présence de phases désordonnées, hydratées ou amorphes, qui n'ont pas été détectées par DRX en raison de leur faible concentration. Ainsi, des pics de faible intensité sur les spectres ^{27}Al (0, 23 et 45 ppm) ont été attribués à des coordinations 5 et 6 de Al^{3+} , à des tétraèdres AlO_4 distordus ou à des espèces amorphes, en lien probable avec la présence d'eau adsorbée ou de résidus organiques. Les spectres ^{31}P présentent aussi des pics secondaires (entre -21 et -32 ppm) qui révèlent la présence d'environnements tétraédriques PO_4

distordus attribués à de sites hydratés, notamment dans l'échantillon A0. Les spectres ^{29}Si de FS2 montre la contribution (-116 ppm) de traces de silice amorphe, probablement issue du précurseur de silicium mal éliminé lors du lavage post-synthèse.

Enfin, les intensités relatives des deux pics principaux des spectres RMN ^{29}Si montre une formation plus importante de zones riches en silicium dans FS2 que dans BF5. De plus le spectre ^{31}P de BF5 présente un pic spécifique (-5 ppm) associé à la formation de BiPO_4 .

II.6. CONCLUSION

Ce chapitre a décrit la préparation de catalyseurs microporeux de type AFI ($\text{AlPO}_4\text{-5}$), co-dopés Si/Fe ($\text{FAPSO}_4\text{-5}$, avec la variante traitée par ultrasons UFS2) et dopés Bi ($\text{BiFAPSO}_4\text{-5}$ et $\text{BiSAPO}_4\text{-5}$), en s'appuyant sur un protocole de synthèse hydrothermale contrôlée (mûrissement, cristallisation, calcination) qui a préalablement nécessité un changement de précurseur du bismuth (de BiCl_3 à $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$). Les matériaux obtenus ont été caractérisés par un ensemble cohérent de techniques multi-échelles (noyaux, atomes, microscopique, macroscopique) couvrant les structures cristallines et locales, la texture, la composition (volume/surface), les propriétés physico-chimiques (états d'oxydation, liaison chimique), optiques et magnétiques.

Les analyses structurales (DRX, MAS-RMN $^{27}\text{Al}/^{31}\text{P}/^{29}\text{Si}$) convergent vers la présence majoritaire de la phase AFI dans tous les échantillons après calcination. Les spectres RMN ^{27}Al reflètent la présence de AlO_4 (~40 ppm) et les spectres RMN ^{31}P celle de PO_4 (~-29 ppm), confirmant ainsi l'intégrité de la charpente. Pour les matériaux dopés au bismuth, la limite de solubilité semble atteinte pour ~1% Bi et BiPO_4 monoclinique apparaît (DRX, pic RMN ^{31}P ~-5 ppm), indiquant que l'incorporation de bismuth ne peut s'effectuer qu'à très faible teneur et qu'il y a rapidement formation de BiPO_4 .

La texture et la morphologie corroborent ce tableau. Les isothermes N_2 de type I attestent la microporosité propre au réseau AFI, des hystérésis H3/H4 indiquent des vides inter-particulaires lamellaires, en phase avec les observations MEB (particules hexagonales AFI, « roses des sables », agrégats). Avec un dopage modéré, la surface spécifique augmente (FS2 ~232 m^2/g), tandis que l'existence de nouvelles phases créées par un excès de Bi s'accompagne d'une perte marquée de microporosité (BF5, $S_{\text{micro}} \approx 99 \text{ m}^2/\text{g}$ vs. 185 m^2/g pour BF1). Le traitement par ultrasons modifie l'état

de surface (effondrement de parois hexagonales) sans altérer significativement la structure et la composition moyenne (DRX) alors que les morphologies présentent des différences (MEB).

La mesure de la composition moyenne des matériaux (FRX) et de leur surface (XPS) a permis de préciser la distribution des dopants. Les atomes de fer et de bismuth occupent préférentiellement les sites en volume alors que le silicium est en excès en surface. Les spectres XPS des niveaux de cœur des différents éléments confirment les états d'oxydation attendus pour les cations : Al^{3+} , P^{5+} , Si^{4+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , et révèlent, une polarisation/hydroxylation croissante avec l'apparition de nouvelles phases (DRX). Cette évolution de la surface est cohérente avec l'apparition de BiPO_4 et la différence texturale observée à forte teneur en Bi.

Concernent les propriétés optiques, la conversion Kubelka–Munk des DRS met en évidence une diminution de la largeur de la bande interdite par rapport à A0 (*gap* direct $\sim 4,3$ eV) pour les systèmes co-dopés. FS2 et UFS2 présentent un *gap* indirect plus faible ($\sim 1,8$ eV) en raison de niveaux d'énergie créés par Fe^{3+} haut spin dans la bande interdite. BF1, BF3 et BF5 présentent également un *gap* indirect ($\sim 1,7$ eV) et une seconde transition dès 3% de Bi ($\sim 2,2$ eV) qui pourrait être liée à BiPO_4 détecté par DRX et RMN. Les valeurs élevées de l'énergie d'Urbach traduisent un désordre accru (interfaces AFI/ BiPO_4 , distorsions locales, joints de grains). A ce niveau, il est possible de suggérer que l'équilibre entre l'absorption optique étendue vers le visible et la qualité des interfaces entre les particules AFI et BiPO_4 pourrait favoriser la séparation des charges dans ces systèmes et leur conférer une activité photocatalytique optimale.

Les caractérisations du fer (spectroscopie Mössbauer, RPE) complètent ces observations. Les spectres Mössbauer du ^{57}Fe à température ambiante montrent que les échantillons dopés au fer contiennent des ions Fe^{3+} haut spin avec des environnements octaédriques d'atomes d'oxygène, ce qui ne peut s'expliquer que par la présence de molécules d'eau dans les canaux. Les spectres à 6 K présentent un éclatement magnétique attribué à la présence de nanoparticules d'oxydes et/ou d'hydroxydes ferriques détectées partiellement par DRX. Les spectres RPE confirment la présence de Fe^{3+} haut spin, dont une petite fraction sur des sites distordus. Ainsi, le fer se présente sous forme d'ions Fe^{3+} , principalement dispersé dans la charpente AFI en substitution de l'aluminium et/ou dans des phases ferriques nanométriques.

La complémentarité des techniques de caractérisation permet d'établir que dans les échantillons synthétisés la phase AFI est majoritaire, microporeuse et sous la forme de microparticules aux

morphologies caractéristiques. Le fer s'intègre aisément dans le réseau AFI provoquant des perturbations structurales locales peu importantes, alors que le bismuth ne peut s'intégrer qu'à faible teneur et provoque de plus fortes distorsions. Cette différence est bien-sûr liée à la différence entre les tailles des ions Fe^{3+} et Bi^{3+} substituant Al^{3+} . En fonction de la quantité de fer et de bismuth introduite lors de la synthèse, ce phénomène de substitution s'accompagne de la création de phases annexes comme des oxydes/hydroxydes de fer et BiPO_4 . La présence de ces phases a des répercussions sur la texture et les propriétés optiques. Certaines caractéristiques structurales et certaines propriétés électroniques ont aussi été reliées à la distribution des atomes de silicium, combinés à la présence des ions Fe^{3+} et Bi^{3+} dans la charpente de AFI.

Sur cette base, nous anticipons une bonne activité photocatalytique pour les matériaux modérément dopés (Si, Fe et Bi) résultant de la présence éventuelle d'interfaces AFI/ BiPO_4 , d'une bande interdite dans le domaine du visible et d'une texture microporeuse préservée. La démonstration expérimentale de ces prédictions et leur optimisation (cinétique, rendement H_2) font l'objet du chapitre suivant, consacré à la valorisation de nos matériaux pour la production d'hydrogène par photocatalyse.

II.7. REFERENCES

- [1]. H. Hentit, *Thèse de Doctorat en Sciences*, Université de Mostaganem (2008).
- [2]. R. M. Barrer, S. W. I. Maling, *Proceedings of the Royal Society of London A* **249** (1959) 464-483. <https://doi.org/10.1098/rspa.1959.003>.
- [3]. E. Flanigen, J. Bennett, R. Grose, *Nature* **271** (1978) 512-516. <https://doi.org/10.1038/271512a0>.
- [4]. W. Loewenstein, *American Mineralogist* **39** (1954) 92-96.
- [5]. S. T. Wilson, B. M. Lok, E. M. Flanigen, *U.S. Patent* **4,310,440** (1982).
- [6]. C. A. Messina, B. M. Lok, E. M. Flanigen, *U.S. Patent* **4,544,143** (1985).
- [7]. S. T. Wilson, E. M. Flanigen, *U.S. Patent* **4,567,029** (1986).
- [8]. K. Troche, K. Ramaiyan, T. J. Boyle, F. H. Garzon, *ACS Applied Nano Materials* **6** (2023) 6259-6269. <https://doi.org/10.1021/acsanm.3c00615>.
- [9]. J.-M. Song, C.-J. Mao, H.-L. Niu, Y.-H. Shen, S.-Y. Zhang, *CrystEngComm* **12** (2010) 3875-3881. <https://doi.org/10.1039/C003497P>.
- [10]. P.-M. A. Kouoh Sone, C. B. Dantio Nguela, C. G. Fotsop, A. V. Abega, A. Kamdem Tamo, D. Kouotou, N. J. Nsami, *Results in Chemistry* **7** (2024) 101497. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101497>.
- [11]. M. M. P. Muir, *Journal of the Chemical Society* **29** (1876) 144-152. <https://doi.org/10.1039/JS8762900144>.
- [12]. C. R. Michel, N. L. López Contreras, A. H. Martínez-Preciado, *Sensors and Actuators B: Chemical* **160** (2011) 271-277. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.07.047>.
- [13]. S. Larbaoui, *Thèse de Doctorat en Sciences*, Université de Mostaganem (2022).
- [14]. M. Chebbi, *Thèse de Doctorat en Sciences*, Université de Lorraine (2016).
- [15]. N. Tabassum, U. Rafique, *Desalination and Water Treatment* **236** (2021) 250-263. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27697>.
- [16]. M. Zhao, G. Li, J. Zheng, L. Li, H. Wang, L. Yang, *CrystEngComm* **13** (2011) 6251
- [17]. A. Bouddouch, E. Amaterz, B. Bakiz, A. Taoufyq, F. Guinneton, S. Villain, J.-R. Gavarri, M. Ezahri, J.-C. Valmalette, A. Benlhachemi, *Water Environment Research* **92** (2020) 1874-1887. <https://doi.org/10.1002/wer.1340>.
- [18]. S. Moulai, R. Ghezini, A. Hasnaoui, *Research on Chemical Intermediates* **45** (2019) 1653. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3692-6>
- [19]. E. Ng, S. Mintova, *Microporous and Mesoporous Materials* **114** (2008) 1-26. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.12.022>
- [20]. B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *U.S. Patent* **5,550,871** (1984).
- [21]. E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson, *Pure and Applied Chemistry* **58** (1986) 1351-1358. <https://doi.org/10.1351/pac198658101351>.
- [22]. L. Yang, S. Peng, L. Yu, M. Zhao, *Journal of Luminescence* **225** (2020) 117345. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117345>.
- [23]. B. Romero, S. Bruque, M. A. G. Aranda, J. E. Iglesias, *Inorganic Chemistry* **33** (1994) 1869-1874. <https://doi.org/10.1021/ic00087a023>.

- [24]. S. N. Achary, D. Errandonea, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández, F. J. Manjón, P. S. Krishna, S. J. Patwe, V. Grover, A. K. Tyagi, *Dalton Transactions* **42** (2013) 14999-15015. <https://doi.org/10.1039/C3DT51823J>.
- [25]. V. P. Dmitriev, P. Tolédano, V. I. Torgashev, E. K. H. Salje, *Physical Review B* **58** (1998) 11911-11921. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.11911>.
- [26]. R. Mooney, *Acta Crystallographica* **9** (1956) 728-734. <https://doi.org/10.1107/S0365110X56001996>.
- [27]. H. A. Graetsch, *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Monatshefte* **2003** (2003) 289-301. DOI: <https://doi.org/10.1127/0028-3649/2003/2003-0289>.
- [28]. S. N. Achary, O. D. Jayakumar, A. K. Tyagi, S. K. Kulshrestha, *Journal of Solid State Chemistry* **176** (2003) 37-46. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00341-4](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00341-4).
- [29]. M. Hunger, J. Weitkamp, *Angewandte Chemie International Edition* **40** (2001) 2954-2971. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010817\)40:16%3C2954::AID-ANIE2954%3E3.0.CO;2-%23](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010817)40:16%3C2954::AID-ANIE2954%3E3.0.CO;2-%23)
- [30]. J. Das, C. V. V. Satyanaryana, D. K. Chakrabarty, S. N. Piramanayagam, S. N. Shringi, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **88** (1992) 3255-3261. DOI: <https://doi.org/10.1039/FT9928803255>.
- [31]. B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction, Pearson New International Edition, 3rd ed* (2013).
- [32]. G. Basina, D. AlShami, K. Polychronopoulou, V. Tzitzios, V. Balasubramanian, F. Dawaymeh, G. N. Karanikolos, Y. Al Wahedi, *Surface and Coatings Technology* **353** (2018) 378-386. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.083>
- [33]. A. Papageorgiou, K. S. K. Reddy, D. Karonis, D. Reinalda, Y. A. Wahedi, G. N. Karanikolos, *Frontiers in Chemistry* **8** (2020) 586869. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.586869>
- [34]. D. Y. Khoo, W.-M. Kok, R. R. Mukti, S. Mintova, E.-P. Ng, *Solid State Sciences* **25** (2013) 63-69. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.08.008>
- [35]. Y. Luo, X. Liang, X. Li, *Adsorption* **24** (2018) 551-561. <https://doi.org/10.1007/s10450-018-9966-x>
- [36]. S. H. Jung, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, S.-E. Park, *Journal of Materials Chemistry* **14** (2004) 280-285. <https://doi.org/10.1039/B309142B>
- [37]. C. M. Chen, J. M. Jehng, *Catalysis Letters* **85** (2003) 73-80. <https://doi.org/10.1023/A:1022120824681>
- [38]. W. Pang, S. Qiu, Q. Kan, Z. Wu, S. Peng, G. Fan, D. Tian, *Studies in Surface Science and Catalysis* **49** (1989) 281-289. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)61726-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)61726-7)
- [39]. S. H. Jung, J. H. Lee, J.-S. Chang, *Microporous and Mesoporous Materials* **112** (2008) 178-186. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.09.039>
- [40]. H.-X. Li, J. A. Martens, P. A. Jacobs, S. Schubert, F. Schmidt, H. M. Zithen, A. X. Trautwein, *Studies in Surface Science and Catalysis* **37** (1988) 75-83. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60584-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60584-X)
- [41]. J. Xu, L. Li, C. Guo, Y. Zhang, W. Meng, *Applied Catalysis B: Environmental* **130–131** (2013) 285-292. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.11.013>
- [42]. V. D. Nithya, L. Vasylechko, R. Kalai Selvan, *RSC Advances* **4** (2014) 65184-65194. <https://doi.org/10.1039/C4RA10165K>

- [43]. M. H. Fulekar, A. Singh, D. P. Dutta, M. Roy, A. Ballal, A. K. Tyagi, *RSC Advances* **4** (2014) 10097-10107. <https://doi.org/10.1039/C3RA44488K>
- [44]. J. Wang, J. Li, H. Li, S. Duan, S. Meng, X. Fu, S. Chen, *Chemical Engineering Journal* **330** (2017) 433-441. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.12>
- [45]. M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **87** (2015) 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [46]. J. Wolstenholme, J. F. Watts, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES* **1** (2003) 1-356.
- [47]. R. Jenkins, *Overview – XRF and XRD* **1** (1999) 1-120.
- [48]. B. Liu, P. Jiang, P. Zhang, H. Zhao, J. Huang, *Comptes Rendus Chimie* **20** (2017) 540-548. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2016.07.006>
- [49]. S. Siliveri, S. Chirra, S. Goskula, S. R. Gujjula, V. Narayanan, *Materials Today: Proceedings* **45** (2021) 3778-3783. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.277>
- [50]. K. Leng, C. Zhang, X. Li, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **120** (2017) 345-357. <https://doi.org/10.1007/s11144-016-1084-8>
- [51]. R. Fu, L. Liu, W. Huang, P. Sun, *Journal of Applied Polymer Science* **87** (2003) 2253-2261. <https://doi.org/10.1002/app.11607>
- [52]. R. Zhao, Y. Wang, Y. Guo, Y. Guo, X. Liu, Z. Zhang, Y. Wang, W. Zhan, G. Lu, *Green Chemistry* **8** (2006) 459-466. <https://doi.org/10.1039/B517656E>
- [53]. P. M. A. Sherwood, *Surface Science Spectra* **9** (2003) 62-66. <https://doi.org/10.1116/11.20030101>
- [54]. D. A. Pawlak, M. Ito, M. Oku, K. Shimamura, T. Fukuda, *The Journal of Physical Chemistry B* **106** (2002) 504-507. <https://doi.org/10.1021/jp012040a>
- [55]. T. C. Taucher, I. Hehn, O. T. Hofmann, M. Zharnikov, E. Zojer, *The Journal of Physical Chemistry C* **120** (2016) 3428-3437. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12387>
- [56]. P. S. Bagus, E. S. Ilton, C. J. Nelin, *Surface Science Reports* **68** (2013) 273-304. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2013.03.001>
- [57]. H. Xu, Y. Xu, H. Li, J. Xia, J. Xiong, S. Yin, C. Huang, H. Wan, *Dalton Transactions* **41** (2012) 3387-3394. <https://doi.org/10.1039/C2DT11969B>
- [58]. J. Zähr, S. Oswald, M. Törpe, H. J. Ullrich, U. Füssel, *Vacuum* **86** (2012) 1216-1219. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2011.04.004>
- [59]. C. Regmi, Y. K. Kshetri, D. Dhakal, J. K. Sohng, F. Rosei, S. W. Lee, *Applied Surface Science* **466** (2019) 787-800. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.069>
- [60]. Z. S. Liu, B. T. Wu, J. N. Niu, P. Z. Feng, Y. B. Zhu, *Materials Research Bulletin* **63** (2015) 187-193. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.12.020>
- [61]. Z. Wang, X. Mao, P. Chen, M. Xiao, S. A. Monny, S. Wang, M. Konarova, A. Du, L. Wang, *Angewandte Chemie International Edition* **58** (2019) 1030-1034. <https://doi.org/10.1002/anie.201810583>
- [62]. J. Wang, D. N. Mueller, E. J. Crumlin, *Journal of the European Ceramic Society* **44** (2024) 116709. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.116709>

- [63]. R. Sawyer, H. W. Nesbitt, R. A. Secco, *Journal of Non-Crystalline Solids* **358** (2012) 290-302. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.09.027>
- [64]. S. J. Roosendaal, B. van Asselen, J. W. Elsenaar, A. M. Vredenberg, F. H. P. M. Habraken, *Surface Science* **442** (1999) 329-337. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)01006-7](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)01006-7)
- [65]. M. Ji, X. Su, Y. Zhao, W. Qi, Y. Wang, G. Chen, Z. Zhang, *Applied Surface Science* **344** (2015) 128-136. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.006>
- [66]. P. C. J. Graat, M. A. J. Somers, *Applied Surface Science* **100–101** (1996) 36-40. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(96\)00252-8](https://doi.org/10.1016/0169-4332(96)00252-8)
- [67]. P. Mills, J. L. Sullivan, *Journal of Physics D: Applied Physics* **16** (1983) 723-732. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/16/5/005>
- [68]. Q. Li, J. Bian, N. Zhang, D. H. L. Ng, *Electrochimica Acta* **155** (2015) 383-390. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.131>
- [69]. Y. Ling, G. Wang, J. Reddy, C. Wang, J. Z. Zhang, Y. Li, *Angewandte Chemie International Edition* **51** (2012) 4074-4079. <https://doi.org/10.1002/anie.201107467>
- [70]. A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger, N. S. McIntyre, *Surface and Interface Analysis* **36** (2004) 1564-1574. <https://doi.org/10.1002/sia.1984>
- [71]. M. A. Zanjanchi, M. K. Rashidi, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **55** (1999) 947-954. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00207-8](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00207-8)
- [72]. J. N. Ganguli, D. Chakraborty, C. V. V. Satyanarayana, *Microporous and Mesoporous Materials* **108** (2008) 223-229. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.044>
- [73]. W. Wei, J. A. Moulijn, G. Mul, *Microporous and Mesoporous Materials* **112** (2008) 193-201. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.09.030>
- [74]. L. Wang, B. Tian, J. Fan, X. Liu, H. Yang, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *Microporous and Mesoporous Materials* **67** (2004) 123-133. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.11.007>
- [75]. S. Wu, H. Zheng, Y. Lian, Y. Wu, *Materials Research Bulletin* **48** (2013) 2901-2907. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.04.041>
- [76]. Y. Zhang, B. Shen, H. Huang, Y. He, B. Fei, F. Lv, *Applied Surface Science* **319** (2014) 272-277. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.052>
- [77]. H. Lin, H. Ye, S. Chen, Y. Chen, *RSC Advances* **4** (2014) 10968-10974. <https://doi.org/10.1039/C3RA45288C>
- [78]. G. J. Klap, H. van Koningsveld, H. Graafsma, A. M. M. Schreurs, *Microporous and Mesoporous Materials* **38** (2000) 403-412. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(00\)00161-X](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(00)00161-X)
- [79]. P. Demontis, J. Gulín González, G. B. Suffritti, A. Tilocca, C. de las Pozas, *Microporous and Mesoporous Materials* **42** (2001) 103-111. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(00\)00313-9](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(00)00313-9)
- [80]. *The Materials Project* **1** (2025). https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-5859?formula=AlPO4#literature_references
- [81]. S. Larbaoui, H. Hentit, A. Bentouami, C. Belayachi, A. Boudjemaa, K. Bachari, M. T. Sougrati, P. E. Lippens, *Microporous and Mesoporous Materials* **332** (2022) 111709. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111709>
- [82]. D. Kandi, S. Martha, A. Thirumurugan, K. M. Parida, *ACS Omega* **2** (2017) 9040-9056. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01250>

- [83]. H. Lallali, A. Bentouami, M. Cherief, O. Benzaidi, L. Henni, F. Z. Tighilt, S. Belhousse, A. Manseri, A. Bouchama, S. Sam, *Sustainable Materials and Technologies* **44** (2025) e01391. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2025.e01391>
- [84]. N. N. Tušar, N. Z. Logar, I. Arčon, G. Mali, M. Mazaj, A. Ristić, K. Lázár, V. Kaučič, *Microporous and Mesoporous Materials* **87** (2005) 52-58. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.06.039>
- [85]. P. Ratnasamy, R. Kumar, *Catalysis Today* **9** (1991) 329-416. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80001-P](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80001-P)
- [86]. A. Tuel, I. Arčon, J. M. M. Millet, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **94** (1998) 3501-3510. <https://doi.org/10.1039/A806912C>
- [87]. A. Brückner, U. Lohse, H. Mehner, *Microporous and Mesoporous Materials* **20** (1998) 207-215. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(97\)00041-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(97)00041-3)
- [88]. C. Zenonos, G. Sankar, F. Corà, D. W. Lewis, Q. A. Pankhurst, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, *Physical Chemistry Chemical Physics* **4** (2002) 5421-5429. <https://doi.org/10.1039/B202155B>
- [89]. J. B. Taboada, A. R. Overweg, P. J. Kooyman, I. W. C. E. Arends, G. Mul, *Journal of Catalysis* **231** (2005) 56-66. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.01.002>
- [90]. K. Lázár, A. Chandwadkar, P. Fejes, J. Čejka, A. Ramaswamy, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **246** (2000) 143-148. <https://doi.org/10.1023/A:1006718106583>
- [91]. A. Ristić, N. N. Tušar, I. Arčon, F. Thibault-Starzyk, D. Hanžel, J. Czyzniewska, V. Kaučič, *Microporous and Mesoporous Materials* **56** (2002) 303-315. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00504-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00504-8)
- [92]. S. Dzwigaj, L. Stievano, F. E. Wagner, M. Che, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **68** (2007) 1885-1891. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.05.016>
- [93]. A. Turrina, A. I. Dugulan, J. E. Collier, R. I. Walton, J. L. Casci, P. A. Wright, *Catalysis Science & Technology* **7** (2017) 4366-4374. <https://doi.org/10.1039/C7CY01269A>
- [94]. R. L. Fletcher-Wood, C. Gorin, S. D. Forder, *Hyperfine Interactions* **226** (2014) 499-508. <https://doi.org/10.1007/s10751-013-0968-5>
- [95]. M. Mashlan, R. Zbořil, L. Machala, M. Vujtek, J. Walla, K. Nomura, *Journal of Metastable Nanocrystalline Materials* **20-21** (2004) 641-647. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JMNM.20-21.641>
- [96]. A. Joos, C. Rümenapp, F. E. Wagner, B. Gleich, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **399** (2016) 123-129. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.09.060>
- [97]. D. Goldfarb, M. Bernardo, K. G. Strohmaier, D. E. W. Vaughan, H. Thomann, *Journal of the American Chemical Society* **116** (1994) 6344-6353. <https://doi.org/10.1021/ja00093a039>
- [98]. E. Włoch, B. Sulikowski, R. Dula, E. M. Serwicka, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **115** (1996) 257-265. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(96\)89436-2](https://doi.org/10.1016/0927-7757(96)89436-2)
- [99]. A. Kucherov, C. Montreuil, T. Kucherova, *Catalysis Letters* **56** (1998) 173-181. <https://doi.org/10.1023/A:1019002322340>
- [100]. B. Feng, J. Li, X. Zhu, Q. Guo, W. Zhang, G. Wen, Z. Zhang, L. Gu, Z. Yang, Q. Zhang, B. Shen, *Catalysis Today* **263** (2016) 91-97. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.06.022>
- [101]. S. Dzwigaj, L. Stievano, F. E. Wagner, M. Che, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **68** (2007) 1885-1891. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.05.016>

- [102]. A. Tuel, I. Arçon, J. M. M. Millet, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **94** (1998) 3501-3510. <https://doi.org/10.1039/A806912C>
- [103]. M. Haouas, F. Taulelle, C. Martineau, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **94-95** (2016) 11-36. <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2016.01.003>
- [104]. M. E. Smith, *Applied Magnetic Resonance* **4** (1993) 1-64. <https://doi.org/10.1007/BF03162555>
- [105]. R. J. Kirkpatrick, R. K. Brow, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **5** (1995) 9-22. [https://doi.org/10.1016/0926-2040\(95\)00042-O](https://doi.org/10.1016/0926-2040(95)00042-O)
- [106]. M. Kanzaki, X. Xue, *Inorganic Chemistry* **51** (2012) 6164-6172. <https://doi.org/10.1021/ic300167k>
- [107]. D. Freude, H. Ernst, M. Hunger, H. Pfeifer, E. Jahn, *Chemical Physics Letters* **143** (1988) 477-481. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(88\)87399-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(88)87399-8)
- [108]. B. Chakraborty, A. C. Pulikottil, B. Viswanathan, *Applied Catalysis A: General* **167** (1998) 173-181. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00319-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00319-0)
- [109]. M. Kanzaki, X. Xue, S. Reibstein, E. Berryman, S. Namgung, *Acta Crystallographica Section B* **67** (2011) 30-40. <https://doi.org/10.1107/S0108768110051050>
- [110]. S. Prasad, I. Balakrishnan, R. Vetrivel, *The Journal of Physical Chemistry* **96** (1992) 3096-3100. <https://doi.org/10.1021/j100186a059>
- [111]. X. Xue, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **38** (2010) 62-73. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2010.09.001>
- [112]. B. S. Naidu, B. Vishwanadh, V. Sudarsan, R. K. Vatsa, *Dalton Transactions* **41** (2012) 3194-3203. <https://doi.org/10.1039/C2DT11944G>
- [113]. P. Arunkumar, C. Jayajothi, D. Jeyakumar, N. Lakshminarasimhan, *RSC Advances* **2** (2012) 1477-1485. <https://doi.org/10.1039/C1RA00389E>
- [114]. L. Wang, C. Guo, S. Yan, X. Huang, Q. Li, *Microporous and Mesoporous Materials* **64** (2003) 63-68. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00482-7](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00482-7)
- [115]. K. Simmance, *The Design and Understanding of the Mechanism of Formation of Nanoporous Catalytic Materials*, University College London (2011).
- [116]. P. Mériaudeau, V. A. Tuan, V. T. Nghiem, S. Y. Lai, L. N. Hung, C. Naccache, *Journal of Catalysis* **169** (1997) 55-66. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1647>
- [117]. P. Mériaudeau, V. A. Tuan, F. Lefebvre, V. T. Nghiem, C. Naccache, *Microporous and Mesoporous Materials* **22** (1998) 435-449. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00095-X](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00095-X)
- [118]. P. Mériaudeau, V. A. Tuan, F. Lefebvre, V. T. Nghiem, C. Naccache, *Microporous and Mesoporous Materials* **26** (1998) 161-173. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00230-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00230-3)
- [119]. R. Martínez-Franco, M. Moliner, P. Concepción, J. R. Thøgersen, A. Corma, *Journal of Catalysis* **314** (2014) 73-82. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.03.018>
- [120]. Y. Wei, D. Zhang, L. Xu, F. Chang, Y. He, S. Meng, B. Su, Z. Liu, *Catalysis Today* **131** (2008) 262-269. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.10.055>
- [121]. J. P. Lourenço, A. Fernandes, R. A. Bértolo, M. F. Ribeiro, *RSC Advances* **5** (2015) 10667-10674. <https://doi.org/10.1039/C4RA14241A>

**CHAPITRE III « PERFORMANCES
PHOTOCATALYTIQUES & CARACTERISATIONS
PHOTOELECTROCHIMIQUES »**

III.1. INTRODUCTION

Les caractérisations et analyses rassemblées au chapitre II ont permis de définir la structure des matériaux, la distribution des dopants, la présence éventuelle de phases secondaires, ainsi que les propriétés optiques et texturales de nos aluminophosphates dopés. Ces résultats ont servi à formuler des hypothèses sur le comportement photocatalytique attendu (présence d'états dans la bande interdite, influence du taux de dopage en Bi, influence de la microstructure et des transitions optiques, etc.). Le présent chapitre a pour objectif de vérifier expérimentalement ces hypothèses en évaluant les performances de nos matériaux dans la production d'hydrogène par photocatalyse. Dans un contexte où les recherches se tournent vers des alternatives écologiques aux combustibles fossiles, l'hydrogène apparaît comme une énergie prometteuse en raison de sa forte densité énergétique et de son bilan non polluant [1, 2]. Parmi les nombreux procédés de production d'hydrogène, la photocatalyse hétérogène de l'eau sous irradiation solaire ou visible suscite un vif intérêt en tant que stratégie verte et durable [3-7]. Le chapitre vise à quantifier la quantité d'hydrogène produite et à déterminer, par des mesures photoélectrochimiques, les paramètres électroniques clés de nos matériaux dopés.

L'approche retenue pour ce chapitre combine deux volets complémentaires et indissociables. Le premier consiste à évaluer les performances photocatalytiques de production d'hydrogène des échantillons dopés élaborés au chapitre II (BiFAPSO₄-5 avec différents taux de Bi, FAPSO₄-5 traité ou non aux ultrasons). Le second volet s'appuie sur des analyses photoélectrochimiques (voltamétrie cyclique C(V), analyses Mott-Schottky, spectroscopie d'impédance électrochimique) pour déterminer la nature des semi-conducteurs, la densité de porteurs majoritaires, les positions relatives des bords des bandes de conduction et de valence, ainsi que la résistance de transfert de charge aux interfaces.

Les grandeurs extraites, dont les valeurs du potentiel de couple H₂O/H₂, du potentiel de bande plate, V_{BP} , de l'énergie de Fermi, E_F , de l'énergie du minimum de la bande de conduction, E_{BC} , et du maximum de la bande de valence, E_{BV} , permettent de faire le lien entre les propriétés structurales mises en évidence au chapitre II et la réactivité étudiée dans le présent chapitre. En confrontant ces paramètres aux résultats des différentes caractérisations (substitutions Si, Fe et Bi, présence de BiPO₄, état d'hydratation, défauts locaux), notre objectif est d'identifier les facteurs déterminants de la réactivité photocatalytique, notamment la génération et la séparation des porteurs de charges, la nature et l'accessibilité des sites actifs redox, les voies de recombinaison, les mécanismes de transfert d'interface, etc.

L'objectif final de ce chapitre est double : (i) élucider de manière mécanistique la relation « structure - propriétés électroniques - réactivité photocatalytique » pour la série étudiée, et (ii) établir un diagramme énergétique cohérent pour l'échantillon le plus performant, mettant en évidence l'alignement des bandes, les niveaux pertinents pour la réduction des protons et les chemins probables de transfert électronique. Ce schéma constituera un outil d'interprétation des performances observées et contribuera à la formulation de pistes d'optimisation en termes de contrôle de phase, de distribution des dopants ou de l'ingénierie des interfaces.

III.2. LA PHOTOCATALYSE

III.2.1. Définition

La photocatalyse est un processus chimique dans lequel une réaction est accélérée par un catalyseur, souvent un semi-conducteur, sous irradiation lumineuse, généralement UV ou visible. Ce processus est largement utilisé pour des applications telles que la dégradation des polluants présents dans les eaux usées, la purification de l'air ou la production d'hydrogène à partir de l'eau (photolyse de l'eau) [8-11].

III.2.2. Mécanisme de la photocatalyse

Le choix de deux facteurs étroitement liés, la longueur d'onde du photon et le catalyseur, est crucial dans la pratique de la photocatalyse. Les matériaux semi-conducteurs sont couramment utilisés comme photocatalyseurs dans les réactions « redox » induites par la lumière. Cela s'explique par leur structure électronique, caractérisée par une bande de valence entièrement remplie et une bande de conduction vide séparées par une bande interdite dont la largeur permet des transitions électroniques d'énergie dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet. Ces propriétés électroniques permettent la génération de paires électron-trou sous irradiation lumineuse, facilitant ainsi les processus chimiques nécessaires à la photocatalyse. Le mécanisme photocatalytique comprend trois étapes principales :

- **Absorption de photons** : lorsque des photons d'énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite du semi-conducteur (photocatalyseur) sont absorbés, les électrons de la bande de valence sont excités vers la bande de conduction créant ainsi des paires électron-trou (e^-/h^+) comme illustré sur la **Figure III.1**. Ces porteurs de charges peuvent ensuite migrer vers la surface du photocatalyseur et réagir avec des espèces adsorbées.

- **Oxydation** : les trous (h^+) sont des porteurs de charge positives et peuvent réagir avec des molécules d'eau adsorbées pour produire des radicaux hydroxyles ($\cdot OH$), qui sont des oxydants puissants capables de dégrader un large éventail de polluants organiques.
- **Réduction** : les électrons (e^-) peuvent réagir avec l'oxygène dissous pour former des anions superoxydes (O_2^-), qui peuvent également participer à des réactions d'oxydation.

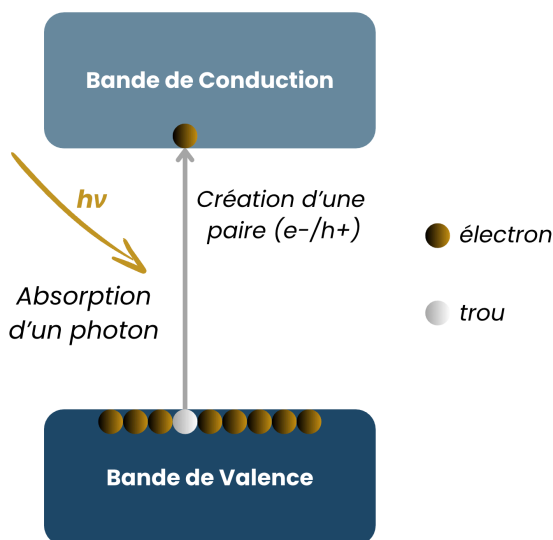


Figure III.1 : Création d'une paire électron/trou par absorption d'un photon dans un semi-conducteur.

Il existe deux catégories de photocatalyse :

a. Photocatalyse homogène

Le photocatalyseur et les réactifs se trouvent dans la même phase, généralement en solution. Un exemple courant est l'utilisation de complexes métalliques dissous comme photocatalyseurs [12, 13].

b. Photocatalyse hétérogène

Le photocatalyseur est présent dans une phase différente de celle des réactifs, généralement sous forme de particules solides dispersées dans une solution ou un gaz. Le dioxyde de titane est un exemple courant de photocatalyseur hétérogène. Cette technique présente un grand intérêt pour diverses applications, notamment la dégradation de polluants organiques de l'air et des eaux usées ou la production d'énergie propre à partir de l'eau [14]. La valorisation des matériaux étudiés dans ce travail concerne cette dernière application, et plus précisément la production d'hydrogène.

III.3. L'HYDROGÈNE

L'hydrogène, l'élément chimique le plus léger et abondant de l'Univers, est perçu comme une source d'énergie prometteuse pour l'avenir, en particulier dans un contexte de préoccupations environnementales croissantes. Bien que le dihydrogène pur n'existe pas à l'état naturel, il peut être synthétisé pour diverses applications énergétiques. L'Islande, par exemple, mène des recherches avancées pour remplacer entièrement les énergies fossiles par des carburants à base d'hydrogène d'ici 2030, ciblant principalement les secteurs de l'électricité et du transport [15].

En Algérie, la production d'hydrogène repose majoritairement sur des matières premières fossiles telles que le gaz naturel ou le charbon [16]. Cependant, grâce à ses vastes ressources naturelles et à un ensoleillement exceptionnel, le pays dispose d'atouts majeurs pour devenir un acteur central dans la production d'hydrogène vert [17]. L'essor de ce vecteur énergétique repose sur le développement de **matériaux photocatalytiques à haut rendement** et de **procédés de conversion énergétique optimisés**, capables d'assurer une efficacité élevée, une stabilité durable et une production d'hydrogène véritablement propre. La Stratégie Algérienne pour l'Hydrogène Vert [18] établit un cadre national destiné à favoriser la production, la distribution et l'intégration de cette source d'énergie dans le mix énergétique. Son plan de déploiement prévoit le lancement de projets de grande capacité, dès 2030, accompagné d'une extension progressive des infrastructures renouvelables pour atteindre une production de 40 TWh d'hydrogène vert à l'horizon 2040, soit environ un million de tonnes par an, pour un investissement global estimé à près de 25 milliards de dollars [16]. Conformément aux principes du développement durable et aux exigences environnementales, plusieurs universités et centres de recherche poursuivent alors le même objectif : *concevoir des systèmes durables de production d'hydrogène vert*, intégrant à la fois l'innovation des matériaux, l'optimisation des procédés et l'analyse technico-économique, afin d'assurer la compétitivité et la pérennité de cette filière stratégique.

Parmi les méthodes de production d'hydrogène, la photo-réduction de l'eau via la photocatalyse émerge comme une technologie clé. Découverte en 1969 par Fujishima [19, 20], la photocatalyse utilise des matériaux semi-conducteurs dans la réaction de production de H_2 à partir de H_2O , offrant ainsi une solution potentielle pour produire une énergie propre et renouvelable. Cette méthode présente de nombreux avantages, notamment un coût de production réduit [19, 20], une faible consommation énergétique, et l'absence de sous-produits indésirables, ce qui en fait une option attractive pour répondre aux besoins énergétiques mondiaux et contribuer à la transition énergétique.

III.4. PRINCIPE DE LA PRODUCTION DE D'HYDROGENE PAR REDUCTION PHOTOCATALYTIQUE DE L'EAU

Lors de l'irradiation du photocatalyseur, généralement un semiconducteur (SC), les photons lumineux excitent les électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) créant ainsi des paires électron-trou (e^-/h^+) selon la réaction :



Ces porteurs de charges jouent chacun un rôle spécifique. Les trous de la bande de valence agissent comme oxydant pour les molécules d'eau, suivant la réaction III.2, formant alors des molécules O_2 :



Par ailleurs, en milieu neutre et en présence d'un photocatalyseur ayant une bande interdite appropriée (**Figure III.2(a)**), les électrons de la bande de conduction réagissent avec les molécules d'eau comme réducteur et génèrent des molécules de gaz d'hydrogène H_2 selon la réaction :

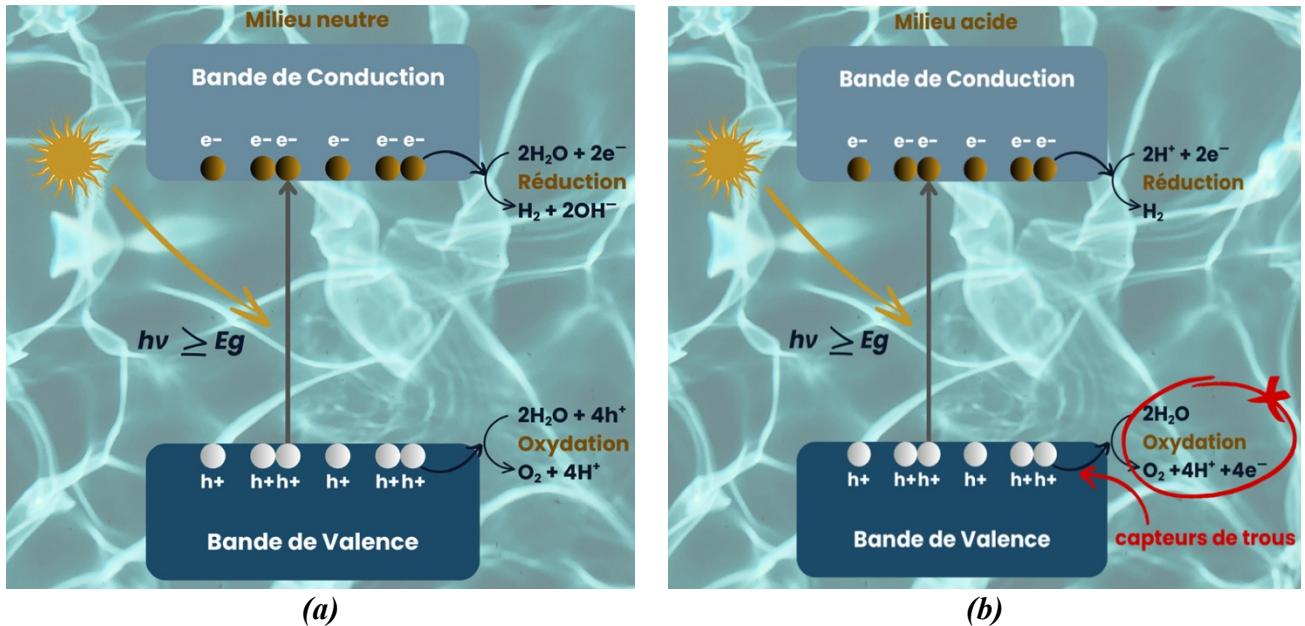


Figure III.2 : Principe de l'oxydo-réduction photocatalytique de l'eau : (a) dans un milieu neutre, (b) dans un milieu acide.

En milieu acide, ce sont les protons H^+ qui sont directement réduits en H_2 selon la réaction :



Thermodynamiquement, la réaction (III.3) est plus exigeante que la réduction d'un proton (réaction (III.4)). Elle nécessite un photocatalyseur avec un potentiel de la bande de conduction (BC) plus négatif que 0 V vs NHE (*Normal Hydrogen Electrode*), idéalement ≤ -0.41 V vs NHE à pH 7.

Le but de l'application photocatalytique recherchée étant la production d'hydrogène, il est impératif d'éviter la réaction d'oxydation qui conduit à la formation d'oxygène. Pour ce faire, l'utilisation de pièges à trous, également appelés « capteurs de trous » ou « *hole scavengers* » est cruciale (**Figure III.2(b)**). Ces pièges permettent non seulement d'empêcher la formation de molécules O₂ mais aussi de prévenir la recombinaison des paires (e⁻/h⁺).

III.5. LES PARAMÈTRES INFLUENÇANT L'EFFICACITÉ DE LA PRODUCTION PHOTOCATALYTIQUE DE L'HYDROGÈNE

L'efficacité du rendement de la photocatalyse pour la production d'hydrogène est liée à une multitude de paramètres expérimentaux. Ces paramètres influencent non seulement la vitesse de la réaction mais également la quantité générée d'hydrogène. Une brève analyse de l'influence de certains paramètres est présentée.

III.5.1. Intensité de la lumière

L'intensité de la lumière régit le nombre de photons émis pour exciter le photocatalyseur. Une intensité lumineuse suffisante est essentielle pour générer un nombre optimal de paires (e⁻/h⁺) jusqu'à atteindre un certain point de saturation. Au-delà de ce seuil, l'excès de photons n'est pas utilisé efficacement, ce qui limite l'impact sur le rendement [21-24].

III.5.2. Potentiel hydrogène de la solution

Le pH de la solution influence l'efficacité de la photocatalyse à plusieurs niveaux en modifiant la surface du catalyseur, touchant ainsi les sites actifs nécessaires pour la réaction [25, 26]. Si le pH est trop faible (milieu acide), cela favorise la protonation des sites actifs et augmente la disponibilité des protons (H⁺) nécessaires à la formation de l'hydrogène, par conséquent, il devient difficile de distinguer si l'hydrogène généré est dû aux performances du catalyseur ou aux protons du milieu acide [27, 28]. Cependant, un pH est trop élevé (milieu basique) peut entraîner la formation d'ions hydroxyles qui peuvent concurrencer les protons pour les sites réactifs du catalyseur ce qui réduit considérablement l'efficacité du processus [29].

III.5.3.Électrolyte

La nature de l'électrolyte utilisé dans la solution influence la conductivité ionique et le potentiel redox du système [30-32]. Choisir un électrolyte adéquat peut améliorer le transfert d'électrons entre le catalyseur et les réactifs, diminuer la résistance interne du système et favoriser la réaction de génération d'hydrogène. Les électrolytes doivent être choisis en fonction de leur capacité à maintenir une conductivité ionique élevée sans interférer négativement avec le photocatalyseur ou les produits de la réaction [33].

III.5.4.Capteurs de trous

Les capteurs de trous sont des espèces chimiques ajoutées à la solution qui permettent de piéger les trous photo-générés, empêchant ainsi leur recombinaison avec les électrons ou leur effet d'oxydation sur les molécules d'eau. Cela favorise le maintien d'électrons libres pour participer à la réduction des protons en hydrogène. En améliorant la séparation des charges, les capteurs de trous augmentent l'efficacité de la photo-réduction de l'eau et la production d'hydrogène [34].

III.5.5.Masse du catalyseur

La quantité de photocatalyseur utilisée détermine le nombre de sites actifs disponibles et constitue un paramètre clé dans le processus photocatalytique. Une masse insuffisante de catalyseur limite évidemment le taux de production. Augmenter la masse peut initialement améliorer le rendement en hydrogène, cependant, une quantité excessive peut conduire à une opacité accrue de la solution, limitant la pénétration de la lumière et diminuant ainsi l'efficacité globale. Il est crucial d'optimiser la masse du catalyseur pour obtenir un équilibre parfait entre une absorption lumineuse efficace et une concentration suffisante de sites actifs [35, 36].

III.5.6.Température

La température joue un double rôle dans la réaction photocatalytique. D'une part, l'augmentation de la température accélère généralement la vitesse de la réaction en fournissant davantage d'énergie cinétique aux molécules, ce qui favorise la dissociation de l'eau. D'autre part, une température trop élevée peut également favoriser des réactions secondaires indésirables, telles que la recombinaison électron-trou, diminuant ainsi le rendement en hydrogène [4, 37, 38].

En conclusion, ces facteurs sont interdépendants et doivent être soigneusement optimisés pour optimiser l'efficacité de la réaction. Une compréhension approfondie de l'influence de chaque paramètre

expérimental est essentielle pour tendre vers une production d'hydrogène viable et répondre aux besoins énergétiques actuels et futurs.

III.6. ÉTUDE DES PERFORMANCES PHOTOCATALYTIQUES DE LA SÉRIE CO-DOPÉE Fe et Bi

Les performances photocatalytiques des matériaux dopés au bismuth et/ou au fer (BF1, BF3, BF5, et BS5, FS2 et UFS2) ont été évaluées pour la réaction de photo-réduction de l'eau en hydrogène.

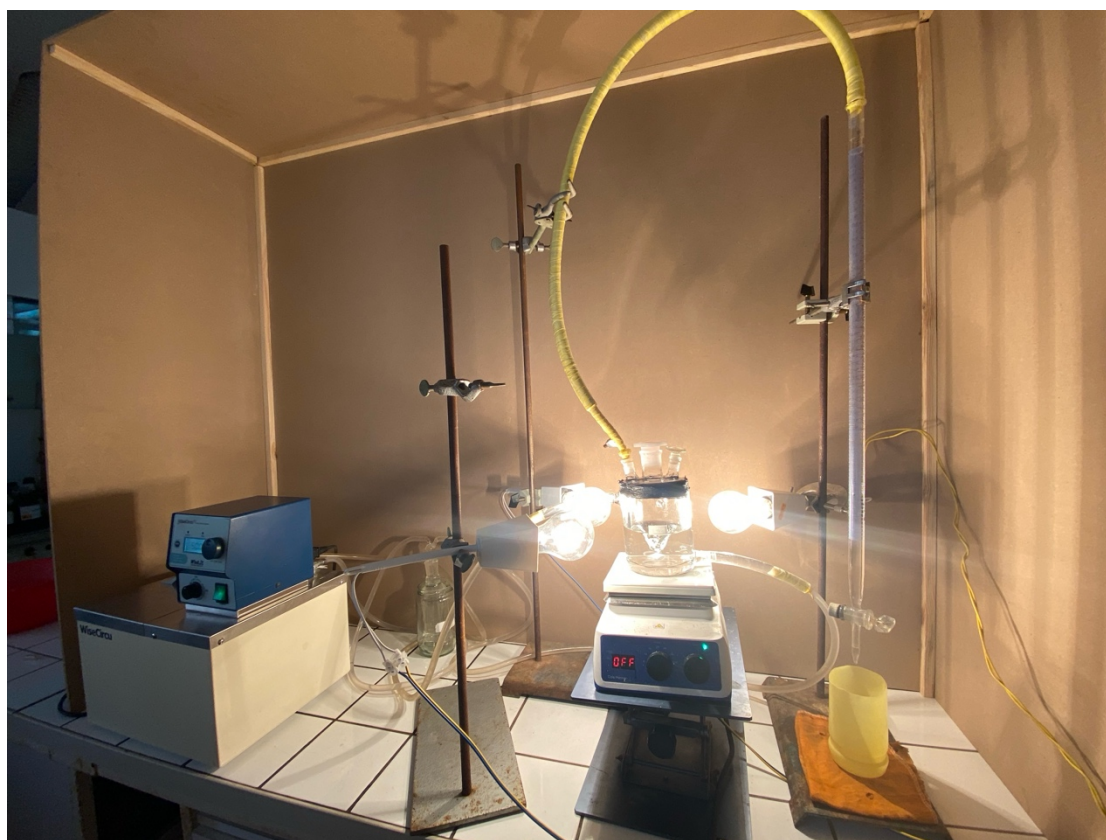
III.6.1. Montage et paramètres expérimentaux

Les tests photocatalytiques ont été réalisés à l'aide du montage présenté à la **Figure III.3**. Ce montage comporte un réacteur en Pyrex à double paroi d'une capacité de 500 *ml*, la température du système est maintenue à 50°C à l'aide d'un bain thermostaté. Les paramètres expérimentaux ont été fixés en se basant sur la littérature [39, 40] :

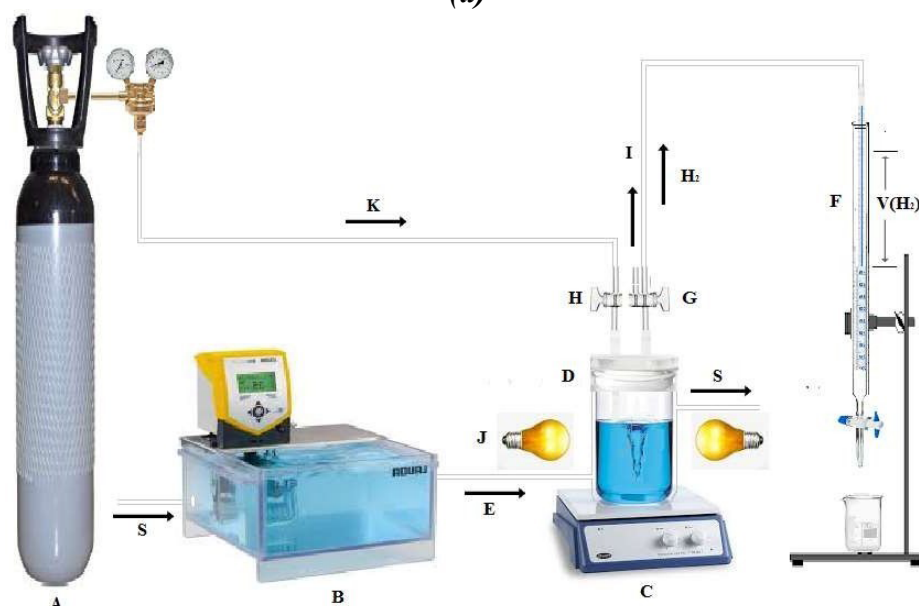
- un volume de 200 ml de solution d'électrolyte ;
- une concentration de capteurs de trous de 0,025 M ;
- une agitation magnétique constante (200 *rpm*) ;
- trois lampes au tungstène de 200 W chacune.

Les tests préliminaires ont été menés dans un milieu neutre contenant une solution électrolytique de 0,5 M à base de Na₂SO₄, avec Na₂SO₃ utilisé comme capteur de trous et une masse de catalyseur fixée à 50 mg.

Un bouchon à trois vannes assure la fermeture hermétique du réacteur, permettant ainsi sa connexion soit à l'atmosphère pour le dégazage à l'azote, soit à un système de deux burettes graduées servant à mesurer les volumes générés d'hydrogène, soit à une vanne dédiée au dépôt des catalyseurs et des réactifs. Les lampes sont placées équidistant autour du réacteur afin de garantir une répartition uniforme de l'intensité lumineuse.



(a)



(b)

(A) Bouteille d'azote ; (B) Bain thermostaté
(C) Agitateur magnétique
(D) Réacteur à double paroi en Pyrex
(E) Entrée d'eau ; (F) Burettes concentriques

(G) Vanne à trois voies ; (H) Vanne à deux voies
(I) Vanne de sortie d'air ; (J) Lampes au tungstène
(K) Vanne d'entrée ; (S) Sortie d'eau

Figure III.3 : Montage expérimental utilisé pour la production d'hydrogène par photo-réduction de l'eau : (a) montage réel (b) schéma du montage.

III.6.2. Protocole expérimental

Le protocole suivi pour la production d'hydrogène par photo-réduction de l'eau se résume aux points suivants :

Tout d'abord, il est nécessaire de stabiliser la température du système à 50 °C.

- Avant chaque test, une phase de dégazage de 30 minutes avec un débit de 10 ml/min d'azote gazeux est requise pour éliminer tout l'oxygène dissous dans la solution et garantir la production exclusive d'hydrogène,
- Ensuite, il est recommandé d'effectuer des tests à blanc (sans catalyseur) avant de réaliser les expériences en présence du catalyseur. Ces tests à blanc doivent se dérouler sous illumination et dans les mêmes conditions expérimentales que celles prévues pour le reste de la valorisation. Cette étape est essentielle pour déterminer le volume d'hydrogène produit en présence du catalyseur, après soustraction du volume obtenu lors du test à blanc,
- Durant chaque test, des mesures du volume d'hydrogène libéré sont effectuées toutes les 5 minutes jusqu'à ce que le système atteigne la stabilisation, c'est-à-dire lorsque la quantité d'hydrogène produit reste constante. La mesure du volume d'hydrogène est effectuée en observant la différence de hauteur (Δh) sur les deux burettes graduées, en tenant compte de la solubilité de H_2 dans l'eau (15 ml/l) à une température de 25 °C,
- Les premiers tests à effectuer sont les tests préliminaires qui, dans le cas de notre étude, visent à étudier l'effet du dopant et du taux de dopage en bismuth sur le rendement en hydrogène,
- Les expériences qui suivent consistent à optimiser les paramètres expérimentaux du milieu « électrolyte-capteurs de trous », à savoir la nature et la concentration de l'électrolyte ainsi que celles du capteur de trous. Ces expériences permettent de déterminer les conditions expérimentales optimales pour que le catalyseur présente les meilleures performances afin de maximiser le rendement en hydrogène,
- Enfin, différents tests sont réalisés pour évaluer la masse optimale du catalyseur, étudier sa stabilité afin de garantir sa durabilité à long terme et déterminer sa cyclabilité afin d'assurer une réutilisation sans perte significative de masse et de performance catalytique.

III.6.3. Réactivités photocatalytiques des catalyseurs étudiés

Parmi les matériaux étudiés dans cette thèse (chapitre II), notre étude photocatalytique s'est focalisée sur l'effet du dopage au bismuth et/ou au fer de $SAPO_{4-5}$.

Les tests photocatalytiques sous illumination visible n'ont donné aucune activité pour le catalyseur sans fer BS5 ($\text{BiSAPO}_4\text{-5}$, 5% Bi). Ce résultat est cohérent avec la couleur blanche du catalyseur dont la largeur de bande interdite est dans le domaine de l'UV.

Les tests réalisés sur les matériaux dopés au fer $\text{FAPSO}_4\text{-5}$ (FS2 et UFS2) ont aussi montré une absence de réactivité sous irradiation visible dans la réaction de photo-réduction de l'eau en hydrogène.

a. Effet du taux de dopage en bismuth

L'étude de l'effet du taux de dopage en bismuth sur la réactivité de nos catalyseurs a permis de révéler une réactivité intéressante des matériaux étudiés (**Figure III.4**). Une augmentation significative de la quantité générée d'hydrogène a été observée avec l'accroissement du taux de bismuth présent dans les catalyseurs. Ainsi, la quantité d'hydrogène produit passe de 6,5 mmol/g pour le catalyseur BF1 ($\text{BiFAPSO}_4\text{-5}$, 1% Bi), à 11,6 mmol/g pour BF3 ($\text{BiFAPSO}_4\text{-5}$, 3% Bi), avant d'atteindre rapidement une quantité générée de 53,6 mmol/g avec le catalyseur contenant 5% de Bi. À la suite de ces résultats, il apparaît que le matériau le plus performant est BF5 ($\text{BiFAPSO}_4\text{-5}$, 5% Bi), ce qui justifie le choix de ce matériau pour poursuivre une série de tests plus poussés visant à évaluer et à optimiser le rendement en hydrogène.

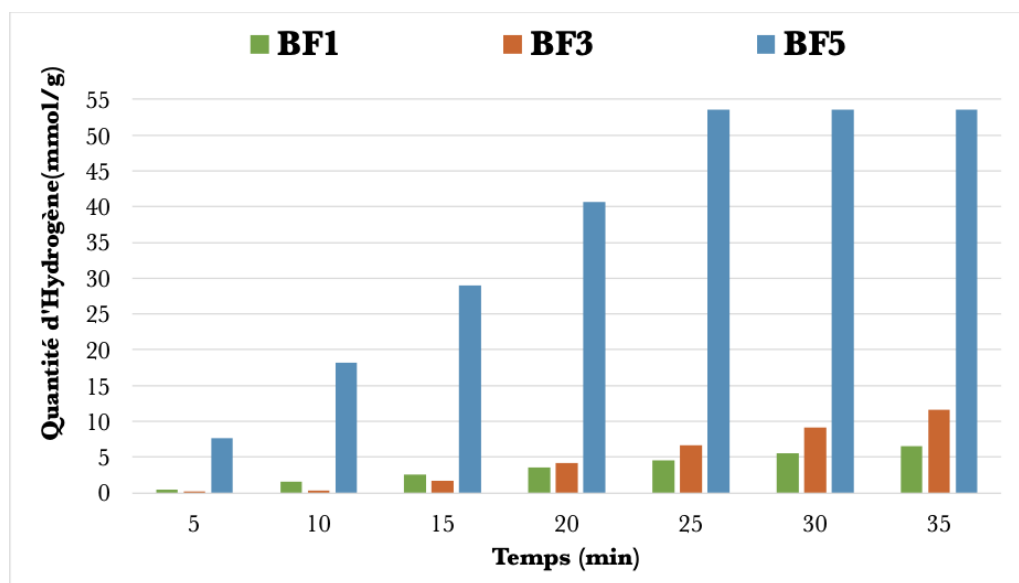


Figure III.4 : Effet du taux de dopage en Bi sur la production d'hydrogène. Expériences réalisées en présence de 50 mg de catalyseur, Na_2SO_4 (0,5 M) comme électrolyte et Na_2SO_3 (0,025M) comme capteur de trous.

b. Effet de la nature de l'électrolyte

Le choix d'un électrolyte approprié permet d'améliorer l'activité du catalyseur. Dans ce travail, deux milieux réactionnels ont été évalués : un milieu neutre à base de Na_2SO_4 et un milieu basique contenant KOH. Les essais ont été menés avec 50 mg du catalyseur BF5, et Na_2SO_3 (0,025M) comme capteur de trous et sous illumination visible.

En milieu basique, contenant KOH, un changement soudain de la couleur du catalyseur a été observé, virant vers un rouge orangé. Aucun dégagement d'hydrogène n'a alors été détecté indiquant l'inactivité du matériau dans ces conditions. Ce comportement peut résulter de plusieurs phénomènes : réaction secondaire indésirable avec la surface du catalyseur conduisant à une modification de la structure chimique, dissolution partielle ou transition de phase du matériau, ou encore altération des propriétés de conduction et de transfert de charges dans un environnement à pH très élevé. L'ensemble de ces effets est susceptible de provoquer une photo-corrosion, ce qui expliquerait la modification visible de la couleur et l'inactivité photocatalytique de nos catalyseurs

A l'inverse, et sur la base des résultats présentés précédemment (**Figure III.4**), Na_2SO_4 s'est révélé être un électrolyte efficace pour la production d'hydrogène en présence de nos catalyseurs, justifiant son utilisation dans la suite de ce travail.

Ce résultat confirme que le pH du milieu joue un rôle crucial dans la production d'hydrogène et dans notre cas, un milieu neutre est le plus favorable.

c. Effet de la concentration de l'électrolyte

Pour savoir si la concentration de l'électrolyte influence l'activité du matériau BF5, nous avons mené une étude employant trois concentrations différentes de Na_2SO_4 (0,25 M ; 0,5 M ; 0,75 M) tout en conservant une concentration constante en Na_2SO_3 (0,025 M) utilisé comme capteur de trous ainsi que la masse du catalyseur (50 mg de BF5).

Les résultats obtenus (**Figure III.5**) montrent que la production d'hydrogène est très faible pour 0,25 M de Na_2SO_4 (environ 2,8 mmol/g), augmente fortement à 0,5 M (53,6 mmol/g) puis chute à 0,75 M (4,3 mmol/g). Ce comportement met en évidence qu'il existe une concentration optimale de l'électrolyte.

L'augmentation rapide de la production entre 0,25 M et 0,5 M pourrait être attribuée à une amélioration du transfert des porteurs de charge et par conséquent, une cinétique plus favorable de la réaction. Cependant, au-delà de cette concentration optimale, une diminution significative de la quantité d'hydrogène produite est observée qui pourrait résulter de l'apparition de réactions limitant le transfert de charges à l'interface catalyseur-électrolyte, réduisant la durée de vie des paires électron-trou, et inhibant ainsi la photo-réduction de l'eau en hydrogène.

Cette observation confirme que l'optimisation de la concentration de l'électrolyte est une étape importante dans l'étude de la photo-réduction de l'eau en hydrogène. Pour BF5, la concentration optimale de Na₂SO₄ est 0,5 M et elle a été maintenue pour les autres expériences.

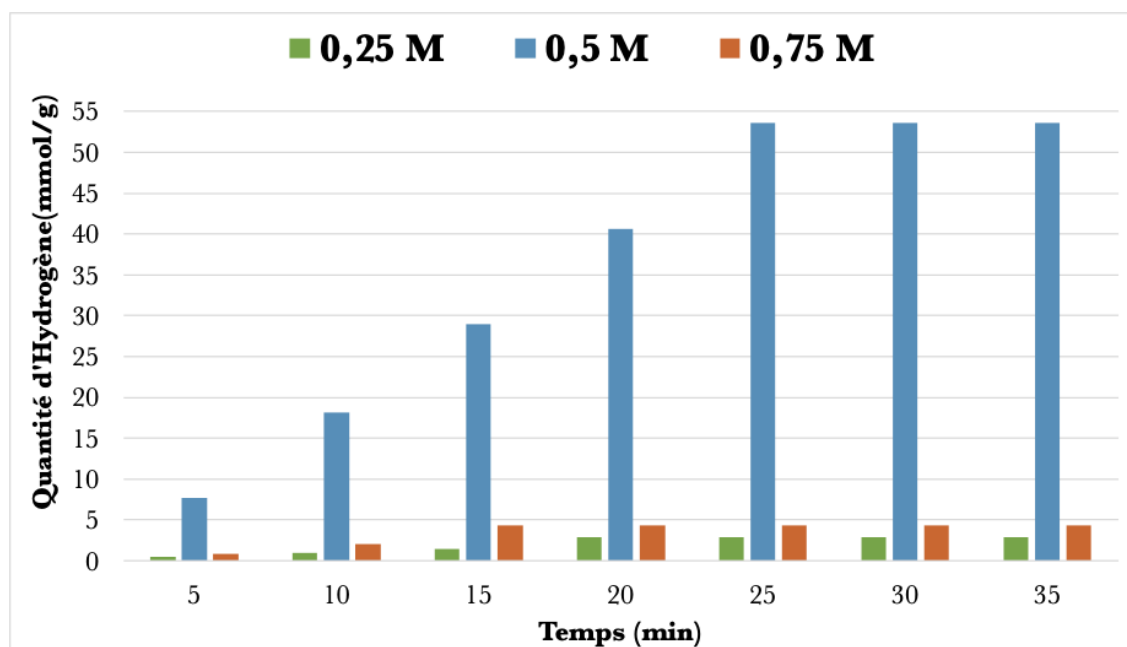


Figure III.5 : Effet de la concentration de l'électrolyte (milieu neutre) sur la production d'hydrogène en présence de BF5. Expériences réalisées en présence de 50 mg de catalyseur, Na₂SO₄ comme électrolyte et Na₂SO₃ (0,025 M) comme capteur de trous.

d. Effet de la nature du capteur de trous

Dans ce travail, quatre capteurs de trous ont été étudiés à la même concentration (0,025 M) : le méthanol, l'isopropanol, l'acide benzoïque et le sulfite de sodium (Na₂SO₃). La réaction photocatalytique a été menée en présence de 50 mg de BF5 avec une solution à 0,5 M de Na₂SO₄ utilisée comme électrolyte.

L'expérience réalisée en présence d'acide benzoïque n'a montré aucune activité photocatalytique. Ce résultat confirme l'observation issue de l'étude de l'effet de la nature de l'électrolyte, selon laquelle un milieu neutre constitue les conditions les plus favorables pour l'activité photocatalytique de notre matériau. Lorsque le pH est trop acide ou trop basique, l'activité du catalyseur reste en dessous de la limite de détection.

Le diagramme illustré à la **Figure III.6** montre clairement que le meilleur capteur de trous est le sulfite de sodium Na_2SO_3 . L'isopropanol affiche une très faible activité durant l'expérience, tandis que le méthanol montre une bien meilleure activité avec une quantité d'environ 28 mmol/g d'hydrogène. Par ailleurs, Na_2SO_3 comme piège à trous demeure le milieu le plus favorable à la production d'hydrogène en présence de BF5 avec une quantité générée d'hydrogène de 53,6 mmol/g.

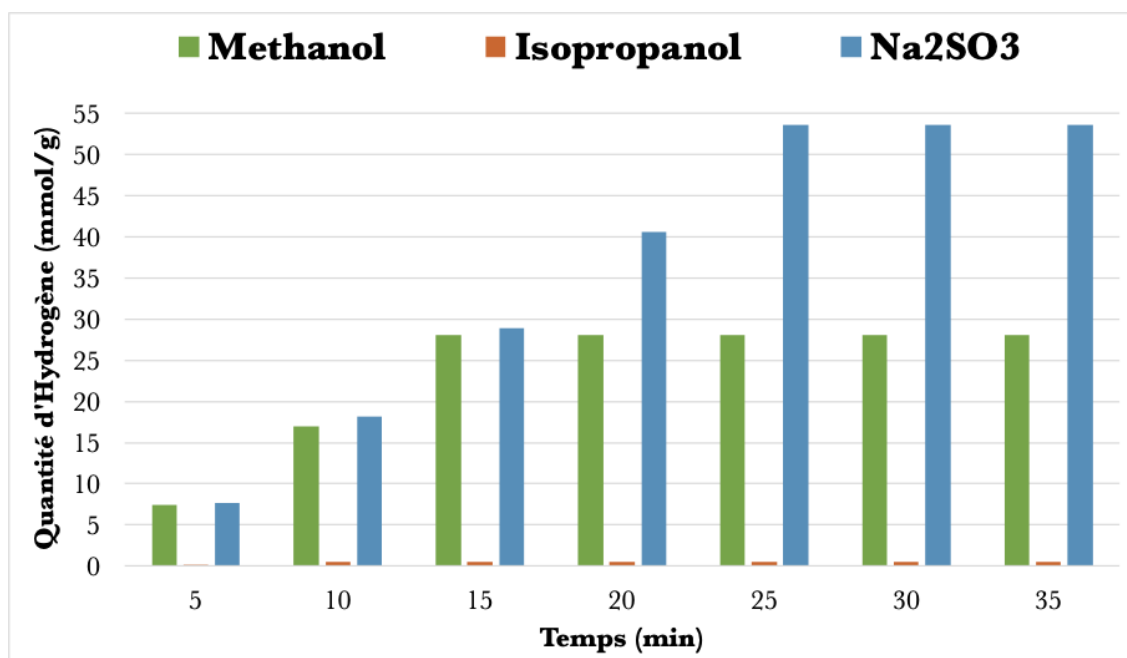


Figure III.6 : Effet de la nature du capteur de trous sur la production d'hydrogène en présence de BF5. Expériences réalisées en présence de 50 mg de catalyseur, Na_2SO_4 (0,5 M) comme électrolyte et différents capteurs de trous à 0,025 M.

e. Effet de la masse du catalyseur

La masse du catalyseur utilisé durant la réaction photocatalytique influence la vitesse de réaction et la consommation de l'énergie lumineuse car elle détermine le nombre de sites actifs disponibles dans le milieu. Pour examiner cet effet, une étude a été réalisée en faisant varier la masse du catalyseur BF5 de 25 mg à 100 mg.

Les résultats présentés sur le diagramme de la **Figure III.7** mettent en évidence une relation étroite entre le rendement en hydrogène et la masse du matériau utilisé. Avec 25 mg de BF5, la quantité générée d'hydrogène est d'environ 7,1 mmol/g. Lorsque la masse est portée à 50 mg, le rendement augmente considérablement pour atteindre 53,6 mmol/g. Cette masse apparaît optimale, car au-delà de 50 mg, la quantité générée d'hydrogène diminue et se stabilise autour de 13,5 mmol/g pour 75 mg et 100 mg. Cette baisse d'activité peut être attribuée à l'augmentation de la turbidité du milieu réactionnel. Une augmentation de la concentration du catalyseur mène à une opacification du système, limitant la pénétration et la propagation des rayons lumineux. L'effet d'écran ainsi créé, réduit le rendement de l'activité photocatalytique.

De ces résultats, on en déduit que les paramètres expérimentaux optimisés pour notre étude du catalyseur montrant les meilleures performances (BF5) sont les suivants : un électrolyte à base de Na_2SO_4 à une concentration de 0,5 M, le sulfite de sodium Na_2SO_3 comme capteur de trous à 0,025 M et une masse de catalyseur de 50 mg.

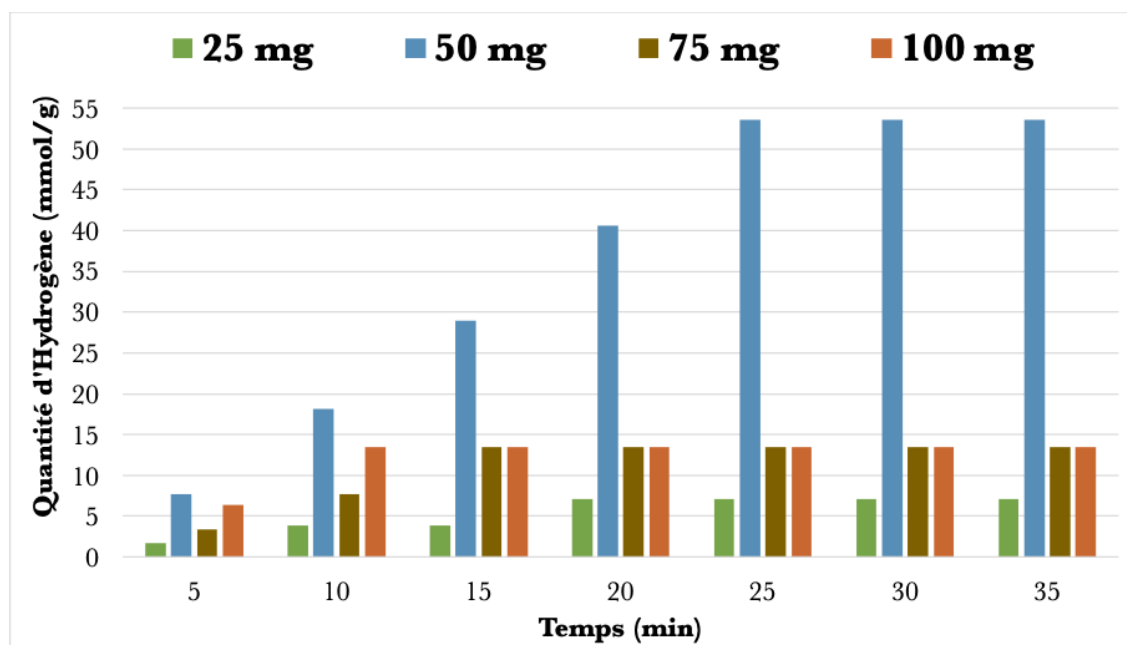


Figure III.7 : Effet de la masse du catalyseur BF5 sur la production d'hydrogène. Expériences réalisées en présence de Na_2SO_4 (0,5 M) comme électrolyte et Na_2SO_3 (0,025M) comme capteur de trous.

f. Étude de la stabilité du catalyseur

La stabilité du catalyseur BF5 a été évaluée au cours de six cycles consécutifs de production d'hydrogène. Entre chaque cycle, un barbotage d'azote gazeux a été réalisé dans la suspension afin d'éliminer l'oxygène dissous, régénérer les sites photocatalytiques et rétablir les conditions initiales. La quantité d'hydrogène produite a été mesurée après stabilisation du système, atteinte après environ 35 minutes pour chaque cycle.

Les résultats présentés à la **Figure III.8** montrent une légère fluctuation de la production d'hydrogène en présence du catalyseur BF5 au cours des six cycles réalisés. Un maximum d'environ 55,7 mmol/g est observé lors du deuxième cycle, suivi par une légère diminution à 50,1 mmol/g au troisième cycle. Malgré une baisse atteignant 41,3 mmol/g au quatrième cycle, le catalyseur continue à produire une quantité considérable d'hydrogène avec une remontée atteignant 46 mmol/g au sixième cycle.

Bien que la production d'hydrogène ne soit pas parfaitement constante d'un cycle à l'autre, le maintien d'une activité significative après six cycles témoigne de la robustesse du catalyseur BF5 et de sa capacité à maintenir une production continue d'hydrogène. Ces résultats encourageants confirment ainsi l'efficacité et la stabilité du matériau étudié BF5.

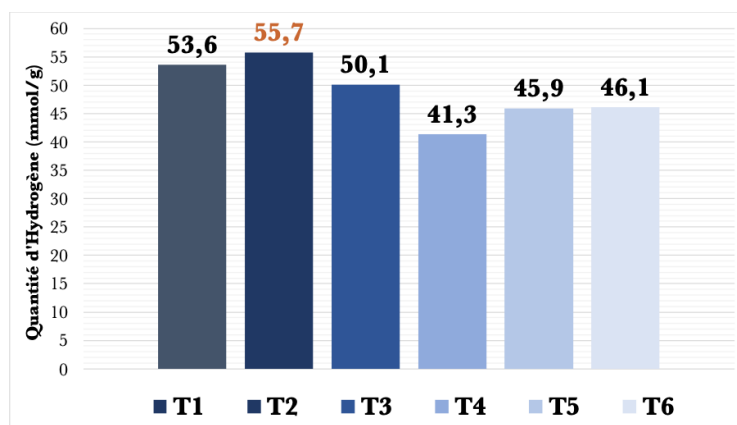


Figure III.8 : Étude de la stabilité de BF5 après plusieurs cycles consécutifs de production d'hydrogène. Expériences réalisées en présence de 50 mg de catalyseur, Na_2SO_4 (0,5 M) comme électrolyte et Na_2SO_3 (0,025 M) comme capteur de trous.

g. Cinétique de l'évolution de l'hydrogène pour BF5

L'analyse cinétique (**Figure III.9**) montre que la vitesse d'évolution d'hydrogène, en présence du photocatalyseur BF5, augmente rapidement au cours des **25 premières minutes**, atteignant un maximum de $126 \pm 4 \text{ mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, avant de décroître progressivement pour se stabiliser autour de

$53 \pm 2 \text{ mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ après **60 minutes** de réaction. Cette cinétique biphasique (pic précoce suivi d'une décroissance vers un régime quasi-stationnaire) peut s'expliquer par plusieurs mécanismes complémentaires : (i) un épuisement local de l'agent sacrificiel à proximité de la surface du catalyseur, (ii) une passivation réversible des sites actifs par adsorption d'intermédiaires ou modifications en surface, ou (iii) une diffusion limitée de H_2 dans la solution liée à l'effet d'ombrage, l'accumulation de bulles ou l'agglomération des particules. Ces mécanismes ne sont pas exclusifs ; la décroissance observée résulte vraisemblablement d'une combinaison des trois. Le fait que BF5 conserve une activité significative durant six cycles de réaction, confirme que la diminution de l'activité n'est pas principalement liée à une perte irréversible de la structure catalytique avec nos conditions expérimentales.

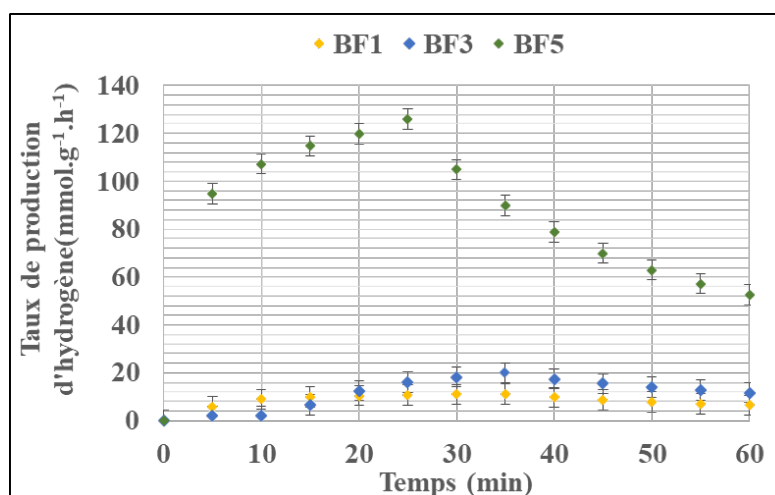


Figure III.9 : Cinétique de l'évolution de l'hydrogène pour BF5. Expériences réalisées en présence de 50 mg de catalyseur, Na_2SO_4 (0,5 M) comme électrolyte et Na_2SO_3 (0,025 M) comme capteur de trous.

h. Efficacité du photocatalyseur BF5

Sur la base de la compilation comparative présentée dans le **Tableau III.1**, la valeur maximale du taux d'évolution d'hydrogène obtenu pour BF5 ($126 \pm 4 \text{ mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) est supérieure aux valeurs publiées de la majorité des matériaux. Ces résultats confirment l'excellente activité et la robustesse du photocatalyseur BF5. Il convient toutefois de rappeler que les valeurs numériques dépendent fortement des conditions expérimentales telles que l'intensité de la source lumineuse, la quantité du photocatalyseur, la nature et la concentration du capteur de trous ainsi que la géométrie de la cellule. Cette comparaison doit être interprétée en tenant compte de ces paramètres expérimentaux. Néanmoins, même en considérant ces facteurs, BF5 apparaît comme un candidat très performant pour la production photocatalytique de H_2 et mériterait des études complémentaires orientées vers l'optimisation afin d'améliorer la stabilité à long terme.

Tableau III.1 : Comparaison des performances de production photocatalytique d'hydrogène sous lumière visible du BF5 (présent travail) avec celles de matériaux précédemment étudiés.

Photocatalyseur	Masse du Catalyseur	Capteur de trou	Source de lumière (Visible)	Taux d'évolution de H ₂	Référence
BF5	50 mg	Na₂SO₃	3×lampes tungstène (3×300W)	126 mmol·g⁻¹·h⁻¹	Présent travail [41]
CZCS (crystalline ZnCdS)	20 mg	Acide lactique	Lampe Xe	14 mmol·g⁻¹·h⁻¹	[42]
AZCS (ZnCdS amorphe)	20 mg	Acide lactique	Lampe Xe	70 mmol·g⁻¹·h⁻¹	
NiFe₂O₄	100 mg	Na ₂ SO ₃	Lumière visible	2,8 mmol·g⁻¹·h⁻¹	[43]
CoFe₂O₄	100 mg	C ₂ O ₄ ²⁻	3×lampes tungstène (3×13 W)	4,4 mmol·g⁻¹·h⁻¹	[44]
PHI-NaCa (Poly(Heptazine Imide) nanoplates)	-	Triethanolamine (TEOA)	Lumière visible (λ > 500 nm)	0,7 mmol·h⁻¹	[45]
NiPS₃/CdS nanosheets	50 mg	Triethanolamine (TEOA)	300 W Lampe Xe. λ > 420 nm (filtre cutoff visible)	13,6 mmol·g⁻¹·h⁻¹	[46]
CoAlPO₄-5	50 mg	Na ₂ SO ₃	3×lampes tungstène (3×200 W. ~25 W·cm ⁻²)	75,6 mmol·g⁻¹·h⁻¹	[47]
CoAlPO₄-11	50 mg	Na ₂ SO ₃	3×lampes tungstène (3×200 W)	3,84 mmol·g⁻¹·h⁻¹	
FAPSO₄-5	50 mg	Acide benzoïque	3×lampes tungstène (3×200 W)	71 mmol·g⁻¹·h⁻¹	[40]
FTAPSO₄-5	50 mg	Acide benzoïque	3×lampes tungstène (3×200 W)	38 mmol·g⁻¹·h⁻¹	
Pt/CuCo₂O₄ (Pt ~1 wt%)	100 mg	Na ₂ SO ₃	3×lampes tungstène (3×200 W)	103 μmol·g⁻¹·min⁻¹	[48]
15%C₃N₅/ZnCdS	50 mg	Na ₂ S/Na ₂ SO ₃	Lampe Xe 300 W (λ > 420 nm)	142,8 mmol·g⁻¹·h⁻¹	[49]
FePS₃ (quantum sheets)	0,6 mg/cm ⁻²	Triethanolamine (TEOA)	Lampe Xe 300 W	0,3 mmol·g⁻¹·h⁻¹	[50]
CuInP₂S₆ (nanosheets)	50 mg	Na ₂ S/Na ₂ SO ₃	Lampe Xe 300 W (λ > 300 nm)	0,8 mmol·g⁻¹·h⁻¹	[51]
ZnIn₂S₄@NH₂-MIL-125(Ti) MOF (40 wt% MOF)	50 mg	Na ₂ S/Na ₂ SO ₃	Lampe Xe 300 W (λ > 420 nm)	2,2 mmol·g⁻¹·h⁻¹	[6]
Pt₃Sn/CdS nanocubes (5 wt% Pt₃Sn/CdS)	5 mg	(NH ₄) ₂ SO ₃	Lampe Xe 300 W (λ > 420 nm)	24,5 mmol·g⁻¹·h⁻¹	[3]
Poly(dibenzothiophene-S,S-dioxide) (PDBTSO)	10 mg	Triethanolamine (TEOA)	Lampe Xe 300 W (λ > 420 nm)	44,2 mmol·g⁻¹·h⁻¹	[52]

III.7. CARACTÉRISATIONS PHOTOÉLECTROCHIMIQUES (PEC)

L'analyse photoélectrochimique constitue un outil essentiel pour la compréhension des processus mis en jeu lors des réactions photocatalytiques. Elle permet de relier les performances observées expérimentalement aux propriétés électroniques et d'interface des matériaux étudiés. Dans ce travail, les mesures PEC visent à **élucider les mécanismes de séparation et de transfert des charges photo-générées** à l'interface semi-conducteur/électrolyte, à **déterminer le type de conductivité (n ou p)**, ainsi qu'à **évaluer les potentiels caractéristiques associés aux réactions de réduction**.

Les différentes analyses réalisées : la **voltamétrie cyclique (CV)**, les **tracés de Mott-Schottky (MS)** et la **spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)** offrent une vision complète du comportement électronique des échantillons. Ces caractérisations complémentaires permettent de **comprendre les différences entre les performances photocatalytiques** des matériaux dopés, d'**identifier les mécanismes réactionnels dominants** et enfin de **construire le diagramme énergétique du semi-conducteur le plus performant**, base indispensable pour la rationalisation de son activité photocatalytique.

Le **principe théorique** des techniques utilisées (CV, MS et EIS) et le **protocole expérimental** sont détaillés dans l'**annexe consacrée aux techniques de caractérisation** afin de garantir une compréhension complète et une cohérence méthodologique avec les autres analyses réalisées dans ce travail.

III.7.1. Voltamétrie Cyclique – Courbes C–V

L'étude photoélectrochimique (PEC) a été réalisée dans des conditions identiques à celles des essais photocatalytiques. Les courbes C–V ont été enregistrées afin de définir le domaine de stabilité électrochimique et d'identifier les réactions qui se produisent à l'interface électrode/électrolyte. Les mesures ont été effectuées d'abord dans l'obscurité, puis sous irradiation, après stabilisation de l'électrode de travail dans un milieu neutre. L'électrolyte utilisé était une solution aqueuse de Na_2SO_4 à 0,5 M ($\text{pH} \approx 7$). Les courbes C–V des catalyseurs BF1, BF3, BF5, FS2 et UFS2 ont été obtenues à une vitesse de balayage de 10 mV/s pour un intervalle de potentiel compris entre -2,5 V et +2,5 V. Ces résultats sont présentés sur la **Figure III.10**.

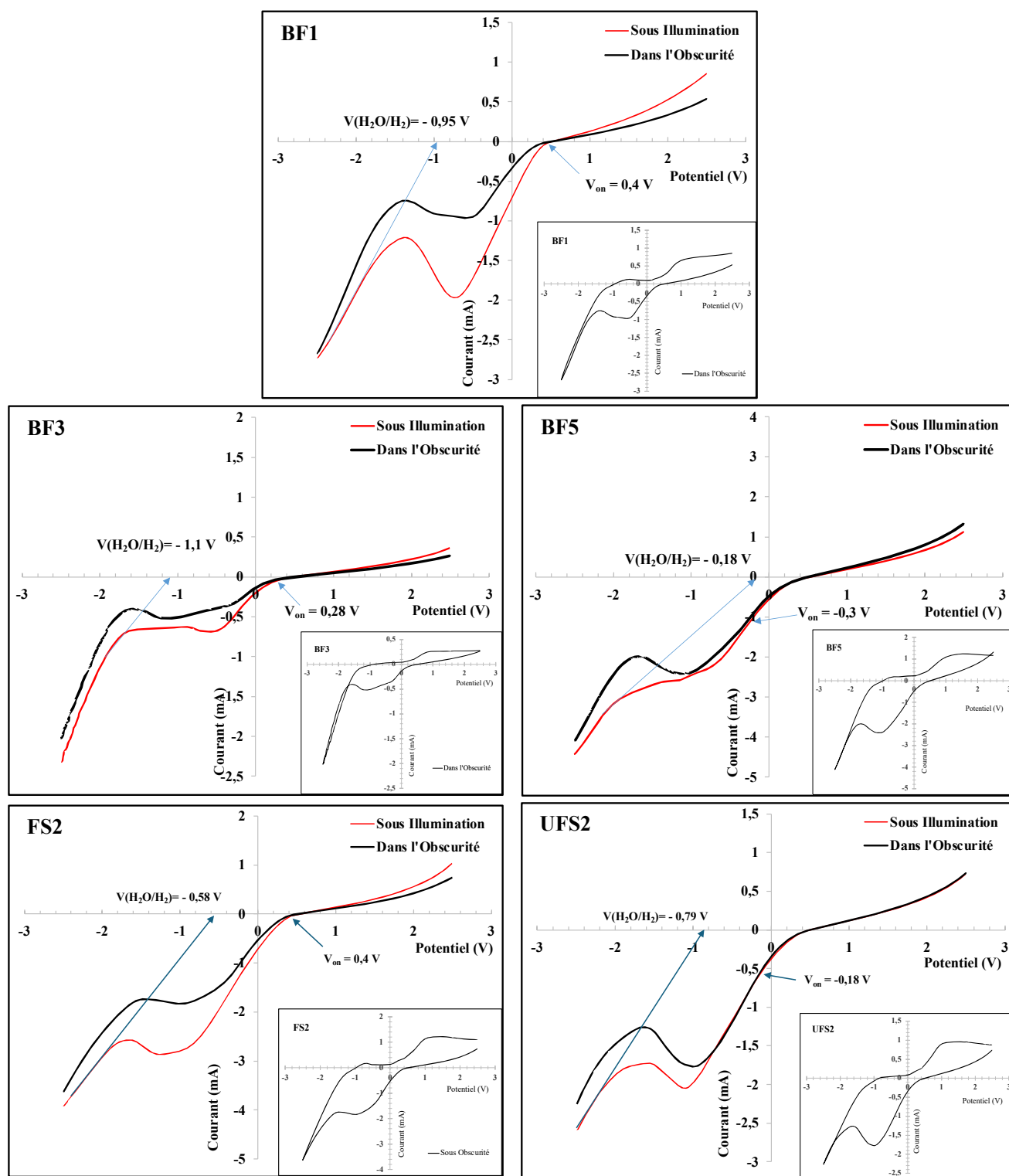


Figure III.10 : Courbes $C(V)$ des catalyseurs dopés BF1, BF3, BF5, FS2 et UFS2, dans une solution de Na₂SO₄ (0,5 M) obtenues dans l'obscurité (courbe noire) et sous illumination (courbe rouge) à une vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹. Source de lumière : 3 lampes au tungstène (200 W).

Les voltammogrammes cycliques enregistrés pour l'ensemble des catalyseurs présentent deux pics réversibles situés à -0,82 et +0,98 V *vs* SCE pour BF5. Ces pics sont associés au processus d'oxydoréduction $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ [40-53]. L'augmentation du photo-courant dans la région anodique traduit le comportement typique d'un semi-conducteur de type *n*, où les électrons constituent les porteurs de charge majoritaires. De plus, la forte augmentation du photo-courant observée avant -2 V est associée à la réduction de l'eau en hydrogène (apparition de bulles de gaz sur l'électrode) selon la réaction suivante [54] :



Les valeurs du potentiel du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, obtenues par extrapolation de la droite tangente à la courbe courant-potentiel $C(V)$, varient entre -1,1 V (BF3) et -0,18 V (BF5) *vs* SCE. Ces valeurs reflètent une différence de capacité à réduire efficacement les protons en hydrogène selon le matériau étudié. Par ailleurs, l'apparition du courant cathodique se décale vers des potentiels plus positifs pour le matériau BF5 (0,6 V) en comparaison avec les autres matériaux. Ce déplacement traduit une séparation des charges plus efficace ainsi qu'une diminution de la barrière énergétique associée à la réaction d'évolution de l'hydrogène sous irradiation visible.

Pour un semiconducteur de type *n*, la génération de photo-courant n'est théoriquement possible que lorsque le potentiel appliqué devient supérieur au potentiel de bande plate. En pratique toutefois, le photo-courant apparaît à un potentiel plus positif que cette valeur en raison (i) des recombinaisons des porteurs de charge photo-générés et (ii) du décalage des bandes à l'interface électrolyte/semiconducteur, provoqué par l'accumulation de charges en surface. Ce potentiel est appelé potentiel d'apparition du photo-courant et noté V_{on} (*onset potential*). Une valeur plus négative de V_{on} traduit une meilleure capacité du matériau pour initier la réaction de réduction de l'eau en hydrogène, avec une exigence énergétique moindre.

Pour BF1, BF3 et BF5, l'évolution du potentiel d'apparition du photo-courant V_{on} est liée à des différences structurales. BF1, échantillon monophasé contenant peu de Bi, présente la valeur la plus élevée de V_{on} (0,4 V), indiquant une séparation de charge limitée. La valeur de V_{on} (0,28 V) pour BF3 qui est constitué d'une phase AFI majoritaire et d'une phase BiPO_4 mal cristallisée traduit une légère amélioration du transfert électronique. Enfin, la valeur de V_{on} (-0,3 V) pour BF5 qui contient une phase BiPO_4 mieux cristallisée est la plus faible. Elle confirme la meilleure séparation des charges, associée à une cinétique d'interface facilitant le transfert des électrons et une diminution des recombinaisons

électron-trou [55]. Ces observations sont en parfait accord avec les performances photocatalytiques, où BF5 s'avère le plus performant pour la production d'hydrogène : 53,6 mmol/g vs 11,6 mmol/g (BF3) et 6,5 mmol/g (BF1). L'augmentation de la quantité de bismuth, corrélée à la formation d'une seconde phase BiPO₄, semble donc modifier localement les niveaux électroniques et favoriser la migration des charges aux interfaces, une hypothèse qui sera examinée par les analyses Mott-Schottky et EIS.

Les matériaux FS2 et UFS2, dépourvus de bismuth, présentent quant à eux des valeurs différentes de V_{on} ($\approx 0,4$ V pour FS2 et $-0,18$ V pour UFS2). Cette différence suggère une légère amélioration de la surface, après traitement ultrasonore, qui pourrait améliorer le transfert des charges vers les sites actifs (meilleure interface électrolyte/semi-conducteur). On a donc une diminution de la résistance de transfert de charge et la réaction nécessite un potentiel plus faible pour UFS2. Par ailleurs, les valeurs mesurées du potentiel de réduction de l'eau ($-0,58$ V pour FS2 et $-0,79$ V pour UFS2) semble compatible avec la réaction III.5. L'inactivité observée lors des tests photocatalytiques pourrait alors s'expliquer par un mauvais alignement des potentiels de bande plate, empêchant le transfert des électrons photo-générés nécessaire à la réaction de réduction des protons. Cette hypothèse sera examinée lors de l'analyse Mott-Schottky.

III.7.2. Analyse Mott-Schottky (MS) – Potentiel de bande plate

Pour un semi-conducteur de type *n*, le niveau de Fermi se situe au-dessus du potentiel redox de l'électrolyte. Lors de la mise en contact, un transfert d'électrons de la bande de conduction vers l'électrolyte se produit jusqu'à l'équilibre, générant une courbure ascendante des bandes d'énergie (descendante pour un semi-conducteur de type *p*). Cette redistribution crée une zone de charge d'espace (ou zone de déplétion) dans le semi-conducteur, modélisée par une capacité C_{SC} , et une double couche électrochimique dans l'électrolyte, représentée par la capacité de Helmholtz C_H et la capacité de Gouy-Chapman C_G .

L'application d'un potentiel externe modifie la position du niveau de Fermi et donc la courbure des bandes. Le **potentiel de bande plate** (V_{BP}) correspond à la condition où les bandes deviennent plates, c'est-à-dire lorsque le niveau de Fermi du semi-conducteur est égal au potentiel redox de l'électrolyte.

L'analyse Mott-Schottky permet de déterminer la valeur de V_{BP} et la densité de porteurs majoritaires N_D (ou N_A pour un type *p*). Elle repose sur la mesure de la capacité différentielle de la zone de déplétion multiplié par sa surface (noté C) en fonction du potentiel appliqué à l'interface semi-conducteur/électrolyte. La région linéaire de la courbe $C^{-2} = f(V)$ suit la relation suivante :

$$C^{-2} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 e N_D} \left(V - V_{BP} - \frac{kT}{e} \right) \quad III.6$$

où e est la charge de l'électron, ε_0 la permittivité du vide, ε la constante diélectrique du matériau et $kT/e \approx 25$ mV à température ambiante et peut être négligé.

Le signe de la pente permet d'identifier le type de semi-conducteur : positif pour un type n , négatif pour un type p . La connaissance de V_{BP} et de l'énergie de bande interdite E_g permet ensuite de situer les niveaux des bandes de conduction (BC) et de valence (BV), paramètres essentiels à la compréhension du comportement photo-actif du matériau.

Les courbes $C^{-2}(V)$ des 5 échantillons analysés (**Figure III.11**), affichent des droites de Mott-Schottky de pente positive qui sont caractéristiques d'un semi-conducteur de type n [48]. Le potentiel de bande plate (V_{BP}), obtenu par extrapolation de la partie linéaire, fournit une estimation de la position du bord de la bande de conduction (E_{CB}) qui est essentielle pour évaluer la capacité réductrice du matériau.

Les tracés MS des matériaux BF1, BF3 et BF5 présentent des différences notables liées à la structure et au taux de Bi incorporé. L'échantillon **BF1**, monophasé (AFI co-dopé Si, Fe et faiblement en Bi), montre une seule région linéaire et $V_{BP} = +0,24$ V vs SCE, une valeur nettement supérieure au potentiel H_2O/H_2 (-0,95 V). Cette différence traduit un mauvais **alignement du bord de la BC** par rapport au niveau de réduction des molécules H_2O , ce qui n'est pas favorable à l'amorçage efficace de la réaction d'évolution de l'hydrogène. Cela explique la **faible activité photocatalytique** de BF1 observée lors des tests de production de H_2 .

Les échantillons **BF3** et **BF5**, présentent tous deux une **structure biphasée** (AFI majoritaire et $BiPO_4$) mise en évidence par les caractérisations structurales (*cf.* chapitre II). Les courbes $C^{-2}(V)$ affichent chacune **deux régions linéaires**. Dans la première région, la pente des tangentes des deux matériaux est plus prononcée et le potentiel positif (**+0,35 V pour BF3** et **+0,1 V pour BF5**) est bien plus élevé que le potentiel H_2O/H_2 , ce qui indique une faible densité de porteurs de charges. Ce processus pourrait être associé à la **phase $BiPO_4$** , caractérisée par une faible conductivité peu favorable à la réduction. Dans la seconde région, la pente moins prononcée des tangentes et les valeurs négatives du potentiel (**-0,6 V pour BF3** et **-0,9 V pour BF5**) qui sont nettement inférieures au potentiel H_2O/H_2 , indiquent une forte densité des porteurs de charges. Les propriétés de transfert de charges sont meilleures et pourraient être associées à la **phase AFI photo-active (FAPSO₄₋₅)**. L'existence des deux régions linéaires est donc liée à la

présence de deux phases dans ces échantillons. La phase photo-active co-dopée Si et Fe (**FAPSO₄-5**), dont le potentiel du bord de la bande de conduction est plus négatif, favorise la réduction des protons, tandis que la phase secondaire à base de BiPO₄ peut piéger les trous ou influencer la dynamique des charges aux interfaces, contribuant ainsi de manière indirecte à la réactivité photoélectrochimique globale.

Pour les matériaux **FS2** et **UFS2**, les courbes MS présentent une seule région linéaire avec un potentiel **V_{BP} positif** ($\approx +0,25$ V et $+0,3$ V respectivement), nettement supérieur aux potentiels de réduction du couple H₂O/H₂ (-0,58 et -0,79 V). Le **bord de la bande de conduction des deux matériaux est trop anodique** pour permettre la réduction de l'eau, malgré la nature semiconductrice de type *n*. En conséquence, les électrons photo-générés ne disposent pas d'une énergie suffisante pour initier la réaction $H_2O \rightarrow H_2$, ce qui explique l'**inactivité photocatalytique de FS2 et UFS2**.

En conclusion, l'analyse Mott–Schottky confirme une **corrélation directe entre le taux de bismuth, la structure électronique et l'efficacité photocatalytique**. Le potentiel (*vs* potentiel du couple (H₂O/H₂)) du bas de la bande de conduction de **BF5** est le **plus négatif**, ce qui explique sa meilleure aptitude à la réduction de l'eau. Ce matériau est formé d'une phase AFI dopée active et d'une phase BiPO₄ bien cristallisée. À l'inverse, les échantillons FS2 et UFS2, présentent des alignements défavorables des bandes et restent inactifs pour cette réaction photocatalytique.

Tableau III.2 : Valeurs du potentiel de réduction de l'eau $V(H_2O/H_2)$, du potentiel d'apparition du photocourant V_{on} et du potentiel de bandes plates V_{BP} des phases AFI et BiPO₄ dans les différents échantillons.

Échantillon	$V(H_2O/H_2)$ (V)	V_{on} (V)	V_{BP} (V)	Phases
BF1	-0,95	0,4	0,24	monophasé (AFI)
BF3	-1,1	0,28	-0,6	phase AFI
			0,35	phase BiPO ₄
BF5	-0,18	0,3	-0,9	phase AFI
			0,1	phase BiPO ₄
FS2	-0,58	0,4	0,25	monophasé (AFI)
UFS2	-0,79	-0,18	0,3	monophasé (AFI)

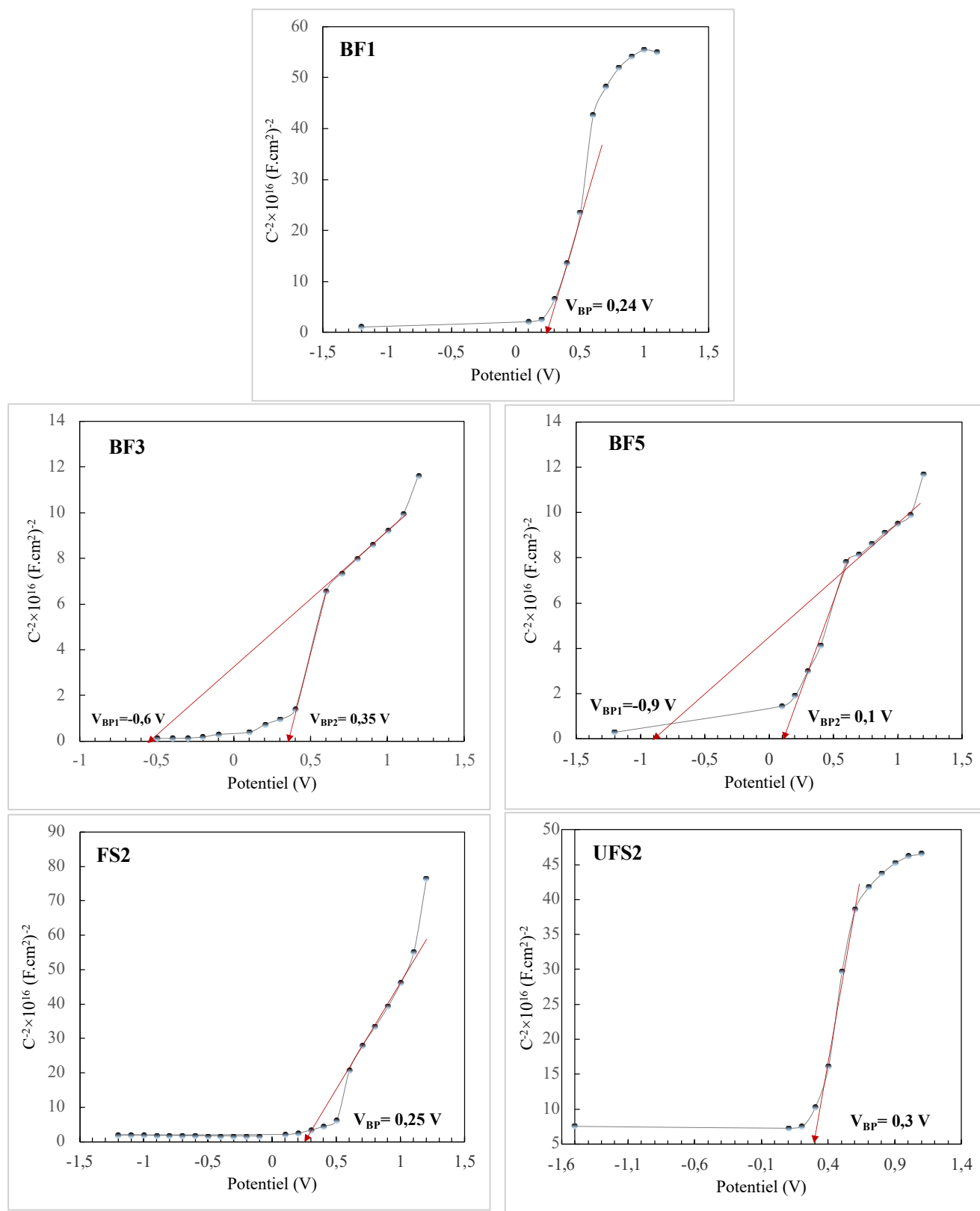


Figure III.11 : Courbes Mott-Schottky des catalyseurs dopés BF1, BF3, BF5, FS2 et UFS2, dans une solution de Na_2SO_4 (0,5 M), à une fréquence de 10 kHz pour BF3 et BF5 et de 100 kHz pour BF1, FS2 et UFS2.

III.7.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Afin d'approfondir l'analyse du comportement électrochimique des photocatalyseurs et de mieux comprendre les mécanismes de transfert de charge à l'interface semi-conducteur/électrolyte, une étude par **spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)** a été réalisée. Cette méthode permet d'évaluer la **résistance de transfert de charge**, la **capacité d'interface** et la **vitesse de recombinaison des porteurs de charge**, paramètres essentiels pour la compréhension des performances photocatalytiques.

Le choix des échantillons **BF1** et **BF5** pour cette étude comparative repose sur leur **différence structurale**: BF1 est un matériau monophasé (AFI majoritaire), alors que BF5 est biphasé (AFI majoritaire et BiPO₄ secondaire). Cette différence structurale offre une base pertinente pour comparer les deux modèles de fonctionnement photoélectrochimique : l'un où la génération et le transfert de charge se produisent au sein d'une seule phase (BF1), et l'autre où l'existence d'une interface AFI/BiPO₄ peut favoriser la séparation spatiale des porteurs de charge et améliorer la dynamique de transfert électronique.

L'objectif est donc d'élucider le rôle exact de la phase secondaire BiPO₄ dans la réduction de la résistance d'interface et l'amélioration du rendement photocatalytique, afin de comprendre ce qui confère à BF5 son activité de production d'hydrogène supérieure à BF1.

Les diagrammes de Nyquist obtenus pour les échantillons **BF1** (matériau monophasé) et **BF5** (matériau biphasé) présentent deux comportements électrochimiques nettement distincts (**Figure III.12**), traduisant des mécanismes différents de transfert de charge aux interfaces. Les modèles d'impédance utilisés pour analyser ces diagrammes comportent plusieurs éléments caractéristiques du comportement électrochimique d'un semi-conducteur :

- une résistance ohmique R_s qui correspond aux pertes du système (électrolyte, connexions) et apparaît à haute fréquence ;
- un élément à phase constante (CPE) qui traduit la réponse capacitive non idéale de l'électrode, il est défini par deux paramètres : (i) la pseudo-capacitance Q liée à l'accumulation de charges dans la double couche ou la zone de déplétion, et (ii) le degré d'idéalité de cette capacité n , où $n = 1$ pour un comportement capacitif parfait et $n < 1$ en présence d'hétérogénéités de surface ou d'états électroniques distribués ;
- une résistance R qui rend compte du transport des porteurs de charge dans le volume du semi-conducteur ;

- une résistance de transfert R_{ct} qui reflète la cinétique des réactions d'oxydo-réduction à l'interface électrode/électrolyte ;
- une capacité C , associée à la zone de déplétion ou à la double couche, qui fournit une mesure directe de la densité d'états disponibles pour le stockage ou le transfert de charge ;
- l'impédance de Warburg (W) si le processus est limité par la diffusion des espèces réactives, généralement à basse fréquence.

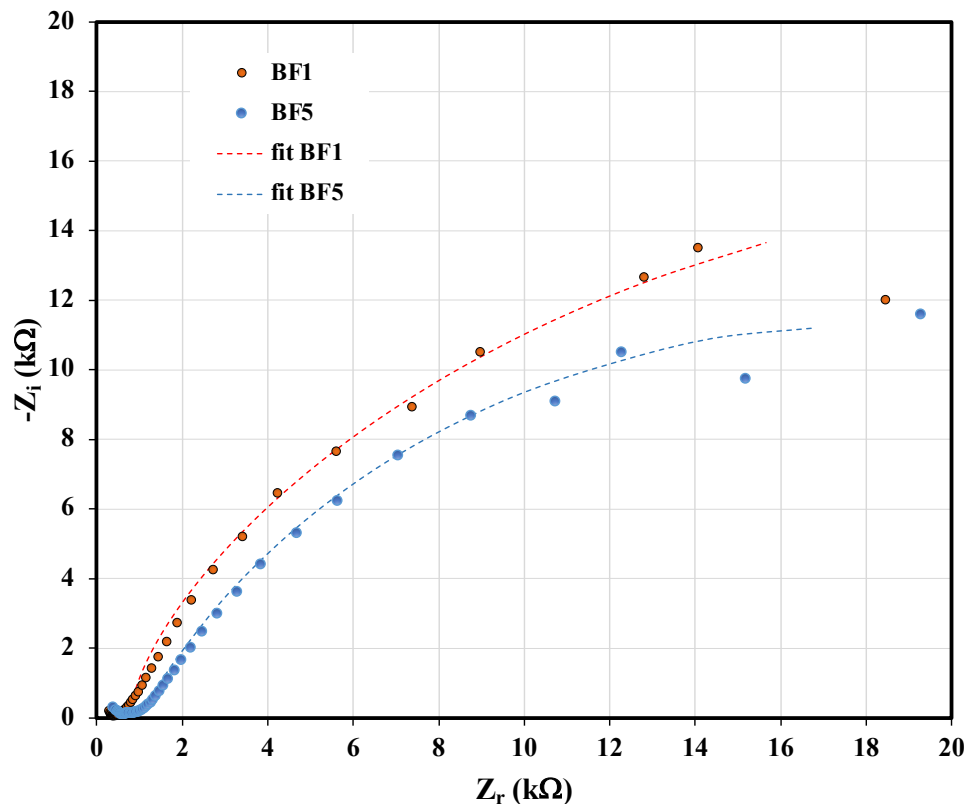


Figure III.12 : Diagramme de Nyquist des échantillons BF1 et BF5.

a. Comportement du matériau monphasé BF1

Le spectre d'impédance de **BF1** se compose de **deux arcs partiellement superposés**, caractéristiques de processus d'interface concomitants. Le meilleur ajustement du spectre a été obtenu avec un circuit équivalent (**Figure III.13**) comportant une **résistance ohmique** ($R_s = 360 \Omega$), suivie d'un **élément de phase constante** ($n = 0,59$) placé en parallèle avec une **branche faradique** composée d'une résistance de transport dans le semiconducteur ($R = 830 \Omega$) et d'une **résistance de transfert de charges élevée** ($R_{ct} = 53,9 \text{ k}\Omega$) associée à une capacité ($C = 1,37 \times 10^{-5} \text{ F}$).

La **valeur élevée de R_{ct}** indique que le transfert des charges à l'interface entre le semiconducteur et l'électrolyte est fortement limité. Par ailleurs, la faible valeur du facteur d'idéalité ($n < 0,6$) traduit une **grande hétérogénéité de surface** et un **désordre structural important**, en accord avec la texture microporeuse du matériau et la distribution non uniforme des sites actifs. En conséquence, une grande partie des électrons photo-générés se recombinaient avant d'atteindre l'interface réactionnelle, limitant ainsi l'efficacité globale du processus photocatalytique. Enfin, l'absence d'élément de Warburg dans le modèle équivalent confirme que **la diffusion ionique ne constitue pas l'étape déterminante** puisque la cinétique est déjà limitée par le transfert de charge à l'interface.

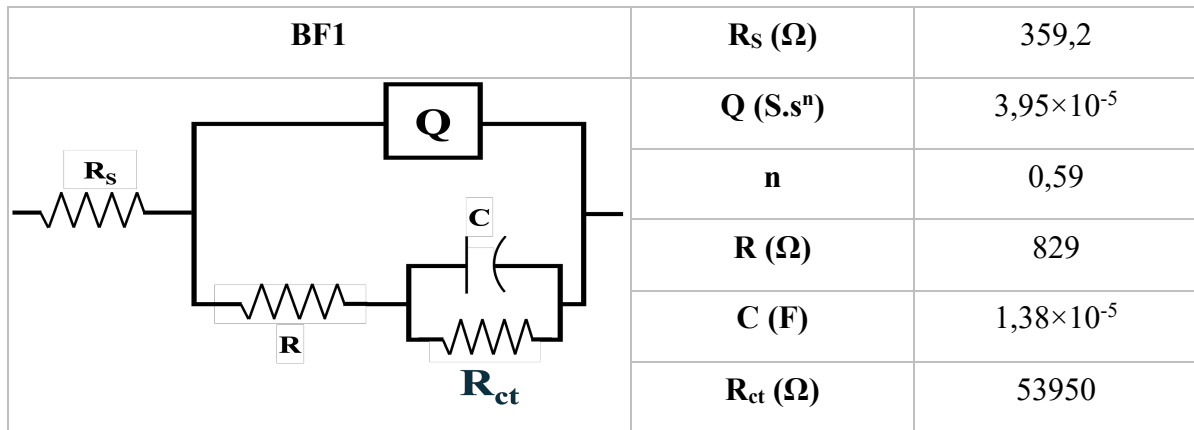


Figure III.13 : Modèle de circuit électrique équivalent pour BF1 et paramètres EIS affinés.

b. Comportement du matériau biphasé BF5

Le spectre d'impédance du photocatalyseur BF5 diffère sensiblement de celui de BF1. Il présente un arc de cercle aux hautes fréquences, suivi d'une droite inclinée aux fréquences intermédiaires, ainsi que d'une réponse additionnelle aux basses fréquences. Ce comportement traduit un processus d'interface en deux étapes nécessitant l'utilisation d'un circuit équivalent plus élaboré que BF1 (**Figure III.14**) pour mieux décrire les phénomènes électrochimiques. La première contribution permet de décrire l'arc de cercle suivi de la droite inclinée apparaissant aux hautes et moyennes fréquences. Elle est définie par un élément CPE (Q_1, n_1) placé en parallèle sur une résistance de transfert de charge modérée ($R_{ct1} = 3,4 \text{ k}\Omega$) et associée en série à un élément de Warburg ($W = 1,96 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{s}^{0,5}$). Cette contribution caractérise une cinétique de transfert électronique rapide, limitée par la diffusion ionique dans l'électrolyte. La seconde contribution, modélisée par l'association en parallèle d'un élément CPE (Q_2, n_2) et d'une résistance $R_{ct2} = 8,1 \text{ k}\Omega$, est associée à la courbe d'impédance aux basses fréquences. Elle est attribuée à un mécanisme d'interface plus lent, très probablement lié à la migration des charges à travers les joints de grains du matériau (AFI/BiPO₄).

Le facteur n_1 du premier CPE ($\approx 0,74$) est plus élevé pour BF5 que pour BF1. Il indique que la surface des particules de BF5 est plus homogène et que le nombre de sites de piégeage des charges est plus faible, ce qui favorise le transfert électronique. Ce résultat est cohérent avec l'analyse des propriétés optiques, notamment pour les valeurs de l'énergie d'Urbach : 0,37 eV (BF5) vs 0,43 eV (BF1), qui suggère un désordre structural et une densité d'états pièges plus faibles pour BF5. Cependant, la faible valeur du facteur n_2 ($\approx 0,35$) pour le second CPE reflète la nature hétérogène des interfaces AFI/BiPO₄. Cette dispersion capacitive, bien qu'indiquant une réponse non idéale, est caractéristique d'un transfert de charge en deux étapes au sein des matériaux biphasés [56], où les interfaces jouent un rôle déterminant dans la modulation du transport électronique et la dynamique des porteurs de charge [57-59].

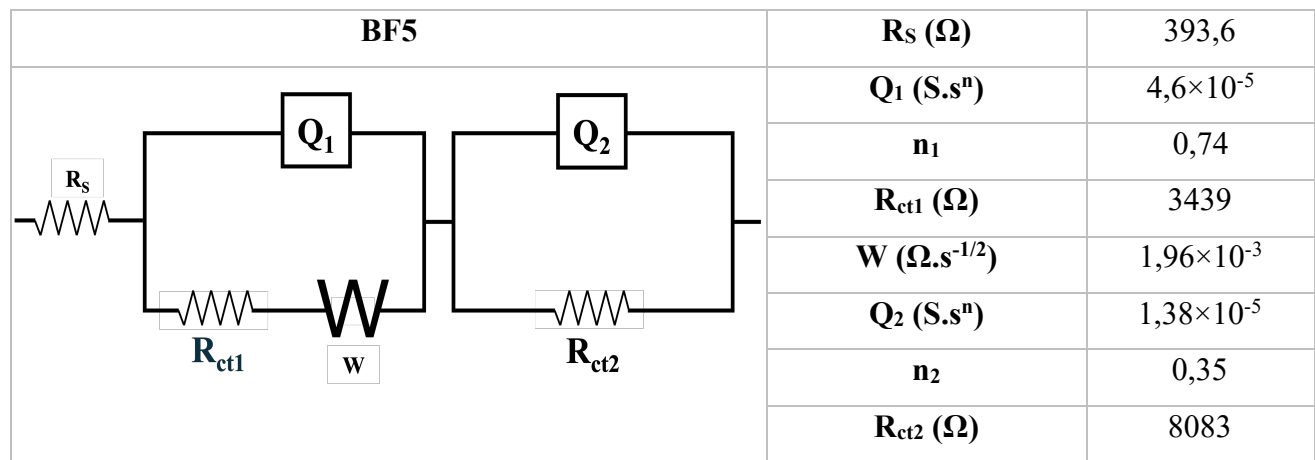


Figure III.14 : Modèle de circuit électrique équivalent pour BF5 et paramètres EIS affinés.

c. Comparaison des comportements des matériaux BF1 et BF5

Les résultats obtenus montrent clairement que la présence de la phase secondaire BiPO₄ dans BF5 modifie profondément les mécanismes de transport et de recombinaison des charges. La formation d'une phase secondaire (BiPO₄) à la phase AFI dopée, permet une séparation spatiale efficace des porteurs de charge: les électrons sont canalisés vers la phase AFI dont le potentiel du bord de la bande de conduction est plus négatif, tandis que les trous peuvent être piégés par BiPO₄. Cette configuration limite la recombinaison et facilite la migration des charges vers l'électrolyte, expliquant ainsi la faible résistance de transfert de charge (R_{ct}) et l'activité photocatalytique de BF5 nettement supérieure à BF1.

Ainsi, les résultats EIS confirment que la meilleure efficacité de BF5 découle d'une synergie structurale et électronique entre les deux phases. Le matériau biphasé agit comme un système couplé dans lequel la phase BiPO₄ joue le rôle d'un piège à trous, alors que la phase AFI (FAPSO₄-5) demeure la composante photo-active responsable de la réduction de l'eau.

III.8. MÉCANISME DE RÉDUCTION PHOTOCATALYTIQUE DE L'EAU

III.8.1. Positions des bandes d'énergie

L'analyse combinée des courbes de Mott-Schottky et des mesures optiques en DRS permet d'estimer les positions relatives du bas de la bande de conduction (E_{BC}) et du haut de la bande de valence (E_{BV}) selon les relations suivantes :

$$\begin{aligned} E_{BC} &= V_{BP} - \Delta E \\ E_{BV} &= E_{BC} + E_g \end{aligned} \quad III.7$$

Dans un semi-conducteur de type n , le niveau de Fermi E_F se situe dans la bande d'impuretés, légèrement en dessous de la bande de conduction E_{BC} . Pour les complexes d'oxydes ferriques, l'écart énergétique $\Delta E = E_{BC} - E_F$ est d'environ 0,1 eV, lorsque la conductivité électrique est supérieure à $0,1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [60], comme rapporté pour les zéolithes microporeuses ferriques [61]. Tandis que pour BiPO_4 , cet écart s'élève à 0,2 eV [62, 63].

Les valeurs des potentiels obtenues expérimentalement (**Tableau III.3**) montrent une évolution nette de la structure électronique en fonction du taux de bismuth introduit dans le réseau aluminophosphate. L'échantillon **BF1** monophasé présente des valeurs positives pour E_{BC} (**+0,14 V vs SCE**) et E_{BV} (**+1,79 V vs SCE**). Ce positionnement des bandes, relativement élevé sur l'échelle des potentiels, traduit un **désalignement énergétique marqué** vis-à-vis du couple redox $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ (-0,95 V), rendant la réaction de formation d'hydrogène thermodynamiquement défavorisée.

L'augmentation du taux de bismuth dans **BF3** rend le système biphasé où la possibilité de dopage croisé (insertion de Bi dans FAPSO_{4-5} et de Fe dans BiPO_4) devient envisageable. Cette configuration structurale se traduit par une reconfiguration notable des bandes électroniques : la valeur de E_{BC} pour **FAPSO₄₋₅** diminue à **-0,7 V vs SCE**, tandis que celle de **BiPO₄** se situe à **+0,15 V vs SCE** avec des valeurs respectives de E_{BV} de **+1,0 V** et **+2,4 V vs SCE**. Pour **BF5**, la proportion plus élevée de Bi entraîne une meilleure cristallisation de la phase BiPO_4 et un alignement encore plus favorable des bandes.

Les valeurs de E_{BC} pour FAPSO_{4-5} (-1,0 V vs SCE) et BiPO_4 (-0,1 V vs SCE), associées à des valeurs respectives de E_{BV} de +0,75 V et +2,1 V vs SCE, indiquent une forte polarisation interne facilitant les transferts électroniques intergranulaires. Ce désalignement contrôlé permet à **BF5** de **réduire efficacement les molécules d'eau** tout en maintenant une **oxydation active** à l'interface $\text{BiPO}_4/\text{électrolyte}$. Ces caractéristiques concordent avec les observations EIS qui révèlent une **faible valeur pour R_{ct}** , un **comportement diffusif de type Warburg** et un bon **rendement en H_2 ($\approx 53,6 \text{ mmol/g}$)**.

Tableau III.3 : Valeurs du potentiel de réduction de l'eau $V(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$, du potentiel de bandes plates V_{BP} , des potentiels des bandes de conduction E_{BC} et de valence E_{BV} des phases AFI et BiPO_4 dans les différents échantillons.

Échantillon	$V(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$ (V)	V_{BP} (V)	Phases	E_{BC} (V)	E_{BV} (V)
BF1	-0,95	0,24	AFI	0,14	1,79
BF3	-1,10	-0,60	AFI	-0,70	1,00
		0,35	BiPO_4	0,15	2,40
BF5	-0,18	-0,90	AFI	-1,00	0,75
		0,10	BiPO_4	-0,10	2,10
FS2	-0,58	0,25	AFI	0,15	1,94
UFS2	-0,79	0,30	AFI	0,20	1,98

III.8.2. Diagramme énergétique de BF5

Sur la base des positions des bandes d'énergie et des résultats de l'analyse photoélectrochimique, le schéma énergétique proposé pour BF5 (**Figure III.15**) illustre un mécanisme de type “Z-scheme” indirect [64, 65] entre les deux phases semi-conductrices de type n : phase AFI et BiPO_4 .

Sous illumination visible, les deux semi-conducteurs absorbent la lumière et génèrent des paires électron-trou dans leurs bandes respectives. Les électrons photo-générés dans la bande de conduction de BiPO_4 ($E_{BC} = -0,1$ V vs SCE) n'atteignent pas le potentiel requis pour réduire les molécules d'eau ($V(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,18$ V vs SCE), contrairement à ceux de la phase AFI ($E_{BC} = -1,0$ V vs SCE). Parallèlement, les trous photo-induits dans la bande de valence du BiPO_4 ($E_{BV} = +2,1$ V vs SCE) ont un pouvoir oxydant élevé, leur permettant d'oxyder les capteurs de trous (SO_3^{2-}) présents en solution, évitant ainsi l'oxydation des molécules d'eau et assurant la régénération à chaque cycle photocatalytique.

Au niveau des propriétés d'interface, le couplage AFI/ BiPO_4 favorise une recombinaison sélective et directionnelle: les électrons peu énergétiques de BiPO_4 se recombinent préférentiellement avec les trous de la phase AFI, via des états d'interface peu profonds créés par le désaccord cristallin et la substitution croisée Bi/Fe dans les deux phases. Ce transfert directionnel, analogue à un mécanisme “Z-scheme” indirect, maintient les électrons les plus réducteurs dans la phase AFI et les trous les plus oxydants dans la phase BiPO_4 . Ainsi, la séparation spatiale des porteurs de charge est renforcée, les recombinaisons internes sont limitées, et la cinétique globale de la réaction $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$ est accélérée.

L'ensemble des résultats expérimentaux : propriétés optiques, courbes $C(V)$, Mott-Schottky et EIS converge vers ce modèle de diagramme énergétique : la synergie AFI- BiPO_4 établit un environnement électronique optimal où les états d'interface agissent comme des relais énergétiques, favorisant un transfert de charge efficace et soutenant durablement la photo-réduction.

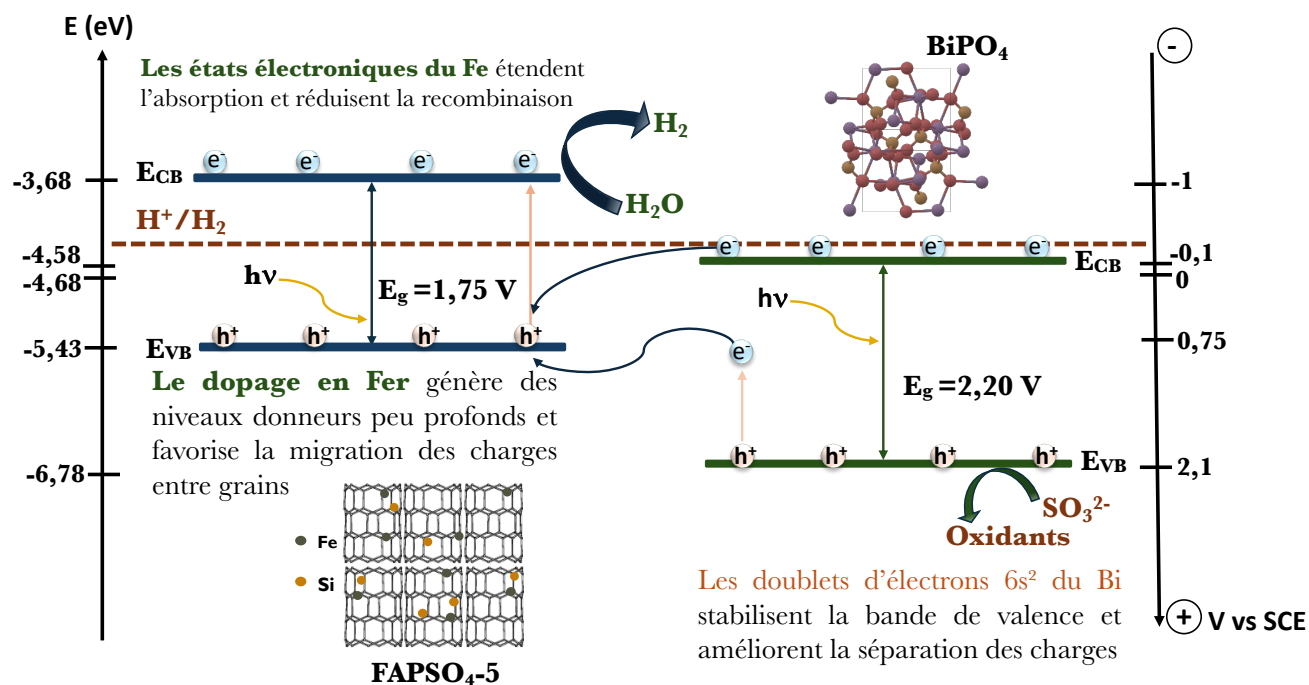


Figure III.15 : Schéma du diagramme énergétique illustrant le mécanisme de photo-réduction de l'eau en hydrogène sous lumière visible pour le photocatalyseur BF5

III.9. CORRÉLATION “STRUCTURE – PERFORMANCES PHOTOCATALYTIQUES”

Les échantillons dopés, testés dans la réaction photocatalytique de réduction de l'eau en hydrogène, présentent des performances différentes liées à leurs caractéristiques structurales et à leurs propriétés électroniques présentées au chapitre II. Nous tentons dans ce passage d'établir une corrélation entre la structure, la morphologie, les propriétés électroniques et les performances photocatalytiques de ces échantillons.

III.9.1. Effet déterminant du bismuth

L'augmentation du taux de bismuth lors de la synthèse des catalyseurs AlPO₄₋₅ co-dopés Si Fe et Bi conduit à la formation d'une phase AFI et progressivement à celle d'une phase secondaire BiPO₄ ou à des dopages mixtes en Fe et Bi des phases présentes. Cette évolution favorise la séparation des charges aux interfaces et diminue l'énergie du bas de la bande de conduction, améliorant la capacité de réduction des protons. À l'inverse, les échantillons FS2/UFS2, qui ne contiennent pas de bismuth, et malgré leur surface spécifique élevée et leur morphologie ordonnée et typique de AFI, n'affichent pas d'activité photocatalytique. La bande de conduction de ces deux matériaux est trop anodique et ne permet pas la réduction de H₂O. De même, l'absence de fer dans BS5 provoque une déstabilisation de la phase

AFI et la formation de multiples phases secondaires, soulignant que le fer joue un rôle complémentaire et indispensable à celui du bismuth pour la stabilisation structurale et la cohérence électronique du réseau. C'est cette association Si-Fe-Bi, étudiée de manière systématique, qui a conduit à la mise au point de BF5, un matériau dont les performances photocatalytiques pour la production d'hydrogène sont bien plus élevées que la majorité des photocatalyseurs reportés dans la littérature.

III.9.2. Effet de la morphologie et de la texture

Les observations morphologiques et texturales confirment la différence de comportement entre les catalyseurs étudiés. Les matériaux à dopage modéré en bismuth (BF1, BF3) conservent la morphologie hexagonale typique de l'AFI et une microporosité bien développée, tandis que les taux plus élevés (BF5) induisent une ségrégation partielle du bismuth sous forme de plaques et bâtonnets riches en phosphate de bismuth, visibles en MEB et confirmés par DRX. Cette évolution s'accompagne d'une diminution de la microporosité, mais aussi d'une amélioration de la connectivité intergranulaire, qui facilite le transfert des charges photo-générées.

III.9.3. Bandes d'énergies et *gap* optique

La structure électronique corrobore ces observations. Les dopages en Fe^{3+} et Bi^{3+} introduisent des niveaux dans la bande interdite qui réduisent le *gap* optique à environ 1,6–1,8 eV, étendant l'absorption vers le visible. Cependant, FS2 et UFS2 présentent un alignement des bandes trop anodique, excluant pour chacun la bande de conduction de la fenêtre énergétique nécessaire à la réduction de l'eau en hydrogène.

En revanche, BF5 bénéficie d'un alignement énergétique favorable des bandes qui est associé à la présence d'une phase BiPO_4 jouant le rôle de piège à trous. Cette configuration favorise la séparation des porteurs de charge et leur transfert. La cristallisation nette de BiPO_4 (de BF3 à BF5) s'accompagne d'une diminution de l'énergie d'Urbach (0,43 $\rightarrow$ 0,37 eV), signe de la diminution du désordre structural et d'une densité plus faible d'états pièges. Ces caractéristiques convergent vers une meilleure séparation des porteurs de charge, une résistance d'interface plus faible (EIS) et une cinétique améliorée pour le transfert de charge, ce qui explique la supériorité photocatalytique de BF5.

En résumé, la **synergie entre le co-dopage Bi et Fe, la morphologie hiérarchique des particules et l'alignement favorable des bandes d'énergie** définit le cadre structure-réactivité de cette série. La création contrôlée d'interfaces intergranulaires (AFI/ BiPO_4) favorise la migration directionnelle des charges et constitue le facteur clé de l'activité photocatalytique observée.

III.10. CONCLUSION

Ce chapitre a porté sur l'évaluation des performances photocatalytiques et photoélectrochimiques des matériaux élaborés, avec pour objectif d'établir un lien direct entre leur structure, leurs propriétés électroniques et leur activité vis-à-vis de la réduction de l'eau sous lumière visible. L'étude s'est concentrée sur les échantillons dopés, en vue d'élucider le rôle du bismuth et de ses interactions avec la charpente AFI.

Les tests photocatalytiques ont démontré une bonne corrélation entre le taux de bismuth et la production d'hydrogène, avec une évolution remarquable du rendement de 6,5 mmol/g (BF1) à 53,6 mmol/g (BF5). Le matériau BF5 s'est imposé comme le plus performant, en raison de la présence de la phase majoritaire AFI co-dopée Si et Fe et d'une phase secondaire à base de BiPO₄ monoclinique bien cristallisée, favorable à la séparation des charges aux interfaces. À l'inverse, le catalyseur BS5, dépourvu de fer, s'est révélé inactif sous lumière visible en raison d'une largeur de bande interdite dans le domaine UV comme l'indique sa couleur blanchâtre. Les matériaux FS2 et UFS2, bien que présentant la phase AFI dopée, une texture microporeuse, une morphologie ordonnée et un *gap* optique dans le visible, sont restés inactifs lors des tests photocatalytiques. Cette inactivité a été attribuée au caractère trop anodique du bord de la bande de conduction pour permettre la réduction de l'eau. En combinant les résultats obtenus pour BS5 (sans Fe), FS2 et UFS2 (sans Bi), BF1-BF5 (avec Fe et Bi), on montre le rôle complémentaire du fer au bismuth dans le maintien de la structure AFI et l'alignement favorable des bandes d'énergie.

L'optimisation du protocole expérimental de production d'hydrogène a permis d'identifier les conditions idéales pour BF5 : un électrolyte neutre Na₂SO₄ (0,5 M), un capteur de trous Na₂SO₃ (0,025 M) et une concentration massique du catalyseur de 250 mg·l⁻¹. Dans ces conditions, la production d'hydrogène a atteint un maximum de 53,6 mmol·g⁻¹, avec une stabilité satisfaisante sur six cycles consécutifs et une cinétique initiale élevée (126 mmol·g⁻¹·h⁻¹), confirmant la robustesse et la stabilité du matériau.

Les techniques photoélectrochimiques (CV, Mott-Schottky, EIS) ont fourni des informations complémentaires sur la **structure électronique et la dynamique des porteurs de charges**. Les voltammogrammes ont mis en évidence des propriétés semi-conductrices de type *n*, avec un décalage du potentiel d'apparition de photo-courant (V_{on}) vers des valeurs plus cathodiques en fonction de la teneur en bismuth, traduisant une meilleure mobilité électronique. Les courbes de Mott-Schottky ont confirmé

que seul BF5 possède un potentiel du bord de la bande de conduction suffisamment négatif pour initier la réduction de l'eau. De plus, la présence de BiPO₄ dans ce matériau introduit des états d'interface jouant le rôle de pièges à trous. Les spectres d'impédance ont révélé que la résistance de transfert de charge est nettement plus faible pour BF5 que pour BF1, démontrant que les propriétés électroniques de **l'interface AFI/BiPO₄ favorisent la séparation et le transport directionnel des charges.**

La combinaison de ces caractérisations expérimentales et photoélectrochimiques conduit à une compréhension cohérente du comportement photocatalytique de BF5 basé sur la synergie entre l'apport des éléments Bi et Fe, la morphologie hiérarchique et l'alignement favorable des bandes. Les interfaces AFI/BiPO₄ formées dans BF5 créent un mécanisme de type « *Z-scheme* » indirect favorisant la migration des électrons vers la phase AFI réductrice et celle des trous vers la phase BiPO₄ oxydante, limitant les recombinaisons et accélérant la cinétique de réaction.

Ainsi, ce chapitre montre que les performances observées pour BF5 peuvent être reliées à une organisation structurale favorable, impliquant la stabilité du réseau AFI, les interactions d'interface et un alignement énergétique cohérent avec les mécanismes de transfert de charge. Ces résultats apportent un appui expérimental à la stratégie de co-dopage Si/Fe/Bi et suggèrent de nouvelles perspectives pour l'optimisation de matériaux AFI multifonctionnels dédiés à la production d'hydrogène solaire.

III.11. RÉFÉRENCES

- [1]. D. A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda, *Electrochimica Acta* **45** (2000) 2363-2376. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00337-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00337-6).
- [2]. J. A. Turner, *Science* **285** (1999) 687-689. <https://doi.org/10.1126/science.285.5428.687>.
- [3]. J. Yao, Y. Zheng, X. Jia, L. Duan, Q. Wu, C. Huang, W. An, Q. Xu, W. Yao, *ACS Applied Materials & Interfaces* **11** (2019) 25844-25853. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b05572>.
- [4]. S. Guo, X. Li, J. Li, *Nature Communications* **12** (2021) 1343. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21526-4>.
- [5]. T. Hisatomi, K. Domen, *Nature Catalysis* **2** (2019) 387-399. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0242-6>.
- [6]. H. Liu, J. Zhang, D. Ao, *Applied Catalysis B: Environmental* **221** (2018) 433-442. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.043>.
- [7]. J. Yang, H. Yan, X. Wang, F. Wen, Z. Wang, D. Fan, J. Shi, C. Li, *Journal of Catalysis* **290** (2012) 151-157. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.03.008>.
- [8]. G. Ren, H. Han, Y. Wang, S. Liu, J. Zhao, X. Meng, Z. Li, *Nanomaterials* **11** (2021) 1804. <https://doi.org/10.3390/nano11071804>.
- [9]. S. Chandrasekaran, C. Bowen, P. Zhang, Z. Li, Q. Yuan, X. Ren, L. Deng, *Journal of Materials Chemistry A* **6** (2018) 11078-11104. <https://doi.org/10.1039/C8TA03669A>.
- [10]. F. Bhom, Y. M. Isa, *Global Challenges* **8** (2024) 2400134. <https://doi.org/10.1002/gch2.202400134>.
- [11]. A. Kumar, P. Sharma, G. Sharma, *Environmental Chemistry Letters* **22** (2024) 2405-2424. <https://doi.org/10.1007/s10311-024-01756-w>.
- [12]. H. Madec, F. Figueiredo, K. Cariou, S. Roland, M. Sollogoub, G. Gasser, *Chemical Science* **14** (2023) 409-442. <https://doi.org/10.1039/D2SC05672K>.
- [13]. C. Bizzarri, *European Journal of Organic Chemistry* **2022** (2022). <https://doi.org/10.1002/ejoc.202200185>.
- [14]. Y. Sari, P. L. Gareso, B. Arminah, D. Tahir, *International Journal of Hydrogen Energy* **55** (2024) 984-996. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.11.126>.
- [15]. Icelandic New Energy, "*A 2030 vision for hydrogen in Iceland*", Icelandic New Energy Report, Reykjavik (2020). <https://newenergy.is/wp-content/uploads/2020/06/A-2030-vision-for-H2-in-Iceland-INE.pdf>.
- [16]. A. B. Stambouli, Y. Kitamura, M. T. Benmessaoud, N. Yassaa, *International Journal of Hydrogen Energy* **58** (2024) 753-763. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.119>.
- [17]. Y. Benchenina, A. Zemmit, M. M. Bouzaki, *Scientific Reports* **15** (2025) 5559. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-90336-1>.
- [18]. Centre de Recherche en Économie de l'Énergie, de l'Environnement et des Technologies de la Terre (CEREFÉ), "*Official website*", <https://www.cerefe.gov.dz/>.
- [19]. A. Fujishima, K. Honda, S. Kikuchi, *Nippon Kagaku Kaishi* **72** (1969) 108-113. <https://doi.org/10.1246/nikkashi1898.72.108>.
- [20]. A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **238** (1972) 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- [21]. S. Ragab, M. R. Elkatory, M. A. Hassaan, *Scientific Reports* **14** (2024) 1019. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-51219-z>.
- [22]. E. Baniasadi, I. Dincer, G. F. Naterer, *International Journal of Hydrogen Energy* **38** (2013) 9158-9168. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.017>.

- [23]. N. Fajrina, M. Tahir, International Journal of Hydrogen Energy **44** (2019) 540-577. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.200>.
- [24]. V. Meinhardová, L. Dubnová, H. Drobná, L. Matějová, K. Kočí, L. Čapek, Frontiers in Chemistry **11** (2023). <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1271410>.
- [25]. M. R. K. Estahbanati, N. Mahinpey, M. Feilizadeh, F. Attar, M. C. Iliuta, International Journal of Hydrogen Energy **44** (2019) 32030-32041. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.114>.
- [26]. W. Song, E. M. Lopato, S. Bernhard, P. A. Salvador, G. S. Rohrer, Applied Catalysis B: Environmental **269** (2020) 118750. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118750>.
- [27]. A. Reynal, E. Pastor, M. A. Gross, S. Selim, E. Reisner, J. R. Durrant, Chemical Science **6** (2015) 4855-4859. <https://doi.org/10.1039/C5SC01349F>.
- [28]. M. Natali, ACS Catalysis **7** (2017) 1330-1339. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03087>.
- [29]. Y. Yoon, K. Katsumata, S. Park, A. Fujishima, J. Hong, ACS Omega **7** (2022) 16049-16054. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01291>.
- [30]. G. K. Gebremariam, A. Z. Jovanović, I. A. Pašti, Hydrogen **4** (2023) 776-806. <https://doi.org/10.3390/hydrogen4040049>.
- [31]. C. W. Sun, S. S. Hsiau, Journal of Electrochemical Science and Technology **9** (2018) 99-108. <https://doi.org/10.5229/JECST.2018.9.2.99>.
- [32]. A. M. M. I. Qureshy, I. Dincer, Chemical Engineering Science **250** (2022) 117404. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.117404>.
- [33]. T. Shinagawa, K. Takanabe, ChemSusChem **10** (2017) 1318-1336. <https://doi.org/10.1002/cssc.201601583>.
- [34]. A. Augustin, P. Ganguly, S. Shenoy, C. Chuaicham, S. C. Pillai, K. Sasaki, A. F. Lee, K. Sekar, Advanced Sustainable Systems **8** (2024) 2400321. <https://doi.org/10.1002/adsu.202400321>.
- [35]. B. Arabacı, R. Bakır, C. Orak, A. Yüksel, Industrial & Engineering Chemistry Research **64** (2025) 5184-5199. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c03919>.
- [36]. S. Cao, L. Piao, Angewandte Chemie International Edition **59** (2020) 18312-18320. <https://doi.org/10.1002/anie.202009633>.
- [37]. J. J. Velázquez, R. Fernández-González, L. Díaz, E. P. Melián, V. D. Rodríguez, P. Núñez, Journal of Alloys and Compounds **721** (2017) 405-410. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.314>.
- [38]. E. Kikuchi, N. Saito, Y. Yamaguchi, A. Kudo, Journal of Physical Chemistry C **129** (2025) 2381-2390. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c07699>.
- [39]. I. Ghiat, A. Boudjemaa, A. Saadi, K. Bachari, N. J. Coville, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **382** (2019) 111952. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111952>.
- [40]. S. Larbaoui, H. Hentit, A. Bentouami, C. Belayachi, A. Boudjemaa, K. Bachari, M. T. Sougrati, P. E. Lippens, Microporous and Mesoporous Materials **332** (2022) 111709. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111709>.
- [41]. C. Belayachi, S. Larbaoui, H. Hentit, G. Bessaha, W. Djelti, M. Cherief, A. Bentouami, A. Boudjemaa, N. Marcotte, M. T. Sougrati, P. E. Lippens, Applied Surface Science **717** (2026) 164773. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.164773>.
- [42]. X. Wang, B. Liu, S. Ma, Nature Communications **15** (2024) 2600. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-47022-z>.

- [43]. M. Benlembarek, N. Salhi, R. Benrabaa, A. Boulahouache, M. Trari, *International Journal of Hydrogen Energy* **48** (2023) 8932-8942. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.090>.
- [44]. M. Benlembarek, N. Salhi, R. Benrabaa, A. M. Djaballah, A. Boulahouache, M. Trari, *International Journal of Hydrogen Energy* **47** (2022) 9239-9247. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.270>.
- [45]. Y. Zou, S. Li, D. Zheng, *Science China Chemistry* **67** (2024) 2215-2223. <https://doi.org/10.1007/s11426-024-2076-3>.
- [46]. J. Ran, H. Zhang, S. Fu, *Nature Communications* **13** (2022) 4600. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-32256-6>.
- [47]. H. Hentit, A. Boudjemaa, A. Bouchama, J. C. Jumas, K. Bachari, M. S. Ouali, *Materials Research Bulletin* **106** (2018) 418-427. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.06.025>.
- [48]. R. Bagtache, I. Sebai, M. Trari, *Solar Energy* **211** (2020) 971-976. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.10.046>.
- [49]. Z. Jin, T. Wei, J. Huang, F. Li, Y. Yang, L. Xu, *International Journal of Hydrogen Energy* **45** (2020) 22711-22721. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.093>.
- [50]. Z. Cheng, T. A. Shifa, F. Wang, Y. Gao, P. He, K. Zhang, C. Jiang, Q. Liu, J. He, *Advanced Materials* **30** (2018) 1707433. <https://doi.org/10.1002/adma.201707433>.
- [51]. P. Yu, F. Wang, J. Meng, T. A. Shifa, M. G. Sendeku, J. Fang, S. Li, Z. Cheng, X. Lou, J. He, *CrystEngComm* **23** (2021) 591-598. <https://doi.org/10.1039/D0CE01487G>.
- [52]. G. Shu, Y. Li, Z. Wang, J. X. Jiang, F. Wang, *Applied Catalysis B: Environmental* **261** (2020) 118230. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118230>.
- [53]. H. Kenfoud, N. Nasrallah, O. Baaloudj, D. Meziani, T. Chaabane, M. Trari, *Optik* **223** (2020) 165610. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165610>.
- [54]. A. Boudjemaa, S. Boumaza, M. Trari, R. Bouarab, A. Bouguelia, *International Journal of Hydrogen Energy* **34** (2009) 4268-4274. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.03.044>.
- [55]. G. Q. Liu, Y. Yang, Y. Li, L. Wu, Q. Xu, J. Zhu, S. H. Yu, *ACS Materials Letters* **2** (2020) 1555-1560. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.0c00424>.
- [56]. M. E. Malefane, P. J. Mafa, T. T. I. Nkambule, M. E. Managa, A. T. Kuvarega, *Chemical Engineering Journal* **452** (2023) 138894. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138894>.
- [57]. W. N. Ishak, H. L. Tan, N. F. A. Bakar, N. Radacsi, Y. P. Lim, *RSC Advances* **15** (2025) 24726-24738. <https://doi.org/10.1039/D5RA02606G>.
- [58]. T. M. Suzuki, A. Iwase, H. Tanaka, S. Sato, A. Kudo, T. Morikawa, *Journal of Materials Chemistry A* **3** (2015) 13283-13290. <https://doi.org/10.1039/C5TA02045J>.
- [59]. A. Murali, R. S. Singh, M. L. Free, P. K. Sarswat, *arXiv preprint* **2308.05211** (2023). <https://doi.org/10.48550/arXiv.2308.05211>.
- [60]. Y. Matsumoto, *Journal of Solid State Chemistry* **126** (1996) 227-234. <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0333>.
- [61]. S. J. Kulkarni, M. K. Dongare, S. B. Kulkarni, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **77** (1981) 3019-3021. <https://doi.org/10.1039/F19817703019>.
- [62]. Y. Xu, M. A. A. Schoonen, *American Mineralogist* **85** (2000) 543-556. <https://doi.org/10.2138/am-2000-0416>.
- [63]. J. Resasco, H. Zhang, N. Kornienko, N. Becknell, H. Lee, J. Guo, A. L. Briseno, P. Yang, *ACS Central Science* **2** (2016) 80-88. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.5b00402>.

- [64]. N. Tian, H. Huang, Y. He, Y. Guo, T. Zhang, Y. Zhang, Dalton Transactions **44** (2015) 4297-4307. <https://doi.org/10.1039/C4DT03905J>.
- [65]. L. Xu, Y. Zhang, Z. Ma, T. Chen, C. Guo, C. Wu, H. Li, X. Huang, S. Tang, L. Wan, International Journal of Hydrogen Energy **48** (2023) 18301-18314. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.332>.

CHAPITRE IV « APPLICATION DE LA DFT AUX ALUMINOPHOSPHATES »

IV.1. INTRODUCTION

Ce chapitre traite de l'utilisation d'une méthode quantique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les pseudopotentiels (code Castep) afin d'examiner les changements induits par la substitution partielle des cations de l'aluminophosphate microporeux $\text{AlPO}_4\text{-5}$ par Si, Fe et Bi. Dans ce but, des calculs ont d'abord été effectués sur deux polymorphes « denses » de AlPO_4 : la berlinite et la cristobalite, et trois polymorphes de BiPO_4 : la phase trigonale $P3_121$ et les phases monocliniques $P2_1/n$ (monazite) et $P2_1/m$. Ces matériaux de structures assez simples ont permis de tester la méthode de calcul avant son application aux aluminophosphates. Il a ainsi été possible d'évaluer l'influence des paramètres du code Castep sur la précision et le temps de calcul et proposer un jeu de paramètres transférable à des systèmes plus complexes. Ces calculs ont aussi permis de proposer une analyse de la structure électronique pour ces polymorphes ayant des structures locales similaires à $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ou pouvant apparaître lors des synthèses effectuées dans ce travail (BiPO_4). Enfin, ils ont permis d'introduire les grandeurs physico-chimiques utilisées pour étudier les relations « structure - propriétés électroniques » telles que les charges de Mulliken, les densités d'états et d'électrons, le caractère iono-covalent des liaisons, etc.

Le jeu de paramètres de calcul ainsi validé a permis d'effectuer les optimisations structurales de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ pour les substitutions partielles des cations par Si (Si/Al et/ou Si/P), Bi (Bi/Al ou Bi/P) et Fe (Fe/Al ou Fe/P). Les changements structuraux, en particulier pour Bi qui constitue un dopant original de $\text{AlPO}_4\text{-5}$, sont présentés en détail car ils sont difficilement accessibles par des méthodes expérimentales. La stabilité des phases obtenues est analysée, ainsi que l'effet de ces mono-dopages sur la structure électronique pour une meilleure compréhension des données spectroscopiques et photoélectrochimiques. Il s'agit d'une approche préliminaire pour mieux comprendre ensuite l'effet des multi-dopages dans les aluminophosphates, comme ceux examinés expérimentalement dans ce travail.

L'étude des polymorphes de AlPO_4 (IV.2) et de BiPO_4 (IV.3), ainsi que $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et de ses dérivés dopés au Si, Bi et Fe (IV.4) se concentre systématiquement sur la description des structures proposées dans la littérature, l'optimisation structurale et la structure électronique.

IV.2. LES POLYMORPHES (DENSES) DE AlPO_4

IV.2.1. Introduction

La silice, SiO_2 , possède de nombreux polymorphes : quartz, cristobalite, tridymite, etc. Il en est de même pour le phosphate d'aluminium AlPO_4 , qui peut cristalliser sous la forme de polymorphes différents selon les conditions de synthèse et de température. En général, ces polymorphes sont constitués d'un réseau de tétraèdres AlO_4 et PO_4 partageant leurs sommets, formant ainsi une charpente tridimensionnelle analogue à celle des silicates. Les phases les plus connues incluent la berlinite (structure de type quartz, trigonal $P3_121$), la phase de type cristobalite (orthorhombique $C222_1$) et d'autres formes métastables à plus haute température ou à pression élevée. Les différences entre les polymorphes de AlPO_4 , à base de tétraèdres AlO_4 et PO_4 , ont principalement pour origine l'arrangement spatial de ces tétraèdres qui conduit à des variations significatives des paramètres structuraux, ainsi que des propriétés structurales et électroniques. Enfin, les polymorphes de AlPO_4 se distinguent par la distribution ordonnée des cations Al^{3+} et P^{5+} qui leur confère une alternance stricte Al-O-P et une neutralité électrique parfaite, contrairement à SiO_2 .

IV.2.2. Synthèses et structures

a. La berlinite

La phase α -berlinite est stable à température ambiante. Elle est isotype à la phase α -quartz, α - SiO_2 , avec une distribution ordonnée des atomes d'aluminium et de phosphore sur les sites du silicium. Il s'agit d'une phase de structure trigonale ($P3_121$, $Z = 3$) dont la maille élémentaire contient 18 atomes avec un volume d'environ $230 \text{ \AA}^3$ à température ambiante (**Tableau IV.1, Figure IV.1**). Les atomes Al, P et O occupent respectivement 1, 1 et 2 sites cristallographiques différents dans la maille élémentaire. Cette phase peut être obtenue par synthèse hydrothermale à partir d'un gel d'acide phosphorique et de Al_2O_3 à 25°C [1]. Des monocristaux ont aussi été obtenus par croissance hydrothermale [2]. La structure de la berlinite peut être décrite comme un réseau tridimensionnel de tétraèdres AlO_4 et PO_4 partageant les sommets. Les atomes d'oxygène sont tous liés à deux atomes différents Al et P. Les longueurs moyennes des liaisons Al-O ($1,74 \text{ \AA}$) et P-O ($1,52 \text{ \AA}$) sont caractéristiques des états d'oxydation formels Al^{3+} , P^{5+} et O^{2-} dans des environnements cationiques tétraédriques. Les tétraèdres AlO_4 et PO_4 sont légèrement distordus comme le montrent les variations angulaires O-Al-O et O-P-O. (**Tableau IV.2, Figure IV.2**)

Comme pour SiO_2 on observe une transition de phase α - β en fonction de la température mais à 580°C [2, 3]. La phase β - AlPO_4 a une structure hexagonale ($P6_422$, $Z = 3$), isotype de β -quartz. Chaque atome occupe un seul site cristallographique et le volume est d'environ $240 \text{ \AA}^3$ à haute température (**Tableau IV.1, Figure IV.3**). Les distances interatomiques sont similaires à α - AlPO_4 , alors que la distorsion angulaire des tétraèdres est légèrement différente (**Tableau IV.2**). La principale différence entre les deux phases est l'arrangement tridimensionnel des tétraèdres, comme le montrent les angles Al-O-P qui articulent les tétraèdres autour des atomes d'oxygène: $\approx 143^\circ$ pour α - AlPO_4 et $\approx 155^\circ$ pour β - AlPO_4 .

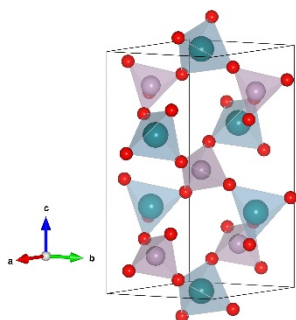


Figure IV.1 : α -berlinite
($P3_121$)

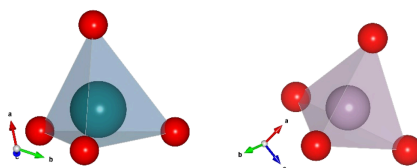


Figure IV.2 : Environnements
tétraédriques de AlO_4 et PO_4

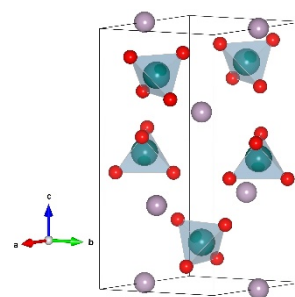


Figure IV.3 : β -berlinite
($P6_422$)

b. La cristobalite

La phase α -cristobalite AlPO_4 est métastable à température ambiante. Elle a une structure orthorhombique ($C222_1$, $Z = 4$) et la maille élémentaire contenant 24 atomes a un volume de $351 \text{ \AA}^3$ à température ambiante, soit un volume par unité formulaire supérieur de 13% à la phase α -berlinite (**Tableau IV.1, Figure IV.4**). Les atomes Al, P et O occupent respectivement 1, 1 et 2 sites cristallographiques différents dans la maille élémentaire. Cette phase a été obtenue par différentes voies de synthèse: en chauffant la phase α -berlinite [4], en chauffant un mélange de 1 %mol de AlPO_4 commercial avec V_2O_5 à 1300°C , ensuite refroidi à 700°C puis par trempe à température ambiante [5] ou en chauffant une solution aqueuse commerciale contenant AlPO_4 à 1300°C [6]. Comme pour la phase α -berlinite, la structure peut être décrite comme un réseau tridimensionnel de tétraèdres AlO_4 et PO_4 partageant les sommets avec des longueurs de liaison similaires : $1,72 \text{ \AA}$ pour Al-O et $1,51 \text{ \AA}$ pour P-O. Cependant, le réseau de tétraèdres est différent avec des angles Al-O-P $\approx 145^\circ$ (**Tableau IV.2**).

La cristobalite présente aussi une transition α - β en fonction de la température mais à une température plus basse que la berlinite et avec une hystérésis importante en fonction de la température : $\approx 186^\circ\text{C}$ en montée et $\approx 200^\circ\text{C}$ en descente [5,6]. La phase β -cristobalite peut être

obtenue en chauffant la phase α -cristobalite [5,6] ou directement en chauffant à 1300 °C une poudre commerciale de AlPO_4 amorphe et anhydre pendant 90 h [7]. Cette phase a une structure cubique ($F\bar{4}3m$, $Z = 4$) dont le volume de maille est supérieur de 6% à la phase α . Les cations ont des environnements tétraédriques similaires à la phase α , mais les atomes d'oxygène présentent un désordre de position. La structure a été résolue en distribuant les 16 atomes d'oxygène de la maille sur 48 sites [6,7] ou 96 sites [6] (*split-atom model*) (**Figure IV.5**), conduisant à un désordre angulaire des tétraèdres AlO_4 et PO_4 autour de la direction Al-P (**Figure IV.6**). Les angles Al-O-P sont similaires à ceux de α -cristobalite. A noter qu'on trouve souvent ce type de désordre dans les aluminophosphates, comme $\text{AlPO}_4\text{-5}$, qui est lié à la flexibilité du réseau basé sur l'alternance des tétraèdres AlO_4 et PO_4 .

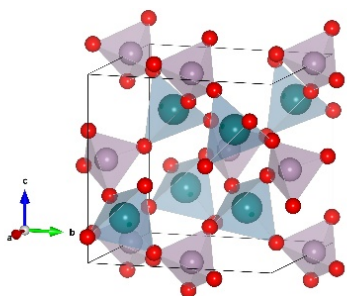


Figure IV.4: α -cristobalite ($C222_1$)

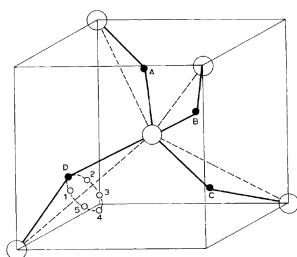


Figure IV.5: *Split-atom model*

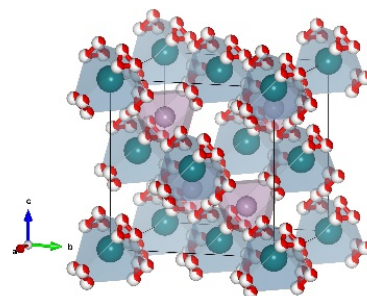


Figure IV.6: β -cristobalite ($F\bar{4}3m$)

c. La tridymite

La tridymite SiO_2 se caractérise par une structure hexagonale constituée de couches de tétraèdres orientés alternativement dans les deux sens suivant l'axe cristallographique c (**Figure IV.7**). Il existe plusieurs formes de tridymite suivant les arrangements de tétraèdres. Ainsi la forme haute température de la tridymite SiO_2 présente des canaux hexagonaux.

La tridymite AlPO_4 haute température (HT-tridymite) peut être obtenue sous forme métastable à température ambiante en chauffant une poudre commerciale AlPO_4 amorphe à 1223 K qui est ensuite refroidie par trempe. Cette phase a une structure hexagonale ($P6_3mc$, $Z = 2$) qui a été déterminée à 593 K [8] (**Tableau IV.1**). La maille élémentaire contient 12 atomes sur six sites cristallographiques différents (Al, P, et $4 \times \text{O}$). Le volume par formule unitaire est similaire à la phase β -cristobalite. La structure a été résolue en considérant une distribution des atomes d'oxygène sur six sites par atome conduisant à un désordre angulaire des tétraèdres autour des axes Al-P (**Figure IV.8**). Comme pour les autres phases, les longueurs moyennes de liaison sont caractéristiques des environnements tétraédriques de Al^{3+} et P^{5+} .

(Tableau IV.2). L'originalité de cette structure concerne l'arrangement tridimensionnel des tétraèdres qui présente des canaux hexagonaux (Figure IV.9).

Différentes transitions de phase ont été observées en baissant la température à partir de HT-tridymite : phase monoclinique ($P2_1$) entre 167 K et 340 K [9] incluant une variante entre 94 K et 167 K [6], phase orthorhombique entre 91 K et 94 K, puis deux phases : monoclinique (Pc) et triclinique ($F1$), qui coexistent à température ambiante [10]. Ces différentes phases présentent des arrangements différents de tétraèdres sur la base de la phase HT et des structures plus complexes. Ainsi, les mailles de la phase monoclinique (Pc , $Z = 48$) et de la phase triclinique $F1$ ($Z = 160$) ont respectivement pour volumes : $4374,7(4) \text{ \AA}^3$ et $14343,2(9) \text{ \AA}^3$. Ces structures, cristallographiquement complexes, peuvent être considérées comme des modifications de la structure HT-tridymite où les canaux ne sont plus parfaitement hexagonaux (Figure IV.10).

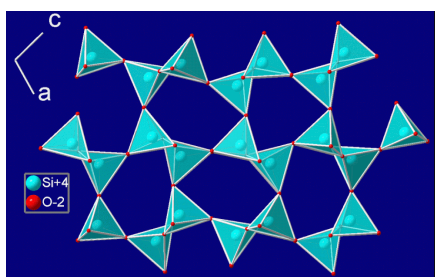


Figure IV.7: Tridymite SiO_2

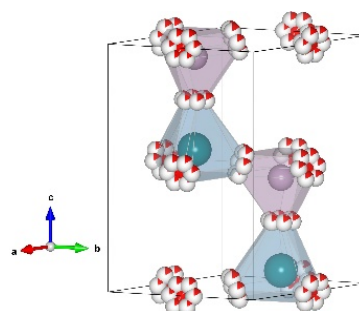


Figure IV.8: Tridymite AlPO_4 HT ($P6_3mc$)

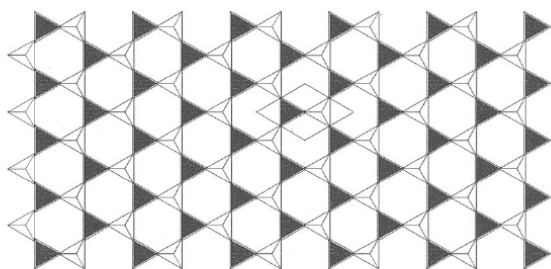


Figure IV.9: Tridymite AlPO_4 HT (perpendiculaire à c)

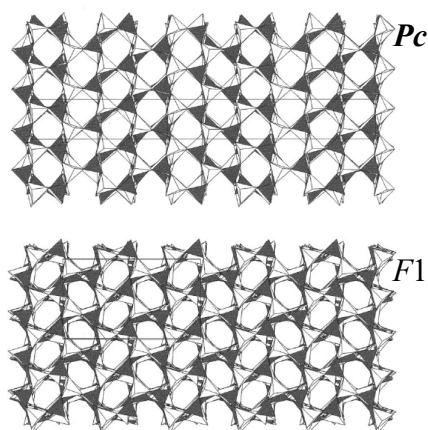


Figure IV.10 : Tridymite AlPO_4 monoclinique (Pc) et triclinique ($F1$) (perpendiculaire à c).

d. Polymorphes obtenus à haute pression

D'autres types de polymorphes ont été mis en évidence en fonction de la pression. Ainsi, la phase moganite a été obtenue à partir de AlPO_4 commercial à la température de $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ sous une pression de 5 GPa pendant 1 h. La structure est monoclinique ($P2_1/a$, $Z = 6$) avec une maille

élémentaire de 36 atomes pour un volume par unité formulaire similaire à la berlinite (**Tableau IV.1**) Les atomes Al, P et O occupent respectivement 2, 2 et 6 sites cristallographiques [11]. Les cations ont un environnement tétraédrique plus déformé que la berlinite avec des longueurs de liaison pour Al-O entre 1,71 Å et 1,76 Å, et pour P-O entre 1,49 Å et 1,56 Å (**Tableau IV.2**). Comme pour la phase tridymite, les tétraèdres s'enchainent en formant des canaux, suivant l'axe b , mais avec des anneaux de quatre et six tétraèdres (**Figure IV.11**).

Une pression élevée peut conduire à une modification de la coordination de l'aluminium. Ainsi, des phases triclinique ($P-1$) et monoclinique ($P2_1/c$) ont été obtenues à partir de AlPO_4 commercial, pour des pressions et températures (P , T), respectivement de (6 GPa, 1523 K) et (7 GPa, 1773 K) pendant 1 h, suivi d'une trempe à température ambiante [12]. La maille de la phase triclinique ($P-1$, $Z = 6$) contient 36 atomes et celle de la phase monoclinique ($P2_1/c$, $Z = 12$) en compte 72 (**Tableau IV.1**). Les atomes Al, P et O se répartissent respectivement sur 3, 3 et 34 sites cristallographiques. Le volume par formule unitaire ($\approx 61 \text{ Å}^3$) est bien inférieur à celui des autres phases. Dans ce volume contraint, les atomes de phosphore ont une coordination tétraédrique mais un tiers de ces atomes possèdent une liaison longue (1,64 Å) avec un atome d'oxygène non pontant. Deux tiers des atomes d'aluminium ont des environnements octaédriques AlO_6 , le tiers restant formant des bipyramides AlO_5 . Ces unités forment des chaines $(\text{AlO}_6)_4(\text{AlO}_5)_2$ orientées différemment dans les deux phases (**Figure IV.12**).

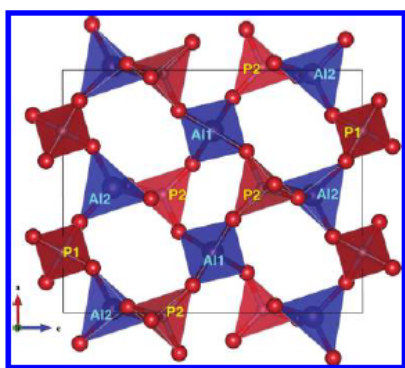


Figure IV.11: Moganite AlPO_4

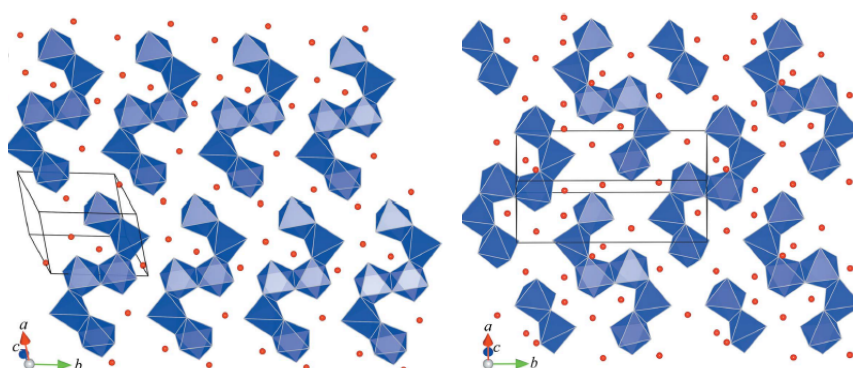


Figure IV.12: Phase triclinique ($P-1$) et phase monoclinique ($P2_1/c$) obtenues à haute pression.

Tableau IV.1 : Paramètres et volume (V) de maille, volume de maille par unité formulaire (V_{fu}) et multiplicité (Z) des polymorphes de $AlPO_4$.

	Sym.* SG*	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)	V_{fu} (Å ³)	Z	Réf.	Remarques
Berlinite	Trigonal $P3_121$	4,9438(3)	4,94438(3)	10,9498(8)	90	90	120	231,8	77,3	3	[2]	-
	Trigonal $P3_121$	4,941	4,941	10,940	90	90	120	231,3	77,1	3	[1]	
	Trigonal $P3_121$	4,923(3)	4,923(3)	10,94446(13)	90	90	120	231,5	77,2	3	[13]	
	Trigonal $P3_121$	4,927(1)	4,927(1)	10,918(2)	90	90	120	230,6	76,9	3	[14]	
	Trigonal $P3_121$	4,9429(2)	4,9429(2)	10,9476(5)	90	90	120	231,6	77,2	3	[15]	
	Hexagonal $P6_422$	5,040(1)	5,040(1)	11,062(3)	90	90	120	243,4	81,1	3	[2]	
Cristobalite	Orthorhombique $C222_1$	7,0904(2)	7,0840(2)	6,9943(1)	90	90	90	351,3	87,8	4	[6]	25°C
	Cubique $F\bar{4}3m$	7,1951(2)	7,1951(2)	7,1951(2)	90	90	90	372,5	93,1	4	[6]	200°C, split-atom model (1/3)
	Cubique $F\bar{4}3m$	7,200(1)	7,200(1)	7,200(1)	90	90	90	373,2	93,3	4	[7]	300°C, split-atom model (1/3)
	HT Monoclinique $P2_1$	5,0800(2)	5,0748(2)	8,3009(3)	90	90	119,6253(2)	186,0(1)	93,0	2	[9]	473 K
Tridimite	Hexagonal $P6_3mc$	5,0976(3)	5,0976(3)	8,3441(4)	90	90	120	187,8	93,9	2	[8]	593 K, split-atom model (1/6)
	Monoclinique Pc	37,3863(16)	5,0455(2)	26,2217(10)	90	117,8164(13)	90	4374,7	91,1	48	[10]	295 K
	Triclinique $F1$	10,0132(4)	17,3635(6)	82,496(3)	90,006(8)	90,006(8)	89,983(5)	14343,2	89,6	160	[10]	295 K
Moganite	Monoclinique $P2_1/a$	8,7437(1)	4,8584(1)	10,8600(2)	90	90,124(1)	90	461,3	76,9	6	[11]	295 K
	Triclinique $P\bar{1}$	6,133	7,515	8,580	98,263	104,622	102,1398	365,9	61,0	6	[12]	-
	Monoclinique $P2_1/c$	6,132	14,347	8,576	90	104,743	90	729,7	60,8	12	[12]	

Tableau IV.2: Longueurs des liaisons Al-O et P-O et des angles O-Al-O et O-P-O intra-tétraèdres, angles Al-O-P inter-tétraèdres dans $AlPO_4$.

	Sym.* SG*	Al-O(1) (Å)	Al-O(2) (Å)	P-O(1) (Å)	P-O(2) (Å)	Al-O(1)-P (°)	Al-O(2)-P (°)	O-Al-O (°)	O-P-O (°)	Références
Berlinite	Trigonal $P3_121$	1,7302(9)	1,7395(7)	1,526(2)	1,521(3)	142,6(2)	142,3(1)	107,3(1)-111,9(1)	108,3(2)-110,7(3)	[2]
	Trigonal $P3_121$	1,729 (2)	1,741 (2)	1,525 (2)	1,518 (2)	142,7 (1)	142,4 (1)	107,3(1)-111,9(2)	108,3(2)-110,7(1)	[1]
	Trigonal $P3_121$	1,728 (7)	1,738 (7)	1,525 (6)	1,518 (5)	143,1 (2)	142,0 (2)	108,1(6)-113,4(5)	106,6(6)-111,6(6)	[3]
	Hexagonal $P6_422$	1,710(5)	-	1,490 (4)	-	154,7 (4)	-	108,6(3)-110,2(2)	107,1(3)-111,7(4)	[2]
	Hexagonal $P6_422$	1,694(6)	-	1,505 (6)	-	155,25 (6)	-	108,1(6)-110,3(7)	108,0(5)-111,4(5)	[3]
Cristobalite	Orthorhombique $C222_1$	1,729 (2)	1,723 (2)	1,518 (2)	1,519 (2)	145,92 (12)	144,98 (12)	-	-	[6]
	Cubique $F\bar{4}3m$	1,731 (1)	-	1,519 (1)	-	146,94 (5)	-	-	-	Split-atom model [6]
	Cubique $F\bar{4}3m$	1,74	-	1,52	-	145,9 (4)	-	-	-	Split-atom model [7]
Tridimite	Monoclinique $P2_1$	1,667(4)-1,681(13) 4xO(i)		1,468(13)-1,471(5) 4xO(i)		160,9(7)-178,7(5)	4xO	108,4(4)-110,6(6)	108,7(9)-110,8(6)	[9]
	Hexagonal $P6_3mc$	1,722(4)-1,727(3) 4xO(i)		1,508(4)-1,514(5) 4xO(i)		148,8(4)-150,4(3)	4xO	-	-	Split-atom model [8]
Phases haute pression	Moganite Monoclinique $P2_1/a$	1,707(8)-1,762(8) 6xO(i)		1,486(7)-1,557(8) 6xO(i)		138,0(4)-150,2(3)	6xO	-	-	[11]
	Triclinique $P\bar{1}$	Al1(6): 1,804-2,077(5) Al2 (5): 1,718-1,963(5) Al3 (6):1,774-2,108(5)		1,472-1,632 (4)		-	-	-	-	[12]
	Monoclinique $P2_1/c$	Al1(6xO): 1,824-2,035(4) Al2(5xO): 1,700-1,918(4) Al3(6xO): 1,750-2,167(4)		1,489-1,653(4)		-	-	-	-	[12]

IV.2.3. Optimisation structurale

a. Stratégie

Les structures expérimentales des phases α -berlinite et α -cristatobalite sont bien établies expérimentalement et sont respectivement stable et métastable à température ambiante. Ces structures sont toutes les deux constituées de réseaux de tétraèdres AlO_4 et PO_4 mais avec des arrangements tridimensionnels différents. Ces deux phases ont été considérées pour une étude de l'influence des paramètres du code Castep pour les calculs d'optimisation structurale. Les résultats détaillés des calculs sont reportés dans l'annexe 3 et une analyse est proposée ici pour l'évaluation du volume de la maille élémentaire et de l'énergie totale. La stratégie utilisée est la suivante :

- Effet du choix des pseudopotentiels : ultrasoft tabulés (USP) ou évalués par le code (OTFG). Les pseudopotentiels OTFG sont plus précis, en particulier pour l'oxygène, mais nécessitent une énergie de coupure plus importante.
- Effet de la fonctionnelle d'échange-corrélation : LDA (Perdew-Zunger) et GGA (Perdew, Burke et Ernzerhof) : PBE, PBESOL.
- Effet du mode d'optimisation : niveaux médium (M), fin (F), ultrafin (UF) tels que définis dans le code Castep (annexe 2). Dans ce cas, l'optimisation est effectuée à partir de la structure expérimentale. Des modes complémentaires ont été testés en augmentant successivement les critères de convergence (niveau ou E_{cutoff}) à partir d'une structure pré-optimisée : $F \rightarrow UF$, $M \rightarrow UF$. Dans ce dernier cas le mode $M \rightarrow UF$ correspond à une optimisation structurale de niveau M mais avec $E_{\text{cutoff}} = 400$ eV et une convergence de l'énergie totale (scf) de niveau F . Cette approche a été testée pour réduire le temps de calcul tout en conservant un bon niveau de précision pour des grandes mailles comme AlPO_4 -5 (72 atomes).
- Effet de l'énergie de coupure : E_{cutoff} pour les modes d'optimisation.
- Effet du nombre de points k dans la zone de Brillouin.

b. α – berlinite

b.1. Structure

Il existe un consensus sur les données cristallographiques expérimentales de α -berlinite à température ambiante (**Tableau IV.1**). Les données structurales déterminées par Sowa *et al* [1] ont été utilisées comme références expérimentales et pour l'initialisation des calculs DFT. Les données sont rappelées dans le **Tableau IV.3**. Pour tester l'influence des paramètres de

calcul sur l'optimisation structurale, la différence relative entre le volume calculé, V_{DFT} , et le volume de la maille expérimentale, V_{exp} , a été utilisée comme indicateur pertinent :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{(V_{DFT} - V_{exp})}{V_{exp}} \quad (2)$$

Tableau IV.3 : Paramètres structuraux expérimentaux de α -berlinite.

Gr. Esp.	a_{exp} (Å)	b_{exp} (Å)	c_{exp} (Å)	V_{exp} (Å ³)	N_{at}	Positions atomiques	Ref.
P3₁21 (152)	4,941(2)	4,941(2)	10,940(3)	231,3	18	Al : 0,4663(3) ; 0 ; 1/3 P : 0,4667(2) ; 0 ; 5/6 O(1) : 0,4162(5) ; 0,2915(5) ; 0,3977(1) O(2) : 0,4153(6) ; 0,2570(5) ; 0,8838(1)	[1]

Pour les pseudopotentiels USP, les variations de $\Delta V/V$ en fonction de E_{cutoff} sont représentées pour les différents modes d'optimisation en LDA (**Figure IV.13(a)**), PBESOL (**Figure IV.13(b)**) et PBE (**Figure IV.13(c)**). On observe une diminution assez marquée de $\Delta V/V$ entre M, F et UF pour les trois fonctionnelles. En augmentant l'énergie de coupure, $\Delta V/V$ se stabilise avec une diminution inférieure à 1% pour $E_{cutoff} > 500$ eV. Les optimisations successives à partir d'une structure pré-optimisée (F $\rightarrow$ UF) conduisent à une stabilisation de $\Delta V/V$ pour $E_{cutoff} > 400$ eV en PBESOL et $E_{cutoff} > 800$ eV pour LDA et PBE. Toutefois on observe pour PBE une différence de +3% avec les autres modes d'optimisation, sans doute due à l'existence d'un minimum local d'énergie. Enfin, le mode MscfF permet d'avoir une précision proche du niveau F à 400 eV mais avec un temps de calcul moins élevé. De plus, l'augmentation de E_{cutoff} stabilise rapidement le volume avec une précision proche de UF.

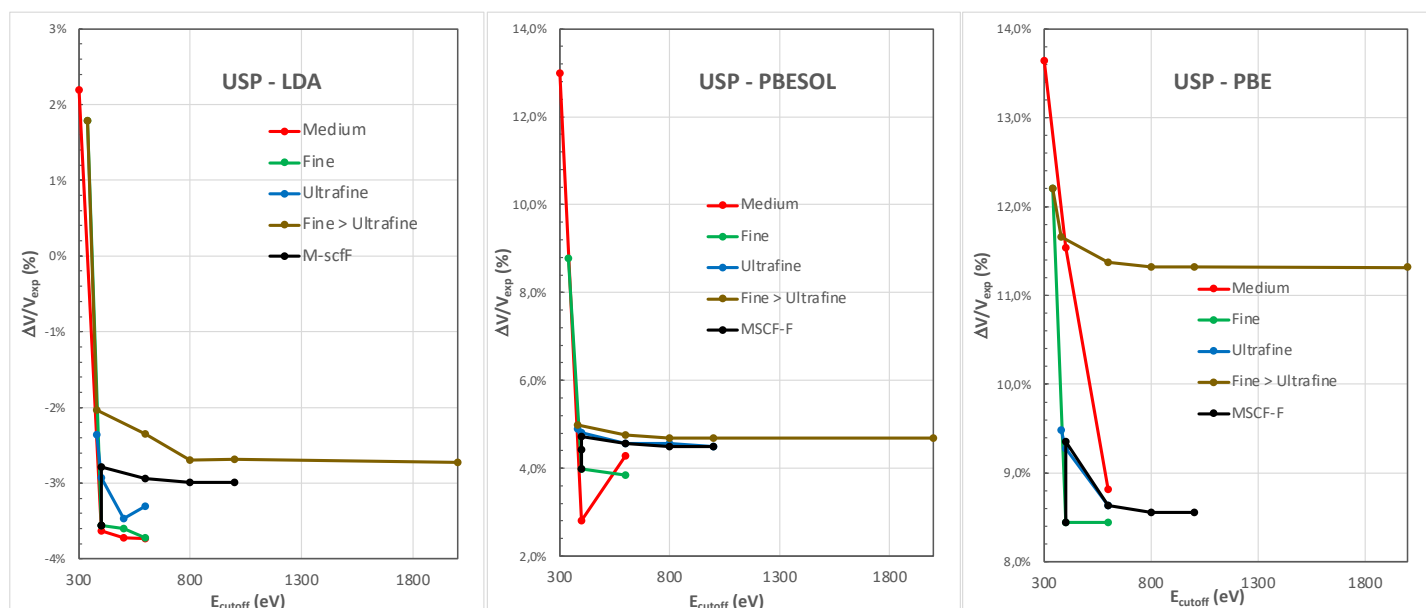


Figure IV.13 : Volume relatif $\Delta V/V = (V_{DFT} - V_{exp})/V_{exp}$ de la maille de α -berlinite évalué en LDA (a), PBESOL (b) et PBE (c) avec les pseudopotentiels USP en fonction de E_{cutoff} .

Pour les pseudopotentiels OTFG et les trois fonctionnelles, on observe aussi une diminution importante de $\Delta V/V$ pour la séquence M, F, UF (**Figure IV.14**). Ensuite, les variations deviennent négligeables pour $E_{\text{cutoff}} > 800$ eV.

L'influence du nombre de points k , n_k , est ici illustrée pour le mode MscfF. On observe une convergence rapide de $\Delta V/V$ qui se stabilise à partir de $n_k = 3$ (3,3,1) (**Figure IV.15**). D'autres tests ont montré que $n_k = 7$ (5,5,2) est suffisant pour les différents modes d'optimisation avec les pseudopotentiels USP et OTFG.

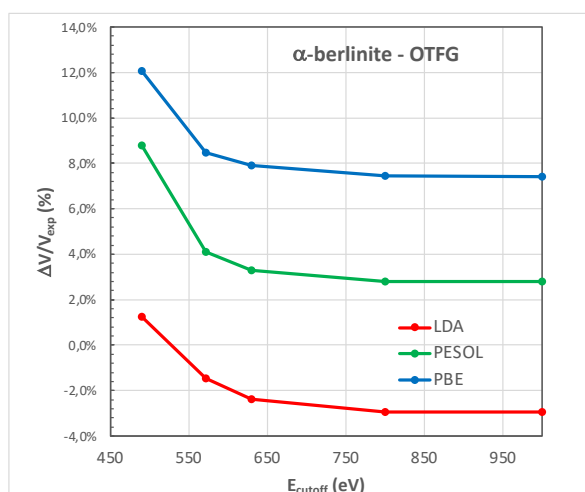


Figure IV.14: Volume relatif $\Delta V/V = (V_{\text{DFT}} - V_{\text{exp}})/V_{\text{exp}}$ de la maille de α -berlinite évalué avec les pseudopotentiels OTFG en fonction de l'énergie de coupure.

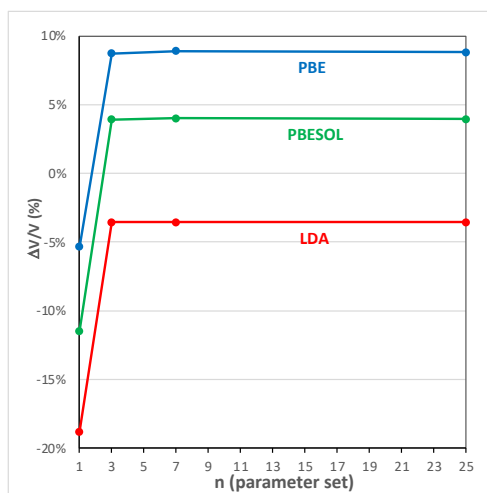


Figure IV.15: Volume relatif $\Delta V/V = (V_{\text{DFT}} - V_{\text{exp}})/V_{\text{exp}}$ de la maille de α -berlinite évalué avec les pseudopotentiels USP (MscfF) en fonction du nombre de points k dans la zone de Brillouin

La comparaison entre les valeurs convergées de $\Delta V/V$ en fonction de E_{cutoff} et n_k montrent des différences notables entre les fonctionnelles avec une augmentation attendue pour la séquence LDA→PBESOL→PBE (**Tableau IV.4**). On observe aussi que les valeurs sont

similaires en LDA pour les pseudopotentiels USP et OTFG, suggérant une bonne transférabilité des pseudopotentiels USP-LDA pour α -berlinite. Les différences sont plus marquées avec PBE et PBESOL. L'erreur sur le volume de la maille est inférieure à 3% en LDA et en PBESOL-OTFG. Ces résultats sont corrélés à la bonne précision ($\approx 1\%$) obtenue pour les paramètres de maille. L'évaluation de $\Delta V/V$ en PBESOL-USP est correcte et permet d'avoir une précision d'environ 1,5% sur les paramètres de maille, même en MscfF, alors que la fonctionnelle PBE surévalue fortement le volume de la maille.

Tableau IV.4 : Comparaison des valeurs convergées $\Delta V/V$ de la maille α -berlinite pour les trois fonctionnelles LDA, PBESOL et PBE.

$\Delta V/V$	LDA	PBESOL	PBE
USP	-2,7%	+4,6%	+8,6%
OTFG	-2,9%	+2,5%	+7,2%

b.2. Energie totale

Les variations de l'énergie totale par unité formulaireire, E_{fu} , en fonction de E_{cutoff} pour les pseudopotentiels USP montrent les mêmes tendances pour les trois fonctionnelles (**Figure IV.16(a-c)**). On observe une forte décroissance pour tous les modes d'optimisation (M, F, UF, $F \rightarrow UF$, MscfF) jusqu'à $E_{cutoff} = 600$ eV, puis une diminution inférieure à 0,2 eV jusqu'à 2 keV. Il n'y a donc pas de convergence satisfaisante si on considère que la différence entre les valeurs de l'énergie totale de différents polymorphes peut être inférieure à 0,1 eV par unité formulaireire. Toutefois, la comparaison de ces valeurs pour établir la stabilité des phases reste possible si les calculs sont effectués pour chaque phase avec des paramètres de convergence identiques, en particulier pour E_{cutoff} . Mais des tests complémentaires sont parfois nécessaires pour s'assurer de la validité d'une telle comparaison.

Les variations de E_{fu} en fonction de E_{cutoff} montrent les mêmes tendances pour les pseudopotentiels OTFG et les trois fonctionnelles (**Figure IV.17**). On a une diminution significative de E_{fu} pour la séquence M, F, UF qui se stabilise ensuite. Cependant, on obtient une meilleure précision que pour USP puisque pour la différence entre les valeurs de E_{fu} à $E_{cutoff} = 630$ eV et $E_{cutoff} = 1$ keV est ≈ 70 meV.

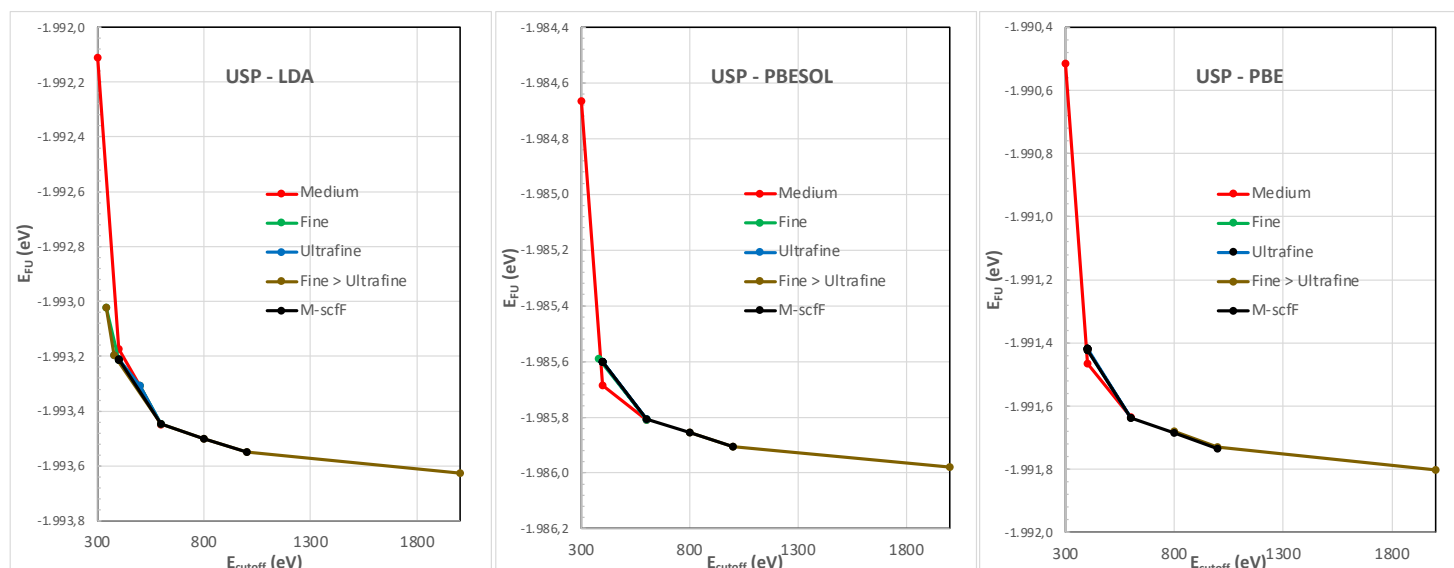


Figure IV.16 : Variations de l'énergie totale par unité formulaire de α -berlinite évaluées en LDA (a), PBESOL (b) et PBE (c) avec les pseudopotentiels USP en fonction de E_{cutoff} .

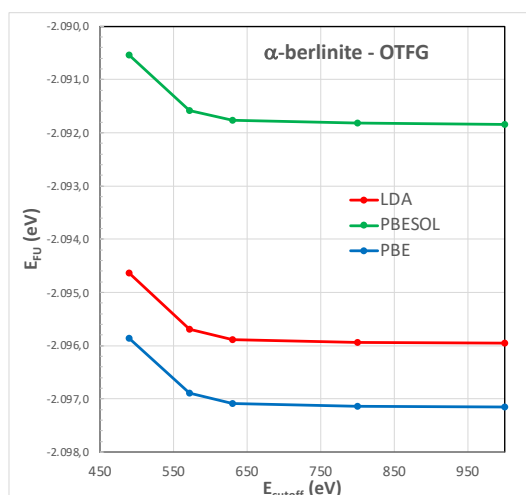


Figure IV.17: Variations de l'énergie totale par unité formulaire de la maille de α -berlinite évaluées avec les pseudopotentiels OTFG en fonction de l'énergie de coupure.

b.3. Conclusion

En conclusion, l'optimisation structurale de α -berlinite peut être effectuée avec un bon niveau de précision (3-5% sur le volume) avec les pseudopotentiels USP et OTFG associés aux fonctionnelles LDA et PBESOL. L'énergie de coupure est un paramètre essentiel pour la précision sur les forces atomiques et les contraintes qui définissent le niveau d'optimisation, alors que le nombre de points k est moins important. Ainsi, une optimisation structurale M, mais en modifiant la convergence SCF (F) et l'énergie de coupure (400 eV) permet d'atteindre une précision comparable à UF avec un temps de calcul plus faible. Effectuer une série d'optimisations consécutives en augmentant l'énergie de coupure permet aussi de réduire le

temps de calcul par rapport à un seul calcul avec une énergie de coupure élevée. Cependant, le résultat peut dépendre du niveau de la première optimisation (ex : séquence F→UF en PBE).

Enfin, une meilleure convergence de l'énergie totale est obtenue avec les pseudopotentiels OTFG. Toutefois, la précision peut être insuffisante pour évaluer la stabilité relative de différents polymorphes. Dans ce cas, il est important d'utiliser des paramètres de calcul identiques pour comparer différentes phases.

c. α -cristobalite

c.1. Structure

Les données cristallographiques expérimentales de α -cristobalite à température ambiante déterminées par Graetsch [6] ont été utilisées comme références expérimentales et pour l'initialisation des calculs DFT (**Tableau IV.5**). Comme pour α -berlinite, l'effet des paramètres de calcul sur la variation relative du volume de maille de α -cristobalite, $\Delta V/V$, est analysé.

Tableau IV.5: Paramètres structuraux expérimentaux de α -cristobalite.

Gr. Esp.	a_{exp} (Å)	b_{exp} (Å)	c_{exp} (Å)	γ_{exp} (°)	V_{exp} (Å ³)	N_{at}	Positions atomiques	Ref.
C222₁ (20)	7,09037(12)	7,09037(12)	6,99430(9)	90,05	175,65	12	Al : 0 ; 0,19952(19) ; ¼ P : 0,30203(17) ; 0 ; 0 O(1) : 0,18216(14) ; 0,05769(18) ; 0,17000(13) O(2) : 0,42615(18) ; 0,16430(13) ; 0,93983(13)	[6]

Les variations de $\Delta V/V$ ont été tracées en fonction de E_{cutoff} pour les différents modes d'optimisation : M, F, UF, F→UF, MscfF→UF en LDA (**Figure IV.18(a)**), PBESOL (**Figure IV.18(b)**) et PBE (**Figure IV.18(c)**). On observe une forte diminution de $\Delta V/V$ entre M, F et UF sauf en LDA où la diminution entre M et F est inférieure à 1%. Pour des valeurs de E_{cutoff} plus élevées, les valeurs sont dans l'intervalle 2,5-4% en LDA, 9-10% en PBESOL et 11-13% en PBE. On notera que pour l'optimisation LDA avec la structure pré-optimisée (mode F→UF), l'augmentation de E_{cutoff} stabilise $\Delta V/V$ à une valeur très élevée de 13%. Cette valeur est clairement différente des autres calculs LDA, indiquant un problème d'optimisation lié à la structure initiale. Contrairement à α -berlinite, on observe une forte surévaluation du volume expérimental, même en LDA.

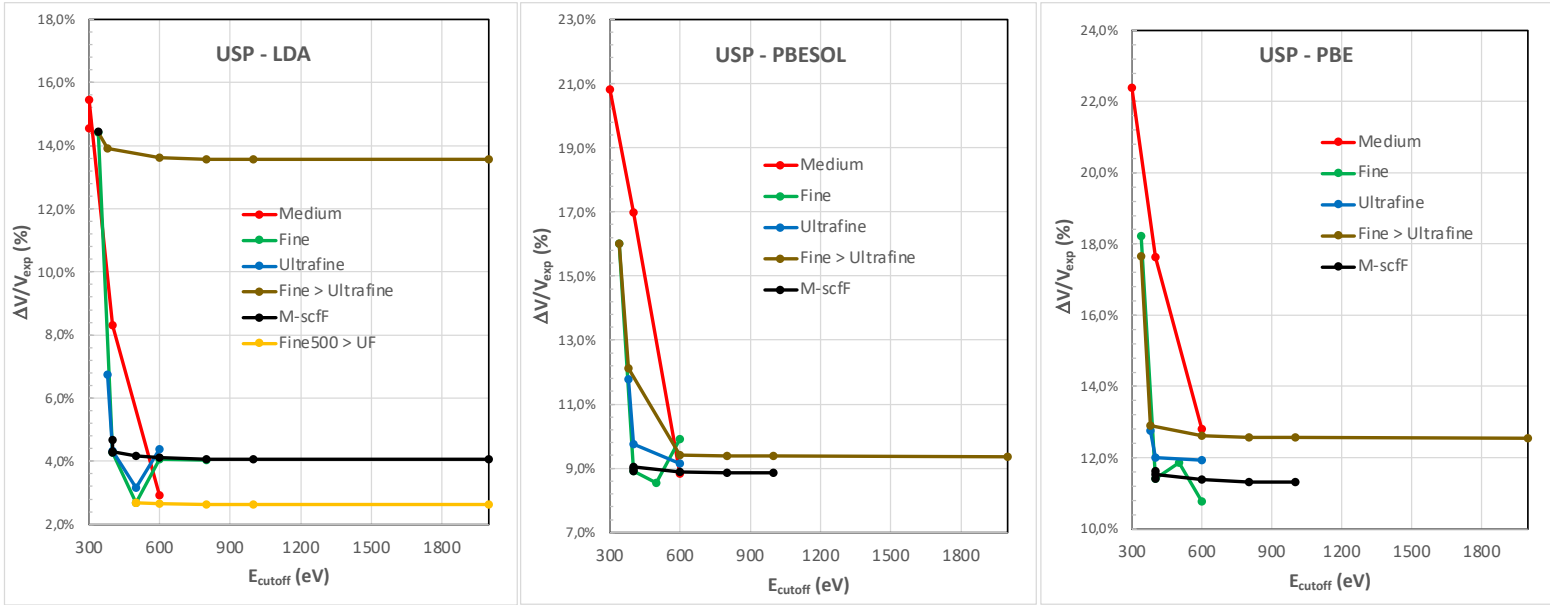


Figure IV.18 : Volume relatif $\Delta V/V = (V_{DFT} - V_{exp})/V_{exp}$ de la maille de α -cristobalite évalué en LDA (a), PBESOL (b) et PBE (c) avec les pseudopotentiels USP en fonction de E_{cutoff} .

Pour les pseudopotentiels OTFG et les trois fonctionnelles, on observe une diminution importante de $\Delta V/V$ pour la séquence M, F, UF puis une stabilisation pour $E_{cutoff} > 800$ eV (**Figure IV.19**). Les valeurs de $\Delta V/V$ sont alors d'environ -2%, +5%, +9% pour LDA, PBESOL et PBE. Des valeurs très proches sont aussi obtenues avec des structure pré-optimisées pour $E_{cutoff} = 700$ eV. On a donc une diminution de 4-5% par rapport aux valeurs obtenues avec les pseudopotentiels USP pour les trois fonctionnelles. Cette différence pourrait être liée à un défaut du pseudopotentiel USP pour l'oxygène qui serait plus critique avec ce polymorphe.

Pour les pseudopotentiels USP et le mode d'optimisation MscfF, on observe une stabilisation de $\Delta V/V$ à partir de $n_k = 4$ (3, 3, 2) (**Figure IV.20**). La valeur $n_k = 12$ (4, 4, 3) a été fixée pour tous les calculs.

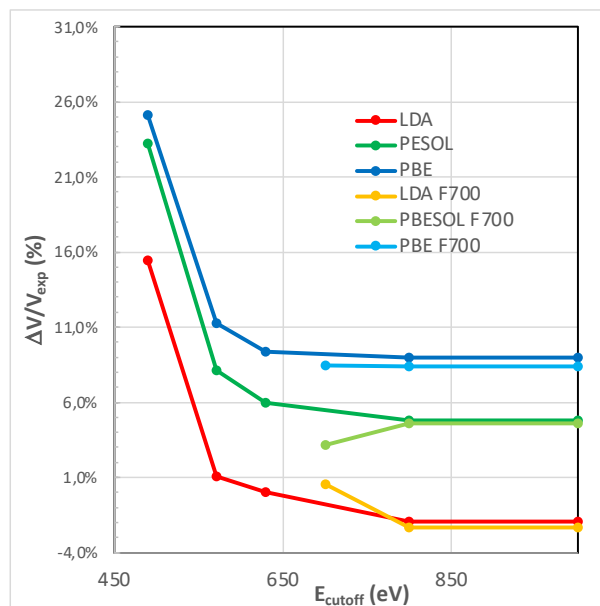


Figure IV.19 : Volume relatif $\Delta V/V = (V_{DFT} - V_{exp})/V_{exp}$ de la maille de α -cristobalite évalué avec les pseudopotentiels OTFG en fonction de l'énergie de coupure.

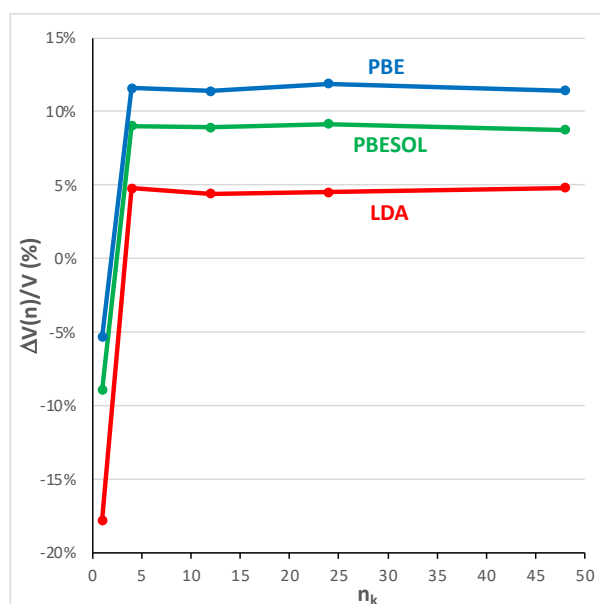


Figure IV.20: Volume relatif $\Delta V/V = (V_{DFT} - V_{exp})/V_{exp}$ de la maille de α -cristobalite évalué avec les pseudopotentiels USP (MscfF) en fonction du nombre de points k dans la zone de Brillouin.

La comparaison entre les valeurs convergées de $\Delta V/V$ montre des différences notables entre les fonctionnelles avec une augmentation attendue pour la séquence LDA $\rightarrow$ PBESOL $\rightarrow$ PBE (Tableau IV.6). Les valeurs obtenues avec les pseudopotentiels USP varient en fonction du mode d'optimisation et des valeurs moyennes approximatives sont reportées, en excluant les valeurs aberrantes en LDA (F $\rightarrow$ UF). On observe une surévaluation systématique du volume expérimental, ce qui est étonnant pour LDA et les valeurs sont particulièrement élevées pour

PBESOL et PBE. Les résultats sont nettement meilleurs avec les pseudopotentiels OTFG montrant une bonne convergence de $\Delta V/V$ en fonction de E_{cutoff} et pour les différents modes d'optimisation. L'erreur sur le volume de la maille est inférieure à $\sim 2\%$ en LDA et 5% en PBESOL, soit une précision de $1-1,5\%$ sur les paramètres de maille. La différence entre les résultats obtenus avec les pseudopotentiels USP et OTFG montre clairement un défaut des pseudopotentiels tabulés pour traiter α -cristobalite.

Tableau IV.6 : Comparaison des valeurs convergées $\Delta V/V$ de la maille α -cristobalite pour les trois fonctionnelles LDA, PESOL et PBE.

$\Delta V/V$	LDA	PBESOL	PBE
USP	+3%	+9%	+12%
OTFG	-2,1%	+4,6%	+9,5%

c.2. Energie totale

Les variations de E_{fu} en fonction de E_{cutoff} pour les pseudopotentiels USP montrent les mêmes tendances pour les trois fonctionnelles (**Figure IV.21**). On observe une forte décroissance pour tous les modes d'optimisation (M, F, UF, F $\rightarrow$ UF, MscfF) jusqu'à $E_{\text{cutoff}} = 600$ eV puis une diminution inférieure à $0,2$ eV jusqu'à $E_{\text{cutoff}} = 2$ keV. Ces résultats sont similaires à α -berlinite. La convergence n'est pas complètement acquise mais la comparaison des valeurs de E_{fu} pour différents polymorphes peut être effectuée en considérant les mêmes paramètres d'optimisation.

Avec les pseudopotentiels OTFG, les variations de E_{fu} en fonction de E_{cutoff} sont similaires pour les 3 fonctionnelles (**Figure IV.22**). On observe une diminution importante de E_{fu} pour la séquence M, F, UF, qui se stabilise ensuite avec des variations de ≈ 20 meV pour E_{cutoff} variant de 800 eV et 1 keV, indépendamment de la fonctionnelle et du mode d'optimisation.

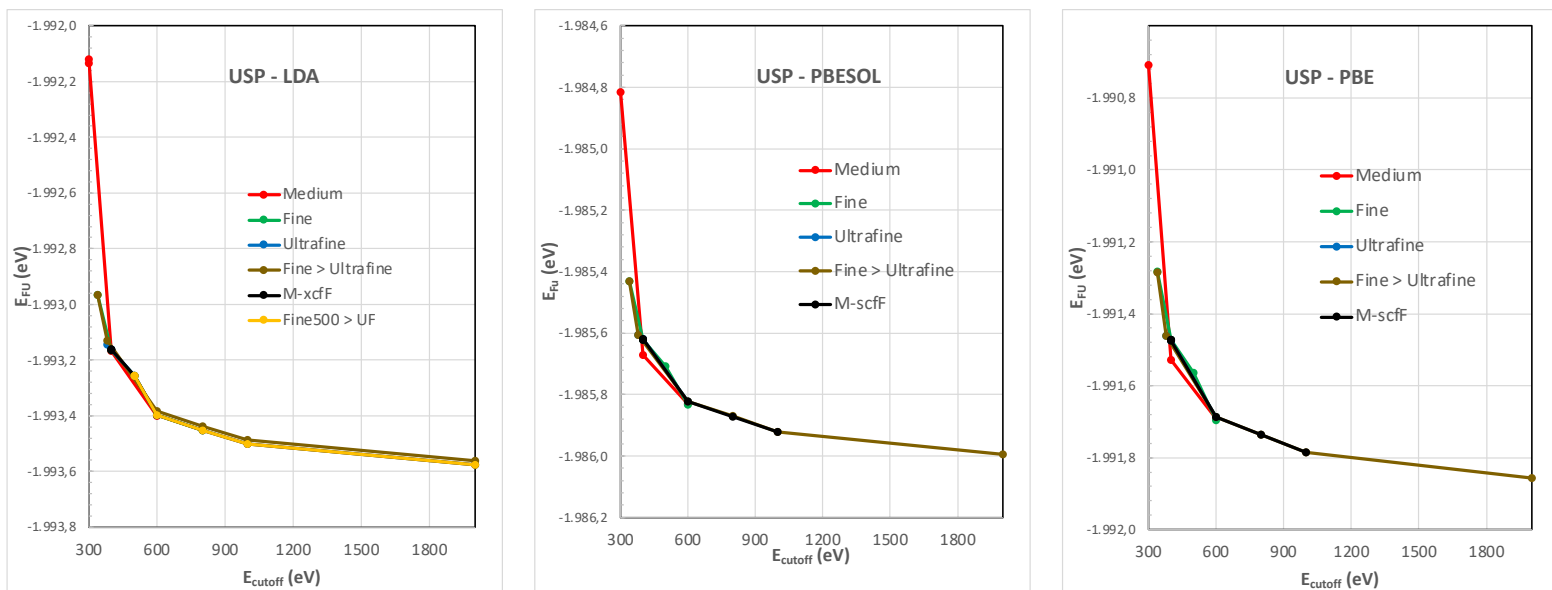


Figure IV.21 : Variations de l'énergie totale par unité formulaire de α -cristobalite évaluées en LDA (a), PBESOL (b) et PBE (c) avec les pseudopotentiels USP en fonction de E_{cutoff} .

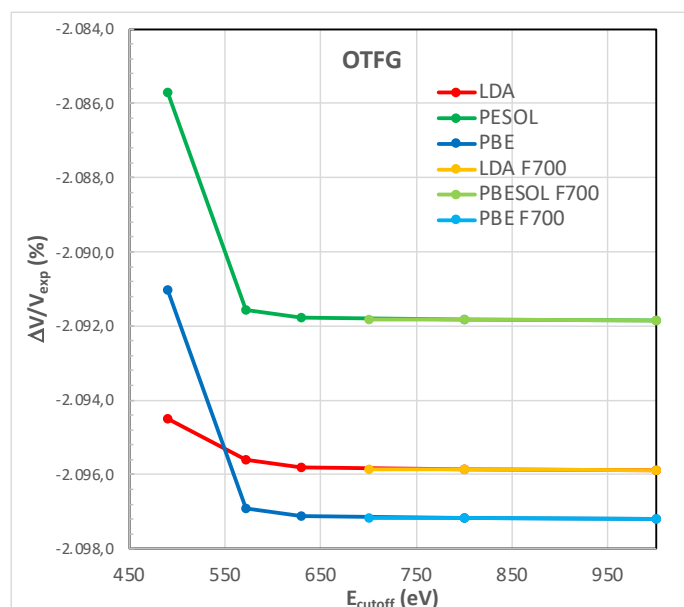


Figure IV.22 : Variations de l'énergie totale par unité formulaire de la maille de α -cristobalite évaluées avec les pseudopotentiels OTFG en fonction de E_{cutoff} .

La différence entre les énergies totales des deux polymorphes : $\Delta E_t = E_t(\alpha\text{-berlinite}) - E_t(\alpha\text{-cristobalite})$, permet d'évaluer leurs stabilités relatives. Les variations de ΔE_t en fonction du mode d'optimisation montrent une assez bonne convergence en fonction du mode d'optimisation (**Figure IV.23**). Les valeurs calculées (mode UF, $E_{cutoff} = 600 \text{ eV} - 1 \text{ keV}$) pour les structures expérimentales et optimisées montrent que la stabilité dépend principalement de la fonctionnelle : α -berlinite est plus stable en LDA, moins stable en PBE alors que la situation est plus ambiguë en PBESOL (**Tableau IV.7**). La différence

entre les valeurs obtenues pour les structures expérimentales et optimisées est plus marquée en PBESOL et PBE où l'on avait obtenu une forte surévaluation du volume de maille (cf. **Tableau IV.5** et **Tableau IV.6**).

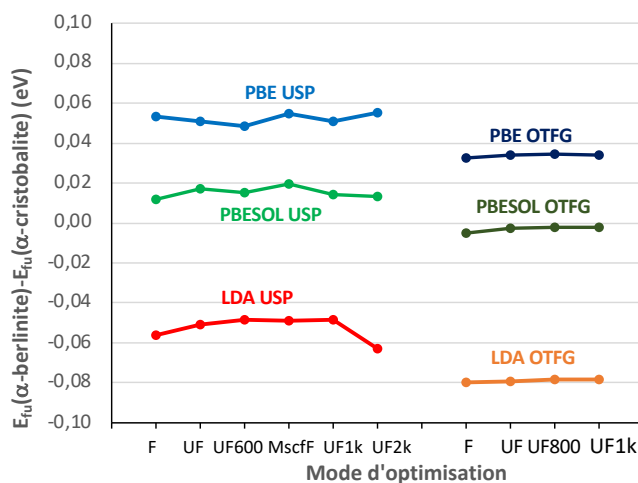


Figure IV.23 : Variations de la différence d'énergie totale $\Delta E_t = E_t(\alpha\text{-berlinite}) - E_t(\alpha\text{-cristobalite})$ en fonction du niveau d'optimisation.

Tableau IV.7 : Comparaison entre les stabilités des deux polymorphes α -berlinite et α -cristobalite pour les niveaux de convergence les plus élevés (UUF, $E_{\text{cutoff}} = 2 \text{ keV}$ pour USP et 1 keV pour OTFG).

ΔE_t (meV)	USP-LDA	USP-PBESOL	USP-PBE	OTFG-LDA	OTFG-PBESOL	OTFG-PBE
Structure optimisée	-49	+14	+51	-78	-2	+34
Phase la plus stable	α -berlinite	α -cristobalite	α -cristobalite	α -berlinite	α -berlinite	α -cristobalite
Structure exp.	-42	-3	+42	-76	-17	+20
Phase la plus stable	α -berlinite	α -berlinite	α -cristobalite	α -berlinite	α -berlinite	α -cristobalite

Expérimentalement, la structure la plus stable est α -berlinite et la différence d'enthalpie avec α -cristobalite est $\approx 60 \text{ meV}$ [16]. Le meilleur accord est donc obtenu pour la LDA bien que PBESOL confirme la stabilité de α -berlinite en OTFG. La défaillance de PBE est partiellement attribuée à l'optimisation structurale.

c.3. Conclusion

En conclusion, la structure de α -cristobalite peut être obtenue avec bon niveau de précision (2-5% sur le volume) avec les pseudopotentiels OTFG et les fonctionnelles LDA et PBESOL. L'énergie de coupure est un paramètre essentiel et le mode d'optimisation doit être contrôlé car il peut conduire à des valeurs aberrantes. Avec les pseudopotentiels USP, le mode

d'optimisation MscfF permet d'avoir une convergence rapide mais les volumes de mailles calculés surestiment fortement la valeur expérimentale et il conviendra d'utiliser ce mode d'optimisation avec précaution pour les autres polymorphes de AlPO_4 .

IV.2.4. Propriétés électroniques

a. Stratégie

La structure de bande et de la densité d'états électroniques (DOS) d'un solide fournissent des informations sur la nature de la liaison chimique et sur certaines propriétés (optique, électrique, etc.). Il est ainsi possible d'analyser quantitativement les aspects physico-chimiques, ainsi que les données spectroscopiques.

Les calculs DFT des propriétés électroniques ont été effectués avec le code Castep pour les phases α -berlinite et α -cristobalite en considérant d'une part, les structures expérimentales et d'autre part, les structures calculées avec le plus haut niveau d'optimisation (OTFG, PBESOL, UUF, $E_{\text{cutoff}} = 1 \text{ keV}$). Les propriétés ont été évaluées après minimisation de l'énergie totale sans optimisation structurale supplémentaire pour les trois fonctionnelles et la paramétrisation : (OTFG, PBESOL, UF, $E_{\text{cutoff}} = 800 \text{ eV}$). On a donc six calculs de propriétés par polymorphe.

b. α -berlinite

La structure de bande de α -berlinite a été évaluée suivant le chemin de la zone de Brillouin : $\Gamma \rightarrow A \rightarrow H \rightarrow K \rightarrow \Gamma \rightarrow M \rightarrow L$ (**Figure IV.24**). Le niveau de Fermi est fixé au maximum de la bande de valence. Celle-ci est formée de 48 courbes de dispersion puisque la maille contient 96 électrons de valence et que les calculs sont effectués sans polarisation de spin. Il y a évidemment dégénérescence des niveaux d'énergie en certains points de la zone de Brillouin possédant des propriétés de symétrie particulière, comme le point Γ au centre de la zone de Brillouin.

Les structures de bandes des six calculs sont similaires et montrent peu de dispersion sauf pour le bas de la bande de conduction (**Figure IV.25**). La bande de valence est principalement constituée de six regroupements à environ -20 eV, -18 eV, -9 eV, -6 eV, -3 eV et -1 eV. La faible dispersion des courbes d'énergie suivant les différents chemins traduit le caractère « moléculaire » de la structure électronique.

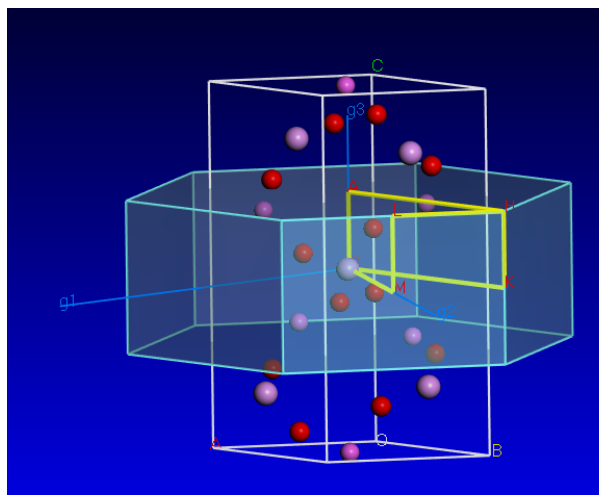


Figure IV.24 : Maille élémentaire et 1^{ère} zone de Brillouin de α -berlinite.

On a ensuite une bande interdite dont la valeur est comprise entre 5,6 eV et 6 eV en fonction de la structure (expérimentale ou optimisée) et de la fonctionnelle (**Tableau IV.8**). Ces valeurs sont inférieures à la valeur expérimentale ≈ 8 eV pour la berlinite [17], en raison de l'erreur de *self-interaction*. Une amélioration pourrait être apportée en utilisant, par exemple, une fonctionnelle hybride [18]. Toutefois, ce type de calcul nécessite des ressources informatiques plus importantes et ne serait pas applicable à un système complexe comme $\text{AlPO}_4\text{-5}$.

Tableau IV.8 : Valeurs calculées de la bande interdite (en eV) des phases AlPO_4 de type α -berlinite et α -cristobalite.

Fonctionnelle	LDA-exp	PBESOL-exp	PBE-exp	LDA-op	PBESOL-op	PBE-op
α -berlinite	5,69	5,84	5,95	5,76	5,65	5,60
α -cristobalite	5,51	5,72	5,76	5,51	5,53	5,46

Pour les six calculs, le maximum de la bande de valence est situé au point K et le minimum de la bande de conduction au point Γ . On a donc une bande interdite indirecte, en accord avec les résultats expérimentaux [17]. La courbe de dispersion du bas de la bande de conduction a une allure parabolique au voisinage de point Γ dont la courbure permettrait d'évaluer la masse effective des électrons. Pour les énergies supérieures à environ 9 eV, la bande de conduction est constituée d'une forte densité de courbes de dispersion traduisant la délocalisation des états électroniques.

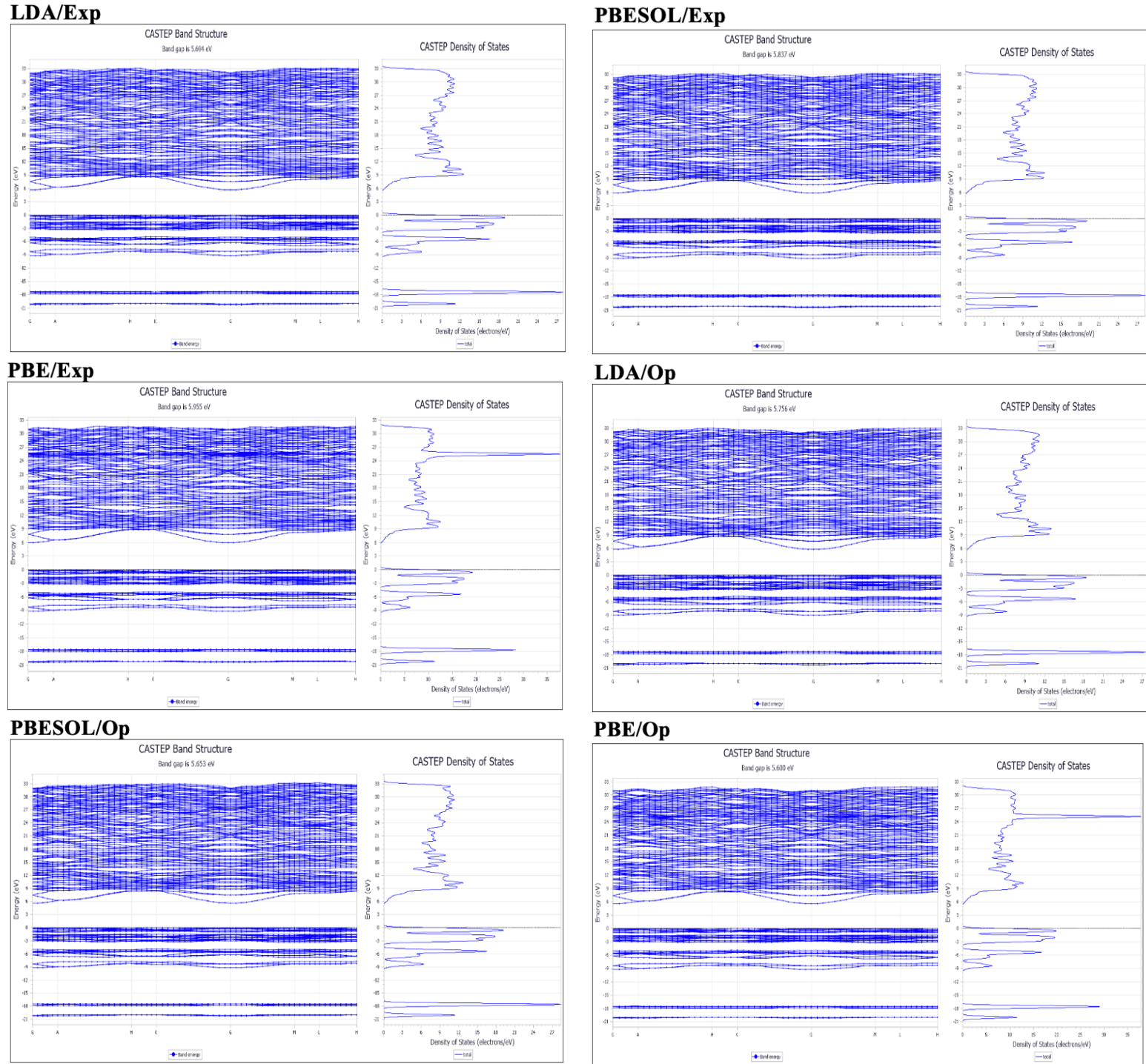


Figure IV.25 : Structures de bandes et DOS totales de α -berlinite calculées pour la structure cristalline expérimentale de référence (Exp) et les structures optimisées (Op).

Ces différentes caractéristiques des structures de bandes se retrouvent sur la DOS totale qui est ici convoluée avec une fonction gaussienne (largeur = 0,2 eV) pour une meilleure visibilité (**Figure IV.25**). Ainsi, pour la bande de valence, on observe six pics principaux, éventuellement dédoublés, associés aux six regroupements des courbes de dispersion. L'origine orbitale des principaux pics de la DOS totale peut être déterminée à partir des DOS partielles

pour chaque atome de la maille élémentaire occupant des sites cristallographiques différents. Les DOS totales étant similaires pour les six calculs effectués, seule la DOS obtenue pour la structure expérimentale et la fonctionnelle PBESOL a été considérée (**Figure IV.26**). Les pics de la bande de valence sont numérotés de 1 à 6 dans l'ordre croissant de l'énergie et les dédoublements par les lettres a et b. Les positions de ces pics correspondent aux énergies de liaison E_L définies par rapport au niveau de Fermi. Les caractères orbitaux dominants sont reportés dans le **Tableau IV.9**. Il faut noter que l'intensité des pics des DOS partielles reflète la densité d'états électroniques par atome, alors que la DOS totale reflète la DOS dans la maille qui contient 18 atomes ($3 \times \text{Al} + 3 \times \text{P} + 12 \times \text{O}$). La contribution des états $2s(\text{O})$ et $2p(\text{O})$ est donc dominante dans la DOS totale de la bande de valence qui a une allure similaire aux DOS partielles de l'oxygène. Toutefois, l'existence des différents pics résulte des interactions entre les états de valence des différents atomes.

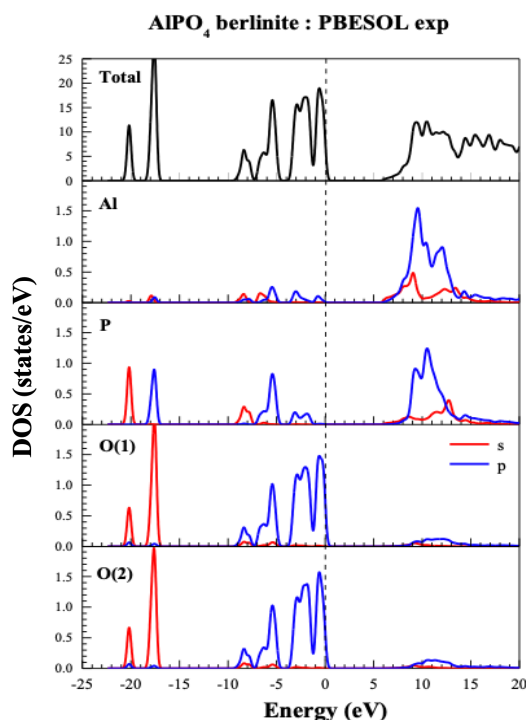


Figure IV.26 : DOS totale et partielles de α -berlinite (structure expérimentale, PBESOL).

Le **Tableau IV.9** montre que le bas de la bande de valence ($E_L < -16$ eV) résulte des interactions entre les orbitales $3s(\text{P})$, $3p(\text{P})$ et $2p(\text{O})$. La partie supérieure ($E_L > -7$ eV) est principalement due aux interactions $3p(\text{P})$ - $2p(\text{O})$ et, dans une moindre mesure aux interactions $3s/3p(\text{Al})$ - $2p(\text{O})$. Cependant, le pic 6, situé en haut de la bande de valence, a un caractère marqué $2p(\text{O})$, qui peut être assimilé à un état moléculaire non-liant dû à une combinaison d'orbitales $2p(\text{O})$ interagissant faiblement avec les cations en raison de la coordination 2 de l'oxygène.

Tableau IV.9 : Origine orbitale des pics de la DOS totale de α -berlinite.

Pics	1	2	3a	3b	4a	4b	5a	5b	6
$E_L(\text{eV})$	-20,20	-17,60	-8,38	-7,95	-6,32	-5,48	-2,88	-2,03	-0,58
Caractères	3s(P) 2s(O)	3p(P) 2s(O)	3s(P), 2p(O)	3s(P), 2p(O), 3s(Al)	3p(P) 2p(O) 3s(Al)	3p(P) 2p(O) 3s(Al)	3p(P) 2p(O) 3p(Al)	3p(P) 2p(O) 3p(Al)	2p(O)

La comparaison des DOS partielles montre une plus forte contribution dans la bande de valence des états du phosphore que de l'aluminium. Ce résultat est corrélé aux valeurs calculées des charges de Mulliken qui montrent une nette différence entre les populations électroniques de P : 2,58 et de Al : 0,9. La population sur O étant de 7,13 électrons, on a la configuration électronique : $\text{Al}^{2,1+}$, $\text{P}^{2,4+}$, $\text{O}^{1,1-}$. La comparaison avec les degrés d'oxydation formels : Al^{3+} , P^{5+} , O^{2-} montre que le caractère ionique est plus marqué pour Al que pour P, suggérant que les liaisons P-O ont un caractère plutôt covalent et les liaisons Al-O un caractère plutôt ionique. Ces caractères apparaissent aussi sur la distribution spatiale de la densité des électrons de valence, $\rho(\mathbf{r})$, mais sont mieux mis en évidence avec la différence entre les densités électroniques du solide et des atomes isolés, $\Delta\rho(\mathbf{r})$, qui est plus sensible aux variations spatiales de charge. Les variations de $\Delta\rho(\mathbf{r})$ dans un plan contenant Al, P et O montrent clairement l'excès d'électrons le long la liaison P-O faiblement localisé vers O, ce qui traduit le caractère covalent de cette liaison (**Figure IV.27**). On observe aussi un excès d'électrons pour la liaison Al-O plus fortement localisé sur O, alors qu'une déplétion d'électrons apparaît au voisinage de Al confirmant le caractère ionique de cette liaison. La différence d'ionicité entre ces deux liaisons peut être reliée à la différence d'électronégativité entre les éléments de AlPO_4 : 1,6 (Al), 2,2 (P) et 3,4 (O).

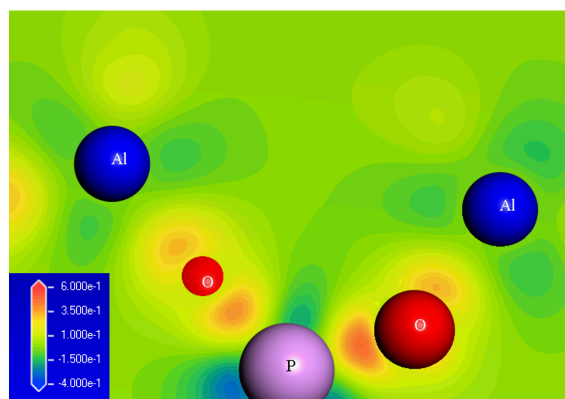


Figure IV.27: Différence de densités électroniques entre α -berlinite et les atomes isolés, $\Delta\rho(\mathbf{r})$, dans un plan contenant des atomes Al, P et O. Échelle en nombre d'électrons/Å³.

c. α -cristobalite

La structure de bande de α -cristobalite a été évaluée suivant le chemin de la zone de Brillouin : $\Gamma \rightarrow Z \rightarrow T \rightarrow Y \rightarrow \Gamma \rightarrow S \rightarrow R$ (**Figure IV.28**). Le niveau de Fermi est fixé au maximum de la bande de valence qui est constituée de 48 courbes de dispersion dont certaines sont dégénérées suivant les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin. Les structures de bandes des six calculs sont similaires (**Figure IV.29**) et possèdent les mêmes caractéristiques principales que α -berlinite : les courbes présentent peu de dispersion sauf pour le bas de la bande de conduction et la bande de valence est principalement constituée de six regroupements à environ -20 eV, -18 eV, -9 eV, -6 eV, -3 eV et -1 eV.

La bande interdite a une valeur comprise entre 5,5 et 5,8 eV pour les six calculs (**Tableau IV.8**). Ces valeurs sont proches de celles obtenues pour α -berlinite. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont obtenus au point Γ pour les six calculs. Contrairement à la phase α -berlinite, la phase α -cristobalite a donc une bande interdite directe. La bande de conduction au-delà de 9 eV montre une forte densité de courbes de dispersion traduisant la délocalisation des états électroniques.

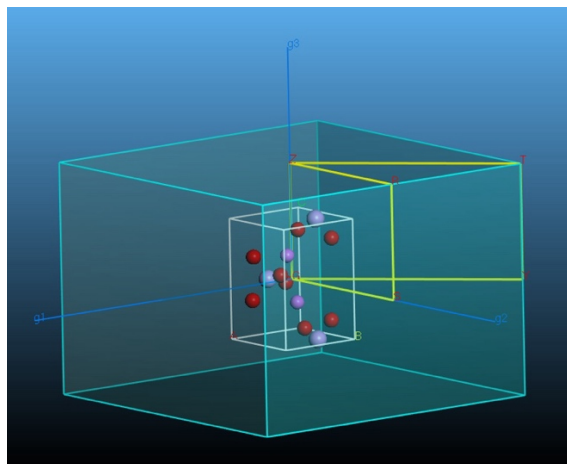
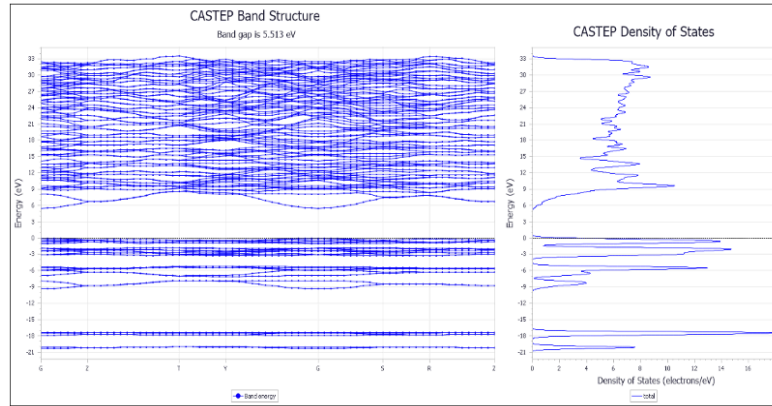
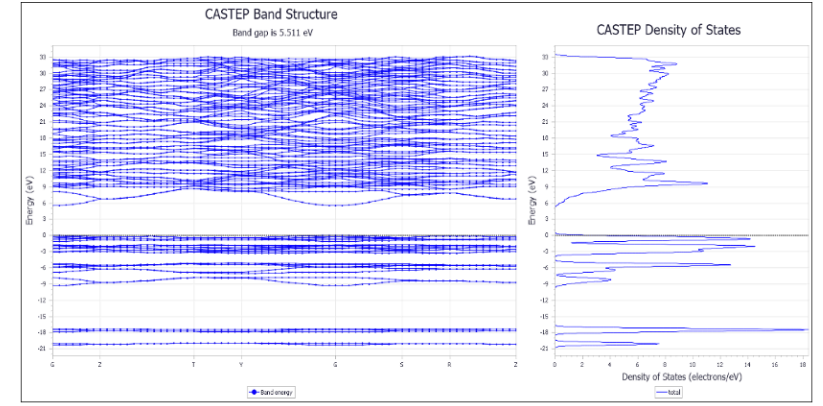


Figure IV.28 : Maille élémentaire et 1^{ère} zone de Brillouin de α -cristobalite.

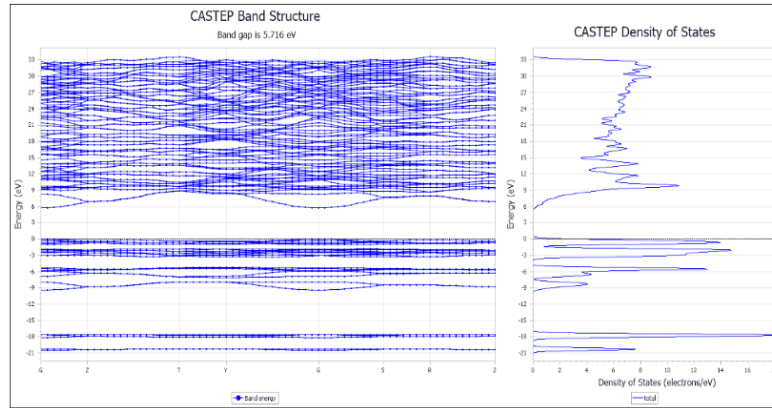
LDA/Exp



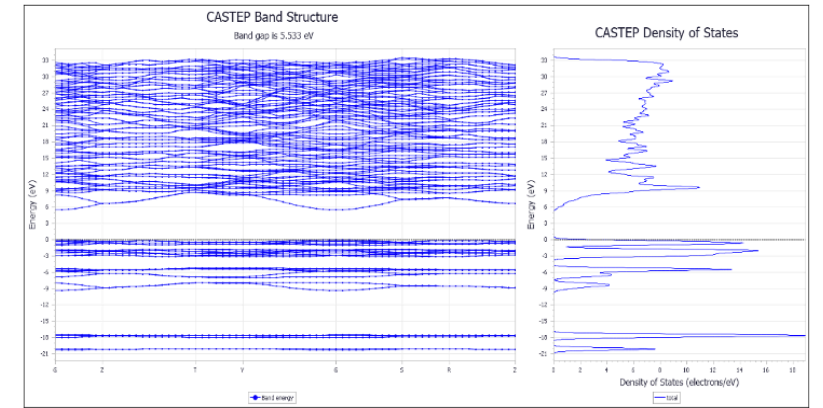
LDA/Op



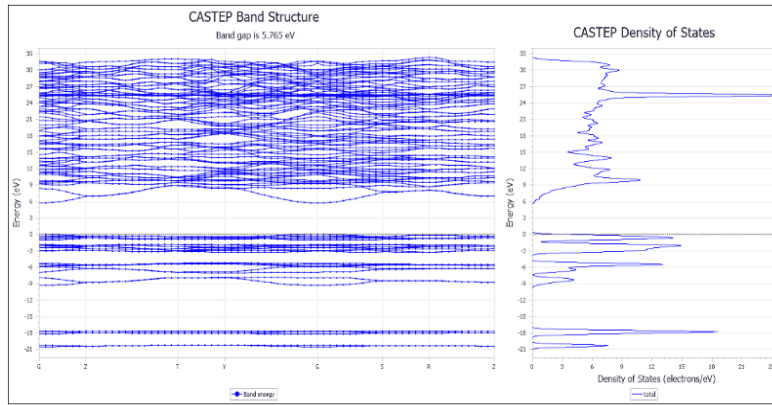
PBESOL/Exp



PBESOL/Op



PBE/Exp



PBE/Op

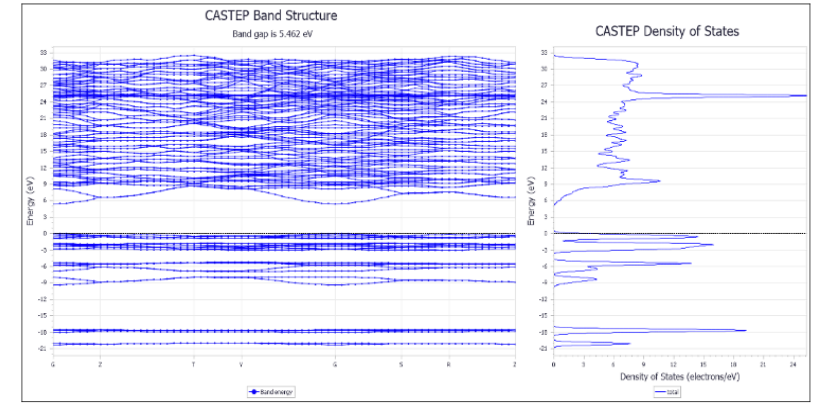


Figure IV.29 : Structures de bandes et DOS totales de α -cristobalite calculées pour la structure cristalline expérimentale de référence (Exp) et pour les structures optimisées (Op).

Les DOS totales obtenues pour les six calculs reflètent les regroupements observés sur les structures de bandes avec six pics principaux dont certains sont dédoublés. L'origine orbitale de ces pics est obtenue à partir des DOS partielles pour chaque atome de la maille élémentaire occupant des sites cristallographiques différents. La DOS totale en PBESOL (structure expérimentale) est ici considérée comme exemple (**Figure IV.30**). Les pics de la bande de valence sont numérotés de 1 à 6 et les dédoublements par les lettres a et b. La bande de valence est dominée par les états $2s(O)$ et $2p(O)$ en raison de la composition de $AlPO_4$, ce qui explique que la DOS totale et les DOS partielles de l'oxygène sont similaires. La DOS totale et les DOS partielles sont similaires à celle de α -berlinite. On a donc des caractères orbitales identiques (

Tableau IV.10). Ils reflètent principalement les interactions entre les orbitales $2s(O)/2p(O)$ et $3s(P)/3p(P)$, les états du phosphore dominant la contribution cationique dans la bande de valence. La contribution des états $3s(Al)$ et $3p(Al)$ est plus faible mais sont aussi impliqués dans les interactions avec l'oxygène pour la partie supérieure de la bande de valence. Enfin le pic 6, peut être interprété comme un état non-liant $2p(O)$ dû à la coordination 2 de l'oxygène.

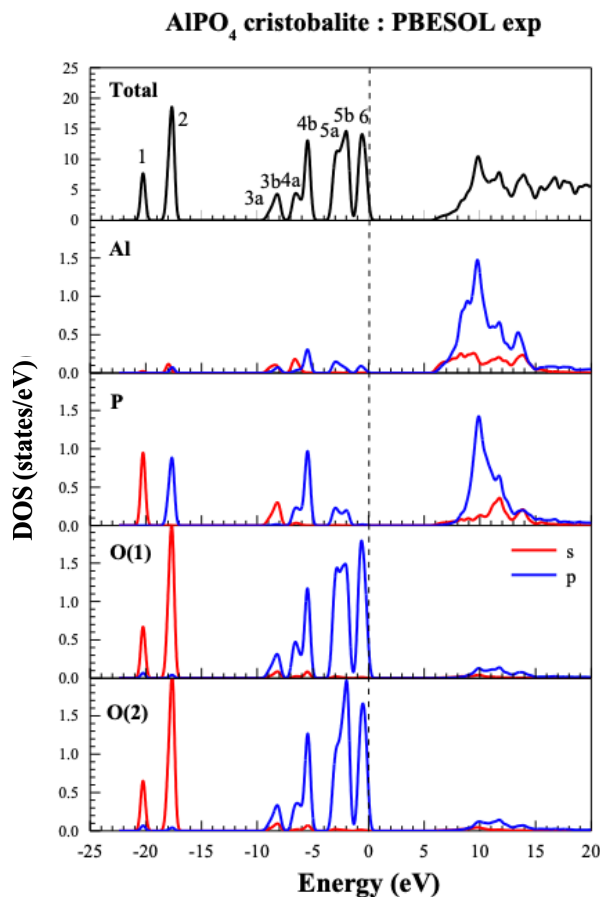


Figure IV.30 : DOS totale et partielles de α -cristobalite (structure expérimentale, PBESOL).

Tableau IV.10 : Origine orbitale des pics de la DOS totale de α -cristobalite.

Pics	1	2	3a	3b	4a	4b	5a	5b	6
E_L (eV)	-20,20	-17,70	-8,70	-8,22	-6,55	-5,45	-2,83	-2,03	-0,59
Caractères	3s(P) 2s(O)	3p(P) 2s(O)	3s(P), 2p(O)	3s(P), 2p(O), 3s(Al)	3p(P) 2p(O) 3s(Al)	3p(P) 2p(O) 3s(Al)	3p(P) 2p(O) 3p(Al)	3p(P) 2p(O)3p(Al)	2p(O)

Les valeurs calculées des populations atomiques de Mulliken : 2,56 (P), 0,86 (Al) et 7,15 (O) permettent d'établir la configuration électronique : $Al^{2,1+}$, $P^{2,4+}$, $O^{1,1-}$ qui est donc identique à α -berlinite. Le caractère ionique est aussi plus marqué pour Al que pour P, suggérant que les liaisons P-O ont un caractère plus covalent que les liaisons Al-O. Ces caractères sont confirmés par les variations de $\Delta\rho(r)$ dans un plan contenant Al, P et O qui montrent clairement un excès d'électrons le long la liaison P-O et près de O pour la liaison Al-O (**Figure IV.31**).

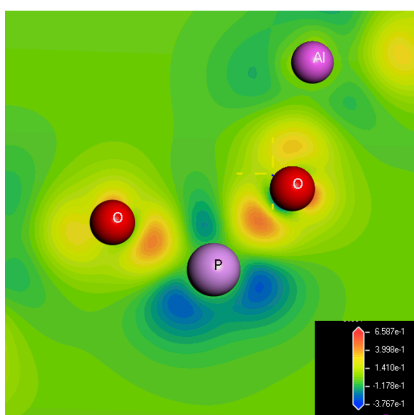


Figure IV.31 : Différence de densités électroniques entre α -cristobalite et les atomes isolés, $\Delta\rho(r)$, dans un plan contenant des atomes Al, P et O. Échelle en nombre d'électrons/Å³.

Les bandes de valence des deux polymorphes $AlPO_4$ sont similaires car elles sont dominées par les interactions à l'intérieur des unités tétraédriques AlO_4 et PO_4 qui sont quasiment identiques. La différence entre les deux polymorphes est liée à l'arrangement des tétraèdres mais les interactions entre ces unités « moléculaires » est faible car assurées par les atomes d'oxygène de coordination 2 et ont peu d'effet sur la bande de valence.

IV.2.5. Conclusion

Le phosphate d'aluminium $AlPO_4$ possède de nombreux polymorphes en majorité constitués d'un réseau de tétraèdres PO_4 et AlO_4 partageant leurs sommets. Ces polymorphes se distinguent par l'arrangement de ces tétraèdres et certains montrent des canaux similaires aux zéolites $AlPO_4-n$ mais de plus petites dimensions. Les phases α -berlinite et α -cristobalite ont été sélectionnées pour évaluer la précision et l'effet des paramètres du code Castep sur l'optimisation structurale et l'évaluation de l'énergie totale. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les pseudopotentiels OTFG et les fonctionnelles LDA et PBESOL. Toutefois un

niveau de précision correct avec un temps de calcul moins élevé peut être obtenu avec les pseudopotentiels USP. Dans ce cas, nous avons établi que le mode d'optimisation MscfF associant un niveau d'optimisation défini dans Castep par « Medium » à un calcul auto-cohérent de l'énergie de niveau « Fine », avec une énergie de coupure de 400 eV, permet de réduire le nombre d'itérations pour l'optimisation structurale. Enfin, le calcul des structures électroniques a montré que les bandes de valence de α -berlinite et α -cristobalite étaient quasiment identiques car elles reflétaient principalement les interactions dans les tétraèdres AlO_4 et PO_4 qui sont similaires dans les deux polymorphes.

IV.3. LES POLYMORPHES DE BiPO_4

IV.3.1. Introduction

BiPO_4 peut être synthétisé sous différentes formes et a été proposé comme catalyseur, capteur, matériau diélectrique et matrice d'éléments radioactifs [19-26]. Il existe différents polymorphes dont la phase trigonale $P3_121$, et les phases monocliniques : basse température de type monazite ($P2_1/n$) et haute température ($P2_1/m$). Ces polymorphes sont constitués de tétraèdres PO_4 et de polyèdres BiO_8 et se différencient par l'arrangement de ces unités de base. Les polymorphes BiPO_4 se distinguent donc des polymorphes AlPO_4 par la nature des cations trivalents Bi^{3+} et Al^{3+} et leurs environnements respectifs liés à la taille de ces ions. On s'intéresse ici à ce matériau car le bismuth a été considéré comme dopant de AlPO_4 -5 et que la phase BiPO_4 $P2_1/n$ apparaît lors de la synthèse. L'objectif est d'optimiser les structures et d'évaluer la stabilité des trois polymorphes de BiPO_4 à partir du code DFT Castep, une attention particulière étant apportée à l'effet des paramètres de calcul. Comme pour les polymorphes de AlPO_4 une analyse de la structure électronique est proposée.

IV.3.2. Synthèses et structures expérimentales

a. La monazite BiPO_4 ($P2_1/n$)

La monazite BiPO_4 peut être synthétisée par plusieurs voies de synthèse. Elle a été obtenue par précipitation aqueuse acide à partir de sels de bismuth et de phosphate formant une phase dense et anhydre [27], par réaction à l'état solide de Bi_2O_3 avec H_3PO_4 concentré sous reflux où la cristallisation se fait à température modérée [28], par déshydratation de la forme trigonale hydratée $\text{BiPO}_4 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$ à température ambiante (≈ 2 mois) ou par chauffage à 300-400 °C (≈ 5 h) [28, 29]. Elle peut aussi se former sous l'effet du broyage à pression ambiante à partir de la phase de type SbPO_4 [30].

La monazite BiPO_4 cristallise dans le système monoclinique $P2_1/n$ ($Z = 4$), avec une maille élémentaire de volume $V \approx 295 \text{ \AA}^3$ à 300 K, soit un volume par unité formulaire $V_{\text{fu}} \approx 74 \text{ \AA}^3$ [28, 29] (**Figure IV.32(a)**, **Tableau IV.11**). Cette structure analogue à celle des orthophosphates de terres rares (type CePO_4), est constituée d'un réseau tridimensionnel de polyèdres BiO_9 reliés à des tétraèdres PO_4 par partage de sommets et d'arêtes. Les atomes de bismuth occupent un seul site cristallographique comme dans la phase de type SbPO_4 et la phase trigonale. Les longueurs de liaison Bi-O dans BiO_9 varient entre 2,4 Å et 2,7 Å (BiO_8), avec en plus une liaison longue de 3 Å pour former ce polyèdre fortement anisotropique qui est associé à l'activité de la paire libre $6s^2$ de Bi^{3+} . Les distances P-O, comprises entre 1,47 Å et 1,54 Å, sont caractéristiques de P^{5+} dans un environnement tétraédrique légèrement déformé, avec des angles O – P – O entre 106° et 113° [24, 25, 29].

b. La phase BiPO_4 type SbPO_4 ($P2_1/m$)

La phase BiPO_4 de type SbPO_4 se forme uniquement à haute température. Elle est métastable à température ambiante et se transforme lentement en monazite. Elle a été obtenue à 700-800 °C à partir de la phase monazite [27, 29], à 750 °C à partir de la phase trigonale suivi par une trempe [28] ou par réaction à l'état solide entre $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ suivie par un recuit à 1000 °C [30]. Cette phase adopte une structure monoclinique ($P2_1/m$, $Z = 2$) isotype de celle du phosphate d'antimoine (SbPO_4). Elle se distingue de la phase monazite par une symétrie plus élevée et un volume par unité formulaire plus important ($V \approx 161 \text{ \AA}^3$, $V_{\text{fu}} \approx 81 \text{ \AA}^3$), traduisant une structure moins dense (**Figure IV.32(b)**, **Tableau IV.11**) [28, 30]. Le réseau est formé d'une alternance régulière de polyèdres BiO_8 et de tétraèdres PO_4 partageant sommets et arêtes, disposés en chaînes ondulées le long de l'axe b . La structure conserve donc l'architecture générale de la monazite, mais avec des liaisons plus symétriques et un empilement moins compact, ce qui explique la stabilité moins élevée de cette phase sous pression [29].

L'évaluation des distances interatomiques à partir de la DRX montrent que la longueur des liaisons Bi-O varie fortement : entre 2,31 Å et 2,91 Å, avec une longueur moyenne de 2,55 Å alors que les distances P-O varient entre 1,44 Å à 1,61 Å [29,30]. Ces valeurs traduisent une coordination typique BiO_8 à géométrie distordue, associée à des tétraèdres PO_4 assez réguliers. Les angles O-P-O ou O-Bi-O montrent une distorsion inférieure à celle observée dans la monazite, en accord avec la symétrie plus élevée du groupe $P2_1/m$ [29]. Ainsi, la structure de la phase type SbPO_4 peut être décrite comme un réseau tridimensionnel plus symétrique que la

monazite où les unités BiO_8 partagent davantage d'arêtes avec les tétraèdres PO_4 . Cette connectivité favorise un arrangement plus régulier mais fragilise la structure vis-à-vis des contraintes externes, expliquant la transformation mécanique observée vers la phase monazite dans des conditions normales de température et de pression.

c. La phase BiPO_4 trigonale ($P3_121$)

La phase BiPO_4 trigonale ($P3_121$) est métastable à température ambiante. Elle a été obtenue par précipitation en solution aqueuse à température modérée, conduisant à un précipité faiblement hydraté [27]. Elle peut aussi être préparée par la dissolution de Bi_2O_3 dans l'acide polyphosphorique à 150 °C suivi par une hydrolyse à 50-60 °C conduisant à $\text{BiPO}_4 \cdot 0,67 \text{ H}_2\text{O}$ [28]. Enfin, elle a été obtenue par co-précipitation aqueuse de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en présence de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, à 60 °C [29]. La phase peut se déshydrater à température ambiante et se transforme en monazite (≈ 2 mois) de façon irréversible [28, 29].

La phase BiPO_4 trigonale cristallise dans le groupe d'espace $P3_121$ ($Z = 3$) avec un volume de maille $V \approx 272 \text{ \AA}^3$ ($V_{\text{fu}} \approx 91 \text{ \AA}^3$), sensiblement plus ouvert que les formes monocliniques (**Figure IV.32(c)**, **Tableau IV.11**). La structure peut être décrite par un réseau lamellaire présentant des canaux parallèles à l'axe c qui hébergent l'eau structurale. Les molécules d'eau forment des liaisons chimiques avec le bismuth conduisant à la coordination BiO_8 . Les distances Bi-O présentent une forte dispersion entre 2,37 Å et 2,96 Å, les plus longues concernant H_2O . [27-29]. Enfin, les unités tétraédriques PO_4 sont peu distordues avec des longueurs de liaison ($\text{P-O} \approx 1,54 \text{ \AA}$) typiques de P^{5+} .

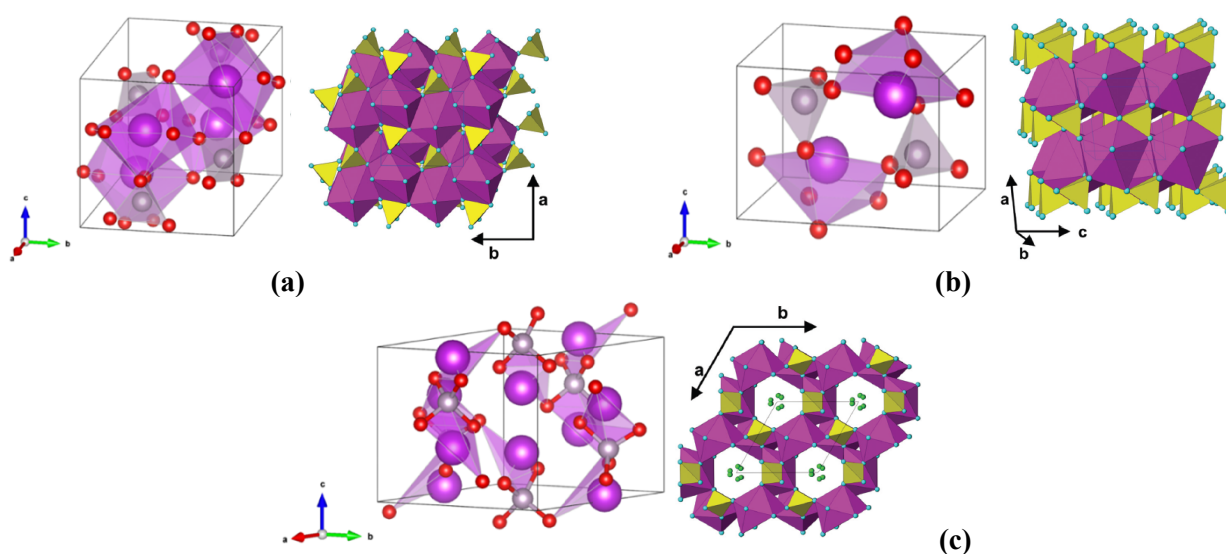


Figure IV.32 : Mailles élémentaires et représentation des structures [27] de (a) monazite BiPO_4 (b) BiPO_4 de type SbPO_4 et (c) BiPO_4 trigonal.

d. Polymorphes de BiPO₄ obtenus à haute pression

Sous conditions extrêmes de pression et de température, deux nouveaux polymorphes de BiPO₄ ont été mis en évidence. Ces transformations ont été décrites expérimentalement et confirmées par calculs *ab initio* [31].

La phase BiPO₄ monazite soumise à une pression de 28 GPa et à un chauffage laser à 1500 K (2 min.) subit une transition vers une nouvelle phase tétragonale de type scheelite. Cette phase cristallise dans le groupe d'espace $I4_1/a$ ($Z = 4$) avec les paramètres de maille : $a = 4,66 \text{ \AA}$ et $c = 11,07 \text{ \AA}$ à 28 GPa, soit une réduction du volume par unité formulaire ($V_{fu} = 60 \text{ \AA}^3$) d'environ 20 % par rapport à la monazite. La structure est formée de polyèdres BiO₈ réguliers associés à des tétraèdres PO₄ non distordus. Les calculs DFT (PBESOL-GGA, VASP) confirment la transition monazite $\rightarrow$ scheelite à ≈ 15 GPa. Cette phase est métastable dans les conditions normales de température et de pression.

Une seconde phase haute pression a été prédite théoriquement. Elle serait de type barite ($Pnma$, $Z = 4$) et stable pour une pression supérieure à 52 GPa. Le volume unitaire de la phase simulée à 61 GPa est de $216 \text{ \AA}^3$ ($V_{fu} \approx 54 \text{ \AA}^3$), ce qui traduit une compacité plus grande que la phase de type scheelite. Dans cette structure, Bi atteint une coordinence 12, alors que le phosphore conserve son environnement tétraédrique PO₄. L'augmentation du nombre de liaisons Bi-O s'accompagne d'un allongement moyen des distances Bi-O, réduisant la rigidité du réseau.

Les transformations de phase sous l'effet de la pression s'accompagnent donc d'un accroissement de la coordination du bismuth (de 8 à 12) sans modification de la coordination tétraédrique du phosphore, illustrant la remarquable stabilité du motif PO₄ au sein de tous les polymorphes du BiPO₄.

Tableau IV.11 : Paramètres et volume (V) de maille, volume de maille par unité formulaire (V_{fu}) et multiplicité (Z) des polymorphes de BiPO_4 .

Sym. SG	Z	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)	V _{fu} (Å ³)	N _{at} /cell	Temp.	Réf.
Monazite LT	4	6,7675	6,9547	6,4869	90	103,711	90	296,61	74,15	24	RT	[30]
	4	6,7527	6,943	6,4745	90	103,716	90	294,89	73,72	24		[28]
Monoclinique $P2_1/n$	4	6,7626	6,9516	6,4822	90	103,736	90	296,02	74,00	24	RT	[28]
	4	6,75516	6,94171	6,4772	90	103,691	90	295,10	73,78	24	300 K	[29]
	4	6,74	6,92	6,46	90	103,3	90	293,22	73,30	24		[27]
SbPO ₄ -type HT Monoclinique $P2_1/m$	2	4,88	7,06	4,71	90	96,3	90	161,29	80,65	12		[27]
	2	4,871	7,073	4,709	90	96,24	90	161,28	80,64	12		[32]
	2	4,8472	7,0586	4,6863	90	96,145	90	159,42	79,71	12	RT	[30]
	2	4,88043	7,06837	4,70327	90	96,285	90	161,27	80,64	12	300 K	[29]
	2	4,885	7,073	4,709	90	96,289	90	161,72	80,86	12	RT	[28]
Trigonale $P3_121$	3	6,966	6,966	6,46	90	90	120	271,48	90,49	18		[27]
	3	6,9813	6,9813	6,4751	90	90	120	273,31	91,10	18	300 K	[29]
	3	6,9885	6,9885	6,4867	90	90	120	274,36	91,45	18	RT	[28]

IV.3.3. Optimisation structurale

a. Stratégie

Les calculs d'optimisation structurale ont été réalisés pour les trois polymorphes principaux de BiPO_4 : **monazite** ($P2_1/n$), phase de **type SbPO₄** ($P2_1/m$) et phase **trigonale** ($P3_121$), dont les structures expérimentales sont bien établies. Ces trois formes présentent des réseaux distincts d'unités **BiO₈-PO₄** et BiO₉-PO₄ (monazite) caractérisant des environnements locaux très différents pour le bismuth et le phosphate. Ces trois phases sont considérées ici pour évaluer l'influence des paramètres du code Castep sur l'optimisation structurale et comparer leurs stabilités relatives. La stratégie suivie reprend les critères déjà employés pour les polymorphes de AlPO_4 . Les tests ont porté sur :

- Le choix des pseudopotentiels : comparaison entre les pseudopotentiels ultrasoft (USP) et OTFG générés par Castep, ce dernier assurant une meilleure précision pour l'oxygène et le bismuth au prix d'une valeur plus élevée de E_{cutoff} .

- L'effet de la fonctionnelle d'échange-corrélation : LDA (Perdew–Zunger), GGA–PBE et GGA–PBESOL.
- L'influence du mode d'optimisation et l'énergie de coupure E_{cutoff} : tests successifs des modes *Medium* (M), *Fine* (F) et *Ultrafine* (UF) tels que définis dans le code Castep, en partant des structures expérimentales. Des approches complémentaires ont aussi été appliquées : tout d'abord l'optimisation MscfF proposée pour AlPO_4 : optimisation de niveau *Medium* pour les forces et les contraintes avec $E_{\text{cutoff}} = 400$ eV et calcul autocohérent de E_{total} de niveau *Fine* ; et ensuite des optimisations successives partant d'une structure pré-optimisée F vers une relaxation UF en augmentant successivement les critères de convergence comme l'énergie de coupure : jusqu'à $E_{\text{cutoff}} = 2$ keV avec les pseudopotentiels USP et $E_{\text{cutoff}} = 1$ keV avec les pseudopotentiels OTFG.
- Le maillage des points k: nombre minimum de points k pour assurer une bonne convergence de l'énergie totale et des paramètres de maille.

b. Structures des phases BiPO_4 $P2_1/n$, $P2_1/m$ et $P3_121$

Les données structurales expérimentales pour les trois polymorphes de BiPO_4 sont assez cohérentes dans la littérature (**Tableau IV.11**). Les données structurales déterminées pour les trois polymorphes par Achary *et al* [29] ont été utilisées comme références expérimentales et pour l'initialisation des calculs DFT (**Tableau IV.12**, **Tableau IV.13** et **Tableau IV.14**). Comme pour les polymorphes de AlPO_4 , l'influence des paramètres de calcul sur l'optimisation structurale est testée sur la différence relative, $\Delta V/V$ entre le volume calculé, V_{DFT} , et le volume de la maille expérimentale, V_{exp} .

Tableau IV.12 : Paramètres structuraux expérimentaux de BiPO_4 $P3_121$ [29].

Gr. Esp.	a_{exp} (Å)	c_{exp} (Å)	V_{exp} (Å ³)	N_{at}	Positions atomiques
$P3_121$ (152)	6,9813(2)	6,4751(2)	273,3	18	Bi : 0,4703(9) ; 0 ; 5/6 P : 0,4401(15) ; 0 ; 1/3 O(1) : 0,3939(12) ; 0,1569(15) ; 0,4592(10) O(2) : 0,6270(12) ; 0,1324(12) ; 0,1652(11)

Tableau IV.13 : Paramètres structuraux expérimentaux de BiPO_4 $P2_1/n$ [29].

Gr. Esp.	a_{exp} (Å)	b_{exp} (Å)	c_{exp} (Å)	β_{exp} (°)	V_{exp} (Å ³)	N_{at}	Positions atomiques
$P2_1/n$ (c) (14)	6,7552(1)	6,9417(2)	6,4772(2)	103,691(1)	295,1	24	Bi : 0,28537(17) ; 0,1445(17) ; 0,08672(19) P : 0,2978(6) ; 0,1591(6) ; 0,6108(6) O(1) : 0,2478(18) ; 0,0000 (13) ; 0,4405(16) O(2) : 0,3788(15) ; 0,3424(12) ; 0,5197(19) O(3) : 0,4564(13) ; 0,1200(18) ; 0,8176(11) O(4) : 0,1172(14) ; 0,1983(17) ; 0,701(2)

Tableau IV.14 : Paramètres structuraux expérimentaux de BiPO_4 $P2_1/m$ [29].

Gr. Esp.	$a_{\text{exp}} (\text{\AA})$	$b_{\text{exp}} (\text{\AA})$	$c_{\text{exp}} (\text{\AA})$	$\beta_{\text{exp}} (^\circ)$	$V_{\text{exp}} (\text{\AA}^3)$	N_{at}	Positions atomiques
$P2_1/m$ (11)	4,8804(1)	7,0684(2)	4,7033(1)	96,2850(3)	161,2	12	Bi : 0,1433(4) ; 1/4 ; 0,1681 P : 0,3751(9) ; 3/4 ; 0,309 O(1) : 0,220(3) ; 0,5784(13) ; 0,183(3) O(2) : 0,603(4) ; 1/4 ; 0,3611(11) O(3) : 0,6762(17) ; 3/4 ; 0,234(4)

Pour les pseudopotentiels **USP**, les variations de $\Delta V/V$ en fonction de E_{cutoff} sont représentées pour les différents modes d'optimisation en LDA (**Figure IV.33(a)**), PBESOL (**Figure IV.33(b)**) et PBE (**Figure IV.33(c)**). On observe une diminution assez marquée de $\Delta V/V$ entre M, F et UF pour les trois fonctionnelles et les trois polymorphes. Les calculs pour le mode F avec différentes énergies de coupure montrent que $\Delta V/V$ se stabilise pour $E_{\text{cutoff}} > 500$ eV. Les optimisations successives à partir d'une structure pré-optimisée (F $\rightarrow$ UF2keV) conduisent à une stabilisation de $\Delta V/V$ pour E_{cutoff} entre 400 eV et 800 eV en fonction du polymorphe et de la fonctionnelle. On n'observe pas de différence notable entre les optimisations séparées (à partir de la structure expérimentale) et les optimisations successives qui avaient été observées pour les polymorphes de AlPO_4 . Enfin, le mode MscfF permet d'avoir une précision proche du niveau UF à 380 eV. De plus, l'augmentation de E_{cutoff} stabilise rapidement le volume avec une précision proche de UF.

Pour les pseudopotentiels **OTFG** et les trois fonctionnelles, on observe aussi une diminution importante de $\Delta V/V$ pour la séquence M, F, UF (**Figure IV.33(d)**) indépendamment du polymorphe. Ensuite, les variations deviennent négligeables pour $E_{\text{cutoff}} > 800$ eV. Les optimisations séparées ou successives donnent des résultats similaires.

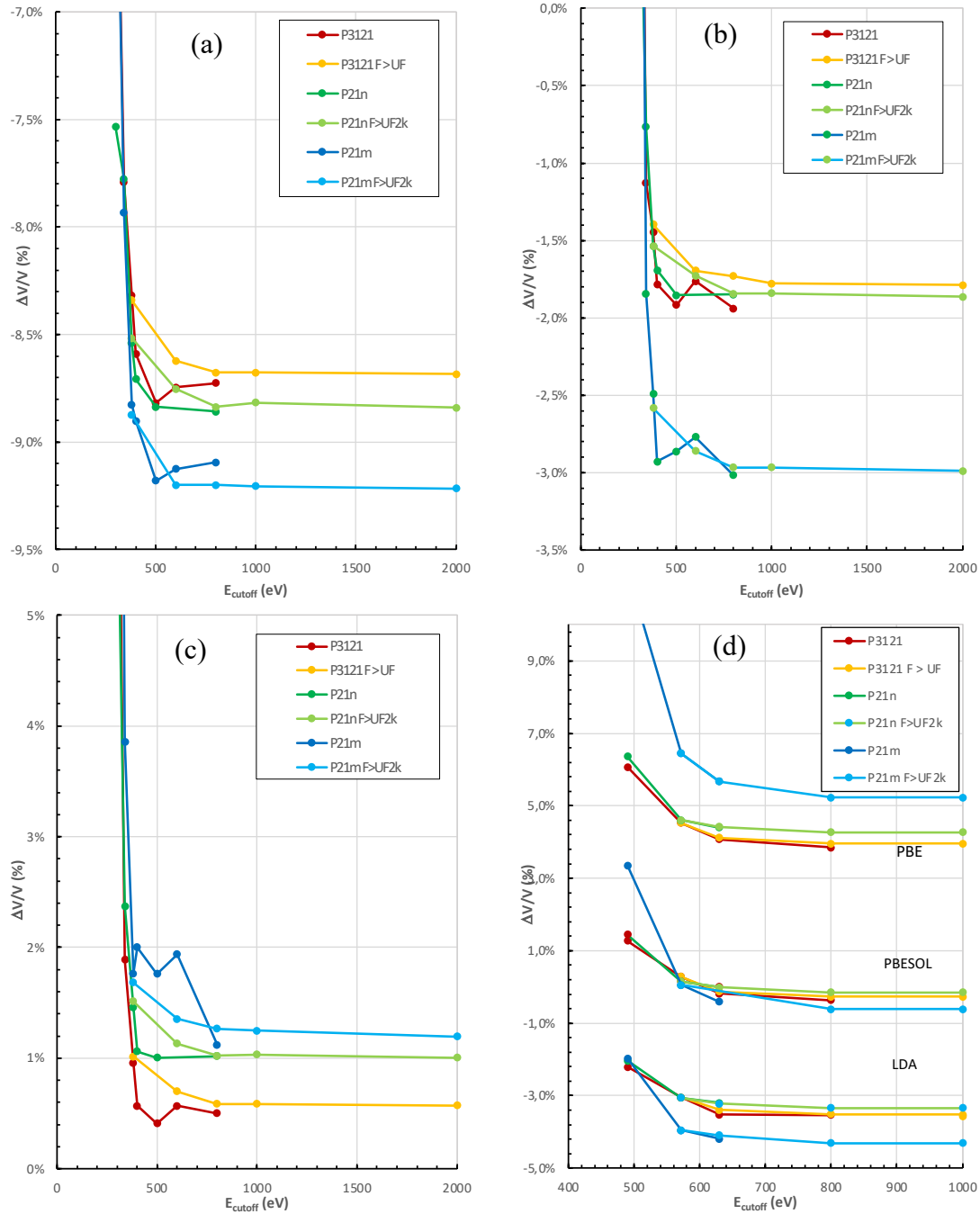


Figure IV.33 : Variations du volume relatif $\Delta V/V = (V_{\text{DFT}} - V_{\text{exp}})/V_{\text{exp}}$ de la maille de BiPO_4 P3121 , BiPO_4 P21/n et BiPO_4 P21/m en fonction de l'énergie de coupure, évaluées en LDA (a), PBESOL (b) et PBE (c) avec les pseudopotentiels USP et les pseudopotentiels OTFG (d).

La comparaison entre les valeurs convergées de $\Delta V/V$ en fonction de E_{cutoff} montrent des différences notables entre les fonctionnelles avec une augmentation attendue pour la séquence LDA $\rightarrow$ PBESOL $\rightarrow$ PBE (**Tableau IV.15**). On remarque une forte sous-évaluation de $\Delta V/V$ pour USP-LDA, ce qui indique un possible défaut des pseudopotentiels USP-LDA pour Bi, alors que les volumes de mailles des trois polymorphes calculés en GGA (PBE et PBESOL) sont proches des valeurs expérimentales. Les résultats obtenus avec OTFG sont

proches des données expérimentales et cohérent avec les tendances observées pour les trois fonctionnelles, avec un excellent accord DFT-expérimental pour PBESOL. Pour les deux types de pseudopotentiels l'erreur sur les paramètres de maille est de l'ordre de 1% pour PBESOL, ce qui confirme l'intérêt de cette fonctionnelle pour les phosphates de bismuth.

Tableau IV.15 : Valeurs de l'écart relatif, $\Delta V/V$, entre les valeurs calculées et expérimentales du volume de maille par unité formulaire de BiPO_4 $P3_121$, BiPO_4 $P2_1/n$ et BiPO_4 $P2_1/m$, obtenues avec les paramètres de calcul (OTFG, optimisation UF, $E_{\text{cutoff}} = 1 \text{ keV}$).

$\Delta V/V$	USP-LDA	USP-PBESOL	USP-PBE	OTFG-LDA	OTFG-PBESOL	OTFG-PBE
$P3_121$	-8,3%	-1,8%	+0,6%	-3,5%	-0,3%	+4%
$P2_1/n$	-8,8%	-1,9%	+1%	-3,3%	-0,2%	+4,2%
$P2_1/m$	-9,2%	-3%	+1,2%	-4,3%	-0,7%	+5,2%

c. Énergie totale des phases BiPO_4 $P2_1/n$, BiPO_4 $P2_1/m$ et BiPO_4 $P3_121$

Les variations de l'énergie totale par unité formulaire, E_{fu} , en fonction de E_{cutoff} pour les pseudopotentiels USP montrent les mêmes tendances pour les trois fonctionnelles (**Figure IV.34(a-c)**). On observe une forte décroissance pour tous les modes d'optimisation (M, F, UF, $F \rightarrow UF$) jusqu'à $E_{\text{cutoff}} = 600 \text{ eV}$, puis une décroissance plus lente inférieure à 0,2 eV jusqu'à $E_{\text{cutoff}} = 2 \text{ keV}$. Ces résultats sont similaires à AlPO_4 . La convergence n'est donc pas complètement acquise mais la comparaison entre les valeurs de E_{fu} de différents polymorphes peut être effectuée en considérant les mêmes paramètres d'optimisation.

Avec les pseudopotentiels OTFG, les variations de E_{fu} en fonction de E_{cutoff} sont similaires pour les trois fonctionnelles et montrent une forte décroissance pour la séquence M, F, UF (**Figure IV.34(d)**). En augmentant E_{cutoff} jusqu'à 1 keV les variations sont ensuite inférieures à 20 meV, ce qui confirme la meilleure précision de ces pseudopotentiels, au prix toutefois de temps de calcul plus longs que USP.

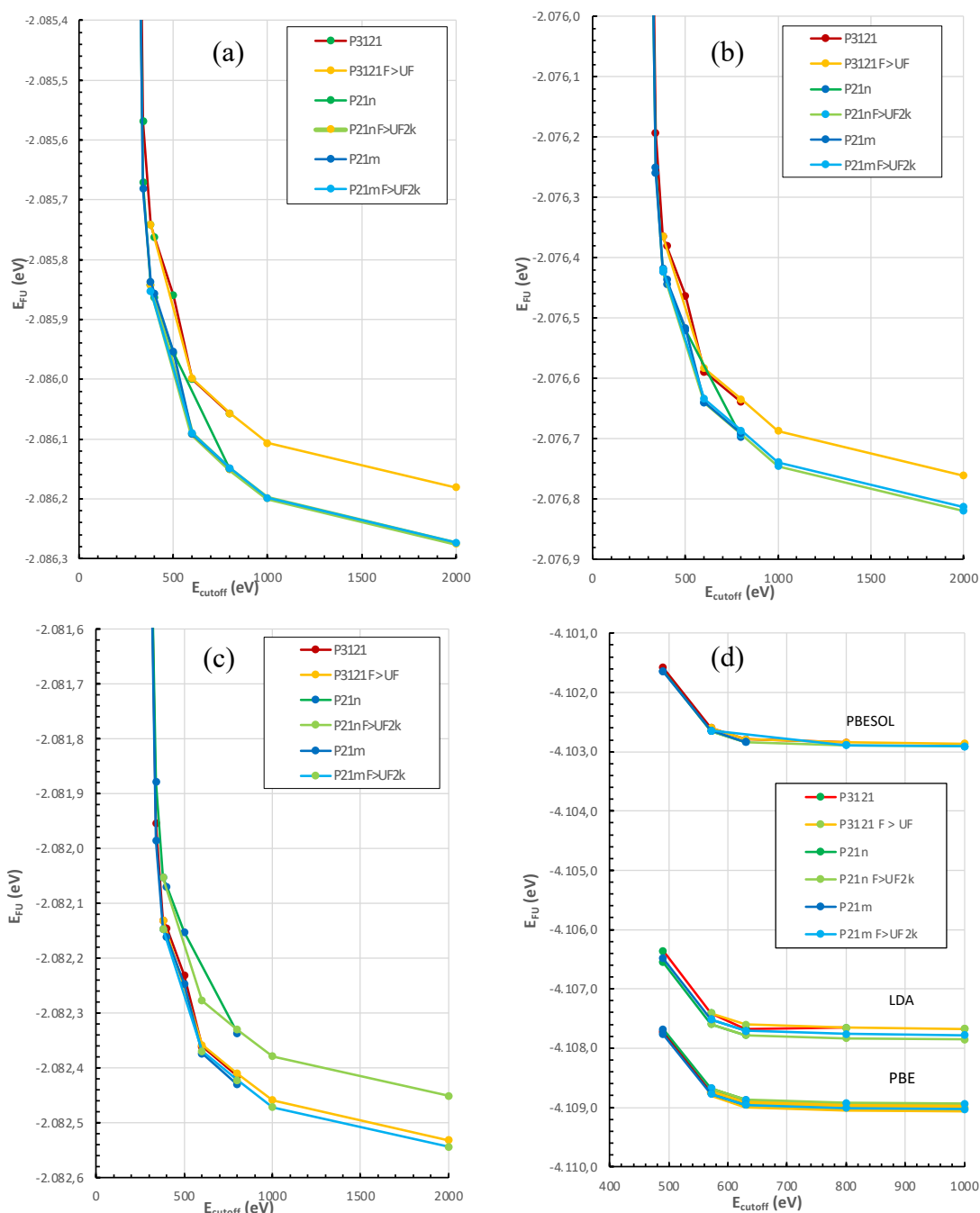


Figure IV.34 : Variations de l'énergie totale par unité formulaire de $BiPO_4$ $P3_{121}$, $BiPO_4$ $P2_{1/n}$ et $BiPO_4$ $P2_{1/m}$ en fonction de l'énergie de coupe, évalué en LDA (a), PBESOL (b) et PBE (c) avec les pseudopotentiels USP et les pseudo potentiels OTFG (d).

La comparaison entre les valeurs de l'énergie totale par unité formulaire permet d'évaluer les stabilités relatives des trois polymorphes. Les valeurs obtenues avec les pseudopotentiels OTFG pour les trois fonctionnelles en mode UF et $E_{cutoff} = 1$ keV sont reportées dans le **Tableau IV.16** pour les structures expérimentales et optimisées. Dans tous les cas, la phase la plus stable a une structure monoclinique, alors que la structure la moins stable est $P3_{121}$ ou $P2_{1/n}$. Ce tableau confirme que les valeurs de E_{fu} sont évidemment plus

négatives pour les structures optimisées que pour les structures expérimentales et doivent être considérées pour comparer les minima d'énergie. Comme la fonctionnelle PBESOL fournit la meilleure optimisation structurale, on en déduit que la phase $P3_121$ est moins stable d'environ 25 meV/FU que les deux phases monocliniques dont la différence d'énergie est trop faible pour conclure sur leurs stabilités relatives. Ces résultats sont en accord avec les calculs DFT effectués antérieurement avec le code VASP [29].

Tableau IV.16: Valeurs de l'énergie totale par unité formulaire de BiPO_4 $P3_121$, BiPO_4 $P2_1/n$ et BiPO_4 $P2_1/m$, E_{fu} , obtenues avec les pseudopotentiels OTFG et $E_{\text{cutoff}} = 800$ eV. Les structures ont été préalablement optimisées avec les paramètres (OTFG, UF, $E_{\text{cutoff}} = 1$ keV). Les structures les plus stables sont surlignées en vert et les moins stables en rouge.

E_{fu} (eV)	LDA-Exp	PBESOL-Exp	PBE-Exp	LDA-Op	PBESOL-Op	PBE-Op
$P2_1/n$	-4107.531	-4102.599	-4108.588	-4107.836	-4102.889	-4108.920
$P2_1/m$	-4107.652	-4102.794	-4108.876	-4107.760	-4102.888	-4109.011
$P3_121$	-4107.470	-4102.702	-4108.828	-4107.654	-4102.843	-4108.988

IV.3.4. Propriétés électroniques

a. Stratégie

Les calculs DFT des propriétés électroniques (structures de bandes, DOS, densités électroniques, charges de Mulliken) ont été effectués avec le code Castep en considérant d'une part, les structures expérimentales et d'autre part, les structures calculées avec le plus haut niveau d'optimisation (OTFG, PBESOL, UF, $E_{\text{cutoff}} = 1$ keV). Elles ont été évaluées après minimisation de l'énergie totale sans optimisation structurale supplémentaire pour les trois fonctionnelles et la paramétrisation (OTFG, UF, $E_{\text{cutoff}} = 800$ eV). On a donc six calculs de propriétés par polymorphe.

b. Structures de bandes des phases BiPO_4 $P2_1/n$, BiPO_4 $P2_1/m$ et BiPO_4 $P3_121$

Les structures de bandes ont été calculées suivant différents chemins de la zone de Brillouin suivant le système cristallin (trigonal, monoclinique). Pour la phase trigonale BiPO_4 $P3_121$ (**Figure IV.35(a)**) :

$$\Gamma \rightarrow A(0,0,1/2) \rightarrow H(-1/3,2/3,1/2) \rightarrow K(-1/3,2/3,0) \rightarrow \Gamma \rightarrow M(0,1/2,0) \rightarrow L(0,1/2,1/2) \rightarrow H$$

Pour les phases monocliniques BiPO_4 $P2_1/n$ (**Figure IV.35(b)**) et BiPO_4 $P2_1/m$ (**Figure IV.35(c)**) :

$$Z(0,0,1/2) \rightarrow \Gamma \rightarrow Y(0,1/2,0) \rightarrow A(-1/2,1/2,0) \rightarrow B(-1/2,0,0) \rightarrow D(-1/2,0,1/2) \rightarrow E(-1/2,1/2,1/2) \rightarrow Y(0,1/2,1/2)$$

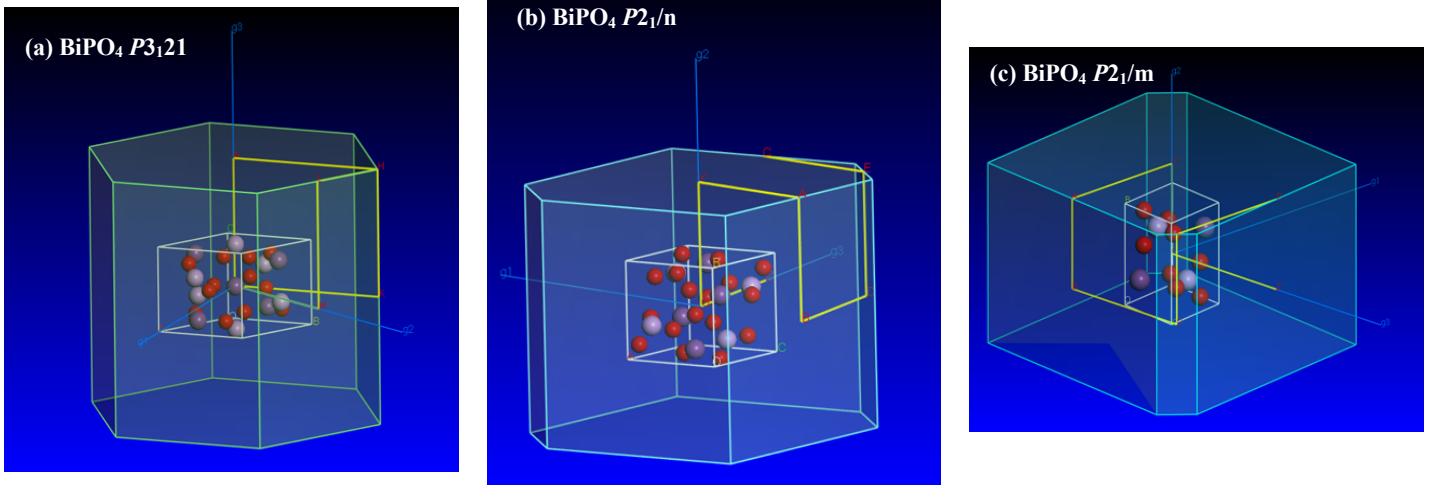


Figure IV.35 : Mailles élémentaires et 1^{ères} zones de Brillouin de BiPO_4 $P3_121$ (a) BiPO_4 $P2_1/n$ (b) et BiPO_4 $P2_1/m$ (c)

Les structures de bandes obtenues pour les structures expérimentales et les structures optimisées avec les pseudopotentiels OTFG sont similaires pour les trois fonctionnelles sauf pour le bas de la bande de conduction en LDA. L'analyse a été effectuée sur les résultats obtenus pour les structures expérimentales en PBESOL de BiPO_4 $P3_121$ (**Figure IV.36(a)**), BiPO_4 $P2_1/n$ (**Figure IV.36(b)**) et BiPO_4 $P2_1/m$ (**Figure IV.36(c)**). L'origine de l'énergie est fixée au maximum de la bande de valence (niveau de Fermi).

Les bandes de valence de BiPO_4 $P3_121$, BiPO_4 $P2_1/n$ et BiPO_4 $P2_1/m$ sont constituée respectivement de 66, 88 et 44 courbes de dispersion puisque les mailles contiennent 3, 4 et 2 unités formulaire BiPO_4 , chaque unité possédant 44 électrons de valence. Certaines de ces courbes sont dégénérées en certains points ou chemins de la zone de Brillouin possédant des propriétés de symétrie particulière.

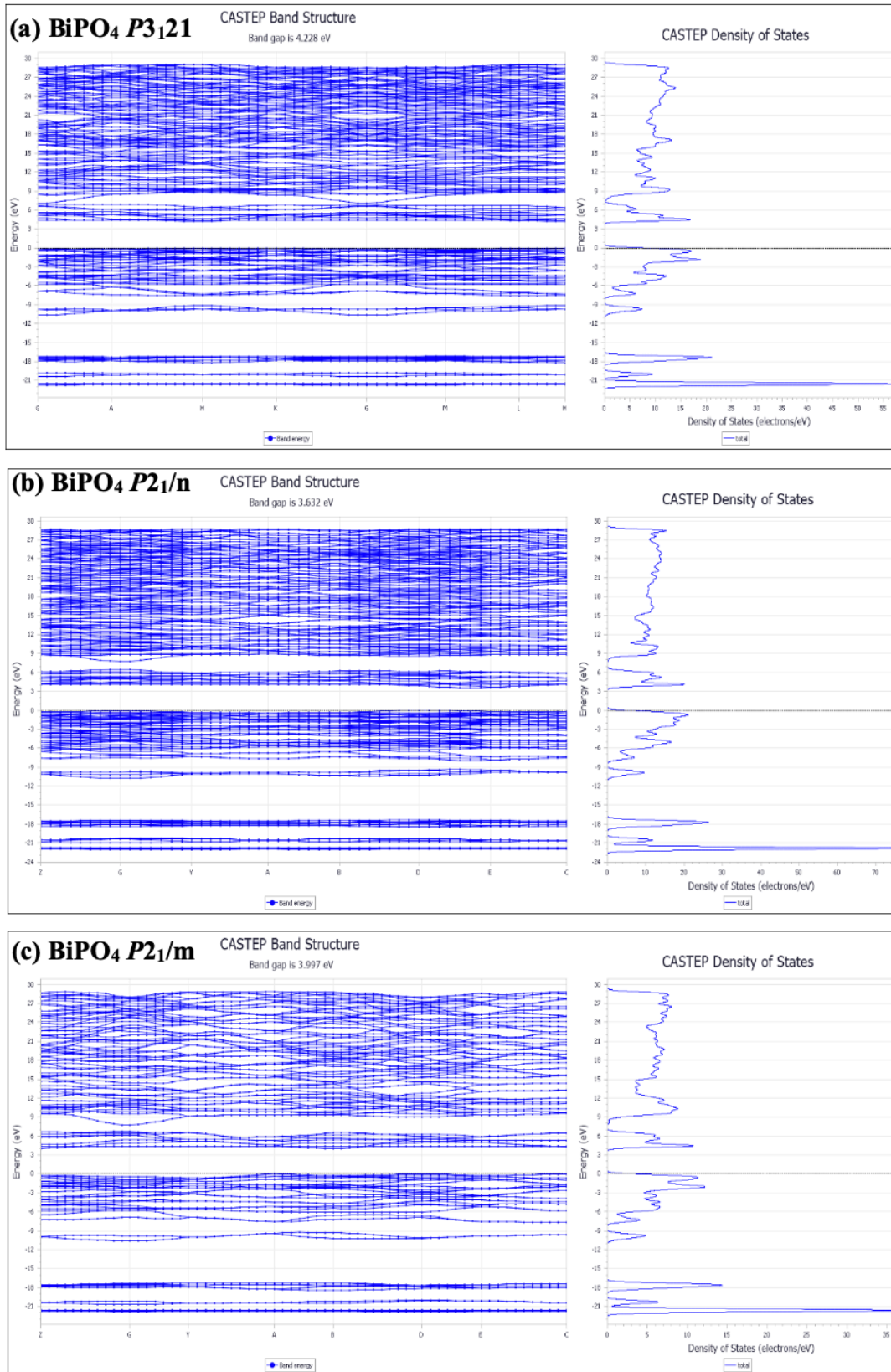


Figure IV.36 : Structures de bandes et DOS totales de BiPO_4 $P3_121$ (a) BiPO_4 $P2_1/n$ (b) et BiPO_4 $P2_1/m$ (c) calculées avec les structures expérimentales (OTFG, PBESOL, UF, $E_{\text{cutoff}} = 800$ eV).

Les structures de bandes des trois polymorphes sont similaires et montrent peu de dispersion. La bande de valence est constituée de quatre regroupements peu larges à environ -22 eV, -20 eV, -18 eV et -10 eV puis un continuum entre -8 eV et le niveau de Fermi. On a ensuite une bande interdite dont la valeur est comprise entre 3,6 eV et 4,3 eV suivant le polymorphe et la fonctionnelle GGA (**Tableau IV.17**). Les valeurs de la bande interdite pour la fonctionnelle LDA sont particulièrement faibles, entre 2,5 eV et 3,1 eV, en raison d'une bande sans dispersion (niveau quasi-atomique) séparée de la bande de conduction. Ce problème est sans doute lié à une mauvaise qualité des pseudopotentiels du bismuth en LDA et nécessiterait une analyse plus approfondie. Les valeurs obtenues en PBESOL sont en assez bon accord avec les valeurs expérimentales [33]. Dans ce cas, la sous-évaluation attendue en DFT n'est seulement que de 0,3 eV au maximum. Cependant, l'ordre observé expérimentalement : $E_{BI}(P3_121) > E_{BI}(P2_1/m) > E_{BI}(P2_1/n)$ n'est obtenue que pour la structure expérimentale. Un meilleur accord est même obtenu en PBE dans ce cas.

Tableau IV.17 : Valeurs calculées de la bande interdite, E_{BI} , de de $BiPO_4 P3_121$, $BiPO_4 P2_1/n$ et $BiPO_4 P2_1/m$, obtenues avec les pseudopotentiels OTFG et $E_{cutoff} = 800$ eV. Les structures ont été préalablement optimisées avec (OTFG, UF, $E_{cutoff} = 1$ keV).

$E_{BI}(eV)$	LDA-Exp	PBESOL-Exp	PBE-Exp	LDA-Op	PBESOL-Op	PBE-Op	Exp [33]
$P3_121$	2,88	4,23	4,32	3,09	4,31	4,27	4,6
$P2_1/n$	2,49	3,63	3,74	2,82	3,84	3,78	3,8
$P2_1/m$	2,86	4,00	4,11	2,83	3,76	3,87	4,2

Pour chaque polymorphe, les positions du maximum de la bande de valence (M_{BV}) et du minimum de la bande de conduction (M_{BC}) sont indépendantes du type de fonctionnelle et de la structure (expérimentale ou optimisée). Comme les points sont différents pour M_{BV} et M_{BC} , les calculs prédisent des bandes interdites indirectes pour les trois polymorphes (**Tableau IV.18**). Ce résultat semble en bon accord avec les données expérimentales pour les deux phases monocliniques mais pas pour la phase trigonale qui aurait une bande interdite directe. La bande de conduction présente un regroupement de courbes de dispersion entre le minimum et 7 eV, puis un continuum au-delà.

Tableau IV.18 : Positions du maximum de la bande de valence (M_{BV}) et du minimum de la bande de conduction (M_{BC}) de BiPO_4 $P3_121$, BiPO_4 $P2_1/n$ et BiPO_4 $P2_1/m$ (se référer à la **Figure IV.35** pour la position des points dans la zone de Brillouin) et type de bande interdite (BI) déterminé expérimentalement [19].

$E_{BI}(\text{eV})$	M_{BV}	M_{BC}	BI exp.
$P3_121$	L	H	direct
$P2_1/n$	D	Entre D et E	indirect
$P2_1/m$	A	B	indirect

c. DOS et densité électronique des phases BiPO_4 $P2_1/n$, BiPO_4 $P2_1/m$ et BiPO_4 $P3_121$

Les différentes caractéristiques des structures de bande se retrouvent sur la DOS totale sous forme de pics associés aux différentes regroupements en raison des faibles variations des courbes de dispersion (**Figure IV.37 (a-c)**). Ainsi, La partie inférieure de la bande de valence (< -8 eV) est constituée de quatre pics clairement séparés, alors que la partie supérieure présente un ensemble de différents pics. L'origine orbitale des pics de la DOS totale a été déterminée à partir des DOS partielles des atomes de la maille élémentaire occupant des sites cristallographiques différents. Les DOS totales des trois polymorphes sont assez similaires (**Figure IV.37(a-c)**) avec des pics situés sensiblement aux mêmes positions (**Tableau IV.19**). Pour chaque polymorphe, l'allure de la bande de valence de la DOS totale résulte de la contribution de tous les états de valence des atomes de la maille qui est dominée par l'oxygène. La contribution des états $2s(\text{O})$ et $2p(\text{O})$ est donc dominante sauf pour le pic 1 de forte intensité qui a pour origine le niveau quasi-atomique $5d(\text{Bi})$. Les pics 2 et 3 résultent des interactions entre les orbitales $2s(\text{O})$ et, respectivement, $3s(\text{P})$ et $3p(\text{P})$ dans les tétraèdres PO_4 . Le pic 4a peut être assimilé aux états liants des liaisons $6s(\text{Bi})$ - $2p(\text{O})$ avec une contribution significative des états du bismuth. Le pic 4b résulte principalement des interactions $3p(\text{P})$ - $2p(\text{O})$ et les pics 5b-7a des interactions $3p(\text{P})$ - $2p(\text{O})$ et $6p(\text{Bi})$ - $2p(\text{O})$. Le pic 7, situé en haut de la bande de valence, a un caractère non liant $2p(\text{O})$ avec une faible contribution $6s(\text{Bi})$.

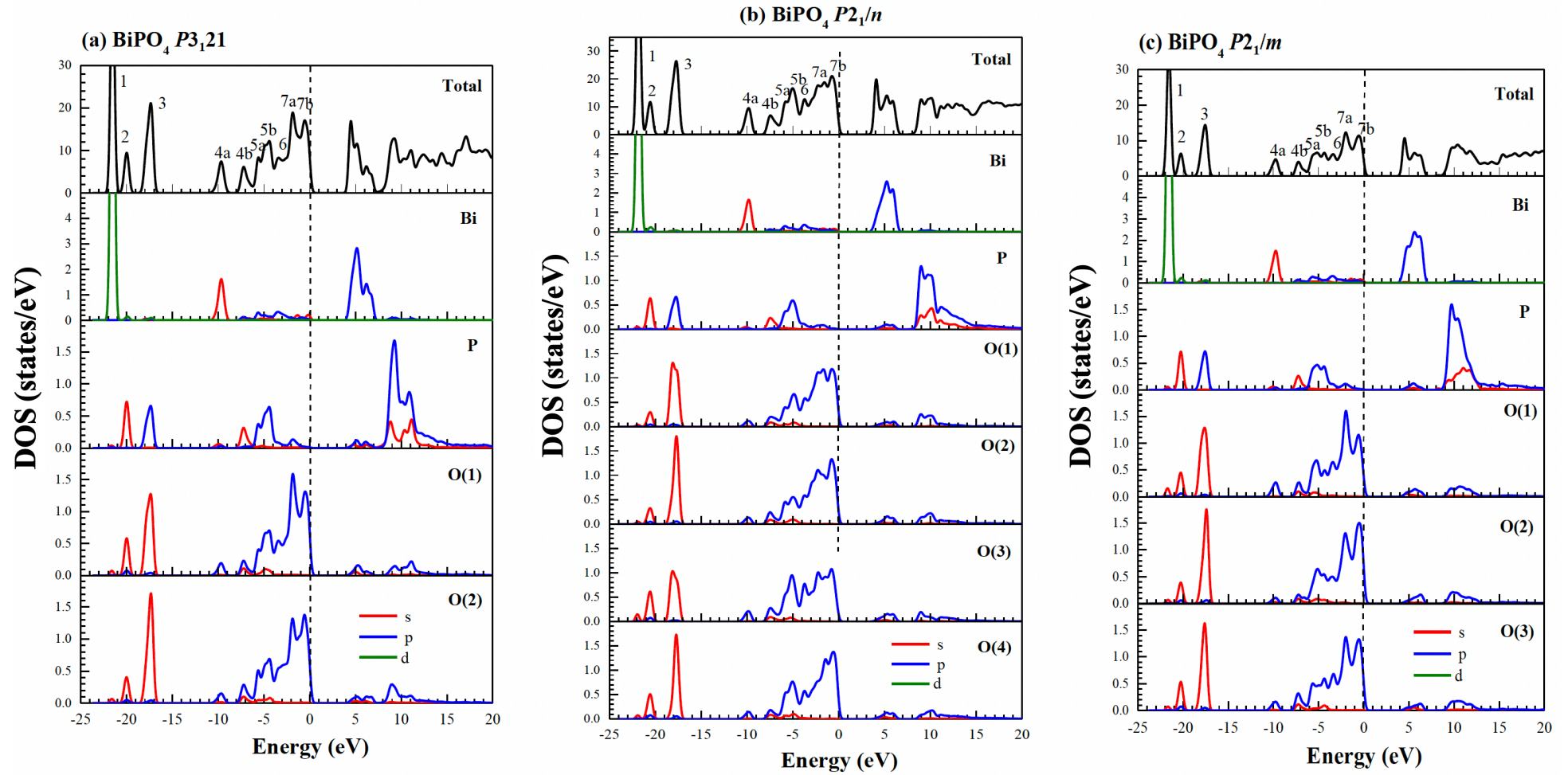


Figure IV.37 : DOS totales et partielles de $\text{BiPO}_4 P3_121$ (a), $\text{BiPO}_4 P2_1/n$ (b) et $\text{BiPO}_4 P2_1/m$ (c) calculées pour les structures expérimentales (OTFG, PBESOL, UF, $E_{\text{cutoff}} = 800$ eV).

Tableau IV.19 : Origine orbitale des pics de la bande de valence de la DOS totale de BiPO_4 $P3_121$, $\text{BiPO}_4 P2_1/n$ et $\text{BiPO}_4 P2_1/m$. L'énergie de liaison, E_L , est évaluée par rapport au niveau de Fermi situé au maximum de la bande de valence.

Pics	1	2	3	4a	4b	5a	5b	6	7a	7b
$E_L(\text{eV})$	-21,5	-20,0	-17,3	-9,7	-7,2	-5,6	-4,4	-3,4	-1,8	-0,5
$P3_121$	5d(Bi)	3s(P) 2s(O)	3p(P) 2s(O)	6s(Bi) 2p(O)	3s(P) 2p(O)	3p(P) 2p(O) 6p(Bi)	3p(P) 2p(O) 6p(Bi)	3p(P) 2p(O) 6p(Bi)	3p(P) 2p(O) 6s(Bi)	2p(O) 6s(Bi)
$E_L(\text{eV})$	-21,8	-20,5	-17,7	-9,8	-7,4	-5,8	-5,0	-3,7	-1,6	-0,7
$P2_1/n$	5d(Bi)	3s(P) 2s(O)	3p(P) 2s(O)	6s(Bi) 2p(O)	3s(P) 2p(O)	3p(P) 2p(O) 6p(Bi)	3p(P) 2p(O) 6p(Bi)	3p(P) 2p(O) 6p(Bi)	3p(P) 2p(O) 6s(Bi)	2p(O) 6s(Bi)
$E_L(\text{eV})$	-21,6	-20,2	-17,5	-9,8	-7,2	-5,4	-4,3	-3,4	-2,0	-0,5
$P2_1/m$	5d(Bi)	3s(P) 2s(O)	3p(P) 2s(O)	6s(Bi) 2p(O)	3s(P) 2p(O) 6p(Bi)	3p(P) 2p(O) 6p(Bi)	3p(P) 2p(O)	3p(P) 2p(O) 6p(Bi)	3p(P) 2p(O) 6s(Bi)	2p(O) 6s(Bi)

La comparaison des DOS partielles indique une plus forte contribution dans la bande de valence des états du phosphore que du bismuth pour les trois polymorphes. Ainsi, le calcul des charges de Mulliken montre une nette différence entre les nombres d'électrons de valence de type p pour P (~1,8) et Bi (~1,3). Comme ces deux éléments ont des électronégativités assez proches, ce résultat suggère que le transfert électronique du bismuth vers les atomes d'oxygène est plus important que pour le phosphore en raison de sa coordination plus élevée. L'origine du caractère ionique de Bi^{3+} diffère donc de celle de Al^{3+} qui a été attribuée à la différence d'électronégativité avec le phosphore.

Les caractères iono-covalents des liaisons chimiques peuvent être mis en évidence à partir de la densité des électrons de valence, $\rho(\mathbf{r})$, et de la différence entre les densités électroniques du solide et des atomes isolés, $\Delta\rho(\mathbf{r})$, qui est plus sensible aux variations spatiales de charge. Ces deux grandeurs sont représentées pour $\text{BiPO}_4 P3_121$ (**Figure IV.38(a)**) $\text{BiPO}_4 P2_1/n$ (**Figure IV.38(b)**) et $\text{BiPO}_4 P2_1/m$ (**Figure IV.38(c)**). Les surfaces pour $\rho(\mathbf{r}) = 0,5$ électron/Å³ ont une forme sphérique pour Bi et oblongue pour les liaisons P-O. De plus, les variations de $\Delta\rho(\mathbf{r})$ dans un plan contenant Bi, P et O montrent clairement un excès d'électrons le long des liaisons P-O et une légère déplétion autour de Bi. Ces aspects sont caractéristiques du caractère covalent des liaisons P-O renforçant la rigidité des tétraèdres PO_4 et du caractère ionique de Bi assurant le lien entre les entités PO_4 .

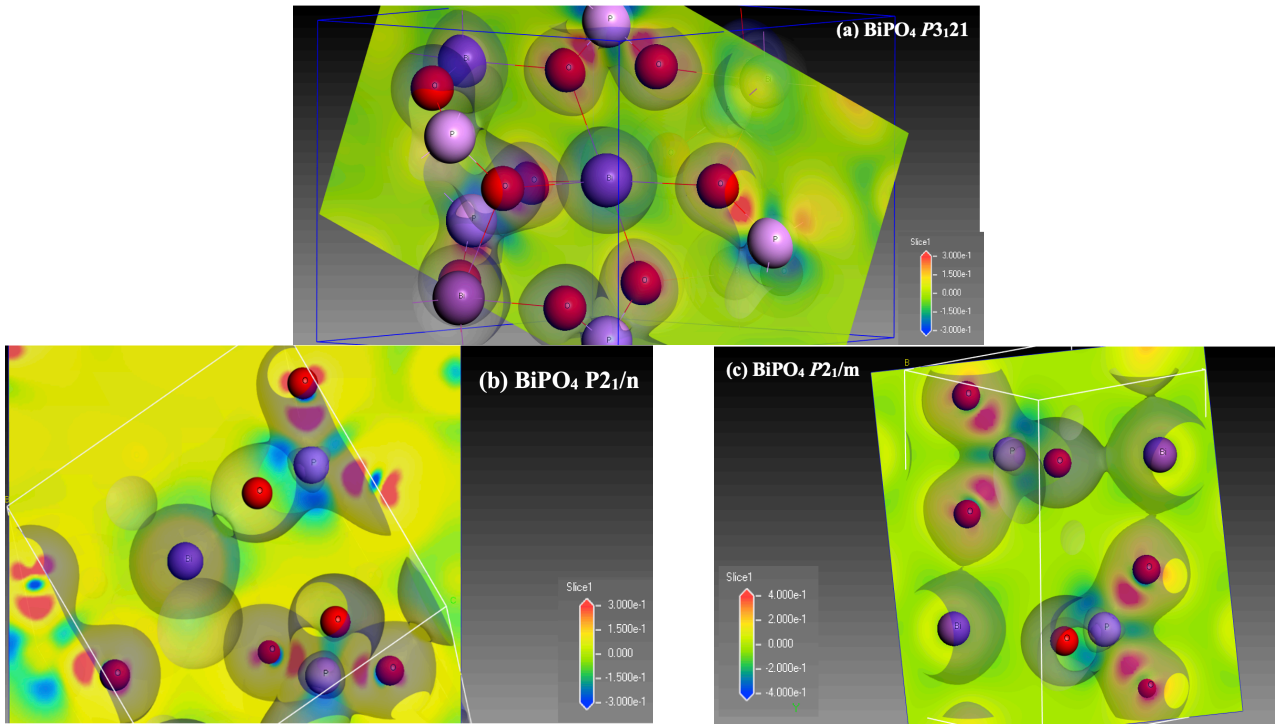


Figure IV.38 : Densité électronique $\rho(r) = 0,5$ électron/ $\text{\AA}^3$ dans la maille (volumes grisés) et différence de densités électroniques entre le solide et les atomes isolés dans un plan contenant Bi, P et O pour (a) $\text{BiPO}_4 P3_121$ (b) $\text{BiPO}_4 P2_1/n$ et (c) $\text{BiPO}_4 P2_1/m$ calculées pour les structures expérimentales (OTFG, PBESOL, UF, $E_{\text{cutoff}} = 800 \text{ eV}$)

IV.3.5. Conclusion

Les calculs DFT des propriétés électroniques de $\text{BiPO}_4 P3_121$, $\text{BiPO}_4 P2_1/n$ et $\text{BiPO}_4 P2_1/m$ montrent que la fonctionnelle PBESOL permet d'évaluer la structure et la stabilité de ces polymorphes avec une bonne précision pour les pseudopotentiels OTFG. Un accord correct est obtenu avec les pseudopotentiels USP suggérant, comme pour AlPO_4 , la possibilité d'utiliser cette approche moins chronophage pour des mailles de plus grande taille comme celle de $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Les résultats ont aussi permis d'évaluer assez précisément les valeurs de la bande interdite et la nature des liaisons chimiques. Comme pour AlPO_4 , les liaisons P-O au sein des unités tétraédriques PO_4 ont un caractère covalent prononcé qui est à l'origine de leur stabilité. C'est une caractéristique commune à de nombreux phosphates. La différence entre les structures des polymorphes de BiPO_4 et AlPO_4 est due à la présence de polyèdres BiO_8 vs. AlO_4 , en raison de la taille des ions Bi^{3+} ($r_{\text{ionique}} \approx 1,03 \text{ \AA}$) vs Al^{3+} ($r_{\text{ionique}} \approx 0,51 \text{ \AA}$). Le caractère ionique des cations trivalents (Al^{3+} , Bi^{3+}) par rapport au phosphore est attribué à la différence d'électronégativité pour AlPO_4 et à la coordination élevée du bismuth pour BiPO_4 .

IV.4. LES ALUMINOPHOSPHATES $\text{AlPO}_4\text{-5}$, SAPO-5 , BAPO-5 ET FAPO-5

IV.4.1. Introduction

Les aluminophosphates microporeux $\text{AlPO}_4\text{-n}$ constituent une famille de polymorphes de AlPO_4 présentant des propriétés catalytiques particulièrement intéressantes. Ils possèdent en effet des structures avec différents types de canaux favorisant l'adsorption de molécules très variées. De plus, la substitution partielle des cations permet d'améliorer et de cibler certaines de ces propriétés tout en élargissant les fonctionnalités à la photocatalyse ou à la catalyse redox. Ces matériaux ont fait l'objet d'études théoriques, en particulier sur les phénomènes d'adsorption à l'échelle atomique, par des méthodes classiques [34] et quantiques [35].

Les parties précédentes de ce chapitre ont permis de valider l'approche théorique choisie (DFT, pseudopotentiels) pour différents polymorphes de AlPO_4 et BiPO_4 , certains de ces polymorphes pouvant, de plus, apparaître lors de la synthèse des $\text{AlPO}_4\text{-n}$ dopés. Cette partie se concentre sur le composé microporeux $\text{AlPO}_4\text{-5}$ qui est l'objet principal de ce travail de thèse, et plus précisément l'optimisation structurale et l'étude de la structure électronique de cette phase et des composés dérivés obtenus par substitution de Al et/ou P par Si, Bi et Fe qui seront respectivement dénommés dans cette partie SAPO-5 , BAPO-5 et FAPO-5 . Les potentiels champs d'applications de SAPO-5 , BAPO-5 et FAPO-5 sont respectivement la catalyse acide, la photocatalyse et la catalyse redox. Il s'agit d'une étude préliminaire traitant séparément les substitutions pour chaque élément dopant (mono-dopage), ces dopants devant être combinés (co-dopage) pour des applications multifonctionnelles telles que la production d'hydrogène à partir de l'eau, comme l'ont montré les chapitres précédents.

IV.4.2. Synthèse et structure de $\text{AlPO}_4\text{-5}$

a. Rappels bibliographiques

L'aluminophosphate microporeux $\text{AlPO}_4\text{-5}$ est généralement synthétisé par voie hydrothermale à partir de gels aluminophosphatés en présence d'amines organiques (TEA, TPA, etc.), parfois sous micro-ondes ou avec ajout d'ions F^- [37, 39-42]. Les différents protocoles de synthèse influencent principalement le taux d'hydratation, les paramètres de maille et la morphologie, sans réellement modifier la topologie AFI. Les synthèses hydrothermales "classiques" avec TEA ou TPA conduisent à des cristaux hexagonaux bien formés [37-39, 41]. L'utilisation de micro-ondes pour une cristallisation plus rapide ou de gels

plus concentrés en solides donne des particules plus fines et souvent plus hydratées, tandis qu'un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ plus élevé favorise au contraire des cristaux de plus grande taille [39, 42]. Les traitements de calcination/déshydratation/re-hydratation conduisent à des variations des paramètres de maille sans modification notable de la charpente [36, 41, 42, 44]. De même, les synthèses "hiérarchiques" modifient le type de porosité (mésopores, macropores) qui influence fortement la morphologie des particules, mais affectent peu les paramètres cristallins [44].

La structure de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ a été décrite dans la littérature à partir de différents groupes d'espace dans le système orthorhombique ($Pcc2$, $Pnn2$) et le système hexagonal ($P6cc$, $P6/mcc$). Ces structures sont associées à des représentations cristallographiques différentes d'une même charpente AFI qui reflètent la manière dont le désordre positionnel des atomes d'oxygène est pris en compte dans l'affinement structural. Les structures orthorhombiques $Pcc2$ [44] et $Pnn2$ [41] sont basées sur des mailles de 144 atomes avec un volume $V \approx 2750\text{--}2775 \text{ \AA}^3$ et un grand nombre de sites cristallographiques différents (**Figure IV.39(a-c)**). Ainsi, on dénombre six sites différents pour chaque cation avec la structure $Pcc2$ [42] et autant d'environnements différents. L'affinement dans le groupe d'espace $P6cc$ du système hexagonal est le plus couramment reporté dans la littérature avec les paramètres de maille $a \approx 13,70\text{--}13,77 \text{ \AA}$ et $c \approx 8,37\text{--}8,47 \text{ \AA}$ [36-39, 41, 42] (**Tableau IV.20**). Cette structure présente des angles Al-O-P, entre les tétraèdres AlO_4 et PO_4 , proches de 180° . Il s'agit en réalité d'un angle moyen reflétant l'existence du désordre positionnel de certains atomes d'oxygène autour de l'axe Al-P (**Figure IV.39(d-f)**) [46], comme pour certains polymorphes denses de AlPO_4 . La structure hexagonale ordonnée correspond donc à une structure moyenne [37]. La maille contient 72 atomes ($Z = 12$) pour un volume compris entre $1370 \text{ \AA}^3$ et $1385 \text{ \AA}^3$. Les cations occupent chacun un seul site cristallographique et la charpente est constituée de tétraèdres AlO_4 et PO_4 ayant chacun un environnement moyen unique.

Pour les deux modèles structuraux (orthorhombique et hexagonal) les longueurs de liaisons des unités tétraédriques AlO_4 et PO_4 sont similaires : $1,6\text{--}1,7 \text{ \AA}$ pour Al-O et $1,4\text{--}1,6 \text{ \AA}$ pour P-O, mais les variations angulaires entre les liaisons sont plus importantes pour les structures orthorhombiques en raison de l'existence des différents sites cationiques.

Les travaux sur $\text{AlPO}_4\text{-5}$ dopé confirment que la topologie AFI est globalement conservée, mais que l'incorporation des dopants et les conditions expérimentales pour la

formation du gel (en particulier le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) peuvent modifier modérément la taille de la maille cristalline. Par exemple, le dopage Si peut conduire à une augmentation des paramètres de maille entre $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ($a = 13,50 \text{ \AA}$, $c = 8,330 \text{ \AA}$) et $\text{SAPO}_4\text{-5}$ ($a = 13,57 \text{ \AA}$, $c = 8,403 \text{ \AA}$) [45]. De même, une augmentation du volume de la maille de $1364 \text{ \AA}^3$ à $1391 \text{ \AA}^3$ a été observé pour le dopage fer [43], mais toujours en conservant la charpente AFI [38].

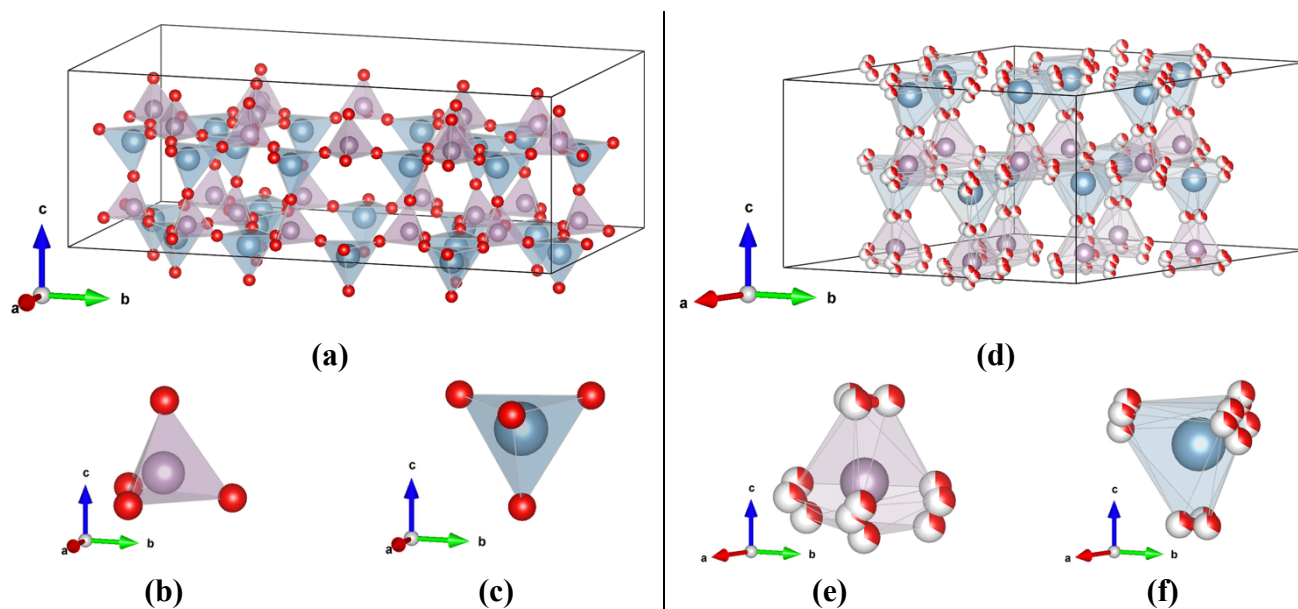


Figure IV.39 : Structure $\text{AlPO}_4\text{-5}$ $Pcc2$ (a) [43], unités structurales PO_4 (b) et AlO_4 (c). Structure $\text{AlPO}_4\text{-5}$ $P6cc$ avec positions partielles des atomes d'oxygène (désordre positionnel) [36] (d), unités structurales PO_4 (e) et AlO_4 (f).

b. Conclusion

Différentes **structures de $\text{AlPO}_4\text{-5}$** ont été publiées, notamment avec les groupes d'espace orthorhombiques **$Pnn2$** [41] et **$Pcc2$** [44] basées sur des caractérisations avancées (neutrons, synchrotron) et conduisant à des mailles complexes de grande taille contenant de nombreux sites cristallographiques (144 atomes, $V \approx 2800 \text{ \AA}^3$). Toutefois, **d'autres modèles structuraux ont été proposés, basés sur un désordre positionnel des atomes d'oxygène**, similaire aux modèles « *split atoms* » décrits pour les polymorphes denses de AlPO_4 (cf. IV.2.2) [37, 46]. Dans ce cas, $\text{AlPO}_4\text{-5}$ peut être décrit par une « **structure moyenne** » **hexagonale $P6cc$** , associée à une maille simplifiée de 72 atomes ($V \approx 1400 \text{ \AA}^3$) décrivant l'environnement moyen des cations. Ce modèle structural constitue le **meilleur compromis** pour les calculs DFT tout en étant suffisamment représentatif de la charpente AFI.

Tableau IV.20 : Récapitulatif des données structurales expérimentales publiées pour $\text{AlPO}_4\text{-5}$.

Sym. SG.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)	Remarques	Auteur
Ortho. <i>Pcc2</i>	13,794(3)	23,900(6)	8,417(6)	90	90	90	2775(3)	$\text{AlPO}_4\text{-5}$ calciné, modèle <i>Pcc2</i>	[42]
Ortho. <i>Pnn2</i>	13,771	23,846	8,377	90	90	90	2750,80	Calciné/déshydraté, modèle <i>Pnn2</i>	[41]
Hex. <i>P6cc</i>	13,771	13,771	8,378	90	90	120	-	Diffraction des neutrons	[36]
Hex. <i>P6cc</i>	13,718(1)	13,718(1)	8,453(5)	90	90	120	-	Diffraction sur monocristal, structure moyenne <i>P6cc</i>	[37]
Hex. <i>P6cc</i>	13,725(3)	13,725(3)	8,473(3)	90	90	120	1382,30	Diffraction sur monocristal	[38]
Hex. <i>P6cc</i>	13,726	13,726	8,403	90	90	120	1371,00	As-prepared (TEA, neutrons)	[41]
Hex. <i>P6cc</i>	13,740(5)	13,740(5)	8,474(4)	90	90	120	1385,60	AFI avec F^- dans les canaux à 4 membres	[39]
Hex. AFI	13,500	13,500	8,330	90	90	120	-	$\text{AlPO}_4\text{-5}$ hiérarchique (AFI)	[45]
Hex. AFI	13,570	13,570	8,403	90	90	120	-	$\text{SAPO}_4\text{-5}$ hiérarchique (AFI)	[45]
Hex. AFI	-	-	-	90	90	120	-	Protocole de synthèse, mais pas de paramètres de maille	[38]
Hex. AFI	13,750	13,750	8,380	90	90	120	1371,67	$\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (gel) = 0.025, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ = 100 ; AFI	[43]
Hex. AFI	13,810	13,810	8,430	90	90	120	1391,15	$\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (gel) = 0.2, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ = 100	
Hex. AFI	13,790	13,790	8,400	90	90	120	1382,90	$\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (gel) = 0.025, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ = 400	
Hex. AFI	13,780	13,780	8,400	90	90	120	1381,42	$\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (gel) = 0.05, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ = 400	
Hex. AFI	13,780	13,780	8,400	90	90	120	1381,61	$\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (gel) = 0.1, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ = 400	
Hex. AFI	13,740	13,740	8,370	90	90	120	1368,80	$\text{Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (gel) = 0.025, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ = 100	
Hex. AFI	13,740	13,740	8,390	90	90	120	1371,90	$\text{Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (gel) = 0.2, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ = 100	
Hex. AFI	13,750	13,750	8,380	90	90	120	1372,80	$\text{Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (gel) = 0.025, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ = 400	
Hex. AFI	13,770	13,770	8,400	90	90	120	1377,70	$\text{Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (gel) = 0.1, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ = 400	
Hex. AFI	-	-	-	90	90	120	-	$\text{AlPO}_4\text{-5}$, $\text{SAPO}_4\text{-5}$, $\text{SnAlPO}_4\text{-5}$, $\text{SnSAPO}_4\text{-5}$: AFI	[47]
Hex. <i>P6/mcc</i>	13,827	13,827	8,580	90	90	120	-	Structure hôte avec valeurs de Réf. [36]	[42]
Hex. <i>P6/mcc</i>	13,701(1)	13,701(1)	8,402(1)	90	90	120	-	Structure hydratée (fin adsorption H_2O)	[42]

IV.4.3. Optimisation structurale et structure électronique de $\text{AlPO}_4\text{-5}$

a. Stratégie pour les calculs DFT

Avec les moyens informatiques disponibles, il n'a pas été possible de traiter les mailles orthorhombiques de 144 atomes proposées dans la littérature. C'est donc la maille hexagonale de 72 atomes représentant la « structure moyenne » de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ qui a été utilisée comme structure expérimentale de base. Cette structure est compatible avec les études DRX antérieures ainsi qu'avec les résultats expérimentaux obtenus dans ce travail. Elle peut être considérée comme un modèle structural dont la maille reflète les positions moyennes des atomes, en particulier pour l'oxygène dont le désordre positionnel ne sera pas traité.

Les données structurales de Klap *et al* [37] ont été considérées comme références expérimentales. À température ambiante, la maille élémentaire contient 72 atomes pour un volume de $1377 \text{ \AA}^3$ (**Tableau IV.21**). Les cations occupent chacun un seul site cristallographique, alors que les atomes d'oxygène occupent quatre sites différents. Les longueurs de liaison Al-O dans les tétraèdres AlO_4 (1,58-1,71 $\text{\AA}$) et de P-O dans les tétraèdres PO_4 (1,44-1,60 $\text{\AA}$) présentent des variations significatives (**Tableau IV.22**). Cependant, les valeurs moyennes des longueurs Al-O (1,63 $\text{\AA}$) et P-O (1,56 $\text{\AA}$) sont proches des sommes des rayons ioniques de O^{2-} avec, respectivement, Al^{3+} (1,74 $\text{\AA}$) et P^{5+} (1,52 $\text{\AA}$). Les valeurs moyennes des angles O-Al-O (110,9°, écart-type: 3°) et O-P-O (110,2°, écart-type: 1,5°) sont proches de celles d'un tétraèdre régulier (109,5°) même si ces angles présentent une certaine dispersion. Enfin, les angles entre les tétraèdres AlO_4 et PO_4 ont des valeurs typiques autour de 150° pour trois d'entre-elles et une valeur plus élevée (177°) pour l'enchaînement Al-O(2)-P quasi-parallèle à l'axe cristallographique *c*. Cette valeur élevée est une moyenne angulaire qui reflète le désordre de position de O(2) autour de l'axe Al-P.

Cette maille a été utilisée pour initialiser les optimisations structurales de $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Pour les substitutions cationiques, les calculs ont été effectués à partir de la maille expérimentale et, dans certains cas, à partir des mailles optimisées de $\text{AlPO}_4\text{-5}$, mais avec le groupe d'espace triclinique *P1* pour libérer toutes les contraintes liées aux symétries. Tous les calculs ont été effectués par défaut avec les pseudopotentiels *ultrasoft* tabulés (USP), la fonctionnelle PBESOL, les paramètres d'optimisation structurale « Medium » (M) et de calculs itératifs de l'énergie (*self consistent formalism* : scf) « Fine » (F), et l'énergie de coupure $E_{\text{cutoff}} = 400 \text{ eV}$. Comme discuté pour les polymorphes AlPO_4 et BiPO_4 , ce mode d'optimisation désigné dans

cette partie par (USP, PBESOL, M, scfF, 400) est un bon compromis temps/précision. Étant donné la taille importante de la maille élémentaire, un faible nombre de points k est nécessaire pour assurer la convergence des calculs. La valeur $n_k = 6$ a été utilisée à la suite de tests sur $\text{AlPO}_4\text{-5}$ afin de limiter le nombre de processeurs. Enfin, les résultats de calculs complémentaires effectués en modifiant certains paramètres du mode d'optimisation par défaut sont aussi présentés.

Tableau IV.21 : Paramètres structuraux expérimentaux de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ utilisés comme structure de référence et pour l'initialisation des calculs DFT [37].

Gr. Esp.	$a_{\text{exp}} (\text{\AA})$	$c_{\text{exp}} (\text{\AA})$	$V_{\text{exp}} (\text{\AA}^3)$	N_{at}	Positions atomiques (12d)
$P6cc (152)$	13,718(1)	8,4526(5)	1377,53	72	Al : 0,45652(9) 0,33599(6) 0,4264(1) P : 0,45250(8) 0,32952(5) 0,05386 O(1) : 0,4200(1) 0,2069(1) 0,0026(8) O(2) : 0,4519(2) 0,3295(2) 0,2246(4) O(3) : 0,3610(2) 0,3629(2) 0,0087(8) O(4) : 0,5737(2) 0,4199(2) 0,0134(7)

Tableau IV.22 : Structure expérimentale $\text{AlPO}_4\text{-5}$ [37]. Longueurs des liaisons Al-O et valeurs des angles O-Al-O dans les tétraèdres AlO_4 . Longueurs des liaisons P-O et valeurs des angles O-P-O dans les tétraèdres PO_4 . Valeurs des angles Al-O-P entre les tétraèdres AlO_4 et PO_4 voisins. Les angles impliquant les liaisons Al-O(2) ou P-O(2) quasi-parallèles à l'axe c sont en rouge.

Al-O (Å)	P-O(Å)	O-Al-O (°)		O-P-O (°)		Al-O-P (°)
1,602	1,443	103,62 110,19 112,43	//c	108,40 110,33 110,77	//c	148,47
1,615	1,583		109,43		107,62	149,96
1,625	1,584		110,14		108,69	152,41
1,708	1,601		110,79		111,03	177,23//c

b. Optimisation structurale de $\text{AlPO}_4\text{-5}$

Les résultats de l'optimisation géométrique (USP, PBESOL, M, F, 400) montrent une augmentation des paramètres de maille de 2,4% conduisant à une variation volumique de +7,3% (**Tableau IV.23**). L'augmentation de l'énergie de coupure ($E_{\text{cutoff}} = 800 \text{ eV}$) n'améliore pas significativement cette valeur (+7%), alors que l'utilisation des pseudopotentiels OTFG augmente le désaccord (+8,1%). Les résultats sont similaires avec la fonctionnelle PBE (+7,5%), tandis qu'en LDA on observe une amélioration notable (+1,8%). Ces résultats sont comparables à des résultats publiés antérieurement [48, 49].

L'augmentation du paramètre de maille c est due à celle des liaisons Al-O(2) et P-O(2), quasi-colinéaires à cette direction, alors que l'augmentation de a et b est liée à celle des trois autres liaisons des tétraèdres AlO_4 et PO_4 (**Tableau IV.24**). On peut noter une homogénéisation significative des longueurs de liaison Al-O dans AlO_4 et P-O dans PO_4 pour toute les

fonctionnelles, ainsi que des angles O-Al-O et O-P-O. Les tétraèdres sont donc moins distordus que pour le modèle structural expérimental.

Tableau IV.23 : Paramètres et volume de la maille élémentaire expérimentale (AlPO-exp) [37] et des mailles optimisées (AlPO-op): variation du volume par rapport à AlPO-exp ($\Delta V/V_{exp}$), énergie de cohésion (E_{coh}) et énergie de la bande interdite (E_g). Mode d'optimisation (USP, PBESOL, F, F, 400 eV) sauf modifications indiquées entre parenthèses.

AlPO ₄ -5	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	$\Delta V/V_{exp}(\%)$	$E_{coh}(eV)$	$E_g(eV)$
AlPO-exp	13,718	8,453	1377,5	0		5,70
AlPO-op	14,042	8,655	1477,9	7,3	6,22	5,59
AlPO-op (800 eV)	14,034	8,659	1477,0	7,2	6,26	5,60
AlPO-op (OTFG, 700 eV)	14,037	8,688	1482,5	7,6	6,42	5,58
AlPO-op (LDA, 600 eV)	13,796	8,506	1402,1	1,8	7,16	5,68

Par rapport aux valeurs expérimentales, les valeurs moyennes des longueurs de liaison Al-O augmente d'environ 0,1 Å (PBESOL : +0,11 Å, LDA: +0,07 Å), alors que celles de P-O diminuent (PBESOL : -0,04 Å, LDA : -0,06 Å). Ces valeurs restent caractéristiques des cations Al³⁺ et P⁵⁺ dans des environnements tétraédriques AlO₄ et PO₄ similaires aux autres polymorphes de AlPO₄, comme la berlinite ou la cristobalite, et reflètent des liaisons chimiques similaires. L'arrangement spatial des tétraèdres AlO₄ et PO₄ est évidemment très différents de ces polymorphes denses avec, en particulier, l'existence des canaux à 12 (12T), 6 (6T) et 4 (4T) membres O-T-O (T=Al, P). Cet arrangement peut être associé aux angles d'inclinaison Al-O-P entre les tétraèdres AlO₄ et PO₄ qui sont comparables pour la structure expérimentale et les structures optimisées, avec trois angles proches de 150° et un angle quasi-plat le long de l'axe *c* (177°) reflétant la « structure moyenne » (Tableau IV.24). Enfin, on observe une faible augmentation de la largeur des canaux dans le plan (*a*, *b*) qui est principalement due à l'augmentation des longueurs de liaison Al-O et P-O.

L'énergie de cohésion obtenue avec la fonctionnelle PBESOL est d'environ 6,25 eV/atome (USP) et 6,4 eV/atome (OTFG). Elle augmente fortement avec la fonctionnelle LDA (USP) : 7,15 eV, confirmant la surestimation attendue de l'énergie de cohésion avec LDA par rapport à GGA. L'énergie de cohésion de AlPO₄-5 est inférieure à celle des autres polymorphes de AlPO₄ étudiés dans ce travail d'environ 5-30 meV en fonction des paramètres de calcul, indiquant que la stabilité des phases α -berlinite et α -cristobalite est meilleure que celle de AlPO₄-5.

Tableau IV.24 : Environnements locaux de Al et P dans $\text{AlPO}_4\text{-5}$: longueurs de liaison et angles dans les tétraèdres AlO_4 et PO_4 , angles Al-O-P entre deux tétraèdres voisins AlO_4 et PO_4 . Nombres d'électrons de valence (Ns, Np) et charge (Q) de Mulliken. Optimisation et calcul des charges (USP, PBESOL, M, F, 400) sauf indications entre parenthèses. Les liaisons quasi parallèles à l'axe c et les angles impliquant ces liaisons sont en rouge.

$\text{AlPO}_4\text{-5}$	Al-O (Å)	P-O (Å)	O-Al-O (°)		O-P-O (°)		Al-O-P (°)	Al Ns/Np/Q	P Ns/Np/Q
				//c		//c			
AlPO-exp (Klap, 2000[36])	1,58	1,58	103,6	109,4	108,4	107,6	148,5	0,25	0,87
	1,60	1,60	110,2	110,1	110,3	108,7	150,0	0,45	1,77
	1,61	1,62	112,4	110,8	110,8	111,0	152,8	2,30	2,36
	1,71//c	1,44//c					177,2//c		
AlPO-op	1,735//c	1,513//c	108,8	107,8	108,6	109,4	149,5	0,34	0,80
	1,737	1,515	110,0	109,2	109,2	109,5	151,8	0,52	1,73
	1,746	1,517	110,4	110,6	110,6	109,6	152,1	2,14	2,48
	1,751	1,523					178,5//c		
AlPO-op (UF, UF, 800 eV)	1,734//c	1,512//c	109,4	108,6	108,5	109,4	149,5	0,34	0,80
	1,736	1,513	109,5	109,1	109,4	109,5	152,6	0,52	1,72
	1,745	1,518	109,6	110,6	110,6	109,5	152,7	2,15	2,48
	1,748	1,521					178,7//c		
AlPO-op (OTFG, 700 eV)	1,730//c	1,527//c	108,4	108,4	108,3	109,3	148,8	0,34	0,82
	1,735	1,530	109,8	109,2	109,4	109,4	148,9	0,53	1,74
	1,740	1,532	110,4	110,7	110,9	109,6	151,8	2,13	2,44
	1,746	1,537					178,4//c		
AlPO-op (LDA, 600 eV)	1,694//c	1,494//c	108,9	108,3	108,9	109,4	150,1	0,33	0,77
	1,695	1,495	109,7	109,5	109,4	109,5	152,9	0,51	1,72
	1,704	1,499	109,8	110,5	110,2	109,5	153,2	2,16	2,51
	1,708	1,502					178,7//c		

c. Structure électronique de $\text{AlPO}_4\text{-5}$

La structure de bande de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ a été calculée le long du trajet suivant de la zone de Brillouin (Figure IV.40) :

$$\Gamma(0,0,0) \rightarrow A(0,0,1/2) \rightarrow H(-1/3,2/3,1/2) \rightarrow K(-1/3,2/3,0) \rightarrow \Gamma \rightarrow M(0,1/2,0) \rightarrow L(0,1/2,1/2) \rightarrow H$$

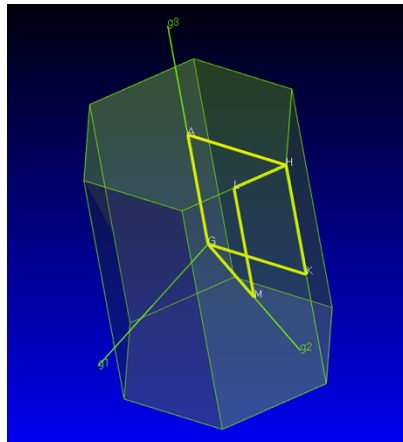


Figure IV.40 : Maille élémentaire de la 1^{ère} zone de Brillouin de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ P6cc.

Les résultats des différentes optimisations présentent les mêmes caractéristiques principales, avec seulement de faibles variations des courbes de dispersion. Les résultats discutés ici concernent $\text{AlPO}_4\text{-5}$ optimisé (USP, PBESOL, F, F, 800 eV), dans l'intervalle d'énergie $[-25 \text{ eV}, 30 \text{ eV}]$, l'origine de l'énergie étant fixée au maximum de la bande de valence correspondant au niveau de Fermi (**Figure IV.41**). La densité d'états totale (DOS), qui reflète la dispersion et la concentration des bandes sur l'ensemble de la zone de Brillouin, a été convoluée par une gaussienne (largeur 0,1 eV) afin d'améliorer la lisibilité. Elle est représentée dans le même intervalle d'énergie que la structure de bande.

La maille de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ contenant 384 électrons de valence, la bande de valence est composée de 192 courbes de dispersion, dégénérées en certains points de la zone de Brillouin. Six regroupements peuvent être identifiés autour de $-20,5 \text{ eV}$, -18 eV , -9 eV , -6 eV , -3 eV et -1 eV . Compte tenu des faibles variations des courbes de dispersion, ces regroupements correspondent à des pics distincts de la DOS totale, pouvant être asymétriques (-18 eV , -9 eV , -3 eV) ou dédoublés ($-7/-6 \text{ eV}$). L'intensité de ces pics ainsi que leurs recouvrements varient assez peu d'une optimisation à l'autre.

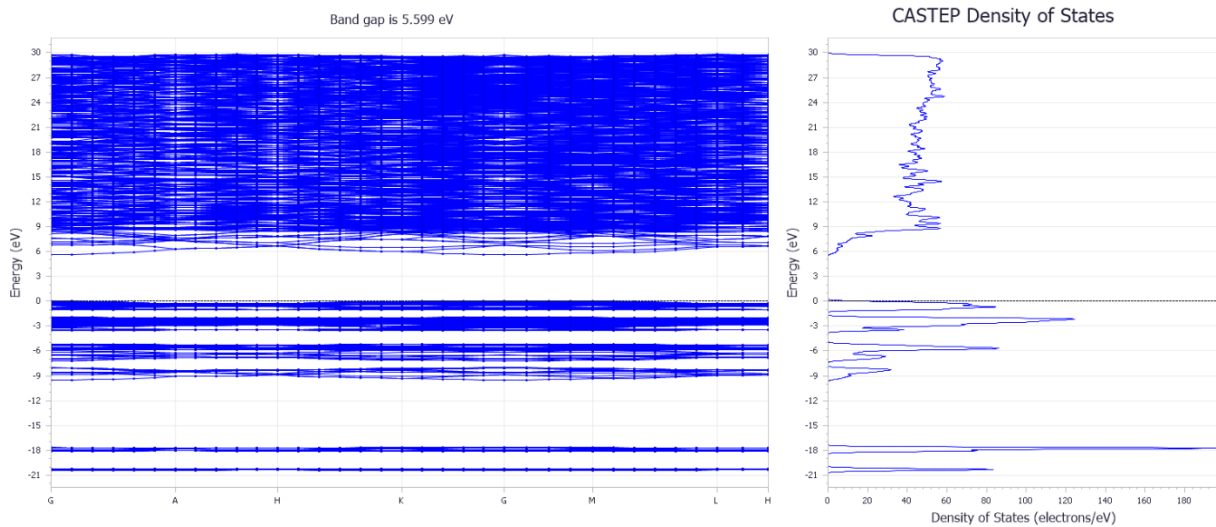


Figure IV.41 : Structure de bandes et DOS totale de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ optimisé (USP, PBESOL, UF, UF, 800). L'origine de l'énergie est fixée au niveau de Fermi (traits pointillés).

La contribution des orbitales de valence aux différents pics de la bande de valence a été analysée à partir des DOS partielles (PDOS) des différents éléments (Al, P, O) de la maille (**Figure IV.42**). Ainsi la PDOS de l'oxygène reflète la contribution totale de ces atomes sur les 48 sites de la maille occupés par ces atomes. L'allure de la bande de valence de la DOS reflète principalement la contribution des états des atomes d'oxygène qui représentent 2/3 des atomes

de la maille, mais l'existence et la position des différents pics résultent des interactions entre les états de valence des différents atomes (**Tableau IV.25**).

Comme pour α -berlinite et α -cristobalite, le bas de la bande de valence ($E < -16$ eV) résulte des interactions entre les orbitales 3s(P), 3p(P) et 2s(O). La partie supérieure ($E > -7$ eV) est principalement due aux interactions 3p(P)-2p(O) et, dans une moindre mesure aux interactions 3s/3p(Al)-2p(O). Cependant, le pic 6, situé en haut de la bande de valence, a un caractère marqué 2p(O) non-liant dû à la coordinence 2 de l'oxygène.

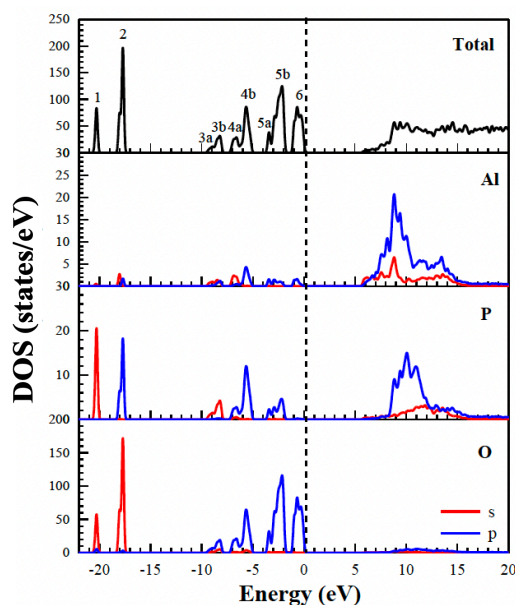


Figure IV.42 : Densité d'état totale (DOS) et densités d'état partielles (PDOS) de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ optimisé (USP, PBESOL, UF, UF, 800). Les PDOS (non normalisées) ont été évaluées pour chaque élément Al, P, O, en considérant tous les sites de la maille élémentaire de composition $\text{Al}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48}$ (**Tableau IV.21**).

Tableau IV.25 : Origine orbitalaire des pics de la DOS totale de $\text{AlPO}_4\text{-5}$.

Pics	1	2	3a	3b	4a	4b	5a	5b	6
E_L (eV)	-20,2	-17,6	-8,38	-7,95	-6,32	-5,48	-2,88	-2,03	-0,58
Caractères	3s(P) 2s(O)	3p(P) 2s(O)	3s(P) 2p(O)	3s(P) 2p(O) 3s(Al)	3p(P) 2p(O) 3s(Al)	3p(P) 2p(O) 3s(Al)	3p(P) 2p(O) 3p(Al)	3p(P) 2p(O) 3p(Al)	2p(O)

La comparaison des PDOS des deux cations montre une plus forte contribution des états 3s(P) et 3p(P) dans la bande de valence que 3s(Al) et 3p(Al), ce qui se traduit par des populations électroniques de Mulliken 3s(P) et 3p(P) plus élevées (**Tableau IV.24**). La configuration électronique évaluée à partir des charges de Mulliken pour l'optimisation (USP, PBESOL, F, F, 800 eV) est $\text{Al}^{2,15+}$, $\text{P}^{2,48+}$, $\text{O}^{1,16-}$. La comparaison avec les degrés d'oxydation formels: Al^{3+} , P^{5+} , O^{2-} montre que le caractère ionique réel est plus marqué pour Al que pour P.

Les liaisons P-O ont donc un caractère plus covalent que les liaisons Al-O, en accord avec les différences d'électronégativité de Pauling χ pour ces éléments : $\Delta\chi(\text{P})-\chi(\text{O}) = 1,25$ vs $\Delta\chi(\text{Al})-\chi(\text{O}) = 1,83$. On retrouve donc les mêmes caractères iono-covalents que pour les polymorphes denses de AlPO_4 .

La densité électronique $\rho(r)$ a été représentée dans la maille élémentaire pour la valeur $\rho(r) = 0,5$ électron/ $\text{\AA}^3$ (**Figure IV.43(a)**). Cette surface est formée d'ellipsoïdes centrés sur les liaisons Al-O et P-O englobant P mais pas Al. Les électrons se répartissent donc le long des quatre liaisons P-O de PO_4 mais pas le long des liaisons Al-O qui sont moins covalentes. Pour mettre en évidence l'effet des liaisons chimiques au sein de AlPO_4 , la différence de densités électroniques $\Delta\rho(r)$ entre le cristal et les atomes isolés a été tracée dans un plan contenant les liaisons Al-O(2)-P quasi-parallèles à l'axe c (**Figure IV.43(b)**). On observe un excès d'électrons localisé entre P et O traduisant le caractère covalent de cette liaison. Pour la liaison Al-O, on a un excès d'électrons sur O et une déplétion d'électrons sur Al indiquant un transfert électronique de Al vers O, et par conséquent un caractère plus ionique que les liaisons P-O. Ces résultats confirment l'analyse des PDOS et des charges de Mulliken et suggèrent des différences de stabilité pour les tétraèdres AlO_4 et PO_4 en cas de substitution cationique.

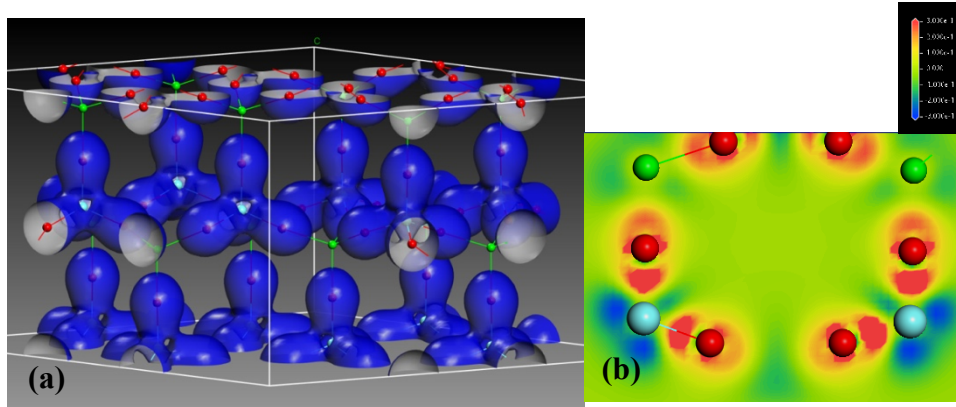


Figure IV.43 : (a) Densité électronique $\rho(r) = 0,5$ électron/ $\text{\AA}^3$ dans la maille élémentaire de AlPO_4 -5 optimisé (USP, PBESOL, UF, UF, 800). (b) Différence de densités électroniques entre le cristal et les atomes isolés, $\Delta\rho(r)$, dans un plan contenant Al et P, l'axe vertical est dirigé suivant c , l'échelle est graduée en nombre d'électrons/ $\text{\AA}^3$. Les atomes Al, P et O sont représentés par des sphères respectivement de couleur verte, bleu clair et rouge.

La bande de conduction est séparée de la bande de valence par une bande interdite large (**Figure IV.41**) similaire à α -berlinite et α -cristobalite. La valeur calculée varie de 5,6 à 5,7 eV en fonction du mode d'optimisation (**Tableau IV.23**). Le maximum de la bande de valence et

le minimum de la bande de conduction sont tous deux au point Γ , indiquant l'existence d'une bande interdite directe. On observe une augmentation progressive de la DOS en fonction de l'énergie, entre 5,6 eV (bas de la bande de conduction) et ~9 eV, en lien avec l'augmentation de la densité de courbes de dispersion et des variations dans cette région. On a ensuite une DOS élevée sans structure prédominante.

L'existence des canaux 12T le long de l'axe c est essentielle pour l'absorption moléculaire des AFI et la densité électronique le long de ces canaux présente un intérêt particulier. Les variations de $\Delta\rho(r)$ dans deux plans perpendiculaires à c et contenant respectivement les atomes d'aluminium (**Figure IV.44(a)**) et les atomes de phosphore (**Figure IV.44(b)**) montrent un excès d'électrons sur le pourtour des canaux résultant de la formation de liaisons Al-O et P-O de la charpente. Il en résulte une délocalisation des électrons autour des cations qui conduit à une déplétion d'électrons vers l'intérieur des canaux plus marquée pour le phosphore que pour l'aluminium.

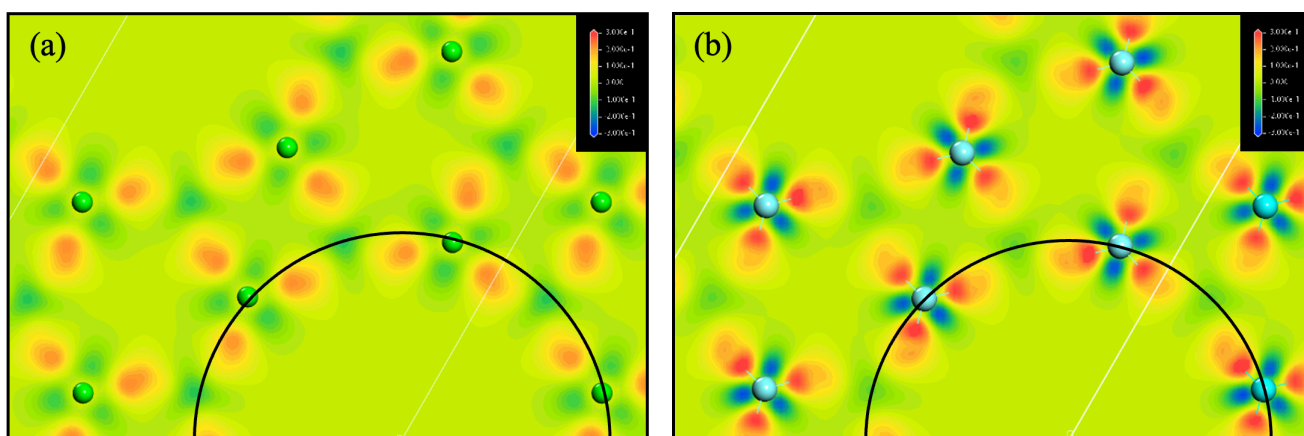


Figure IV.44 : AlPO_4-5 : différences de densité électronique (en électrons/ $\text{\AA}^3$) entre le cristal et les atomes isolés, $\Delta\rho(r)$, dans les plans perpendiculaires à c contenant les atomes d'aluminium (a) et de phosphore (b). Couleurs des atomes : Al (vert), P (bleu clair), O(rouge) Les demi-cercles délimitent les canaux principaux (12T).

IV.4.4. Substitution cationique par Si : SAPO-5

a. Modèles structuraux

La substitution partielle des cations de AlPO_4-5 par Si a conduit à une nouvelle famille d'aluminophosphates microporeux, dénommés ici SAPO-5, particulièrement intéressante en catalyse acide [50, 51]. En effet, la substitution de P^{5+} par Si^{4+} permet de créer des sites acides de Brønsted dans la charpente des canaux 12T accessibles à certaines molécules. Toutefois, la substitution de Al par Si a aussi été observée en fonction du taux de substitution [51,52] et les

deux cations de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ peuvent être remplacés par des atomes de silicium. La configuration électronique du silicium étant $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$, sa forme ionique la plus courante est Si^{4+} . La substitution de Al^{3+} ou de P^{5+} conduit donc à un déséquilibre des charges formelles. Ce déséquilibre peut être neutralisé par un autre ion, comme OH^- pour la substitution Si/Al ou H^+ pour la substitution Si/P , mais aussi par une double substitution Si/Al et Si/P . Les rayons ioniques de ces différents cations dans un environnement tétraédrique sont favorables à cette double substitution :

$$r_{\text{ion}}(\text{P}^{5+}) = 0,17 \text{ \AA} < r_{\text{ion}}(\text{Si}^{4+}) = 0,26 \text{ \AA} < r_{\text{ion}}(\text{Al}^{3+}) = 0,39 \text{ \AA}$$

Différents types de substitutions ont donc été considérés pour les calculs DFT :

- substitution de Al par Si (Si/Al), maille élémentaire de composition $\text{Al}_{11}\text{SiP}_{12}\text{O}_{48}$;
- substitution de Al par Si dans la maille élémentaire avec compensation des charges formelles par une molécule OH près de Si dans le canal 12T ($\text{Si}/\text{Al}\text{-OH}$), maille de composition : $\text{Al}_{11}\text{SiHP}_{12}\text{O}_{49}$;
- substitution de P par Si (Si/P), maille élémentaire de composition $\text{Al}_{12}\text{SiP}_{11}\text{O}_{48}$;
- substitution de P par Si dans la maille élémentaire avec compensation des charges formelles par un atome d'hydrogène près d'un atome d'oxygène ($\text{Si}/\text{P}\text{-H}$), maille de composition : $\text{Al}_{12}\text{SiHP}_{11}\text{O}_{48}$;
- bi-substitution de Al par Si et de P par Si dans la maille élémentaire de composition $\text{Al}_{11}\text{Si}_2\text{P}_{11}\text{O}_{48}$. Trois combinaisons des deux Si sur les sites cationiques sont présentées : deux Si proches seconds voisins ($\text{SiSi-1}/c$ et $\text{SiSi-2}\perp c$) et deux Si éloignés (SiSi-3).

Tous les calculs ont été effectués avec le groupe d'espace $P1$ en optimisant les six paramètres de maille et les positions atomiques. Le mode d'optimisation (USP, PBESOL, M, scfF, 400) a été considéré pour toutes les substitutions.

b. Optimisation structurale de SAPO-5

Les paramètres de maille des structures optimisées pour les différentes substitutions sont reportés dans le **Tableau IV.26**. On observe globalement une augmentation du volume de la maille de 5 à 7 % par rapport à la structure expérimentale de $\text{AlPO}_4\text{-5}$, ces valeurs restant toutefois proches, voire légèrement inférieures, à celle de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ optimisé.

Tableau IV.26 : Paramètres et volumes des mailles élémentaires optimisée de $AlPO_4$ -5 et SAPO-5, variation du volume par rapport à $AlPO$ -optimisé ($\Delta V/V_{op}$) et énergie de cohésion (E_{coh}). Résultats pour les mono-substitutions (Si/Al et Si/P), les mono-substitutions avec neutralisation de la charge formelle (Si/Al-OH, Si/P-H), les bi-substitutions Si/Al et Si/P pour : Al et P second voisins suivant l'axe c (SiSi-1) et perpendiculaire à l'axe c (SiSi-2), Al et P éloignés (SiSi-3). Mode d'optimisation (USP, PBESOL, M, F, 400).

SAPO-5	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)	$\Delta V/V_{op}$ (%)	E_{coh} (eV)
AlPO-op	14,042	14,042	8,655	90	90	120	1477,9	-	-
Si/Al	14,113	14,074	8,678	89,974	90,076	120,161	1465,4	-0,8	6,19
Si/Al-OH	14,056	14,036	8,510	90,032	89,971	119,97	1454,5	-	-
Si/P	13,939	14,040	8,627	90,080	89,922	119,735	1466,0	-0,9	6,22
Si/P-H	14,096	13,943	8,592	89,857	90,052	120,385	1456,8	-	-
SiSi-1	13,890	14,018	8,591	90,10	89,80	119,76	1452,2	-1,7	6,27
SiSi-2	14,069	13,970	8,648	89,893	89,984	119,943	1452,2	-1,7	6,27
SiSi-3	13,948	14,111	8,637	89,871	90,119	120,173	1469,7	-0,6	6,25

Pour tous les types de substitution, les longueurs moyennes des liaisons Si-O sont similaires pour les substitutions Si/Al et Si/P ($\sim 1,62$ Å), et proches de la somme des rayons ioniques de Si^{4+} et O^{2-} (1,58 Å) (Tableau IV.27). La dispersion est faible, sauf pour la substitution de deux Si proches (SiSi-1 et SiSi-2) où la longueur de liaison de Si-O dans Si-O-Si est 1,57 Å. Les valeurs moyennes des angles O-Si-O sont de $109,4^\circ$ pour les deux mono-substitutions et varient entre $108,8$ et $109,5^\circ$ pour les bi-substitutions, avec une dispersion plus importante dans ce dernier cas. Les tétraèdres SiO_4 sont ainsi peu déformés pour les mono-substitutions et présentent une distorsion plus marquée pour les bi-substitutions. Concernant les angles Si-O-T (T=Al ou P) entre les tétraèdres SiO_4 et les tétraèdres voisins, les plus fortes variations sont obtenues pour les substitutions de deux Si proches, en particulier le long de l'axe c où une diminution significative de $\sim 20^\circ$ est observée pour SiSi-1.

Enfin, la substitution Si/Al neutralisée par OH (Si/Al-OH) conduit à la formation d'une bipyramide à base triangulaire SiO_5 , conduisant à de fortes variations des distances Si-O et des angles O-Si-O. Pour la substitution Si/P neutralisée par H (Si/P-H), on observe peu de variations des longueurs de liaisons Si-O mais les variations angulaires sont assez importantes et on a une distorsion du tétraèdre SiO_4 plus importante que pour Si/P. Les angles Si-O-T sont aussi affectés, produisant un mouvement angulaire plus important des tétraèdres voisins de SiO_4 .

Tableau IV.27 : Environnement local de Si dans SAPO-5 substituant Al (Si_{Al} , colonnes grises) et P (Si_P , colonnes blanches) : longueurs de liaison et angles dans les tétraèdres SiO_4 , angles Si-O-T ($T = Al, P$ ou $T = OH, H$) entre les tétraèdres SiO_4 et les quatre tétraèdres voisins TO_4 . Nombres d'électrons de valence (N_s, N_p) et charge (Q) de Mulliken de Si. Les mono-substitutions (Si/Al et Si/P) et ($Si/Al-OH, Si/P-H$) sont reportées chacune sur une seule ligne du tableau alors que les bi-substitutions ($SiSi-1, SiSi-2, SiSi-3$) sont sur des lignes différentes. Mode d'optimisation (USP, PBESOL, F, F, 400). Les liaisons quasi parallèles/perpendiculaires à l'axe c et les angles impliquant ces liaisons sont en rouge/bleu. Les liaisons et angles associés à OH ($Si/Al-OH$) et H ($Si/P-H$) sont en vert

SAPO-5	$Si_{Al}-O$ (Å)	Si_P-O (Å)	O- $Si_{Al}-O$ (°)		O- Si_P-O (°)		$Si_{Al}-O-P$ (°)	Si_P-O-Al (°)	Si_{Al} Ns/Np/Q	Si_P Ns/Np/Q
				//c		//c				
AlPO-op <i>P6cc</i>	1,73//c	1,51//c	109,4	108,6	108,5	109,4	149,5	149,5	0,34	0,8
	1,74	1,51	109,5	109,1	109,4	109,4	152,6	152,6	0,52	1,73
	1,74	1,52	109,6	110,6	110,5	109,5	152,7	152,7	2,14	2,48
	1,75	1,52					178,7//c	178,7//c		
Si/T T = Al ou P	1,617//c	1,606	108,3	107,9	109	109,4	144,1	150,3	0,62	0,58
	1,625	1,613	110,4	108,3	109,4	109,5	149,9	150,5	1,01	1,15
	1,629	1,613	112,9	108,9	109,7	109,7	169,0	151,6	2,37	2,27
	1,634	1,612//c					176,1//c	178,5//c		
Si/T T = Al-OH ou P-H	1,689//c&OH	1,590		86,5			134,2		0,62	0,60
	1,701	1,591	117,3	87,4	100,5	105,2-H	137,9	148	1,11	1,19
	1,709		118,3	87,8	102,6	114,6	140,6	150,6	2,27	2,21
	1,710	1,763-H	123,8	89,5/OH	116,3	114,8	178,7//c	128 (H)		
	1,769//c	1,588//c		94,0/OH			115,5 Si-O-H	161,2//c	0,53(sH)	0,45 (sH)
				94,7/OH						
SiSi-1 Si-O-Si//c Si-Si :3,77 Å	1,57//c	1,60	106,0	110,0	111,1	106,8	142,5	134,8	0,55	0,60
	1,63	1,60	107,7	111,4	111,7	107,0	147,3	141,9	1,03	1,18
	1,64	1,61	108,8	112,7	112,4	107,7	148,3	150,5	2,42	2,23
	1,64	1,69//c					156,9-Si//c	156,9-Si//c		
SiSi-2 Si-O-Si⊥c Si-Si: 3,13 Å	1,57⊥c	1,60	105,1	109,4	110,5	105,8	149,4-Si	145,5	0,54	0,59
	1,62//c	1,60//c	105,4	111,7	112,5	106,7	150,4	149,4-Si	1,03	1,16
	1,63	1,61	108,7	113,2	113,5	107,4	154,6	151,8	2,43	2,25
	1,64	1,68⊥c					168,2//c	167,0//c		
SiSi-3 Si-Si: 6,55 Å	1,604//c	1,61	107,9	107,8	108,3	109,6	147,3	146,0	0,53	0,60
	1,61	1,62	108,8	107,8	108,9	107,8	148,8	146,2	1,00	1,19
	1,62	1,62	111,1	109,6	109,3	109,6	153,2	148,6	2,47	2,21
	1,63	1,617//c					175,6//c	172,7//c		

L'énergie de cohésion la plus élevée est obtenue pour les bi-substitutions avec Si-proches (SiSi-1 et SiSi-2). Ce résultat suggère que la substitution de Al et P par Si pour former des zones riches en silicium est favorisé, ce qui a été observé expérimentalement pour des fortes teneurs en Si [52, 53].

c. Structure électronique de SAPO-5

Les structures de bande de SAPO-5 avec mono et bi-substitutions cationiques ont été calculées suivant un chemin dans la zone de Brillouin différent de $AlPO_4-5$ puisque le groupe d'espace est $P1$ (Figure IV.45) : $\Gamma(0,0,0) \rightarrow F(0,1/2,0) \rightarrow Q(0,1/2,1/2) \rightarrow Z(0,0,1/2) \rightarrow \Gamma$

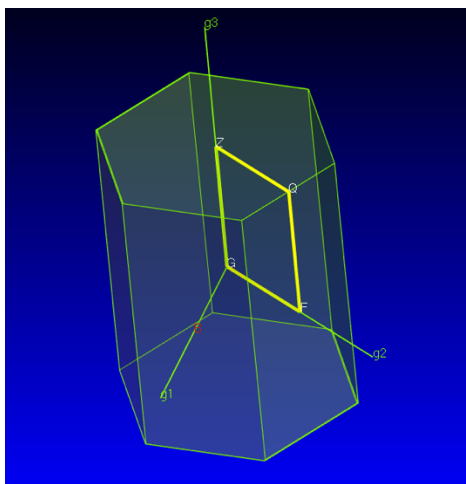


Figure IV.45 : Maille élémentaire de la 1^{ère} zone de Brillouin de SAPO-5 en P1

Les mailles des substitutions Si/Al, Si/P et SiSi-n ($n=1-3$) contiennent respectivement 385, 383 et 384 électrons de valence. Les bandes de valence sont donc constituées de 193 (Si/Al) et 192 (Si/P, SiSi-n) courbes de dispersion. Pour les mono-substitutions « neutralisées » Si/Al-OH et Si/P-H, on a respectivement 196 et 192 courbes de dispersions pour la bande de valence. Comme pour $\text{AlPO}_4\text{-5}$, on observe peu de dispersion sauf pour le bas de la bande de conduction. Seule la structure de bande de SiSi-1, qui est la configuration la plus probable et contient les deux types de substitution Si/Al et Si/P, est représentée ici, ainsi que la DOS totale associée (**Figure IV.46**). Bien que la répartition des courbes de dispersion soit différente de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ on observe les mêmes six pic principaux de la DOS à -20,5 eV, -18,5 eV, -9 eV, -6,5 eV, -3 eV et -1 eV qui reflètent principalement les interactions Al-O et P-O dont l'analyse orbitale a été détaillée dans la partie précédente (cf. **Tableau IV.25**). Il y a toutefois des pics supplémentaires de faible intensité qui peuvent être attribués aux interactions $\text{Si}_{\text{Al}}\text{-O}$ et $\text{Si}_{\text{P}}\text{-O}$ comme le montre la **Figure IV.47(c)**. Ces interactions contribuent aussi aux pics principaux mais cette contribution est plus faible que celle des liaisons Al-O et P-O plus nombreuses.

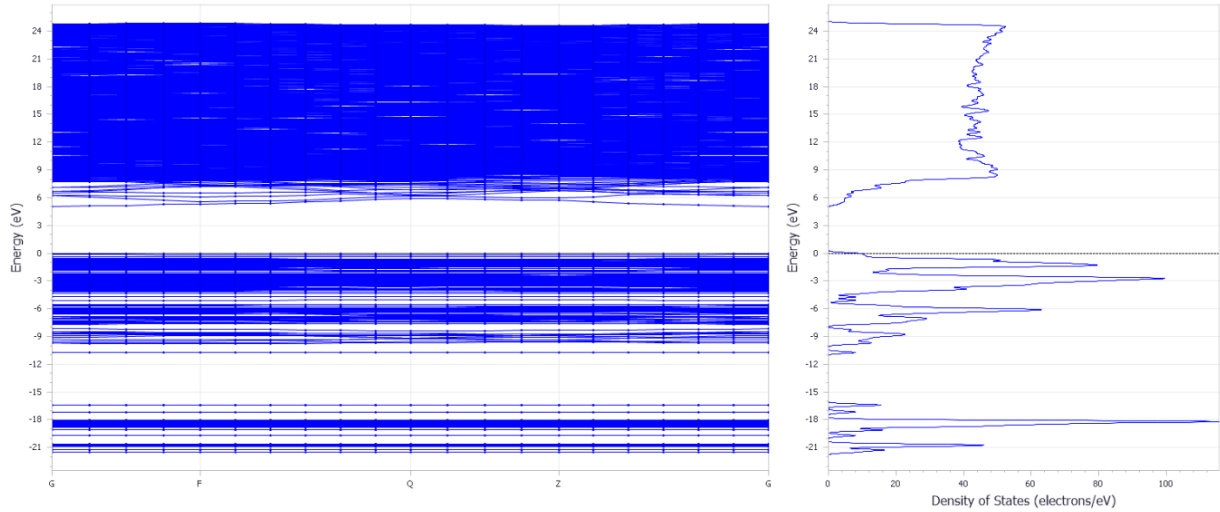


Figure IV.46 : Structure de bandes et DOS totale de SAPO-5 avec substitution de Al et P seconds voisins suivant l'axe c par Si (SiSi-1). L'origine de l'énergie est fixée au niveau de Fermi (traits pointillés). Optimisation (USP, PBESOL, F, F, 500).

Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction de SiSi-1 sont situés au point Γ . On a donc une bande interdite directe dont la valeur (5,1 eV) est inférieure à celle de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (5,6 eV). Cette diminution est due à la présence d'états $3s(\text{Si})\text{-}2p(\text{O})$ et $3p(\text{Si})\text{-}2p(\text{O})$ dans la partie inférieure de la bande de conduction résultant des interactions entre Si et ses premiers voisins (**Figure IV.47(c)**). Les PDOS de Si_{Al} et Si_{P} dans SiSi-1 présentent des différences significatives, en particulier dans la bande de conduction où les principaux pics se trouvent à une énergie plus élevée pour Si_{P} (10-15 eV) que pour Si_{Al} (5-10 eV) qui pourraient être différenciés par spectroscopie d'absorption X (XAS). On retrouve ces différences pour les mono-substitutions Si/Al (**Figure IV.47(a)**) et Si/P (**Figure IV.47(b)**), ainsi que pour la bi-substitution SiSi-3 pour deux Si éloignés (**Figure IV.47(d)**). On notera toutefois des différences mineures entre ces différentes substitutions en lien avec les interactions Si-O-Si dans SiSi-1.

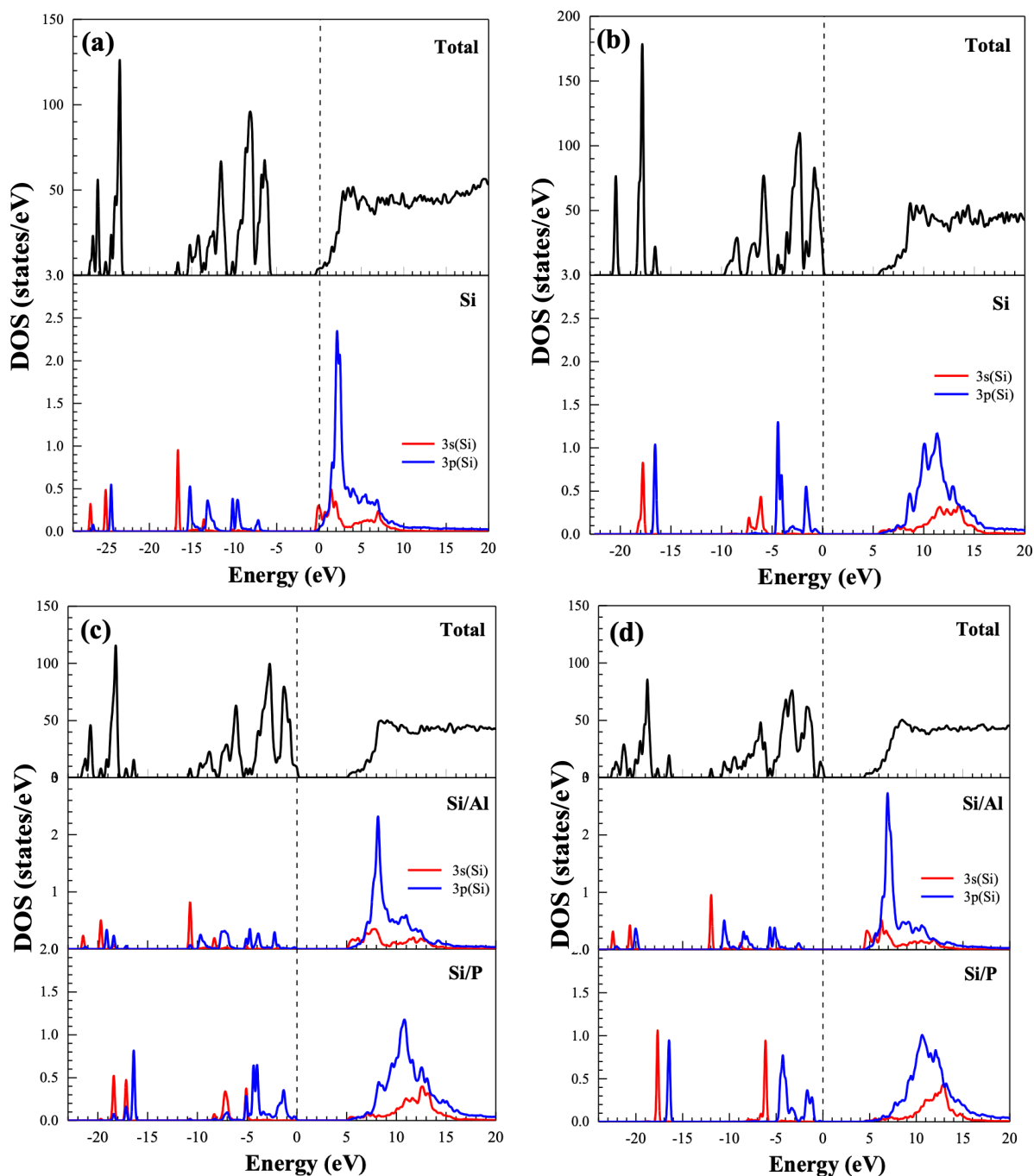


Figure IV.47 : SAPO-5 : DOS totales et partielles (Si) de SAPO-5 avec substitution (a) Si/Al, (b) Si/P, (c) SiSi-1 : Si_{Al} et Si_P proches, (d) SiSi-3 : Si_{Al} et Si_P éloignés.

La densité électronique $\rho(r) = 0,5$ électron/Å³ dans la maille de SiSi-1 met en évidence la localisation des électrons le long des liaisons P-O conduisant à des unités tétraédriques PO₄ séparés par les ions Al³⁺, en accord avec la plus grande covalence des liaisons P-O par rapport à Al-O (**Figure IV.48(a)**). Pour SiO₄, observe des ellipsoïdes centrés sur les atomes d'oxygène des liaisons Si-O et des sphères centrées sur Si, indiquant que les liaisons Si-O ont un caractère iono-covalent intermédiaire entre Al-O et P-O. Ces différences illustrent la diminution des

différences d'électronégativités $\chi(\text{Al})-\chi(\text{O}) = 1,83$, $\chi(\text{Si})-\chi(\text{O}) = 1,54$ et $\chi(\text{P})-\chi(\text{O}) = 1,25$. Ces différents types de liaison apparaissent plus clairement sur la représentation de $\Delta\rho(r)$ dans un plan contenant les différents cations (**Figure IV.48(b)**). On retrouve ce résultat à partir des charges de Mulliken : $\text{Al}^{2,14+}$, $(\text{Si}/\text{Al})^{2,42+}$, $(\text{Si}/\text{P})^{2,23+}$, $\text{P}^{2,47+}$ dont la différence avec les charges formelles respectives Al^{3+} , Si^{4+} , et P^{5+} augmente avec le caractère covalent des liaisons. On notera la différence entre les deux atomes de silicium traduisant une covalence plus marquée des liaisons $(\text{Si}_\text{P})\text{-O}$ que $(\text{Si}_\text{Al})\text{-O}$.

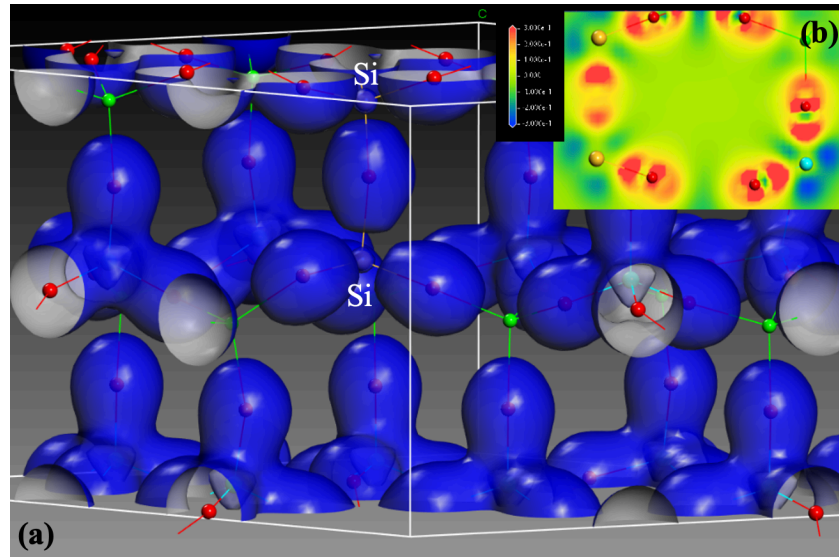


Figure IV.48 : SAPO-5 avec Si_Al et Si_P seconds voisins suivant c (substitution SiSi-I). (a) Densité électronique $\rho(r) = 0,5$ électron/ $\text{\AA}^3$ et (b) différence de densités électroniques entre le cristal et les atomes isolés, $\Delta\rho(r)$, dans un plan contenant Si_Al et Si_P (axe vertical suivant c). L'échelle est graduée en nombre d'électrons/ $\text{\AA}^3$. Couleurs des atomes : Si (jaune), Al (vert), P (bleu clair), O (rouge).

Les variations de $\Delta\rho(r)$ dans deux plans perpendiculaires à l'axe c et contenant respectivement Si_Al (**Figure IV.49(a)**) et Si_P (**Figure IV.49(b)**) montrent, comme pour $\text{AlPO}_4\text{-5}$, un excès d'électrons sur le pourtour des canaux 12T, mais qui résultent ici de la formation de liaisons Si-O , Al-O et P-O de la charpente. L'excès d'électrons est plus important le long des liaisons $\text{Si}_\text{P}\text{-O}$ et P-O que $\text{Si}/\text{Al}\text{-O}$ et Al-O , en lien avec les différences de covalence. Cela suggère une plus forte rigidité des liaisons dans le plan des Si_P que des Si_Al . Enfin, on observe une déplétion d'électron croissante par rapport aux atomes isolés vers le canal pour la série Al, Si, P.

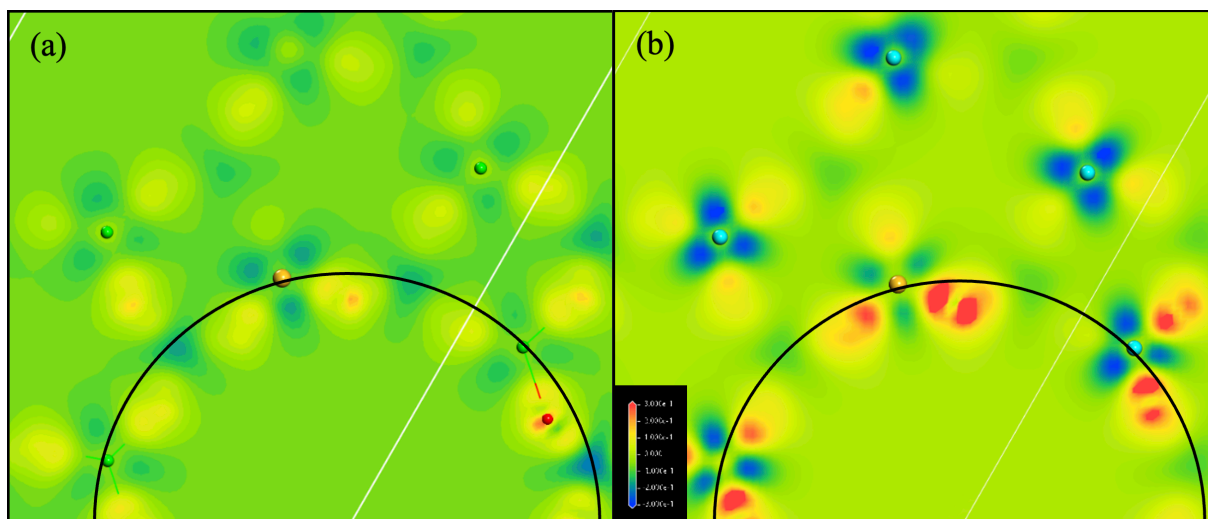


Figure IV.49 : SAPO-5 avec Si_{Al} et Si_P seconds voisins suivant c (SiSi-1). Différences de densité électronique (en électrons/Å³) entre le cristal et les atomes isolés, $\Delta\rho(r)$, dans les plans perpendiculaires à c contenant Si_{Al} (a) et Si_P (b). Couleurs des atomes : Si (jaune), Al (vert), P(bleu clair), O(rouge). Les demi-cercles délimitent les canaux principaux (12T).

IV.4.5. Substitution cationique par Bi : BAPO-5

a. Optimisation structurale de BAPO-5

La phase $BiPO_4$ monoclinique a été particulièrement étudiée pour ses propriétés photocatalytiques [54, 55, 56]. Le bismuth a été considéré dans ce travail pour réaliser (i) une possible substitution dans la charpente de $AlPO_4-5$ afin d'améliorer les propriétés d'absorption dans le visible et (ii) un composite $AlPO_4-5/BiPO_4$ avec d'éventuelles formations d'interfaces. C'est la première approche qui est considérée ici théoriquement. La configuration électronique du bismuth $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$ conduit aux deux formes ioniques Bi^{3+} et Bi^{5+} généralement associées à une coordinence élevée avec l'oxygène comme ligand (≥ 6). Il pourrait donc se substituer à Al^{3+} et/ou P^{5+} . Toutefois, pour un environnement octaédrique, les rayons ioniques: Bi^{3+} (1.03 Å) et Bi^{5+} (0.76 Å) sont nettement plus élevés que ceux de Al^{3+} (0.39 Å) et P^{5+} (0.17 Å), rendant cette substitution particulièrement difficile.

Pour les calculs DFT, les substitutions de Al par Bi (Bi/Al) et de P par Bi (Bi/P) ont été considérées dans la maille de $AlPO_4-5$ de 72 atomes (groupe d'espace $P1$), soit les compositions $Al_{11}BiP_{12}O_{48}$ pour Bi/Al et $Al_{12}P_{11}BiO_{48}$ pour Bi/P. Par défaut, le mode d'optimisation standard a été modifié pour les pseudopotentiels : USP pour Al, P, O mais NCP (*norm conserving pseudopotential*) pour intégrer l'orbitale 5d(Bi), soit (USP/NCP, PBESOL, M, F, 400). Des résultats complémentaires avec certains de ces paramètres modifiés sont aussi présentés.

Pour la substitution Bi/Al, l'optimisation géométrique standard montre une augmentation volumique de 8,2% légèrement anisotropique et plus élevée suivant l'axe c (**Tableau IV.28**). Ce résultat est confirmé en augmentant l'énergie de coupure à 800 eV alors que cette augmentation n'est que de 2% en LDA. Dans tous les cas, les volumes sont proches des volumes optimisés de $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Cette substitution conduit à des modifications importantes de la structure locale (**Tableau IV.29**). La longueur moyenne des liaisons Bi-O (2,2 Å) est bien supérieure à celle des liaisons Al-O dans $\text{AlPO}_4\text{-5}$ optimisé (1,74 Å) ou expérimental (1,63 Å). La liaison la plus longue (2,3 Å) est obtenue pour Bi-O(2) suivant l'axe c . Bien que la coordinence de Bi (= 4) soit identique à celle de Al, on observe de fortes variations angulaires. Ainsi pour l'optimisation standard, on a une augmentation des trois angles O(2) – Bi - O($n \neq 2$) (117-130°) et une contraction des trois autres angles (88-97°) par rapport à AlO_4 dans $\text{AlPO}_4\text{-5}$, conduisant à la transformation de l'environnement tétraédrique de AlO_4 en pyramide à base triangulaire pour BiO_4 . Les faibles variations du paramètre de maille c par rapport à $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (+0.1 Å en PESOL et -0,1 Å en LDA) ne sont pas directement corrélées à l'augmentation de la longueur de liaison Bi-O(2) par rapport à Al-O(2) dans $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Elles reflètent la rotation de tétraèdres PO_4 et AlO_4 dans le voisinage de BiO_4 , comme le montre la diminution des angles Al-O(2)-P ($\sim 145^\circ$ vs. 177°) (**Figure IV.50**). L'effet structural la substitution Bi/Al modifie donc fortement l'environnement local au-delà de la première sphère de coordination du bismuth.

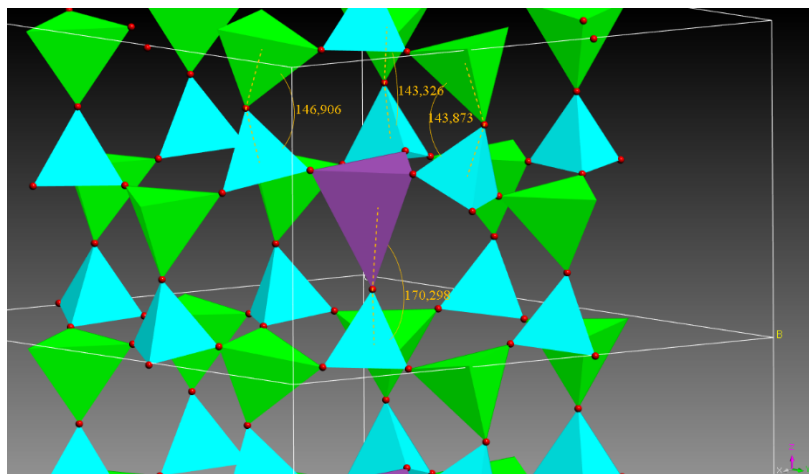


Figure IV.50 : Représentation de la structure de BAPO-5 avec substitution Bi/Al. Couleurs des atomes : Bi (violet), Al (vert), P (bleu clair), O (rouge). Angle Bi-O-P entre BiO_4 et le tétraèdre PO_4 (bleu clair) situé en dessous suivant l'axe c . Angles P-O-Al entre les trois autres tétraèdres PO_4 (bleu clair) voisins de BiO_4 et les tétraèdres AlO_4 (vert) situés au-dessus. Cette figure montre la forte perturbation locale de la substitution Bi/Al.

Pour la substitution Bi/P, l'optimisation géométrique standard montre une augmentation volumique de 6% (**Tableau IV.28**). Cette augmentation n'est que de 1,3% en LDA, mais pour les deux fonctionnelles les volumes sont proches des volumes optimisés de $\text{AlPO}_4\text{-5}$. La substitution Bi/P conduit à des modifications moins importantes de la première sphère de coordination de Bi que la substitution Bi/Al (**Tableau IV.29**). Les liaisons Bi-O ont une longueur moyenne (2,0 Å) supérieure à celle des liaisons P-O dans $\text{AlPO}_4\text{-5}$ non dopé (1,5 Å) et présentent peu de dispersion. De plus, les angles O-Bi-O (106-114°) sont proches de O-P-O. Contrairement à la substitution Bi/Al, on a donc des tétraèdres BiO_4 peu déformés. Toutefois, les longueurs de liaison Bi-O plus élevées que P-O conduisent à la rotation des tétraèdres voisins, ce qui n'est pas observé pour la substitution Bi/Al. Ainsi, l'angle Bi-O(2)-Al entre les tétraèdres BiO_4 et AlO_4 voisins suivant l'axe c est de 138° vs. 170° pour la substitution Bi/Al.

Les valeurs de l'énergie de cohésion sont globalement plus élevées avec la fonctionnelle LDA (≈ 7 eV) que PBESOL (≈ 6 eV) (**Tableau IV.28**). Mais quelle que soit la fonctionnelle, la comparaison des énergies de cohésion suggère que la substitution Bi/Al serait plus favorable que Bi/P. Ces deux substitutions restent toutefois improbables, sauf éventuellement à très faible taux, si on considère les fortes modifications de la structure locale qu'elles provoquent.

Tableau IV.28 : Paramètres et volume des mailles élémentaires optimisées de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et BAPO-5 pour les substitutions Bi/Al et Bi/P, variation du volume par rapport à AlPO-op ($\Delta V/V_{op}$) et énergie de cohésion (E_{coh}). Mode d'optimisation (USP, PBESOL, F, F, 400) sauf indications entre parenthèses.

BAPO-5	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)	$\Delta V/V_{op}$ (%)	E_{coh} (eV)
AlPO-op	14,042	14,042	8,655	90	90	120	1477,9	-	-
Bi/Al	14,082	13,929	8,764	89,859	90,216	119,847	1491,0	0,9	6,13
Bi/Al (800 eV)	14,122	13,832	8,741	91,327	89,256	119,823	1489,0	0,8	6,18
Bi/P	13,988	14,172	8,576	90,229	89,612	120,448	1465,8	-0,8	6,09
Bi/P (800 eV)	13,996	14,153	8,567	90,183	89,629	120,523	1461,9	-1,0	6,14
Bi/Al (LDA)	13,862	13,583	8,582	92,208	88,631	119,644	1403,4	-0,1	7,07
Bi/P (LDA)	13,758	13,946	8,442	90,271	89,677	120,532	1395,1	-0,6	7,04

Tableau IV.29 : Environnement local de Bi dans BAPO-5 substituant Al (Bi_{Al} , colonnes grises) et P (Bi_P , colonnes blanches) : longueurs de liaison et angles dans BiO_4 , angles $Bi-O-T$ ($T = Al, P$) entre BiO_4 et les quatre tétraèdres voisins TO_4 . Nombres d'électrons de valence (N_s, N_p) et charge (Q) de Mulliken de Bi. Mode d'optimisation (USP, PBESOL, F, F, 400) sauf indications entre parenthèses.

BAPO-5	$Bi_{Al}-O$ (Å)	Bi_P-O (Å)	$O-Bi_{Al}-O$ (°)		$O-Bi_P-O$ (°)		$Bi_{Al}-O-P$ (°)	Bi_P-O-Al (°)	Bi_{Al} Ns,Np,Q	Bi_P Ns,Np,Q
				//c		//c				
AlPO-op <i>P6cc</i>	1,73//c	1.51//c	109,4	108,6	108,5	109,4	149,5	149,5	0,34	0,8
	1,74	1,51	109,5	109,1	109,4	109,4	152,6	152,6	0,52	1,73
	1,74	1,52	109,6	110,6	110,5	109,5	152,7	152,7	2,14	2,48
	1,75	1,52					178,7//c	178,7//c		
Bi/T T = Al ou P	2,297//c	1,990	88,2	117,4	105,9	111,9	128,3	120,5	1,88	1,32
	2,165	1,990	93,7	121,9	106,1	112,0	131,1	123,8	1,25	1,50
	2,170	1,998	97,2	129,7	106,5	113,8	135,5	123,9	1,87	2,19
	2,185	1,997//c					170,3//c	138,2//c		
Bi/T (800 eV) T = Al ou P	2,269//c	1,989	85,7	100,8	106,1	109,0	114,5	122,4	1,87	1,31
	2,126	1,990	90,5	125,9	108,4	111,7	121,0	124,6	1,27	1,50
	2,204	1,996	104,8	128,6	109,3	112,1	141,6	127,7	1,86	2,19
	2,226	1,995//c					165,0//c	138,5//c		
Bi/T (LDA) T = Al ou P	2,177//c	1,920	82,9	85,2	105,6	108,6	118,9	125,6	1,87	1,31
	2,026	1,920	86,5	117,8	109,6	111,6	120,7	127,5	1,27	1,50
	2,120	1,929	100,8	138,7	109,7	111,7	146,8	128,5	1,86	2,19
	2,137	1,925//c					134,0//c	140,4//c		

b. Structure électronique

Les structures de bandes de BAPO-5 avec substitutions Bi/Al et Bi/P ont été calculées pour les structures optimisées (USP/, PBESOL, F, F, 800) suivant le trajet de la zone de Brillouin (**Figure IV.45**) :

$$\Gamma(0,0,0) \rightarrow F(0,1/2,0) \rightarrow Q(0,1/2,1/2) \rightarrow Z(0,0,1/2) \rightarrow \Gamma$$

Les bandes de valence de BAPO-5 avec Bi/Al et Bi/P sont respectivement constituées de 193 et 192 courbes de dispersion. Seule la structure de bandes de Bi/Al est représentée ici (**Figure IV.51**). Excepté pour le bas de la bande de valence vers -21,5 eV, les bandes de valence de BAPO-5 pour les deux substitutions peuvent être décrites, comme pour $AlPO_4-5$ et $SAPO-5$, par six regroupements principaux autour de -20,5 eV, -18 eV, -9 eV, -6 eV, -3 eV et -1 eV qui sont associés aux principaux pics de la DOS totale. On note toutefois la présence de bandes supplémentaires peu dispersives pour Bi/Al (-10 eV et 4,5 eV) et Bi/P (-16,5 eV et 2,3 eV) qui se traduisent par des pics de faible intensité dans la DOS totale, ainsi que d'autres bandes isolées qui ont des contributions dans la DOS totale non résolues.

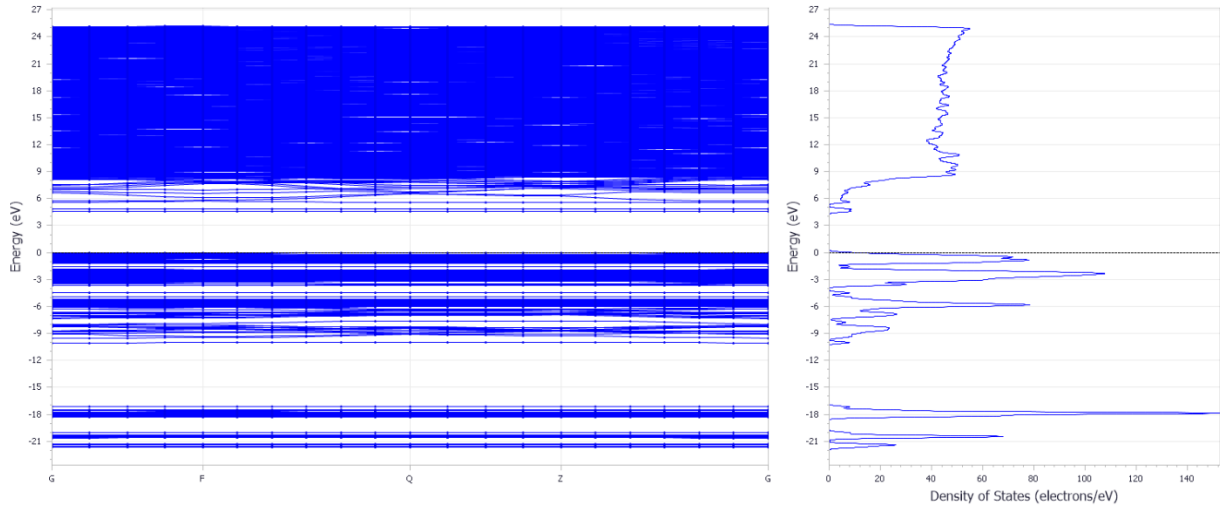


Figure IV.51 : Structure de bandes et DOS totale de BAPO-5 avec substitution Bi/Al. L'origine de l'énergie est fixée au niveau de Fermi (traits pointillés). Optimisation (USP, PBESOL, F, F, 400)

Les DOS totales de BAPO-5 reflètent principalement la contribution des états 2s(O) et 2p(O) en raison de la composition de la maille élémentaire. Comme pour AlPO_4 -5, les pics résultent des interactions Al-O et P-O dans les tétraèdres AlO_4 et PO_4 dont le détail est donné dans le **Tableau IV.25**. Les pics de faible intensité : A (-10 eV) et B (4,7 eV) pour Bi/Al (**Figure IV.52(a)**), C (-16,1 eV) et D (2,0 eV) pour Bi/P (**Figure IV.52(b)**), ainsi que l'augmentation de l'intensité de la DOS vers 6 eV résultent des interactions entre les états 6s et 6p du bismuth et les états 2s et 2p de l'oxygène au sein des unités BiO_4 . Les différences entre les allures des DOS partielles pour ces deux substitutions sont principalement associées aux deux types d'environnements : pyramide à base triangulaire pour $\text{Bi}_{\text{Al}}\text{O}_4$ et tétraèdre pour $\text{Bi}_\text{P}\text{O}_4$. Les pics B et D situés dans la bande interdite sont associés à des états vides de types différents dus respectivement aux interactions 6p(Bi)-2p(O) et 6s(Bi)-2p(O).

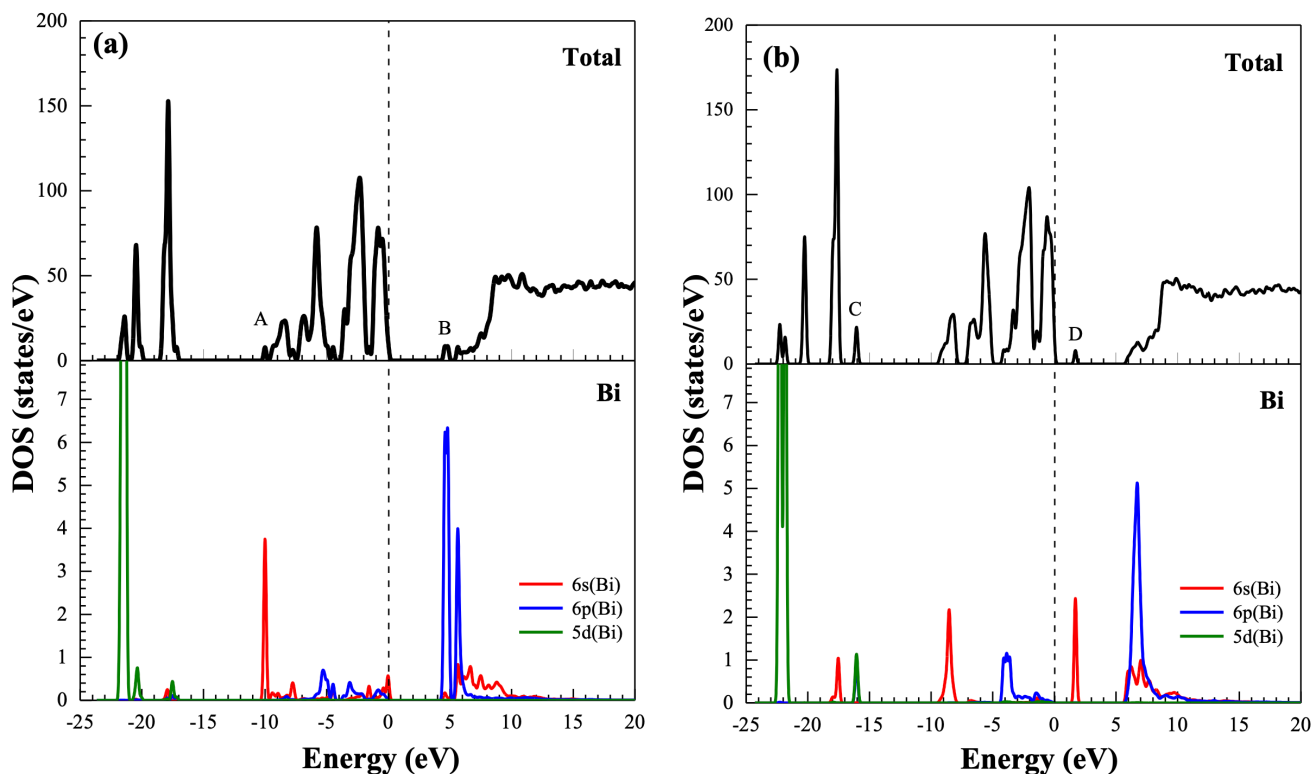


Figure IV.52 : DOS totales et partielles (Bi) de BAPO-5 avec substitutions Bi/Al (a) et Bi/P (b).

La comparaison des charges de Mulliken de $(\text{Bi}_{\text{Al}})^{1,9+}$, $(\text{Bi}_{\text{P}})^{2,2+}$, $(\text{Al})^{2,1+}$, $(\text{P})^{2,5+}$ avec, respectivement, les charges formelles Bi^{3+} , Bi^{5+} , Al^{3+} , P^{5+} indiquent que les liaisons Bi-O sont plus covalentes que Al-O et P-O. La différence de populations des électrons 6s(Bi) qui peut être associée à la présence du pic D (états vides) dans la bande interdite pour la substitution Bi/P, elle suggère une covalence plus élevée pour les liaisons Bi-P-O.

Le haut de la bande de valence pour la substitution Bi/Al est formé par une bande quasi-plate avec un maximum au point Q de la zone de Brillouin (**Figure IV.51**). Si on excepte les deux bandes autour de 4,5 eV, la bande de conduction présente un minimum au point Γ à 5,5 eV. Dans ce dernier cas, la largeur de bande interdite est similaire à celle de $\text{AlPO}_4\cdot 5$. Cependant, la présence des états vides près de la bande de conduction réduit cette valeur à 4,3 eV. Pour Bi/P, le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont situés au point Γ , ce qui donne une bande interdite directe dont la valeur (5,5 eV) est proche de $\text{AlPO}_4\cdot 5$. On a toutefois une bande assez plate à ≈ 2 eV dans la bande interdite qui correspond à des niveaux profonds vides. Ces niveaux localisés correspondent aux pics B et D de la DOS totale dont l'origine a été déterminée dans le paragraphe précédent. Ces niveaux devraient influencer

les premières transitions optiques de manières différentes en considérant les règles de sélection, mais leurs contributions devraient être faibles en raison du faible taux de substitution.

Comme pour les autres substitutions, la densité électronique $\rho(r) = 0,5$ électron/Å³ dans les mailles de BAPO-5 avec substitutions Bi/Al (**Figure IV.53(a)**) et Bi/P (**Figure IV.53(b)**) montre une forte localisation des électrons le long des liaisons P-O formant des entités tétraédriques séparées par les atomes d'aluminium, en lien avec la différence de covalence des liaisons Al-O et P-O. On observe une entité tétraédrique similaire pour Bi_P lié à quatre atomes d'oxygène et une surface sphérique autour de Bi_{Al}. Ce résultat, associé à la représentation de $\Delta\rho(r)$, dans un plan contenant des liaisons Bi-O confirment la plus forte covalence des liaisons Bi_P-O.

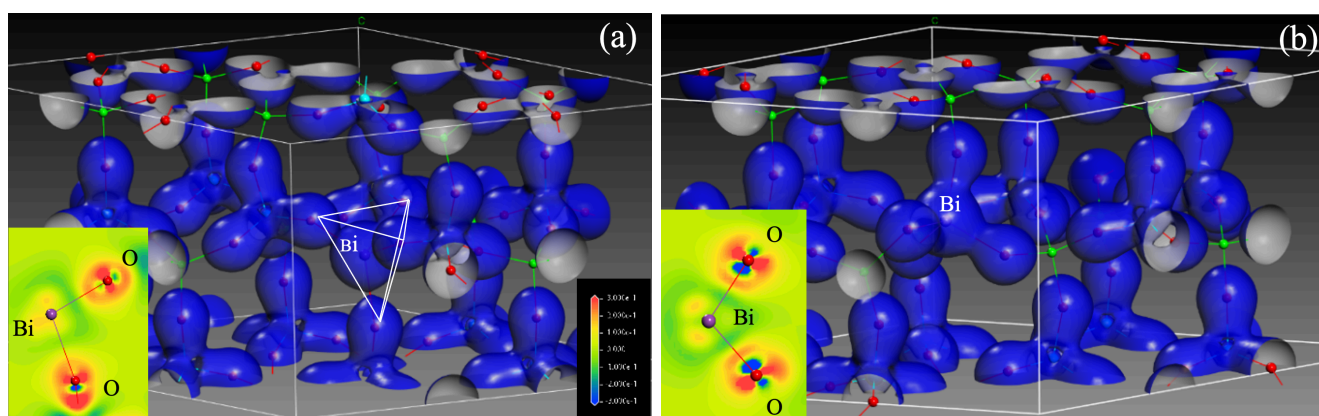


Figure IV.53 : BAPO-5 : densité électronique $\rho(r) = 0,5$ électron/Å³ et différence de densités électroniques entre le cristal et les atomes isolés, $\Delta\rho(r)$, dans un plan contenant Bi (axe vertical suivant *c*) pour les substitutions Bi/Al (a) et Bi/P (b). L'échelle de $\Delta\rho(r)$ est graduée en nombre d'électrons/Å³ Couleurs des atomes : Bi (violet), Al (vert), P (bleu clair), O (rouge)

IV.4.6. Substitution cationique par Fe : FAPO-5

a. Optimisation structurale de FAPO-5

La substitution des cations de AlPO₄-5 par le fer permet de créer des centres redox dans la charpente favorisant l'activité catalytique pour les réactions d'oxydation [57] ou d'alkylation [58]. Le fer est un métal de transition ayant pour configuration électronique [Ar] 4s² 3d⁶ dont les formes ioniques les plus courantes sont Fe³⁺ (ion ferrique) et Fe²⁺ (ion ferreux). Dans les oxydes ou phosphates ferriques, on trouve généralement Fe³⁺ sous forme haut spin (3d^{↑5}3d^{↓0}) avec une coordination tétraédrique ($r_{\text{ion}} = 0,49$ Å) ou octaédrique ($r_{\text{ion}} = 0,645$ Å). Dans un environnement tétraédrique, la taille de Fe³⁺ est donc plus élevée que celles de Al³⁺

($r_{\text{ion}} = 0.39 \text{ \AA}$) et P^{5+} ($0.17 \text{ \AA}$). Dans $\text{AlPO}_4\text{-5}$, la substitution de l'aluminium par le fer est donc plus favorable, ce qui est généralement observé.

Les deux types de substitution ont été considérés pour les calculs DFT : Al par Fe (Fe/Al) et P par Fe (Fe/P). Ces substitutions ont été effectuées dans la maille de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ de 72 atomes (groupe d'espace $P1$), soit les compositions $\text{Al}_{11}\text{FeP}_{12}\text{O}_{48}$ pour Fe/Al et $\text{Al}_{12}\text{P}_{11}\text{FeO}_{48}$ pour Fe/P. Par défaut, le mode d'optimisation standard (USP, PBESOL, M, F, 400) a été utilisé mais les pseudopotentiels OTFG et la fonctionnelle LDA ont aussi été testés. Enfin, une approche DFT+U a aussi été considérée pour réduire les erreurs due aux corrélations non locales et à la *self interaction* qui ne sont pas prise en compte avec les fonctionnelles LDA et GGA et qui sont particulièrement importantes pour des orbitales localisées comme $3d(\text{Fe})$. Cette approche introduit un paramètre supplémentaire l'énergie $U_{\text{eff}} = U - J$, où U est le terme d'interaction de Coulomb et J le terme d'interaction d'échange pour les électrons $3d(\text{Fe})$. On trouve différentes valeurs de ce paramètre pour Fe^{3+} dans la littérature, la valeur $U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$ a été utilisé dans ce travail [59]. Tous les calculs ont été effectués avec polarisation de spin. Le mode d'optimisation par défaut (USP, PBESOL, M, F, 400) a été complété en modifiant la fonctionnelle (PBESOL+U et LDA) pour les deux substitutions et les pseudopotentiels (OTFG) pour la substitution Fe/Al.

Pour la substitution Fe/Al, l'optimisation géométrique standard avec PBESOL et PBESOL+U conduit à une augmentation du volume de la maille de 8,3% par rapport à $\text{AlPO}_4\text{-5}$ expérimental soit 1% par rapport à $\text{AlPO}_4\text{-5}$ optimisé/PBESOL (**Tableau IV.30**). La valeur de U_{eff} a donc peu d'effet sur l'optimisation géométrique. La surévaluation du volume est similaire avec les pseudopotentiels OTFG (1,5% vs $\text{AlPO}_4\text{-5}$ optimisé). La surévaluation du volume avec LDA est de 1% par rapport à $\text{AlPO}_4\text{-5}$ optimisé LDA et de 3% par rapport à la structure expérimentale. Ces résultats sont similaires aux optimisations structurales avec les autres substitutions.

La situation est assez différente pour la substitution Fe/P puisqu'on observe une surévaluation du volume de la maille expérimentale de 5,8% avec PBESOL+U et 0,6% avec LDA, soit, dans les deux cas, -1,3% par rapport à $\text{AlPO}_4\text{-5}$ optimisé. Contrairement à la substitution Fe/Al où la configuration $3d(\text{Fe})$ haut spin est obtenue pour toutes les optimisations, la configuration électronique $3d(\text{Fe})$ montre une occupation significative des états de spin minoritaire. Cet aspect sera discuté par la suite. Toutefois, la comparaison des énergies de

cohésion indique une meilleure stabilité pour Fe/Al que pour Fe/P (**Tableau IV.30**) confirmant que la substitution Fe/Al est la plus favorable. Enfin, on observe, comme pour les substitutions précédentes, une forte surévaluation de l'énergie de cohésion avec LDA.

Pour la substitution Fe/Al, la longueur moyenne des liaisons Fe-O est similaire pour les différentes fonctionnelles : 1,85 Å (PBESOL), 1,86 Å (PBESOL+U) et 1,83 Å (LDA) (**Tableau IV.31**). Ces valeurs sont proches de la somme des rayons ioniques pour Fe³⁺ haut spin et O²⁻ (1,84 Å) en environnement tétraédrique. La valeur moyenne des angles O-Fe-O est 109,5° avec peu de dispersion, indiquant que FeO₄ forme un tétraèdre peu distordu. Enfin, les angles avec les tétraèdres PO₄ voisins sont d'environ 177° suivant l'axe *c* et 149° pour les trois autres angles. Ces valeurs sont similaires aux angles inter-tétraèdres dans AlPO₄-5. On en déduit que la substitution Fe/Al ne perturbe pas fortement la structure de AlPO₄-5.

Pour la substitution Fe/P, la longueur moyenne des liaisons Fe-O (≈1,7 Å) est plus faible que Fe/Al et la somme des rayons ioniques d'une liaison Fe³⁺(haut spin)-O. Cette diminution est toutefois cohérente avec une modification de l'occupation des états de spin de 3d(Fe). Les angles O-Fe-O sont globalement assez proches des angles O-P-O avec toutefois plus de dispersion, indiquant que FeO₄ forme un tétraèdre plus distordu que pour la substitution Fe/Al. Mais on observe une différence importante avec la substitution précédente pour les angles avec les tétraèdres voisins qui sont tous dans l'intervalle 130-150°. On a donc une diminution importante de l'angle Fe-O(2)-Al, ce qui indique une perturbation plus importante de l'environnement du tétraèdre FeO₄.

Tableau IV.30 : Paramètres et volume des mailles élémentaires optimisées de AlPO₄-5 et FAPO-5 pour les substitutions Fe/Al et Fe/P, variation du volume par rapport à AlPO-op ($\Delta V/V_{op}$), énergie de cohésion (E_{coh}), largeur de bande interdite (E_g) et intervalle d'énergie des niveaux profonds. Mode d'optimisation (USP, PBESOL, F, F, 400) sauf indications entre parenthèses

FAPO-5	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)	$\Delta V/V_{op}$ (%)	E_{coh} (eV)	E_g (eV)
AlPO-op	14,042	14,042	8,655	90	90	120	1477,9	-	-	5,6
Fe/Al	14,081	14,107	8,690	90,032	90,012	120,161	1492,5	0,9	6,18	5,16 [1,7-2,9]
Fe/Al (U)	14,086	14,108	8,691	89,994	90,051	120,175	1493,1	1,0	6,15	5,55 [2,1-3,1]
Fe/Al (OTFG)	14,099	14,121	8,717	90,025	90,015	120,155	1500,7	1,5	6,36	-
Fe/Al (LDA, F)	13,849	13,874	8,539	90,046	89,993	120,191	1418,2	1,0	7,09	5,05 [1,4-2,7]
Fe/Al (LDA+U, F)	13,851	13,877	8,541	90,050	89,992	120,206	1418,7	1,0	7,08	-
Fe/P (U)	13,935	14,087	8,585	90,251	89,749	120,063	1458,5	-1,3	6,09	5,63 [0-2,6]
Fe/P (LDA)	13,750	13,866	8,424	90,065	89,997	120,325	1386,3	-1,3	7,05	-

Tableau IV.31 : Environnement local de Fe dans FAPO-5 pour les substitutions Fe/Al (Fe_{Al} , colonnes grises) et Fe/P (Fe_P , colonnes blanches) : longueurs de liaison et angles dans FeO_4 , angles Fe-O-T ($T = Al, P$) entre FeO_4 et les quatre tétraèdres voisins TO_4 . Nombres d'électrons de valence (N_s, N_p, N_d) et charge (Q) de Mulliken de Fe. Mode d'optimisation (USP, PBESOL, F, F, 400) sauf indications entre parenthèses.

FAPO-5	$Fe_{Al}-O$ (Å)	Fe_P-O (Å)	$O-Fe_{Al}-O$ (°)		$O-Fe_P-O$ (°)		$Fe_{Al}-O-P$ (°)	Fe_P-O-Al (°)	Fe_{Al} Ns/Np/ Nd/Q	Fe_P Ns/Np/ Nd/Q
				//c		//c				
AlPO-op <i>P6cc</i>	1,73//c	1,51//c	109,4	108,6	108,5	109,4	149,5	149,5	0,34	0,8
	1,74	1,51	109,5	109,1	109,4	109,4	152,6	152,6	0,52	1,73
	1,74	1,52	109,6	110,6	110,5	109,5	152,7	152,7	2,14	2,48
	1,75	1,52					178,7//c	178,7//c		
Fe/T T = Al ou P	1,849//c		107,3	108,4			147,4		0,23	
	1,847		108,5	110,2			148,5		0,24	
	1,851		110,0	112,4			151,1		6,03	
	1,855						176,9//c		1,50	
Fe/T (U) T = Al ou P	1,858//c	1,687	106,9	108,5	107,3	106,0	146,4	129,5	0,25	0,18
	1,861	1,700	109,5	109,9	108,4	108,2	148,0	130,7	0,26	0,27
	1,867	1,710	109,6	112,5	109,2	117,5	149,5	136,6	5,91	6,32
	1,872	1,699//c					177,0//c	140,8//c	1,59	1,23
Fe/T (LDA) T = Al ou P	1,823	1,679	107,4	109,0	109,5	105,7	147,9	134,0	0,23	0,17
	1,828	1,681	107,6	110,5	109,5	110,6	148,4	129,3	0,25	0,28
	1,831	1,692	109,4	112,8	109,8	111,8	150,7	134,2	6,08	6,31
	1,825//c	1,688//c					176,9//c	135,8//c	1,44	1,23
									3,93	0,69

b. Structure électronique de FAPO-5

Les structures de bandes de FAPO-5 (**Figure IV.54**) pour la substitution Fe/Al avec PBESOL et PBESOL+U ont été tracées suivant le trajet de la zone de Brillouin (**Figure IV.45**) :

$$\Gamma(0,0,0) \rightarrow F(0,1/2,0) \rightarrow Q(0,1/2,1/2) \rightarrow Z(0,0,1/2) \rightarrow \Gamma$$

Les spins majoritaires sont représentés par des courbes noires et les spins minoritaires par des courbes rouges. Comme pour les substitutions précédentes, les bandes de valence sont globalement similaires à $AlPO_4$ -5 et montrent six regroupements principaux autour de -20,5 eV, -18 eV, -9 eV, -6 eV, -3 eV et -1 eV associés aux pics principaux de la DOS totales dont l'origine a été discutée précédemment (**Tableau IV.25**). On a ici une superposition quasi parfaite de ces pics pour les spins majoritaires et minoritaires. Ces pics présentent toutefois des

épaulements distincts pour les deux spins, au-dessus de -4 eV pour PBESOL et vers -7 eV, -4 eV et -2,5 eV pour PBESOL+U, qui sont absents de la DOS totale de AlPO_4 -5.

Le maximum de la bande de valence est situé au point Γ pour PBESOL et F pour PBESOL+U, mais les faibles variations de la courbe de dispersion ne permettent pas de conclure sur la position exacte. Le bas de conduction est clairement situé en Γ dans les deux cas. Les bandes interdites ont pour valeurs 5,2 eV avec PBESOL et 5,6 eV avec PBESOL+U, les bandes de conduction étant ensuite similaires pour les énergies plus élevées. Les structures de bandes montrent des niveaux assez localisés dans la bande interdite qui correspondent à deux pics de la DOS totale associés aux spins minoritaires et situés dans l'intervalle 1,9-2,6 eV avec PBESOL et 2,5-2,9 eV avec PBESOL+U. On retrouve ici l'effet attendu de U qui repousse les états inoccupés vers les hautes énergies. L'effet est toutefois assez faible malgré la valeur élevée de U.

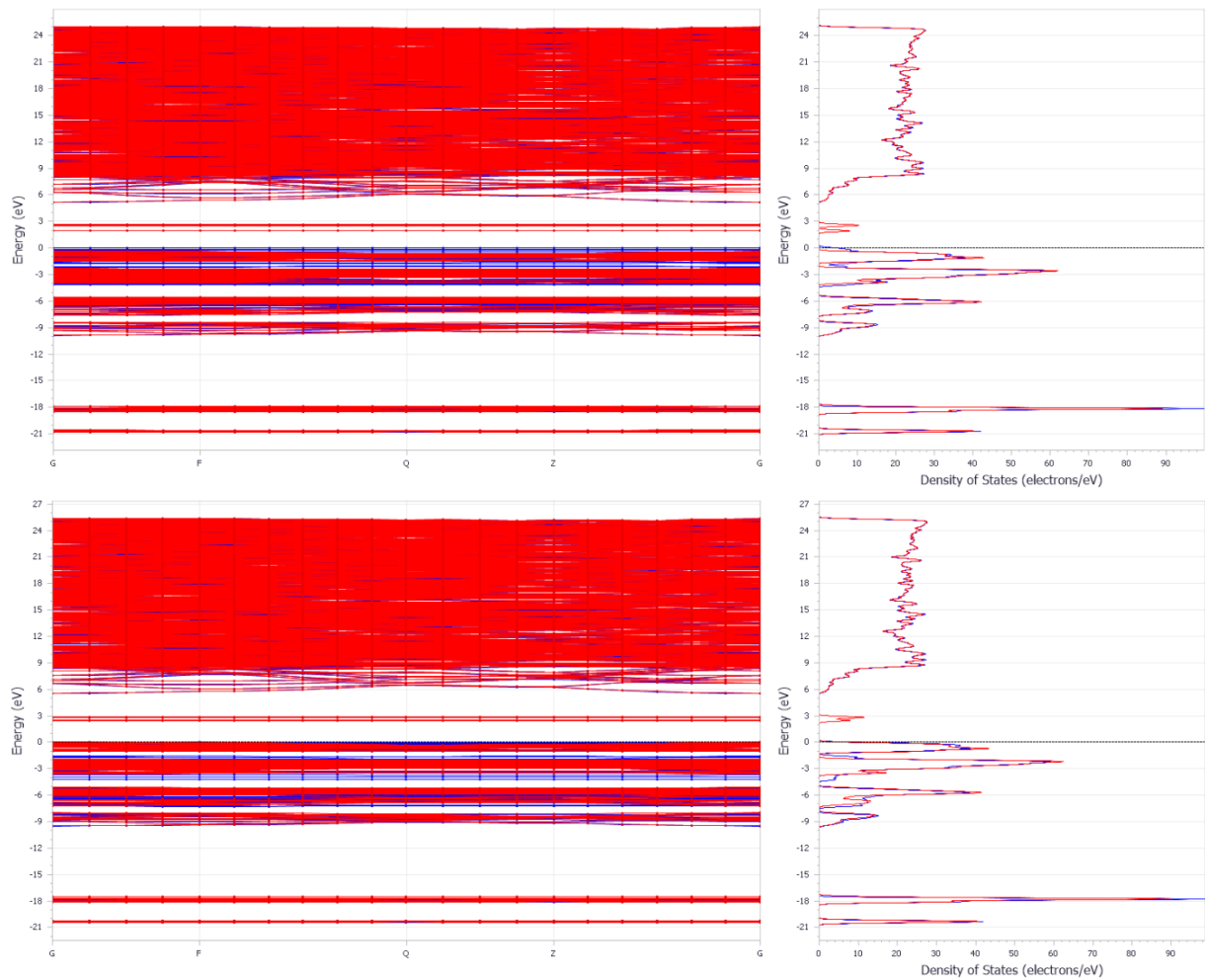


Figure IV.54 : Structures de bandes et DOS totales de FAPO-5 avec substitution Fe/Al pour PBESOL (a) et PBESOL+U (b). L'origine de l'énergie est fixée au niveau de Fermi.

La DOS partielle (PBESOL+U) de Fe pour la substitution Fe/Al montre que les contributions des spins majoritaires et des spins minoritaires sont respectivement situées dans la bande de valence et la bande interdite (**Figure IV.55(a)**). Les deux pics contiennent la contribution de cinq courbes de dispersion quasiment plates à (i) 2,47 eV et 2,52 eV à l'origine du pic à 2,5 eV, et (ii) 2,81 eV, 2,85 eV et 2,88 eV à l'origine du pic à 2,9 eV. Ces pics résultent des interactions entre les orbitales $3d_{\downarrow}(\text{Fe})$ et les quatre voisins O en environnement tétraédrique. Si on suppose que le tétraèdre FeO_4 est parfait, le pic à 2,5 eV est un niveau t_2 associé aux orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} et le pic à 2,9 eV est un niveau t_2 associé aux orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} . La représentation des orbitales associées à ces niveaux pour Fe_{Al} dans FAPO-5 montre que l'effet de la distorsion du tétraèdre est assez faible (**Figure IV.56**). L'occupation des états 3d du fer obtenu par intégration des PDOS est $3d_{\uparrow}^{5,0}3d_{\downarrow}^{0,9}$, ce qui confirme la configuration Fe^{3+} haut spin. La configuration électronique de Mulliken du fer : $4s^{0,25}4p^{0,26}3d^{5,91}$ donne $\text{Fe}^{1,6+}$ et pour les autres cations : $\text{Al}^{2,1+}$ et $\text{P}^{2,47+}$. La différence avec les charges formelles Fe^{3+} , Al^{3+} , P^{5+} indique que les liaisons Fe-O sont plus covalentes que Al-O.

La DOS totale des bandes de valence et de conduction pour la substitution Fe/P (PBESOL+U) est globalement similaire à Fe/Al sauf au voisinage du niveau de Fermi et pour quelques pics de faible intensité (-18 eV, -4 eV) (**Figure IV.55(b)**). Le niveau de Fermi se trouve dans un pic de faible intensité des spins majoritaires. La PDOS du fer montre que ce pic est constitué des états $3d_{\uparrow}(\text{Fe})$. Elle montre aussi une plus forte contribution des états $3d_{\downarrow}(\text{Fe})$ dans la bande de valence des spins minoritaires que pour la substitution Fe/Al. L'occupation des orbitales 3d du fer, $3d_{\uparrow}^{4,2}3d_{\downarrow}^{1,9}$, est donc différente de celle de l'atome Fe_{Al} et ne reflète pas Fe^{3+} haut spin. La configuration électronique de Fe_{P} : $4s^{0,18}4p^{0,27}3d^{6,32}$ indique que la charge de Mulliken est $\text{Fe}^{1,2+}$. Cette diminution de la charge du fer entre les substitutions Fe/Al et Fe/P montre une augmentation de la covalence des liaisons Fe-O. Enfin, on a 3 pics $3d_{\downarrow}(\text{Fe})$ dans la bande interdite à 1 eV, 1,4 eV et 2 eV.

Pour la substitution Fe/P, la charge formelle de la maille $\text{Al}_{12}\text{FeP}_{11}\text{O}_{48}$ n'est pas électriquement neutre si on suppose que le fer est au degré d'oxydation +3. Comme pour la substitution Si/P, la neutralisation de la charge formelle pourrait être obtenue avec des atomes d'hydrogène dans le canal 12T ($\text{Al}_{12}\text{FeH}_2\text{P}_{11}\text{O}_{48}$). On peut aussi considérer une maille de charge négative en simulant l'apport de deux électrons supplémentaires. Un tel calcul de la structure électronique a été effectué avec la maille optimisée de charge nulle (USP, PBESOL+U, M, F,

400) sans ré-optimisation structurale. La PDOS du fer montre que le niveau de Fermi est maintenant au sommet de la bande de valence des états $3d\uparrow(\text{Fe})$ et que les états $3d\downarrow(\text{Fe})$ dans la bande interdite constituent un doublet à 2,7 eV et 3,2 eV. L'occupation des orbitales 3d du fer est $3d\uparrow^{4,8}3d\downarrow^{1,1}$. Elle est maintenant comparable à celle de Fe/Al et montre que l'apport de deux électrons dans la maille $\text{Al}_{12}\text{FeP}_{11}\text{O}_{48}$ est nécessaire pour obtenir Fe^{3+} haut spin pour la substitution Fe/P.

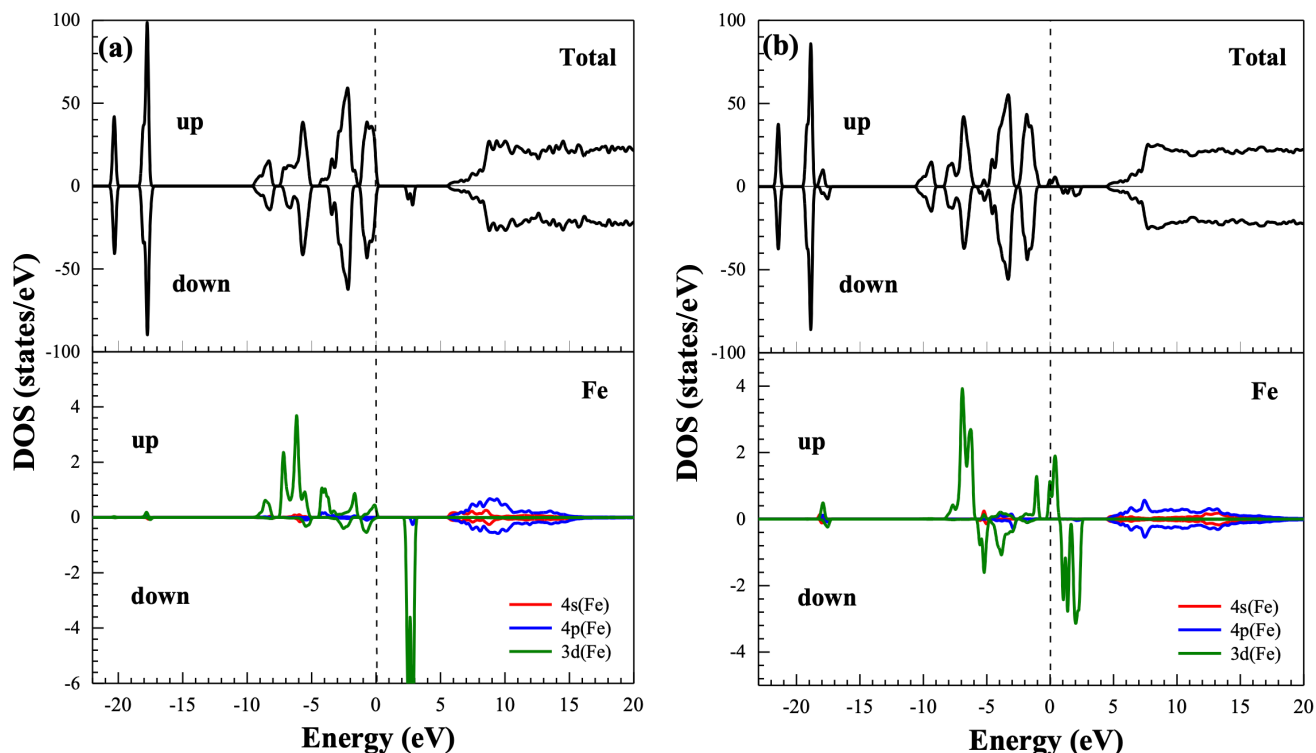


Figure IV.55 : Densités d'états totales et partielles (Fe) de FAPO-5 avec (a) substitution Fe/Al et (b) substitution Fe/P. Optimisation (USP, PBESOL+U, F, F, 400).

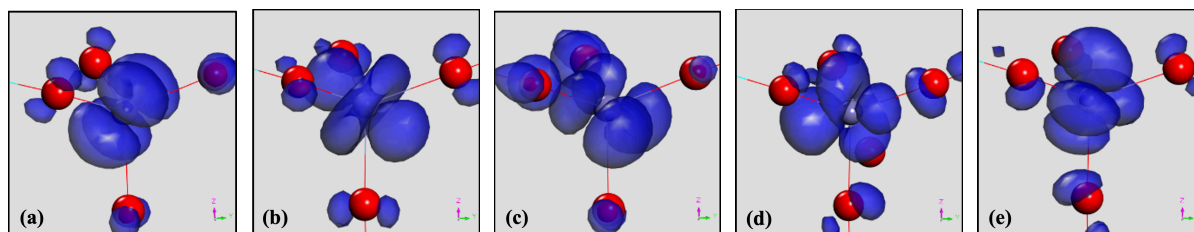


Figure IV.56 : Orbites $3d\downarrow(\text{Fe}_{\text{Al}})$ dans FAPO-5 (substitution Fe/Al) pour les cinq états dans la bande interdite ayant pour énergies : 2,47 eV (a), 2,52 eV (b), 2,81 eV (c), 2,85 eV (d) et 2,88 eV (e). Les orbitales (a) et (b) peuvent être assimilées à $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} , alors que les orbitales (c), (d) et (e) peuvent être assimilées à d_{xz} , d_{yz} et d_{xy} .

La densité électronique $\rho(r) = 0,5$ électron/ $\text{\AA}^3$ pour la substitution Fe/Al met en évidence, comme pour les substitutions précédentes, la localisation des électrons le long des liaisons P-O conduisant à des formes tétraédriques séparées par les atomes d'aluminium (**Figure IV.57(a)**). On observe des ellipsoïdes centrés sur les atomes d'oxygène des liaisons Fe-O et alors que la densité électronique autour de Fe est quasi-sphérique mais assure la continuité de la surface. Ce résultat confirme que les liaisons Fe-O ont une plus grande covalence que Al-O en accord avec le calcul des charges de Mulliken, mais aussi avec les différences d'électronégativités : $\chi(\text{Al}) - \chi(\text{O}) = 1,83$, $\chi(\text{Fe}) - \chi(\text{O}) = 1,61$ et $\chi(\text{P}) - \chi(\text{O}) = 1,25$. Pour la substitution Fe/P, on observe pour FeO_4 une distribution plus proche des tétraèdres PO_4 en accord avec l'augmentation de la covalence des liaisons F-O par rapport à la substitution Fe/Al (**Figure IV.57(b)**).

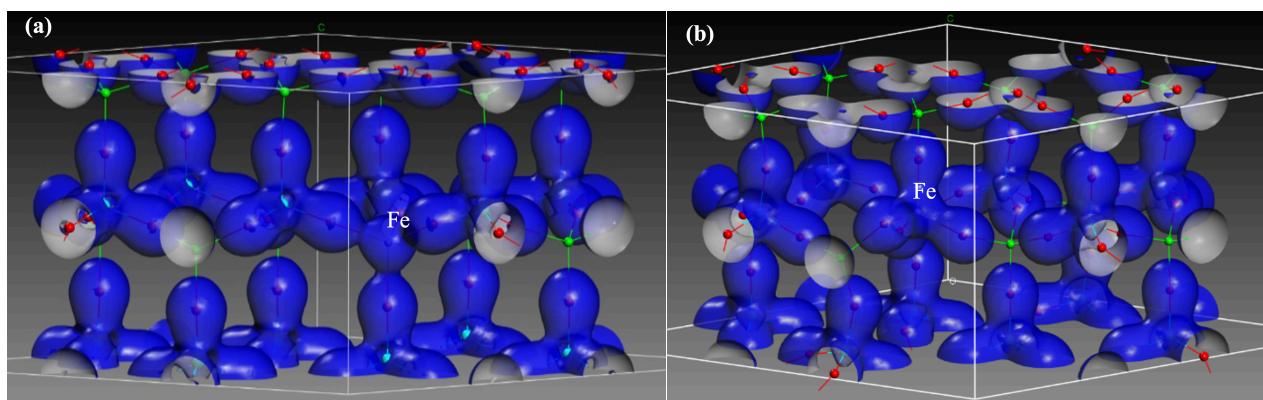


Figure IV.57 : FAPO-5 : densité électronique $\rho(r) = 0,5$ électron/ $\text{\AA}^3$ pour les substitutions Fe/Al (a) et Fe/P (b). Couleurs des atomes : Fe (violet), Al (vert), P (bleu clair), O (rouge).

IV.5. CONCLUSION

Ce chapitre a exploré en détail l'analyse théorique de l'optimisation structurale et de la structure électronique de différents composés à base de phosphates : polymorphes denses de AlPO_4 , et BiPO_4 , aluminophosphate microporeux $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et ses dérivés dopés. Cette étude est basée sur l'application d'une méthode DFT basée sur les pseudopotentiels (Code Castep) dont les paramètres ont été optimisés pour pouvoir effectuer des calculs avec une précision acceptable et une durée raisonnable avec les moyens informatiques mis à disposition.

L'étude DFT menée sur les polymorphes denses de AlPO_4 et BiPO_4 a permis d'évaluer l'effet des paramètres de calcul du code Castep sur l'optimisation structurale et la détermination des propriétés électroniques de ces systèmes. La série de paramètres : Pseudopotentiels = USP, Fonctionnelle = PBESOL, Convergence structure = M, Convergence SCF = F, Energie de coupure = 400 eV, a été ainsi sélectionnée afin d'optimiser la précision et le temps de calcul pour $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Bien que cette série fournisse des résultats acceptables, l'effet de certains paramètres a aussi été testé sur $\text{AlPO}_4\text{-5}$.

De plus, les calculs effectués pour deux polymorphes denses de AlPO_4 (α -berlinite et α -cristobalite) et trois polymorphes de BiPO_4 (monazite $P2_1/n$, type SbPO_4 $P2_1/m$ et phase trigonale $P3_121$) ont aussi permis de comprendre leurs structures électroniques, d'évaluer certaines grandeurs et d'introduire des notions utilisées ensuite pour $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et ses dérivées dopées : valeurs de la bande interdite, relations entre structure de bande et DOS, analyse orbitale des DOS, états d'oxydation, charges de Mulliken, caractères iono-covalents des liaisons, etc.

L'étude DFT sur les aluminophosphates a porté sur $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et la substitution des cations par Si (SAPO-5), Bi (BAPO-5) et Fe (FAPO-5). Une « structure moyenne » de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ qui ne prend pas en compte le désordre de position des atomes d'oxygène a été considérée.

L'optimisation structurale des différents composés montre une surévaluation du volume de la maille expérimentale de l'ordre de 5-8%. Seule la modification de la fonctionnelle (PBESOL→LDA) a permis d'améliorer significativement cette valeur mais avec une surestimation de l'énergie de cohésion d'environ 1 eV/atome. L'optimisation de la structure de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ homogénéise les longueurs des liaisons Al-O (1,74 Å) et P-O (1,52 Å) ainsi que les angles entre ces liaisons. Par conséquent les tétraèdres AlO_4 et PO_4 sont moins distordus. On

retrouve des tétraèdres similaires dans les composés substitués lorsqu'ils sont éloignés du substituant. Dans tous les cas, les longueurs de liaison sont caractéristiques de Al^{3+} et P^{5+} en environnement tétraédrique.

Les optimisations structurales ont permis de déterminer les changements locaux liés aux substitutions cationiques. Les environnements de Si_{Al} et Si_{P} dans SAPO-5 restent tétraédriques avec de faibles variations des longueurs de liaisons par rapport à AlPO_4 -5 ($\sim 0,1 \text{ \AA}$) et une longueur moyenne ($1,62 \text{ \AA}$) caractéristique de Si^{4+} . Pour FAPO-5, la longueur moyenne des liaisons Fe-O pour la substitution Fe/Al ($1,85 \text{ \AA}$) est proche de la distance Al-O et confirme la configuration Fe^{3+} haut spin. Par contre, la substitution Fe/P conduit à une augmentation de $0,2 \text{ \AA}$ par rapport à Al-O, ainsi qu'à une modification importante de la configuration électronique du fer qui ne reflète pas Fe^{3+} haut spin. Dans ce dernier cas, et pour les substitutions par Si, des premiers calculs avec neutralisation de la charge formelle ont été présentés montrant des changements significatifs, comme l'existence de Fe^{3+} pour la substitution Fe/P.

Les longueurs des liaisons Bi-O dans BAPO-5 sont bien plus grandes que pour les atomes substitués : $2,2 \text{ \AA}$ pour la substitution Bi/Al et $2,0 \text{ \AA}$ pour la substitution Bi/P. Ces substitutions conduisent à de fortes modifications structurales de la première sphère de coordination du bismuth pour la substitution Bi/Al : bipyramide à base triangulaire BiO_4 , mais aussi des tétraèdres AlO_4 et PO_4 voisins qui subissent de fortes rotations pour les deux substitutions. Ce résultat suggère que la substitution cationique avec le bismuth est peu probable et conduirait à une amorphisation, sauf à très faible taux pour permettre la relaxation de la structure locale à moyenne portée, ce qui est confirmé expérimentalement dans ce travail.

La comparaison des valeurs de l'énergie de cohésion montre que les substitutions combinées de Al et P seconds voisins par Si dans SAPO-5, de Al par Bi pour BAPO-5 et de Al par Fe pour FAPO-5 sont les plus favorables, mais les différences énergétiques avec les autres substitutions sont assez faibles.

La densité d'états électroniques (DOS) de la bande de valence de AlPO_4 -5 présente les mêmes pics principaux que les polymorphes denses de AlPO_4 car les interactions Al-O et P-O dans les tétraèdres AlO_4 et PO_4 , qui sont à l'origine de ces pics, sont similaires. La contribution dans la bande de valence des états 3s et 3p de Al et P, ainsi que les charges de Mulliken, montrent que les liaisons P-O sont plus covalentes que Al-O, en accord avec les

électronégativités des différents éléments. La nature des liaisons chimiques apparaît clairement sur la représentation spatiale de la densité d'électrons $\rho(r)$ et à partir de la différence de densité électronique avec les atomes isolés $\Delta\rho(r)$. La largeur de la bande interdite est $\sim 5,6$ eV. L'effet des substitutions sur la DOS totale est peu visible en raison des faibles taux de substitution, mais on observe l'apparition de nouveaux pics de faible intensité dont l'origine a clairement été attribuée aux substituants à partir des DOS partielles. En particulier, on observe l'apparition d'états près des bords de bandes pour la substitution de Al et P seconds voisins par Si et pour la substitution Bi/Al. Ces états réduisent l'énergie de la bande interdite et pourraient modifier la conduction électronique. Les substitutions Bi/P, Fe/Al et Fe/P créent des niveaux profonds dans la bande interdite qui devraient modifier les transitions optiques.

Ce chapitre doit être considéré comme une étude préliminaire pour l'analyse des données expérimentales (structure, caractérisations, photo-électrochimie) de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ dopé Si, Fe et Bi. Cette étude, basée sur le mono-dopage par ces éléments, a fourni des informations intéressantes sur la stabilité des phases dopées, les modifications structurales locales et les effets sur la structure électronique et la nature des liaisons chimiques. Ces résultats permettent de comprendre certaines données observées expérimentalement comme les substitutions préférentielles (double substitution de Si pour Al et P, substitution de Al par Fe ou les données spectroscopiques (états d'oxydation et de spin, présence d'états dans la bande interdite). Il serait toutefois intéressant de considérer la présence de lacunes d'oxygène, les co-dopages (Si et Fe, Si et Bi, Si, Bi et Fe) et la présence de molécules d'eau adsorbées dans les canaux pour une analyse plus complète des données.

IV.6. RÉFÉRENCES

- [1]. H. Sowa, K. Reithmayer, J. Macavei, W. Rieck, H. Schulz, V. Kupcik, *Journal of Applied Crystallography* **23** (1990) 397-400. <https://doi.org/10.1107/S0021889890005702>
- [2]. Y. Muraoka, K. Kihara, *Physics and Chemistry of Minerals* **24** (1997) 243-253. <https://doi.org/10.1007/s002690050036>
- [3]. H. N. Ng, C. Calvo, *Canadian Journal of Physics* **54** (1976) 638-647. <https://doi.org/10.1139/p76-070>.
- [4]. R. Mooney, *Acta Crystallographica* **9** (1956) 728-734. <https://doi.org/10.1107/S0365110X56001996>
- [5]. H. N. Ng, C. Calvo, *Canadian Journal of Physics* **55** (1977) 677-683. <https://doi.org/10.1139/p77-095>.
- [6]. H. A. Graetsch, *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Monatshefte* **2003** (2003) 289-301. <https://doi.org/10.1127/0028-3649/2003/2003-0289>
- [7]. A. F. Wright, A. J. Leadbetter, *Philosophical Magazine* **31** (1975) 1391-1401. <https://doi.org/10.1080/00318087508228690>
- [8]. H. Graetsch, *Acta Crystallographica Section C* **57** (2001) 665-667. <https://doi.org/10.1107/S0108270101005133>
- [9]. H. Graetsch, *Acta Crystallographica Section C* **58** (2002) i18-i20. <https://doi.org/10.1107/S0108270101015773>
- [10]. H. Graetsch, *Acta Crystallographica Section C* **56** (2000) 401-403. <https://doi.org/10.1107/S0108270199015164>
- [11]. M. Kanzaki, X. Xue, *Inorganic Chemistry* **51** (2012) 6164-6172. <https://doi.org/10.1021/ic300167k>
- [12]. M. Kanzaki, X. Xue, S. Reibstein, E. Berryman, S. Namgung, *Acta Crystallographica Section B* **67** (2011) 30-40. <https://doi.org/10.1107/S0108768110051050>
- [13]. N. Thong, D. Schwarzenbach, *Acta Crystallographica Section A* **35** (1979) 658-664. <https://doi.org/10.1107/S0567739479001522>
- [14]. A. Goiffon, J.-C. Jumas, M. Maurin, E. Philippot, *Journal of Solid State Chemistry* **61** (1986) 384-396. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(86\)90047-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90047-2)
- [15]. D. Schwarzenbach, *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials* **123** (1966) 161-185. <https://doi.org/10.1524/zkri.1966.123.16.161>
- [16]. J. Pellicer-Porres, A. Saitta, A. Polian, et al., *Nature Materials* **6** (2007) 698-702. <https://doi.org/10.1038/nmat1966>
- [17]. D. M. Dryden, G. L. Tan, R. H. French, *Journal of the American Ceramic Society* **97** (2014) 1143-1150. <https://doi.org/10.1111/jace.12757>
- [18]. J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *Journal of Chemical Physics* **118** (2003) 8207-8215. <https://doi.org/10.1063/1.1564060>
- [19]. C. Pan, D. Li, X. Ma, Y. Chen, Y. Zhu, *Catalysis Science & Technology* **1** (2011) 1399-1405. <https://doi.org/10.1039/C1CY00261A>
- [20]. C. Pan, J. Xu, Y. Chen, Y. Zhu, *Applied Catalysis B: Environmental* **115–116** (2012) 314-319. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.030>
- [21]. M. Zhao, G. Li, J. Zheng, L. Li, H. Wang, L. Yang, *CrystEngComm* **13** (2011) 6251-6257. <https://doi.org/10.1039/C1CE05629H>

- [22]. P. Arunkumar, C. Jayajothi, D. Jeyakumar, N. Lakshminarasimhan, *RSC Advances* **2** (2012) 1477-1485. <https://doi.org/10.1039/C1RA00389E>
- [23]. V. G. Alekseev, I. P. Gorelov, M. V. Kornilov, *Journal of Analytical Chemistry* **55** (2000) 1055-1057. <https://doi.org/10.1007/BF02757331>
- [24]. I. S. Cho, J. R. Kim, D. W. Kim, et al., *Journal of Electroceramics* **16** (2006) 379-383. <https://doi.org/10.1007/s10832-006-9883-3>
- [25]. Z. Hölgye, R. Poliak, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **153** (1991) 267-272. <https://doi.org/10.1007/bf02202646>
- [26]. Z. Hölgye, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **227** (1998) 127-128. <https://doi.org/10.1007/BF02386443>
- [27]. R. C. L. Mooney-Slater, *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials* **117** (1962) 371-385. <https://doi.org/10.1524/zkri.1962.117.16.371>
- [28]. B. Romero, S. Bruque, M. A. G. Aranda, J. E. Iglesias, *Inorganic Chemistry* **33** (1994) 1869-1874. <https://doi.org/10.1021/ic00087a023>
- [29]. S. N. Achary, D. Errandonea, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández, F. J. Manjón, P. S. R. Krishna, S. J. Patwe, V. Grover, A. K. Tyagi, *Dalton Transactions* **42** (2013) 14999-15015. <https://doi.org/10.1039/C3DT51823J>
- [30]. L. Yang, S. Peng, L. Yu, M. Zhao, *Journal of Luminescence* **225** (2020) 117345. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117345>
- [31]. D. Errandonea, O. Gomis, D. Santamaría-Perez, B. García-Domene, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández, S. N. Achary, A. K. Tyagi, C. Popescu, *Journal of Applied Physics* **117** (2015) 105902. <https://doi.org/10.1063/1.4914407>
- [32]. R. Masse, A. Durif, *Acta Crystallographica Section C* **41** (1985) 1717-1718. <https://doi.org/10.1107/S0108270185009180>
- [33]. A. Bouddouch, E. Amaterz, B. Bakiz, A. Taoufyq, F. Guinneton, S. Villain, J.R. Gavarri, M. Ezahri, J.C. Valmalette, A. Benlhachemi, *Water Environment Research* **92** (2020) 11, 1874-1887. <https://doi.org/10.1002/wer.1340>
- [34]. P. Bordat, J. Kirstein, P. Labéguerie, M. Merawa, R. Brown, *The Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007) 10972-10981. <https://doi.org/10.1021/jp070888e>
- [35]. M. Fischer, F. O. Evers, F. Formalik, et al., *Theoretical Chemistry Accounts* **135** (2016) 257. <https://doi.org/10.1007/s00214-016-2014-6>
- [36]. N. Floquet, J. P. Coulomb, N. Dufau, G. Andre, *The Journal of Physical Chemistry B* **108** (2004) 13107-13115. <https://doi.org/10.1021/jp048687n>
- [37]. G. J. Klap, H. van Koningsveld, H. Graafsma, A. M. M. Schreurs, *Microporous and Mesoporous Materials* **38** (2000) 403-412. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(00\)00161-X](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(00)00161-X)
- [38]. Z. Guo, C. Guo, Q. Jin, et al., *Journal of Porous Materials* **12** (2005) 29-33. <https://doi.org/10.1007/s10934-005-5230-3>
- [39]. S. Qiu, W. Pang, H. Kessler, J.-L. Guth, *Zeolites* **9** (1989) 440-444. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(89\)90101-2](https://doi.org/10.1016/0144-2449(89)90101-2)
- [40]. I. Girus, K. Jancke, R. Vetter, J. Richter-Mendau, J. Caro, *Zeolites* **15** (1995) 33-39. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(94\)00004-C](https://doi.org/10.1016/0144-2449(94)00004-C)

- [41]. T. Ikeda, K. Miyazawa, F. Izumi, Q. Huang, A. Santoro, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **60** (1999) 1531-1535. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00166-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00166-3)
- [42]. M. C. Schlegel, V. Grzimek, G. Guenther, R. Svetogorov, C. M. Veziri, M. Kapsi, G. N. Karanikolos, O. Prokhnenko, R. Bewley, M. Russina, *Microporous and Mesoporous Materials* **304** (2020) 109201. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.11.025>
- [43]. F. Dawaymeh, D. A. Gaber, S. A. Gaber, K. S. K. Reddy, G. Basina, I. Ismail, A. Subrati, O. Ismail, G. N. Karanikolos, Y. F. Al Wahedi, *Journal of Water Process Engineering* **49** (2022) 103079. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103079>
- [44]. A. J. Mora, A. N. Fitch, M. Cole, R. Goyal, R. H. Jones, H. Jobic, S. W. Carr, *Journal of Materials Chemistry* **6** (1996) 1831-1835. <https://doi.org/10.1039/JM9960601831>
- [45]. G. Basina, D. AlShami, K. Polychronopoulou, V. Tzitzios, V. Balasubramanian, F. Dawaymeh, G. N. Karanikolos, Y. Al Wahedi, *Surface and Coatings Technology* **353** (2018) 378-386. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.083>
- [46]. J. M. Bennett, J. P. Cohen, E. M. Flanigen, J. J. Pluth, J. V. Smith, *ACS Symposium Series* **218** (1983) 109-118. <https://doi.org/10.1021/bk-1983-0218.ch006>
- [47]. H. Sun, H. Sun, X. Zhang, Q. Yu, P. Zeng, Q. Guo, D. Wang, G. Wen, W. Zhang, S. He, B. Shen, *ACS Catalysis* **9** (2019) 6613-6623. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01668>
- [48]. X.-F. Chen, *Inorganics* **11** (2023) 215. <https://doi.org/10.3390/inorganics11050215>
- [49]. M. Fischer, R. J. Angel, *The Journal of Chemical Physics* **146** (2017) 174111. <https://doi.org/10.1063/1.4981528>
- [50]. M. E. Potter, *ACS Catalysis* **10** (2020) 9758–9789. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02278>
- [51]. G. Sastre, D. W. Lewis, C. R. A. Catlow, *The Journal of Physical Chemistry* **100** (1996) 6722-6730. <https://doi.org/10.1021/jp953362f>
- [52]. G. Sastre, D. W. Lewis, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **94** (1998) 3049-3058. <https://doi.org/10.1039/A803843K>
- [53]. R. Vomscheid, M. Briend, M. J. Peltre, P. P. Man, D. Barthomeuf, *The Journal of Physical Chemistry* **98** (1994) 9614–9618. <https://doi.org/10.1021/j100089a041>
- [54]. L. Wang, J. Tang, H. Yin, *Asian Journal of Chemistry* **25** (2012) 2146-2148. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.13364>
- [55]. H. Lin, H. Ye, S. Chen, Y. Chen, *RSC Advances* **4** (2014) 10968-10974. <https://doi.org/10.1039/C3RA45288C>
- [56]. J. Xu, L. Li, C. Guo, Y. Zhang, W. Meng, *Applied Catalysis B: Environmental* **130–131** (2013) 285-292. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.11.013>
- [57]. L. Qi, X. Qi, J. Wang, L. Zheng, *Catalysis Communications* **16** (2011) 225-228. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.09.035>
- [58]. H. Hentit, K. Bachari, M. S. Ouali, M. Womes, B. Benaichouba, J.-C. Jumas, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **275** (2007) 158-166. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.05.032>
- [59]. M. El Khalifi, P.-E. Lippens, *The Journal of Physical Chemistry C* **120** (2016) 28375-28389. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07209>

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif global de cette thèse est d'approfondir la compréhension fondamentale des relations « structure - propriétés - réactivité » des aluminophosphates dopés dans le but de mieux cerner les mécanismes de fonctionnement et de concevoir des matériaux plus performants destinés à la production d'hydrogène vert. Pour atteindre cet objectif, une approche combinant modélisation théorique et études expérimentales approfondies a été proposée.

La première partie de ce travail porte sur la synthèse et les caractérisations des aluminophosphates microporeux de type AFI non dopé (A0) et dopés au silicium, fer (FS2, UFS2) et/ou bismuth (BF1, BF3, BF5 et BS5). Ces matériaux ont été obtenus par voie hydrothermale avec des conditions rigoureusement contrôlées et reproductibles. Les analyses structurales par DRX et RMN-MAS à l'état solide (^{27}Al , ^{29}Si , ^{31}P) montrent l'existence d'une phase AFI majoritaire dans l'ensemble des échantillons. Le silicium s'insère aisément en substitution de Al^{3+} et P^{5+} , le fer substitue préférentiellement Al^{3+} , tandis que le bismuth s'incorpore à très faibles taux et forme ensuite une phase secondaire (BiPO_4 monoclinique).

La texture et la morphologie des échantillons corroborent cette analyse. La microporosité associée à la phase AFI est confirmée par les isothermes de type I et une surface spécifique comprise entre 187 et 230 m^2/g pour les échantillons BF1, BF3, BF5, FS2 et UFS2 et. L'augmentation de la teneur en bismuth (BF3 et BF5) conduit à la formation de BiPO_4 et s'accompagne d'une diminution notable de la surface microporeuse. Quant aux morphologies observées, elles mettent en évidence des cristaux hexagonaux bien définis typiques de la phase AFI et des microparticules qui diffèrent selon le matériau étudié : « roses de sables » pour FS2/UFS2 ou amas sphériques riches en fer et cristallites BiPO_4 pour BF3 et BF5.

La comparaison des analyses élémentaires de surface (XPS) et de volume (FRX) a permis de situer les différents dopants au sein de nos matériaux. Le silicium se trouve préférentiellement en surface, tandis que le fer et le bismuth sont situés en profondeur. Les spectres XPS des niveaux profonds confirment les états d'oxydation attendus pour les cations : Al^{3+} , P^{5+} , Si^{4+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , et révèlent une polarisation ou hydroxylation croissante des environnements avec l'apparition de nouvelles phases. Cette évolution de surface est cohérente avec l'apparition de BiPO_4 et la différence texturale observée à forte teneur en Bi.

Les propriétés optiques analysées à partir des spectres DRS montrent une amélioration notable de l'absorption vers le domaine visible pour les échantillons dopés, présentant tous un

seuil d'absorption optique (indirect) plus faible que l'échantillon non-dopé A0 (transition directe ≈ 5 eV). Les échantillons FS2 et UFS2 ont une bande interdite de 1,8 eV, tandis que les catalyseurs dopés au bismuth présentent deux transitions : vers 1,7 eV pour la bande principale attribuée à la phase AFI co-dopée Si&Fe et une bande additionnelle autour de 2,2 eV associée à BiPO₄ probablement co-dopé Fe&Si.

Les analyses spectroscopiques Mössbauer et RPE confirment la présence majoritaire du Fe³⁺ haut spin en coordination octaédrique. Elles révèlent aussi l'existence de phases ferriques magnétiques dispersées ou intégrées dans la charpente AFI, pour FS2 et BF5, qui sont détectées à basse température. La coordination octaédrique du fer suggère la présence de molécules H₂O dans la première sphère de coordination.

Ces résultats ont permis d'établir une relation directe entre la structure cristalline, les états électroniques et la réactivité photocatalytique des différents échantillons. La série BiFAPSO₄₋₅ a montré une production d'hydrogène atteignant au maximum 53,6 mmol/g pour BF5. Comparée aux deux échantillons FAPSO₄₋₅ (FS2 et UFS2) inactifs, la série BiFAPSO₄₋₅ s'avère donc très prometteuse. L'activité photocatalytique remarquable de BF5 peut s'expliquer par la coexistence de deux phases cristallisées : AlPO₄₋₅ co-dopé Si&Fe et BiPO₄, formant des interfaces où l'alignement des niveaux d'énergie favorise la séparation et le transfert de charges. Cette hypothèse pour BF5, qui pourrait aussi expliquer les performances de BF3, a ensuite été vérifiée par des techniques photo-électrochimiques (CV, Mott-Schottky et EIS). Ces analyses ont mis en évidence le caractère semi-conducteurs type *n* des échantillons BF et FS, et ont positionné le potentiel du bord de conduction suffisamment négatif pour initier la réduction de l'eau en hydrogène avec BF5, tandis que le reste des échantillons, et particulièrement les FS2/UFS2, le potentiel du bord de leurs bandes de conduction est beaucoup trop positif ce qui explique leur inactivité dans les tests catalytiques. De plus, le spectre d'impédance de BF5 indique une résistance de transfert de charge très faible et une mobilité accrue des charges. Ces résultats confirment le rôle synergique du couple Fe et Bi dans l'amélioration des performances photo-électrochimiques. Le fer apporte les états dans la bande interdite de l'AlPO₄₋₅ créant les sites redox dans la charpente de FAPSO, et le bismuth, plus précisément la phase BiPO₄, favorise la séparation des charges jouant le rôle de pièges à trous générés par la phase FAPSO et ainsi facilite de manière indirecte la réduction de l'eau en hydrogène en évitant la recombinaison de charges. Le comportement inactif de BS5, dépourvu de fer, et celui de FS2 et UFS2, sans bismuth, confirment que la présence simultanée des deux dopants et des deux phases est essentielle à la photo-réactivité sous lumière visible.

L'objectif principal de la DFT a été d'évaluer théoriquement les changements structuraux à l'échelle atomique de la substitution cationique et la structure électronique des phases dopées. Dans un premier temps, une étude des polymorphes de AlPO_4 et BiPO_4 a permis d'évaluer l'effet des paramètres du code de calcul CASTEP (pseudopotentiels, fonctionnelle, niveau de précision de la résolution des équations de Kohn-Sham, niveau d'optimisation structurale, énergie de coupure) pour trouver un compromis acceptable entre précision et temps de calculs. La série de paramètres (USP, PBESOL, Medium, Fine, 400 eV) a été choisie après de nombreux tests et appliqué à AlPO_4 -5.

L'optimisation structurale de AlPO_4 -5 et des dopages Si, Bi et Fe avec la série de paramètres par défaut a conduit à une surévaluation d'environ 8% du volume expérimental de la maille pour tous les composés. Les valeurs des énergies de cohésion montrent que la bi-substitution de Al et P seconds voisins par Si, la substitution de Al par Fe et par Bi sont les plus favorables. Toutefois, les importantes modifications structurales associées à la substitution Bi/Al montrent que celle-ci est peu probable sauf à très faibles taux. Les structures de bandes de AlPO_4 -5 et des dérivés dopés sont constituées d'un grand nombre de courbes de dispersion assez plates reflétant le caractère moléculaire de la structure électronique. Elles sont toutefois peu informatives sauf autour de la bande interdite. Les densités d'états (DOS) totales et partielles fournissent plus d'informations. Les DOS totales sont constitués des mêmes pics principaux que les polymorphes AlPO_4 denses qui reflètent les interactions dans les tétraèdres AlO_4 et PO_4 . Des pics de faible intensité ont été attribués aux interactions entre les dopants et les atomes d'oxygène premiers voisins, dont certains dans la bande interdite qui pourraient expliquer les transitions optiques observées expérimentalement. Enfin, la densité électronique a permis de visualiser les caractères iono-covalents des différentes liaisons chimiques et les changements apportés par la substitution cationique.

Au terme de cette étude, la stratégie combinant de nombreuses caractérisations expérimentales, des tests photocatalytiques et des calculs DFT s'avère particulièrement prometteuse pour comprendre les relations « structure - propriétés électroniques - activité photocatalytique » des aluminophosphates dopés. Une telle démarche a permis de proposer un matériau composite (BF5) présentant de bonnes performances pour la production hydrogène vert, ce qui a été possible avec un contrôle précis des conditions de synthèse, de la nature et du taux de dopage ainsi que de la texture du matériau.

Toutefois, plusieurs aspects restent à approfondir et ouvrent des perspectives intéressantes. Une amélioration des conditions de synthèse de la phase AlPO_4 -5 permettrait de

mieux maîtriser la cristallinité, la texture et la distribution des dopants. L'exploration de nouveaux dopants, ainsi qu'un contrôle plus précis de la formation des interfaces AFI/BiPO₄, constituent également des pistes prometteuses pour optimiser les performances photocatalytiques. Dans ce cadre, la synthèse de BiPO₄ monoclinique dopé au silicium et/ou au fer permettrait d'évaluer les propriétés intrinsèques de cette phase et de mieux cerner sa contribution dans les composites BF3 et BF5. Une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels des photocatalyseurs en fonctionnement pourrait bénéficier de techniques operando (DRX, infrarouge Mössbauer, absorption X) mais nécessiterait la conception de cellules spécifiques. L'étude DFT effectuée sur les mono-substitutions cationiques pourrait être complétée par des bi- et tri-substitutions (Si&Fe, Si&Bi, Si&Fe&Bi) pour évaluer une possible interaction entre les dopants. Enfin, l'effet de molécules d'eau absorbées dans les canaux au voisinage des cations ou des dopants permettrait de confirmer les changements de coordinance généralement observés et d'établir des modèles structuraux. Ceux-ci pourraient alors être utilisés pour réaliser une analyse plus quantitative des données spectroscopiques (Mössbauer, RMN, XPS) à partir d'une méthode DFT incluant électrons de cœur et de valence.

Annexe « Techniques de Caractérisations »

1.1. INTRODUCTION

L'objectif de cette annexe est de décrire brièvement les principes des techniques de caractérisation utilisées dans ce travail et de préciser les conditions expérimentales, en particulier la préparation des échantillons et les paramètres appliqués pour les mesures. Sauf indication contraire, les mesures expérimentales ont été effectuées à l'Institut Charles Gerhardt (ICGM) de Montpellier (France).

1.2. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

1.2.1. Principe

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique de caractérisation thermique utilisée pour mesurer les variations de masse d'un échantillon, Δm , en fonction de la température T , généralement sous atmosphère inerte ou réactive [1, 2]. Les variations de masse sont mesurées à l'aide d'une thermobalance qui dispose d'un dispositif optique et électronique permettant de détecter des variations de l'ordre du microgramme. La température augmente à vitesse constante durant le traitement et la courbe $\Delta m(T)$ permet d'étudier certaines propriétés du matériau comme la stabilité thermique, le taux d'humidité, la présence de molécules insérées, les changements de phase, etc.

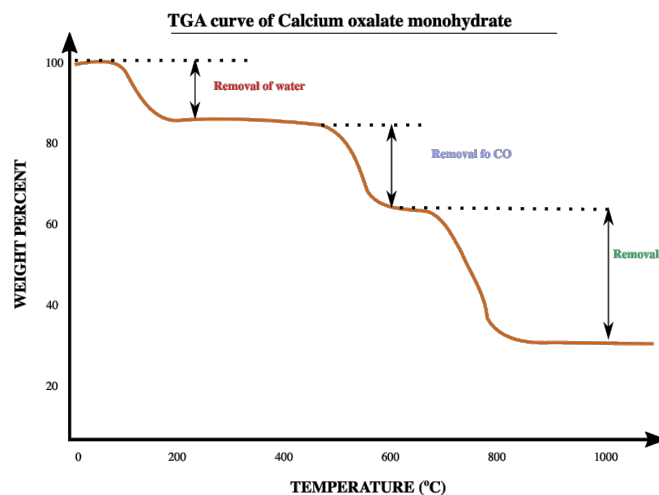


Figure 1: Exemple d'une courbe ATG de l'Oxalate de Calcium monohydraté illustrant une décomposition en plusieurs paliers [3]

1.2.2. Conditions expérimentales de l'analyse

La procédure suivie pour nos mesures ATG consiste à prélever un échantillon du matériau à analyser, de masse entre 10 et 20 mg, et de le déposer dans un creuset en alumine

(Al₂O₃). L'échantillon est ensuite chauffé de 25°C à 1000°C à une vitesse de 10°C/min sous air synthétique (un mélange contrôlé composé généralement de 80% de N₂ et 20% de O₂). Le refroidissement s'effectue à une vitesse maximale de 5°C/min. Les analyses sont réalisées avec l'analyseur thermique simultané STA 449 F1 Jupiter® (NETZSCH) (ATG/DSC) (**Figure 2**).

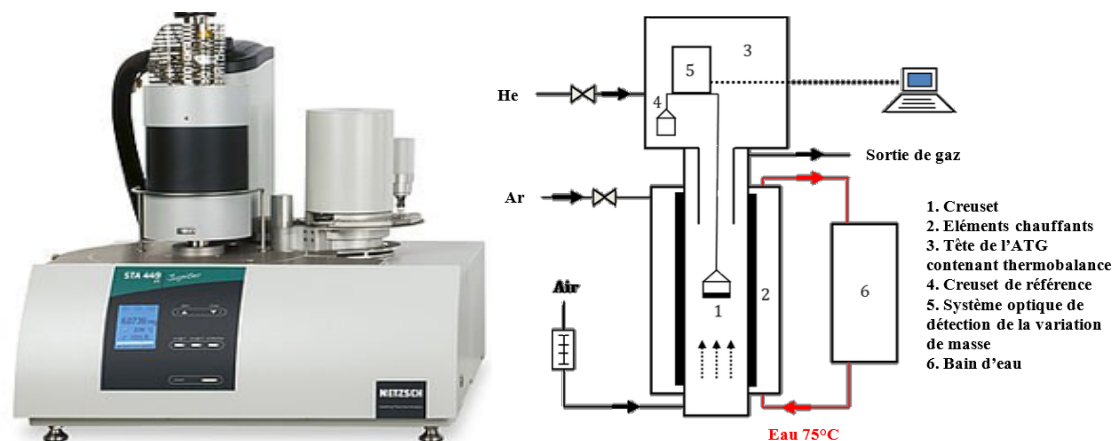


Figure 2 : Photographie (gauche) de l'analyseur modèle STA 449 F1 Jupiter® (NETZSCH) utilisé à l'ICGM et schéma (droite) des composants de l'appareil

1.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) a été découverte en 1912 grâce aux travaux de Max von Laue, qui a démontré que les rayons X pouvaient être diffractés par les cristaux, prouvant ainsi leur nature ondulatoire [4]. Peu après, les physiciens allemands Friedrich et Knipping ont réalisé la première expérience de diffraction sur un cristal de sulfure de zinc, confirmant la théorie de Laue [5]. En 1913, les chercheurs britanniques William et Lawrence Bragg ont interprété ces phénomènes en termes de réflexion des rayons X sur les plans atomiques du cristal et ont formulé la loi de Bragg, qui constitue la base de la cristallographie moderne [6, 7].

1.3.1. Principe

La DRX repose sur l'interaction des rayons X avec la matière. Cette interaction fait osciller les électrons des atomes, générant des ondes sphériques qui interfèrent entre elles. Les interférences constructives, responsables des maxima de diffraction, obéissent à la loi de Bragg :

$$CB + BD = \delta = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (1)$$

Où δ est la différence de marche, d_{hkl} la distance inter-planaire en Å, θ_{hkl} l'angle de diffraction entre faisceau incident et l'échantillon, λ la longueur d'onde, et n un entier correspondant à l'ordre d'interférence.

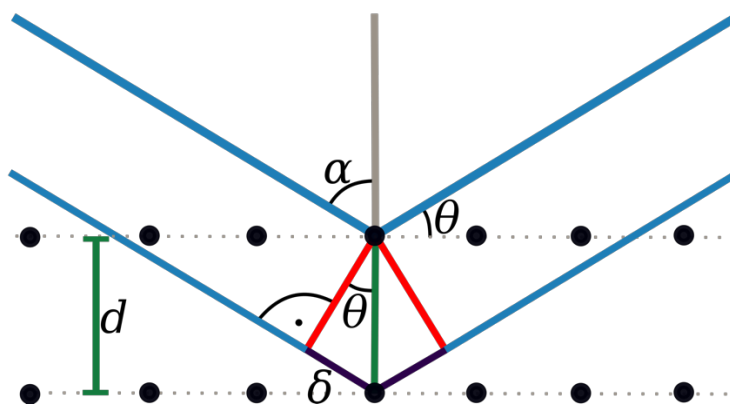


Figure 3: Schéma illustrant la loi de Bragg

Cette méthode consiste à enregistrer l'intensité des rayons X diffractés en fonction de l'angle entre le faisceau incident et l'échantillon. On obtient un diffractogramme ou diagramme de diffraction, composé de pics dont les positions et les intensités permettent d'identifier les phases cristallines grâce à l'indexation des indices de Miller (hkl) et d'évaluer les paramètres structuraux. La forme des pics de diffraction renseigne sur l'état cristallin du matériau. Leur profil est généralement modélisé par des fonctions de type gaussien, lorentzien ou pseudovoigt. La largeur des pics ne dépend pas seulement de la cristallinité et de la taille des domaines cohérents, mais également d'autres facteurs tels que les microcontraintes, les défauts structuraux et la résolution instrumentale.

Lorsque les domaines cohérents peuvent être assimilés aux cristallites, leur taille moyenne peut être estimée à l'aide de la relation de Debye–Scherrer, à partir de l'élargissement des pics [8].

1.3.2. Conditions expérimentales de l'analyse

Les mesures ont été effectuées avec un diffractomètre BRUKER D8 Discover (**figure 4**), équipé d'un monochromateur Johansson pour sélectionner la raie $K\alpha_1$ du cuivre (Cu) ($\lambda=1,5406$ Å) et d'un détecteur rapide à haute résolution en énergie. Cet équipement est spécialement conçu obtenir une qualité des diffractogrammes (résolution, bruit) suffisante pour une analyse structurale, notamment pour la méthode de Rietveld ainsi que pour l'analyse des échantillons fluorescents.

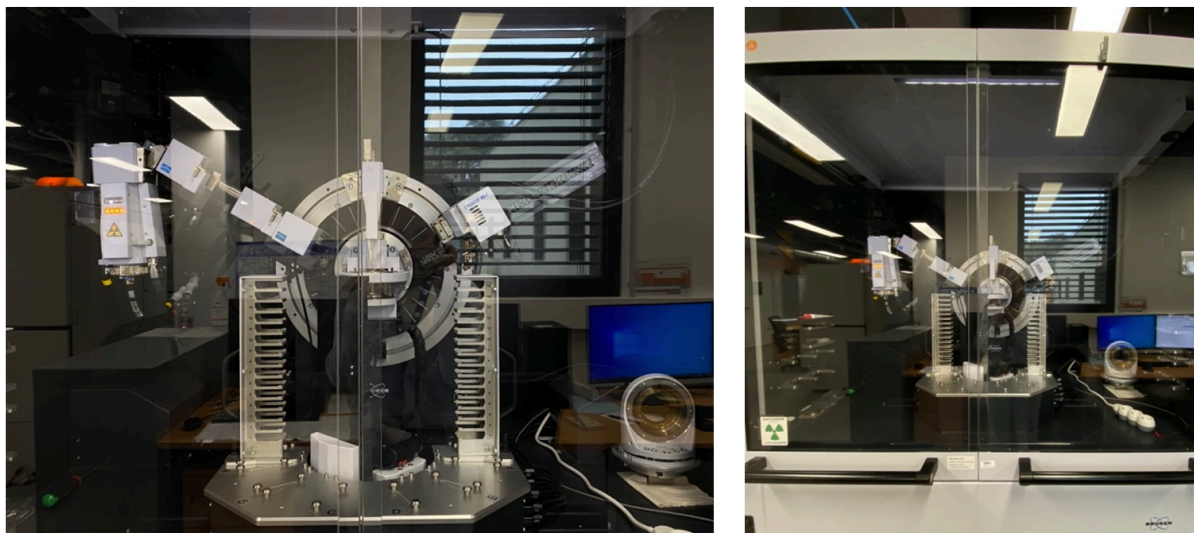


Figure 4: Diffractomètre à Rayons X

Pour la préparation des échantillons, une masse de 1 g environ de poudre finement broyée et homogène est déposée dans le creux d'un porte-échantillon en oxyde de zirconium, doté d'un creux plus profond afin d'augmenter la quantité de matériau analysé et réduire au maximum l'influence du porte-échantillon sur les diffractogrammes. En veillant à obtenir une surface parfaitement lisse sur le porte-échantillon, les matériaux sont ensuite introduits dans le passeur automatisé du diffractomètre pour les mesures.

Le programme d'enregistrement des diffractogrammes est optimisé de manière à réduire le rapport signal/bruit :

- Plage de balayage : $5^\circ < 2\theta < 90^\circ$
- Pas d'enregistrement : $\Delta = 0,014^\circ$
- Temps d'acquisition : $t = 8 \text{ s}$ par point de mesure

1.3.3. Affinement de profil des raies

Les profils de diffraction ont été affinés à partir du logiciel **FULLPROF** [9] en ajustant divers paramètres tels que les facteurs d'échelle, le fond continu, le décalage du zéro, les paramètres de maille, ainsi que la largeur et la forme des raies. Dans ce dernier cas, une fonction de type **Pseudo-Voigt** [10] a été utilisée. Il s'agit de la combinaison pondérée d'une fonction lorentzienne $L(2\theta)$ et d'une fonction gaussienne $G(2\theta)$ de même largeur, selon la relation suivante :

$$P(2\theta) = \eta \times L(2\theta) + (1 - \eta) \times G(2\theta) \quad (2)$$

où η est un paramètre de mélange défini par $\eta = \eta_0 + X \cdot (2\theta)$ avec X et η_0 ajustés pendant l'affinement.

L'expression suivante de la largeur des raies (*FWHM*) a été utilisée [11] :

$$H^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W \quad (3)$$

où U, V , et W sont des paramètres ajustés pendant l'affinement qui reflètent la contribution des contraintes internes et des imperfections structurales.

L'asymétrie des pics est prise en compte par la correction semi-empirique de Bérar et Baldinozzi [12], qui introduit deux paramètres d'ajustement, P1 et P2. Le paramètre P1 contrôle l'importance de l'asymétrie (amplitude de la déformation du profil), tandis que le paramètre P2 en décrit la variation avec l'angle 2θ (évolution de cette asymétrie vers les faibles angles). Dans notre cas, cette correction est appliquée pour les angles $2\theta < 25^\circ$, où l'asymétrie des pics est généralement la plus marquée.

La qualité de l'affinement est évaluée à partir des facteurs d'accord suivants :

Facteur R_p de profil

$$R_{pattern} = R_p = \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum_i y_{iobs}} \quad (4)$$

où y_{iobs} : intensité observée et y_{icalc} : intensité calculée, au $i^{\text{ème}}$ point de mesure du diagramme.

Facteur R_{wp} de profil pondéré

$$R_{weighted-pattern} = R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{iobs} - y_{icalc})^2}{\sum_i w_i y_{iobs}} \right]^{1/2} \quad (5)$$

où $w_i = 1/\sigma_i^2$: poids associé à chaque intensité y_{iobs} avec σ_i comme variance associée.

Facteur R_{exp} de profil pondéré attendu

$$R_{expected} = R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum_i w_i y_{iobs}^2} \right]^{1/2} \quad (6)$$

où N est le nombre de points de mesure et P , le nombre de paramètres affinés.

Test du χ^2 réduit

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (7)$$

Facteur R_B cristallographique de Bragg

$$R_{Bragg} = R_B = \frac{\sum_k |I_{kobs} - I_{kcalc}|}{\sum_k I_{kobs}} \quad (8)$$

Où I_{kobs} est l'intensité intégrée « observée » de la $k^{\text{ème}}$ réflexion.

Ces formules et critères permettent de valider la qualité de l'affinement et d'extraire des informations fiables sur la structure cristalline, comme les paramètres de maille ou les déformations internes.

1.4. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE - SPECTROSCOPIE X À DISPERSION D'ÉNERGIE (MEB-EDX)

Le concept de microscopie électronique à balayage remonte à 1929, mais ce n'est qu'en 1938 que Manfred Von Ardenne a concrétisé cette idée en développant un prototype expérimental [13]. Depuis sa commercialisation dans les années 1960, cette technique est devenue un outil incontournable pour la caractérisation des matériaux.

1.4.1. Principe

Le principe du microscope électronique à balayage (MEB) repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon. À mesure que ce faisceau balaye la surface, plusieurs phénomènes d'interaction électron-matière se produisent, générant l'émission d'électrons et de rayons X. Parmi ces phénomènes on trouve principalement les électrons rétrodiffusés d'énergie élevée ($\sim\text{keV}$) issus des interactions élastiques avec les noyaux, les électrons secondaires de faible énergie ($\sim\text{eV}$) issus des interactions inélastiques et enfin le rayonnement X caractéristique des éléments présents dans l'échantillon.

La détection des électrons secondaires produit des images reflétant les variations d'intensité des flux d'électrons provenant des particules de l'échantillon (quand il est sous forme de poudre) sur une profondeur d'une dizaine de nanomètres. L'intensité ne dépend pas de la nature des atomes mais de l'angle d'incidence du flux primaire et les images SE (*secondary electron*) reflètent la morphologie de surface avec une résolution spatiale d'une dizaine de nanomètres. On obtient donc des informations sur la forme et la taille des particules, ainsi que sur leur état structural de surface.

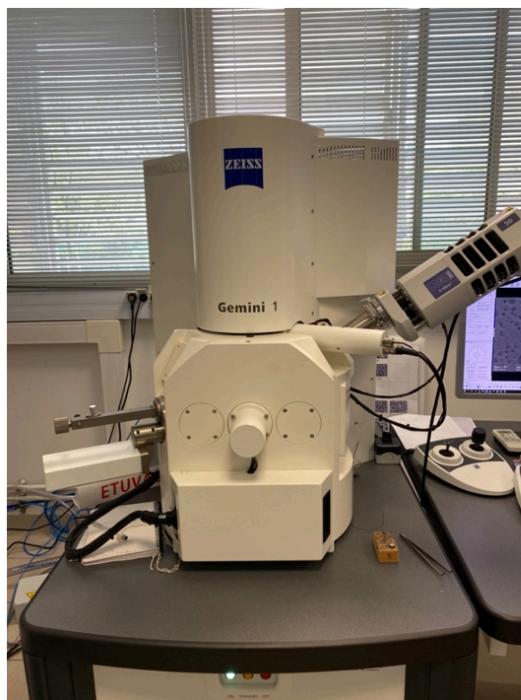
Les électrons rétrodiffusés proviennent d'une épaisseur plus importante de plusieurs centaines de nanomètres et leur flux augmente avec le nombre atomique Z des éléments rencontrés sur leur parcours. Les images EBSD (*electron backscatter diffraction*) reflètent dans ce cas la nature des éléments de l'échantillon avec une résolution d'une centaine de nanomètres. On obtient ainsi des informations sur la composition élémentaire des particules, leur texture, la nature des phases et certains défauts comme les joints de grain.

Enfin, l'enregistrement des spectres de rayons X (intensité vs. énergie) par un détecteur intégré au MEB constitue une technique complémentaire (*energy dispersive X-ray : EDX*) qui fournit une analyse élémentaire de l'échantillon et produit des images de la distribution des éléments avec une résolution de l'ordre du micromètre.

En résumé, le MEB permet d'obtenir des informations détaillées sur les surfaces et les structures sous-jacentes des matériaux sur une profondeur et avec une résolution de quelques dizaines de nanomètres (SE) à quelques centaines de nanomètres (EBSD). Couplée à l'EDX, les observations MEB peuvent être complétées par un mapping de la composition chimique du matériau.

1.4.2. Conditions expérimentales d'analyse

Les mesures MEB-EDX ont été réalisées à l'institut Européen des Membranes (IEM) avec le système ZEISS EVO HD15 (**figure 5 (a)**) équipé d'un détecteur d'électrons secondaires et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés à 5 segments. Le schéma de principe est illustré à la **figure 5(b)**. Cet appareil permet d'effectuer des observations sous un vide poussé (résolution : 1,9 nm) ou sous pression variable entre 10 à 133 Pa (résolution : 3 nm). La tension d'accélération peut varier entre 0,5 et 30 keV et la platine motorisée à 5 axes permet de positionner précisément l'échantillon. Cet instrument est équipé d'un microanalyseur à rayons X doté d'un détecteur Oxford Instruments X-Max^NSDD pour mesurer la concentration élémentaire à la surface des matériaux. La préparation des échantillons consiste à prélever une petite quantité de poudre, de l'ordre d'une pointe de spatule, à la disperser sur un ruban adhésif double face en carbone fixé sur un porte-échantillon en acier, puis à réaliser une métallisation par pulvérisation cathodique (10 à 20 nm d'or).



(a)

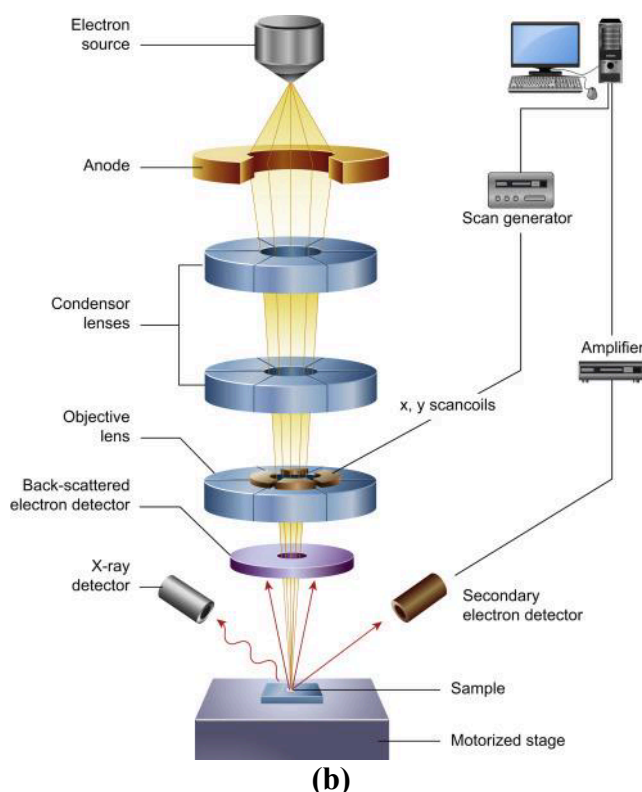


Figure 5: (a) Microscope électronique à balayage combiné à un microanalyseur à rayons X, (b) Schéma de principe de la technique MEB-EDX

1.5. ANALYSE TEXTURALE PAR PHYSISORPTION DE DE L'AZOTE

L'adsorption physique de l'azote a été développée au début du 20^{ème} siècle comme méthode pour étudier les propriétés superficielles des matériaux. Basée sur l'interaction des molécules d'azote avec la surface des solides à faible température, cette technique permet de déterminer la surface spécifique des matériaux. Elle est devenue une méthode standard pour l'analyse des propriétés de surface, notamment pour les matériaux poreux.

1.5.1. Principe

Lorsqu'un solide finement divisé est exposé à un gaz ou une vapeur à température constante, la pression diminue progressivement tandis que le poids du solide augmente jusqu'à l'équilibre, ce qui signifie que le solide adsorbe le gaz. Cette adsorption est causée par l'attraction des molécules de gaz par la surface du solide. En mesurant la quantité de fluide adsorbé pour différentes pressions relatives P/P_0 , où P est la pression d'équilibre et P_0 la pression de vapeur saturante, on obtient une courbe appelée : isotherme d'adsorption, qui révèle les caractéristiques des interactions interfaciales du système et de la texture du solide.

1.5.2. Classification des isothermes d'adsorption

Selon la classification mise à jour par l'IUPAC [14], on distingue différents types d'isothermes (**figure 6**) qui présentent des comportements spécifiques selon la structure des pores et selon les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant (**Tableau 1**).

Tableau 1: Classification des isothermes selon les différents comportements.

Type d'isotherme	Caractéristiques principales	Nature du matériau / milieu poreux
Type I (réversible)	Adsorption élevée à faibles P/P_0 ; remplissage rapide des micropores.	Matériaux microporeux avec faible surface externe.
Type I(a)	Micropores très étroits (< 1 nm).	Solides microporeux à porosité ultrafine.
Type I(b)	Micropores plus larges et parfois mésopores étroits ($< 2,5$ nm).	Matériaux microporeux avec distribution de pores plus étendue.
Type II (réversible)	Adsorption en multicouche ; point d'inflexion marquant la saturation de la monocouche.	Matériaux non poreux ou macroporeux.
Type III	Interaction adsorbant-adsorbat faible ; pas de monocouche identifiable.	Solides non poreux ou macroporeux (faible affinité).
Type IV	Comportement influencé par les interactions dans les mésopores ; adsorption en multicouche suivie du remplissage des pores.	Matériaux mésoporeux.
Type IV(a)	Présence d'une hystérésis marquée lorsque les mésopores dépassent une largeur critique.	Mésopores plus larges.
Type IV(b)	Pas d'hystérésis ; pores de géométrie régulière (cylindriques / coniques).	Mésopores à géométrie bien définie.
Type V	Faible adsorption à basse pression puis regroupement moléculaire à haute pression.	Matériaux mésoporeux ou macroporeux avec faible affinité initiale.
Type VI (réversible)	Adsorption couche par couche ; chaque palier correspond à une nouvelle couche.	Surfaces non poreuses, planes et très homogènes.

Chaque type d'isotherme permet de déduire des informations sur la structure poreuse et les propriétés de surface de l'adsorbant, facilitant ainsi l'étude de la texture des matériaux.

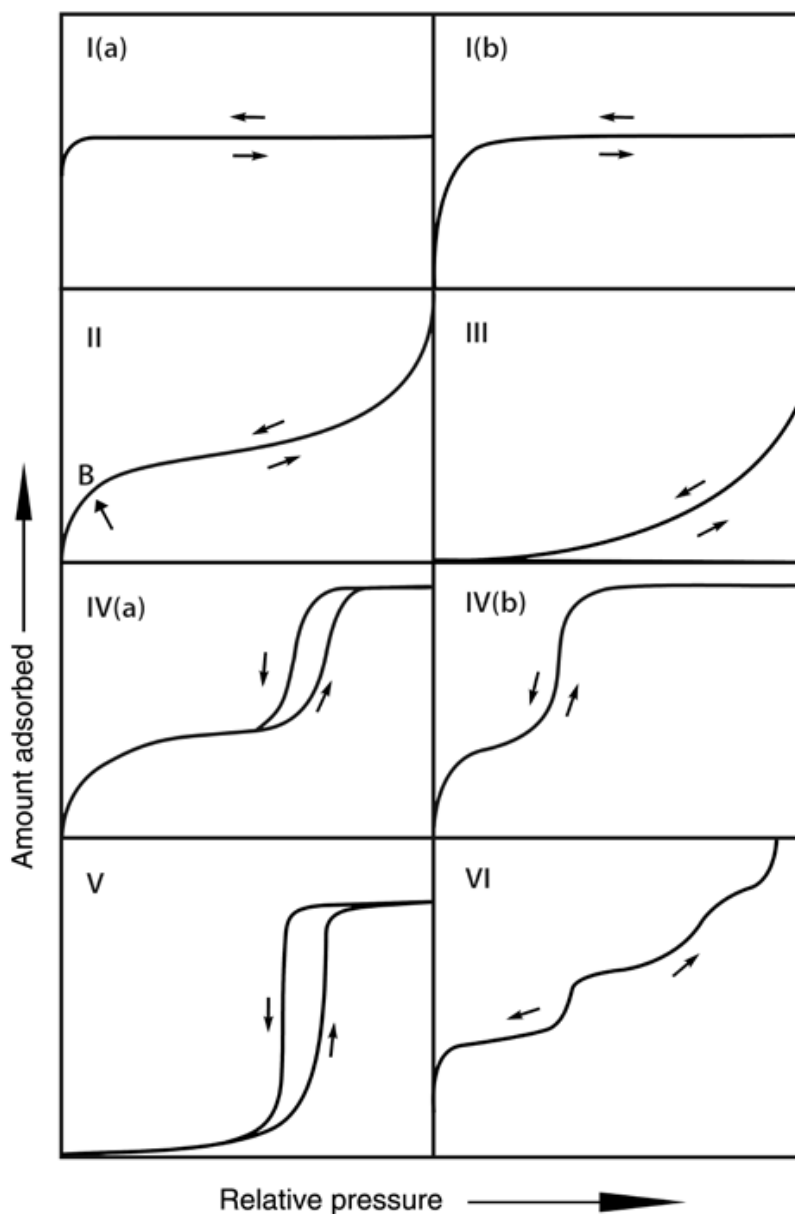


Figure 6: : Classification des isothermes selon l'IUPAC [15]

1.5.3. Conditions expérimentales d'analyse

Les isothermes d'adsorption des aluminophosphates ont été mesurés à l'aide d'un l'analyseur **3Flex Micromeritics** (**figure 7**) Les échantillons ont été préparés avec le dispositif **Smart VacPrep**. Le matériau sous forme de poudre (environ 100 mg) est d'abord placé sous vide à température ambiante pendant 1 h, puis à 150°C pendant 12 h pour éliminer les molécules d'eau issues de l'humidité ambiante, jusqu'à atteindre une pression résiduelle de 0,001 torr. Les mesures ont été effectuées à 77 K, température d'ébullition de l'azote utilisé comme gaz d'adsorption (**figure 7**). Les isothermes obtenus ont permis de caractériser les propriétés texturales des matériaux, notamment la distribution des pores et la surface spécifique.



Figure 7: Dispositif de l'analyse de physisorption d'azote à l'ICGM

1.6. SPECTROMETRIE ULTRAVIOLET-VISIBLE EN REFLEXION DIFFUSE (UV-VIS)

La spectrométrie ultraviolet-visible (UV-Vis) en réflexion diffuse (DRUV-Vis) est une technique de caractérisation des propriétés optiques des matériaux, permettant de mesurer l'absorption ou la réflexion de la lumière UV-Vis par un solide [16-19]. Elle est couramment utilisée pour les analyses physico-chimiques, en particulier pour sa simplicité d'emploi, sa sélectivité adaptable et sa grande précision [20]. Cette technique est bien adaptée aux matériaux solides sous forme de poudre, aux surfaces rugueuses ou aux films minces qui ne permettent pas la transmission de la lumière, contrairement aux liquides où les mesures en transmission sont privilégiées [21, 22]. La spectrométrie DRUV-Vis nous a permis de déterminer certaines bandes d'absorption optique, la largeur de bande interdite E_g , et l'énergie d'Urbach E_u [23].

1.6.1. Principe

Le domaine spectral couvert par l'UV-Vis s'étend d'environ 190 à 400 nm pour le l'ultraviolet et de 400 à 800 nm pour le visible (**figure 8**), soit une bande d'énergie comprise entre 1,5 et 6,5 eV.

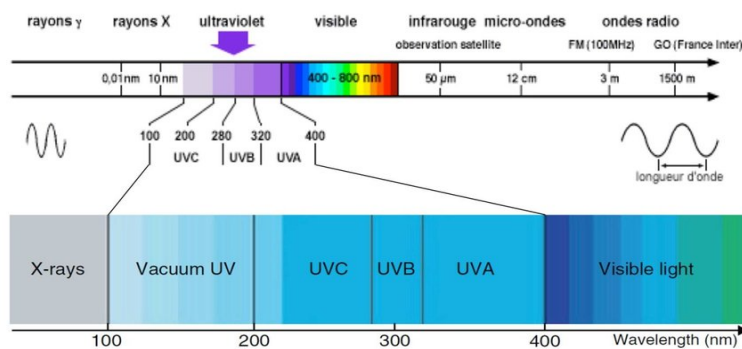


Figure 8: *Domaine spectral du rayonnement électromagnétique utilisé en spectrométrie DRUV-Vis*

Les transitions électroniques induites par l'absorption de photons dans le domaine UV-Vis pour des solides semi-conducteurs ou isolants s'effectuent entre 1,5 et 6,5 eV, soit entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, mais peuvent aussi impliquer des états situés dans la bande interdite dus aux défauts, dopants, etc. Tous les états électroniques occupés et vides ne sont pas impliqués car la probabilité de transition dépend de la symétrie de ces états. Ainsi, dans l'approximation dipolaire on aura pour un atome (orbitales de type s, p ou d) on aura des transitions (états vides $\rightarrow$ états occupés) : s, d $\rightarrow$ p et p $\rightarrow$ s, d avec conservation du spin, alors que pour une molécule on considèrera la symétrie des orbitales moléculaires. Pour un cristal, l'évaluation du coefficient d'absorption s'effectue dans le réseau réciproque et nécessite généralement un calcul quantique des probabilités de transition. Toutefois les densités d'états peuvent être utilisées pour identifier les pics d'absorption.

a. Transitions électroniques dans les solides

Les transitions électroniques impliquées dans les solides peuvent être classées en différents types, selon la nature des orbitales concernées. Dans le cas de nos matériaux (inorganiques), deux types de transitions sont pertinents :

b. Transitions « d – d » dans les complexes de métaux de transition

Ces transitions surviennent dans les métaux de transition lorsque les orbitales d sont dégénérées sous l'effet du champ cristallin, générant une différence d'énergie (ΔE) de l'ordre du domaine visible. La *couleur du matériau* dépend ainsi de la longueur d'onde du photon absorbé. Si l'absorption se produit dans l'UV, le matériau apparaît incolore. Dans le cas d'une absorption dans le visible, la couleur du matériau sera complémentaire à celle absorbée ($\lambda_{\max}$).

c. Transitions de transfert de charge

Ces transitions se caractérisent par un transfert d'électrons entre un donneur (ligand) et un accepteur (métal). L'électron passe d'une orbitale liante (σ ou π) du donneur vers une orbitale vacante de l'accepteur. Dans certains cas, ce mécanisme peut s'inverser, avec le métal jouant le rôle de donneur et le ligand celui d'accepteur. Les bandes d'absorption liées à ce phénomène dépendent des propriétés électroniques des deux partenaires, notamment le potentiel d'ionisation du donneur et l'affinité électronique de l'accepteur. Ces transitions sont souvent bien plus intenses que celles des transitions « d – d ».

1.6.2. Principe de la spectroscopie UV-Visible en mode réflexion diffuse

On distingue deux types de réflexion en spectrométrie UV-vis (**figure 9**) en fonction de l'état de la surface réfléchissante :

- **Réflexion spéculaire (RS)** : sur des surfaces lisses, le faisceau lumineux est réfléchi avec un angle égal à celui d'incidence, sans altération de sa composition spectrale ni de ses caractéristiques. Ce phénomène, appelé réflexion spéculaire « vraie », est idéalement préservé.
- **Réflexion diffuse (RD)** : Sur des surfaces rugueuses ou irrégulières, la lumière incidente pénètre dans le matériau avant d'être réfléchie dans différentes directions. Une partie du rayonnement peut être absorbée, fournissant des informations précieuses sur les transitions électroniques et la composition chimique du matériau. Ce mode de réflexion est utilisé pour analyser les matériaux étudiés.

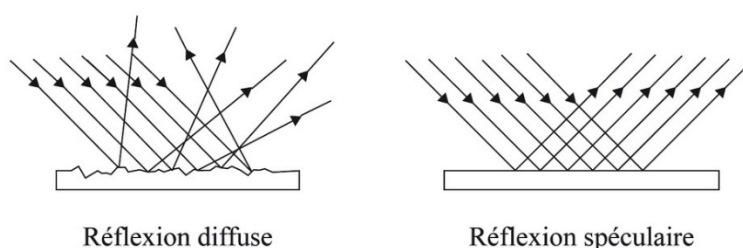


Figure 9: Schéma des deux types de réflexion observées - RD ou RS

Pour étudier la réflexion diffuse, un spectrophotomètre UV-Visible est équipé d'une sphère d'intégration, en complément des composants classiques (source lumineuse, monochromateur, diviseur de faisceau et détecteurs). La sphère d'intégration, une cavité creuse dont les parois internes sont recouvertes d'une peinture hautement réfléchissante, collecte et concentre la lumière réfléchie dans toutes les directions. Ce dispositif permet ainsi de mesurer

efficacement l'intensité du rayonnement diffusé par l'échantillon, sous forme de poudre compactée dans notre cas, qui dépend des propriétés optiques intrinsèques des particules.

1.6.3. Conditions expérimentales de l'analyse

Pour les mesures spectroscopiques par réflexion diffuse, nous avons utilisé un spectromètre double faisceau (190-1100 nm) Perkin Elmer - Lambda 40 (**figure 10 (a)**). Ce spectromètre est équipé d'une sphère d'intégration de 10 cm de diamètre revêtue d'une matière entièrement réfléchissante pour toutes les longueurs d'onde considérées. Deux lampes sont utilisées pour couvrir l'ensemble du domaine spectral : une lampe au deutérium pour la partie UV et une lampe halogène au quartz avec filament de tungstène pour la partie visible.

Pour les mesures, l'échantillon est constitué du matériau sous forme de poudre finement broyée et soigneusement tassée entre deux plaques en quartz (**figure 10 (B)**). L'une des plaques possède un creux de 0,05 mm permettant de maintenir la poudre en place. Les plaques sont ensuite pressées ensemble et fixées dans un porte-échantillon métallique afin de garantir qu'elles restent bien en contact tout au long de l'analyse. Ce montage est ensuite inséré dans le spectrophotomètre pour procéder à l'analyse en DRUV-Vis. L'appareil a été calibré pour une analyse en réflectance diffuse entre 250 et 900 nm (1,5 eV - 5 eV) pour l'ensemble des échantillons étudiés, soit une plage légèrement réduite dans la partie UV. Les analyses ont été effectuées avec une largeur de bande (slit-width) de 2 nm et une vitesse balayage de 60 nm/min.



(a)



(b)
Figure 10: (a) Spectromètre de réflexion diffuse UV-Visible, (b) porte échantillon en quartz,

1.6.4. Détermination de la bande interdite optique

La détermination de l'énergie de la bande interdite (gap) optique est essentielle pour caractériser les matériaux semiconducteurs et isolants. Cette énergie peut être estimée par spectrophotométrie (réflexion diffuse) en utilisant la méthode de Tauc. En analysant la région de forte absorption, liée aux transitions entre la bande de valence et la bande de conduction, les variations du coefficient d'absorption sont données par la relation de Tauc [24]:

$$\alpha h\nu = \text{Constante} \cdot (h\nu - E_g)^n \quad (9)$$

où $n = \begin{cases} 2 & ; \text{transitions directes} \\ 0,5 & ; \text{transitions indirectes} \end{cases}$

Pour appliquer cette relation et déterminer le gap, il est crucial de connaître la valeur de n . Cette estimation se fait à partir des spectres en mode réflectance et d'une méthode graphique basée sur la relation de Tauc en cinq étapes :

- **Mesure expérimentale du spectre de réflexion diffuse $R(\lambda)$:** pour collecter les données nécessaires à l'analyse.
- **Calcul du coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$:** à partir de la fonction de *Kubelka-Munk* $F(R)$ [24]:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \alpha s \quad (10)$$

où s le coefficient de diffusion ($s=1$, pour un matériau diffusant parfaitement la lumière [25]).

- **Calcul de la largeur du gap optique intermédiaire E'_g :** on trace $F(R)$ en fonction de l'énergie $h\nu$ où h est la constante de Planck et $\nu = c/\lambda$ est la fréquence (c : célérité de la

lumière), on extrapole la section linéaire de la courbe et l'intersection avec l'axe des abscisses donne E'_g .

- **Détermination de n** : à partir de la relation :

$$n = \frac{\ln(\alpha h\nu)}{\ln(h\nu - E'_g)} \quad (11)$$

On trace $\ln[F(R)h\nu]$ en fonction de $\ln(h\nu - E'_g)$ et la pente de la section linéaire donne la valeur de n en considérant $s=1$.

- **Calcul de l'énergie de gap E_g** : l'énergie du gap E_g est obtenue par l'intersection entre l'extrapolation linéaire de la courbe $[F(R)h\nu]^n$ en fonction de $h\nu$ et l'axe des abscisses.

1.6.5. Détermination de l'énergie de Urbach E_u

L'énergie d'Urbach est le paramètre qui mesure la largeur de la queue exponentielle d'absorption proche du bord de bande dans un matériau. Elle traduit le degré de désordre structural et de densité des états électroniques localisés dans la bande interdite. Les faibles valeurs ($\approx 0,05 - 0,2$ eV) indiquent un matériau bien cristallisé avec peu de défauts, tandis que des valeurs plus grandes ($>0,2$ eV) suggère un désordre structural due aux dopants perturbant la bande interdite.

Le coefficient d'absorption déterminé par la fonction de Kubelka-Munk suit également la loi exponentielle

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{E}{E_u}\right) \quad (12)$$

où E est l'énergie du photon (en eV) et E_u l'énergie d'Urbach.

Pour déterminer cette énergie, il suffit de passer par ces étapes :

- Tracer la courbe $\ln[F(R)]$ en fonction de l'énergie
- Ajuster la partie linéaire (queue exponentielle) par une droite
- La pente de cette droite vaut $1/E_u$

1.7. FLUORESCENCE DES RAYONS X (FRX)

1.7.1. Principe

La Fluorescence des Rayons X (FRX) est une technique d'analyse élémentaire basée sur l'excitation des atomes d'un échantillon par un faisceau de rayons X primaires [26]. Lorsque les photons incidents possèdent une énergie suffisante pour éjecter un électron d'une couche interne (souvent la couche K ou L), l'atome excité revient à l'état fondamental par transition électronique : un électron d'une couche supérieure comble la lacune en émettant un photon caractéristique dont l'énergie est égale à la différence entre les niveaux impliqués. Ces rayonnements de fluorescence constituent la signature énergétique propre à chaque élément chimique, permettant ainsi une identification qualitative et quantitative précise des éléments

constitutifs du matériau analysé. L'intensité des raies de fluorescence est proportionnelle à la concentration des éléments émetteurs, mais dépend également de divers paramètres tels que les effets de matrice (absorption et renforcement), la densité de l'échantillon et la géométrie de détection.

Les équations de Sherman (1947) décrivent ce lien fondamental entre l'intensité mesurée et la concentration atomique, en intégrant les contributions du rayonnement primaire et secondaire : $I_i = K_i I_0 \frac{\mu_i(E_0)}{\mu_s(E_0) + G \mu_s(E_i)} W_i$

où I_i est l'intensité de fluorescence caractéristique, I_0 le flux incident, W_i la fraction massique de l'élément i , et μ_i les coefficients d'atténuation massiques du matériau.

La technique FRX présente plusieurs atouts majeurs dans le domaine de la physique des matériaux :

- elle est non destructive,
- elle offre une analyse multi-élémentaire simultanée,
- et elle permet d'obtenir des résultats quantitatifs précis avec des limites de détection de l'ordre du ppm pour certains éléments.

En raison de la dépendance de l'intensité émise aux effets d'absorption et de renforcement entre éléments voisins (effets de matrice), le traitement quantitatif s'effectue selon deux approches principales : la méthode des paramètres fondamentaux, dérivée des équations de Sherman, et la méthode empirique de coefficients d'influence, qui repose sur l'étalonnage à partir d'échantillons de composition connue.

1.7.2. Conditions expérimentales

Dans le cadre de cette thèse, la FRX a été utilisée pour identifier et quantifier les éléments constitutifs des matériaux aluminophosphates dopés (Al, P, O, Si, Fe, Bi). Cette analyse a permis de vérifier la bonne incorporation des éléments dopants et d'évaluer les rapports atomiques réels au sein des réseaux AFI synthétisés.

a. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons (**figure 11**) a été effectuée selon la méthode de la perle fondue, particulièrement adaptée aux analyses FRX quantitatives de solides pulvérulents. Cette méthode vise à obtenir une perle de verre parfaitement homogène, garantissant une réponse spectrale indépendante des effets granulométriques ou de matrice. Les étapes principales sont :

- **Broyage et homogénéisation** : la poudre d'échantillon est finement broyée puis mélangée à un fondant boraté (typiquement un mélange de tétraborate et métaborate de lithium, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-LiBO}_2$) dans un rapport massique adéquat.

- **Fusion** : le mélange est chauffé dans un creuset en platine à une température comprise entre 1000 et 1200 °C, jusqu'à obtention d'un liquide homogène.
- **Coulée et solidification** : la phase fondue est versée dans un moule métallique pour former une perle de verre claire et isotrope.
- **Analyse FRX** : la perle obtenue est ensuite introduite dans le spectromètre pour l'analyse élémentaire.

Cette méthode élimine les effets liés à la granulométrie et assure une meilleure reproductibilité des intensités de fluorescence, condition essentielle pour la quantification précise des rapports atomiques.

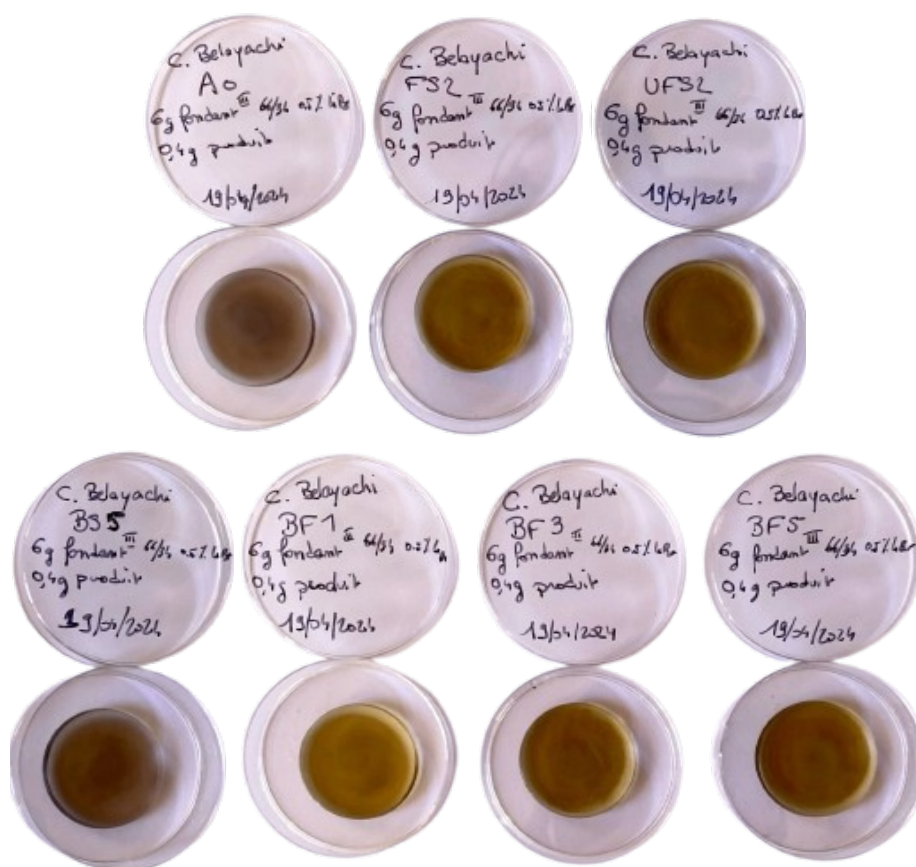


Figure 11: Échantillons préparés pour la FRX par la méthode de la perle fondue

b. Appareillage

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un **spectromètre de fluorescence X PANalytical AXIOS Max**, équipé d'une source de rayons X de type **SST-mAX (50 kV)**, spécifiquement conçue pour la détection d'éléments légers (**figure 12 (a)**).

L'appareil est couplé à un passeur d'échantillons automatique et à un ensemble de cellules (**figure 12 (b)**) permettant l'analyse d'échantillons solides ou liquides. Une perleuse automatisée est utilisée pour la préparation des perles fondue à partir de faibles quantités de

poudre. L'instrumentation est dotée de détecteurs à dérive de silicium (SDD) assurant une haute résolution énergétique (~ 125 eV à Mn $K\alpha$) et d'un système de collimation permettant de minimiser la diffusion Compton et Rayleigh du rayonnement incident.

Le spectromètre est calibré régulièrement à l'aide de standards certifiés pour assurer la fiabilité des intensités et des concentrations calculées. L'ensemble des matériaux synthétisés dans le cadre de ce travail a été analysé selon les mêmes conditions instrumentales afin d'assurer la comparabilité inter-échantillons.



(a)



(b)

Figure 12: (a) Spectromètre FRX (b) passeur et portes-échantillons [26]

c. Objectifs analytiques

L'objectif principal de l'analyse FRX est de réaliser la caractérisation élémentaire globale des matériaux élaborés. Cette technique a permis :

- de déterminer les teneurs atomiques relatives en aluminium, phosphore, oxygène, silicium, fer et bismuth ;
- de vérifier la présence et la proportion des dopants (Fe, Bi, Si) introduits dans la charpente aluminophosphate ;
- et d'assurer la cohérence stœchiométrique globale entre les formulations nominales et les compositions réelles mesurées.

1.8. SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) repose sur l'effet photoélectrique découvert par A. Einstein en 1905 (Prix Nobel de physique, 1922) qui concerne l'émission d'électrons d'un matériau (photoélectrons) sous l'effet d'un rayonnement de photons [28]. La XPS, développée par K.M.B. Siegbahn (Prix Nobel de physique, 1981) [29], permet de mesurer l'intensité du flux de photoélectrons émis par un matériau irradié par un rayonnement X monochromatique en fonction de l'énergie cinétique de ces photoélectrons. Les photoélectrons proviennent d'une profondeur d'une dizaine de nanomètres, et fournissent des informations sur quelques couches d'atomes en surface des matériaux [30, 31].

1.8.1. Principe physique

Le principe physique de la XPS se déroule en 3 étapes principales :

- **Excitation photoélectrique** : les photons X, d'énergie $h\nu$, interagissent avec les électrons des couches électroniques des atomes. Si l'énergie du photon est supérieure à l'énergie de liaison E_l de l'électron, celui-ci est éjecté de l'atome.
- **Mesure des photoélectrons** : les électrons éjectés (photoélectrons), sont collectés en fonction de leur énergie cinétique E_{cin} .
- **Calcul de l'énergie de liaison** : la loi de la conservation de l'énergie permet de relier l'énergie cinétique du photoélectron E_{cin} à son énergie de liaison E_l par la formule suivante :

$$E_l = h\nu - E_{cin} \quad (13)$$

où h est la constante de Planck et ν la fréquence de la radiation X. En pratique, l'énergie de liaison est évaluée par rapport au niveau de Fermi en considérant la fonction de travail de l'échantillon Φ :

$$E_l - E_F = E_l + \phi \quad (14)$$

Un spectre XPS représente l'intensité des photoélectrons en fonction de $E_l - E_F$ (E_F est la référence en énergie des spectres).

1.8.2. Analyse des Spectres XPS

Dans un solide, les électrons occupent les niveaux de cœur des atomes (1s, 2p, 3d, etc.) dont l'énergie dépend principalement de leur environnement local, et la bande de valence caractéristique des liaisons chimiques entre ces atomes.

L'enregistrement d'un spectre XPS sur un large domaine d'énergie (plusieurs keV) permet d'identifier les niveaux de cœur des différents éléments à partir de la position des pics et d'évaluer semi-quantitativement les quantités relatives d'atomes à partir de l'intensité. Il s'agit toutefois des atomes situés sur une couche d'une dizaine de nanomètres en surface des particules de l'échantillon.

L'énergie de liaison E_l des électrons de cœur d'un atome dépend de l'environnement chimique autour de cet atome. En particulier, sa valeur varie (quelques eV) avec la charge effective, Q , portée par l'atome assimilé à une charge ponctuelle : $E_l(Q>0) > E_l(Q=0) > E_l(Q<0)$. En effet, le déplacement de la distribution des électrons de valence d'un atome A vers ses voisins quand ces derniers sont plus électronégatifs conduit à une attraction plus forte du noyau de A envers ses électrons de cœurs. Il en résulte une augmentation de l'énergie de liaison des électrons de cœur de A. On a évidemment le phénomène inverse pour des voisins moins électronégatifs que A. L'enregistrement des spectres en haute résolution (HR) dans un domaine d'énergie de quelques dizaines d'eV autour de l'énergie de liaison d'un niveau de cœur permet d'obtenir différentes informations comme : l'existence de plusieurs environnements autour d'un élément, les états d'oxydation, le type de liaison chimique avec les atomes voisins et éventuellement d'identifier la nature des phases ou des espèces en surface. Une analyse HR près du niveau de Fermi permet d'avoir des informations sur la bande de valence mais n'a pas pu être effectuée dans ce travail.



Figure 13: Spectromètre de photoélectrons X

1.9. SPECTROMETRIE MÖSSBAUER

L'effet Mössbauer peut être défini par l'émission et/ou l'absorption résonante des photons γ par les noyaux d'un solide sans recul de ces noyaux. Il a été découvert par Rudolf Mössbauer en 1958 [32] (Prix Nobel de Physique, 1961 [33]) qui a aussi proposé son application à la caractérisation des solides par la mesure de l'intensité du flux de photons γ traversant le solide en fonction de l'énergie des photons. Cette technique est communément appelée spectrométrie Mössbauer. Le flux incident de rayons γ peut être créé par le rayonnement synchrotron ou par une source radioactive pour les techniques de laboratoire [34]. Dans ce dernier cas, la spectrométrie Mössbauer est limitée à quelques isotopes dont le ^{57}Fe qui est le

plus utilisé pour la caractérisation des matériaux malgré sa faible abondance naturelle (2,2%). C'est cette technique qui a été utilisée dans ce travail.

L'émission/absorption des photons γ conduit à différentes transitions caractéristiques de l'isotope et de son environnement au sein du matériau. En effet, les niveaux d'énergie nucléaires d'un atome dans un solide dépendent des interactions électriques et magnétiques entre le noyau et son environnement : principalement les électrons de l'atome mais aussi les atomes voisins. Les spectres Mössbauer reflètent ces interactions et leur analyse fournit des informations sur la configuration électronique et magnétique de l'isotope sondé [35]. Dans notre cas, la technique a été utilisée pour déterminer les états d'oxydation du fer, la structure locale (coordination asymétrie), ainsi que la nature des espèces contenant du fer [36-39].

1.9.1. Principe

Un spectromètre Mössbauer est principalement constitué d'une source radioactive montée sur un vibreur, d'un détecteur/compteur de photons γ et d'un système électronique pour enregistrer l'intensité du flux de photons γ en fonction de la vitesse du vibreur (**figure 14**).

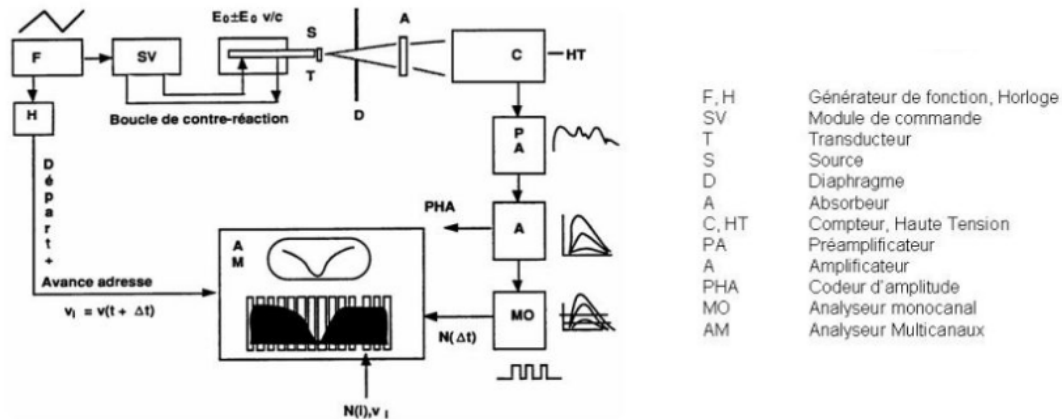


Figure 14: Schéma de principe d'un spectromètre Mössbauer

Pour la spectrométrie Mössbauer du fer, la source radioactive contient l'isotope ^{57}Co et on utilise les photons γ d'énergie $E_0 = 14.4 \text{ keV}$ issus de la transition entre les niveaux de spins nucléaires $I = 3/2 \rightarrow I = 1/2$. Le vibreur est animé d'un mouvement périodique d'accélération constante, donc avec une vitesse linéaire triangulaire conduisant à des variations linéaires de l'énergie des photons par effet Doppler suivant la relation :

$$E_\gamma = E_0 \left(1 + \frac{v}{c} \right) \quad (15)$$

où c : est la vitesse de la lumière et v : la vitesse de la source.

Pour ^{57}Fe , 1 mm/s correspond à une énergie de $4,8 \cdot 10^{-8}$ eV et la vitesse varie entre -10 et +10 mm/s, ce qui permet de sonder des variations d'énergie de $\pm 5 \cdot 10^{-7}$ eV. La forme du spectre d'émission des photons est une fonction lorentzienne centrée sur l'énergie $\approx E_0$, dont la largeur naturelle Γ_n est donnée par la relation de Heisenberg à partir du temps de vie de l'état nucléaire excité $\tau = 1,45 \cdot 10^{-7}$ s, soit $\Gamma_n = 4,6 \cdot 10^{-9}$ eV $\approx 0,1$ mm/s, ce qui donne une excellente résolution d'environ 10^{-13} .

Pour un matériau contenant du fer avec un environnement identique au ^{57}Co dans la source, l'absorption s'effectue la même énergie E_0 que la source et la forme du spectre d'absorption est une fonction lorentzienne de largeur naturelle $2 \Gamma_n = 0,19$ mm/s. Il s'agit de la largeur minimale des raies d'un spectre Mössbauer ^{57}Fe qui est en général modifiée par l'existence de différents environnements du fer, de l'épaisseur de l'échantillon, etc. Si le matériau absorbeur contenant du fer est différent, l'absorption des photons γ ne s'effectuera pas exactement à l'énergie E_0 mais pour des valeurs dépendant des transitions nucléaires reflétant les interactions hyperfines entre les noyaux de ^{57}Fe et leurs environnements. L'extraction d'informations à partir des spectres Mössbauer consiste à ajuster par une méthode de moindres carrés une fonction plus ou moins complexe, généralement une superposition de fonctions lorentziennes.

1.9.2. Interactions hyperfines pour une transition nucléaire 1/2 - 3/2

Pour un noyau isolé de ^{57}Fe supposé fixe, l'énergie de la transition nucléaire $1/2 \rightarrow 3/2$ est E_0 . Si les atomes de ^{57}Fe sont dans un solide, les niveaux nucléaires de spins 1/2 et 3/2 seront modifiés par les interactions entre les noyaux et leurs environnements. Les variations d'énergie qui en résultent sont très faibles (interactions hyperfines), autour de 10^{-8} eV, mais suffisantes pour être détectées par spectrométrie Mössbauer. On distingue deux types d'interaction entre le noyau et son environnement : les interactions électriques et les interactions magnétiques.

1.9.3. Interaction électrique monopolaire

L'interaction monopolaire entre la charge nucléaire et la densité électronique au centre du noyau, $\rho(0)$, provoque un déplacement des niveaux nucléaires, E_M , qui dépend du rayon moyen du noyau. Ce rayon est différent pour les états $I = 1/2$ et $I = 3/2$. On a donc deux décalages différents $E_{M,1/2}$ et $E_{M,3/2}$. L'énergie de transition, E_1 , entre ces niveaux est différente de E_0 (**figure 15**). Il en résulte un décalage du pic d'absorption par rapport à la source qui peut être mesuré grâce à l'effet Doppler. En pratique, on exprime ce décalage par rapport à une

référence commune, α -Fe pour la spectrométrie du ^{57}Fe , et on définit le déplacement isomérique Mössbauer par l'expression :

$$\delta = E_1 - E_{1,ref} = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} \Delta\langle r^2 \rangle (\rho_e(0) - \rho_{e,ref}(0)) \quad (16)$$

où E_1 et $E_{1,ref}$ sont les énergies de transitions des matériaux absorbeur et de référence, $\Delta\langle r^2 \rangle$ est la différence des moyennes quadratiques des rayons nucléaires pour $I = 3/2$ et $I = 1/2$, $\Delta\langle r^2 \rangle < 0$ pour ^{57}Fe , $\rho_e(0)$ et $\rho_{e,ref}(0)$ sont les densités électroniques au centre des noyaux de ^{57}Fe dans l'absorbeur et la référence.

Le déplacement isomérique est proportionnel à $\rho(0)$ qui dépend principalement des électrons s de l'atome qui sont les seuls à avoir une contribution directe significative dans le noyau et indirectement par les autres électrons de l'atome et par les atomes voisins qui modifient les fonctions d'onde des électrons s. Si on néglige l'effet des électrons de cœur, les valeurs de $\rho(0)$ pour différents environnements du ^{57}Fe reflètent directement les variations du nombre d'électrons 4s(Fe) et indirectement les nombres d'électrons 4p(Fe) et 3d(Fe). Les variations de $\rho(0)$ fournissent donc des informations sur l'état d'oxydation du fer via la configuration électronique 3dⁿ(Fe) et plus généralement sur la structure électronique du fer. Le déplacement isomérique peut donc être utilisé pour distinguer différents types de matériaux en fonction de cette propriété (**figure 16**).

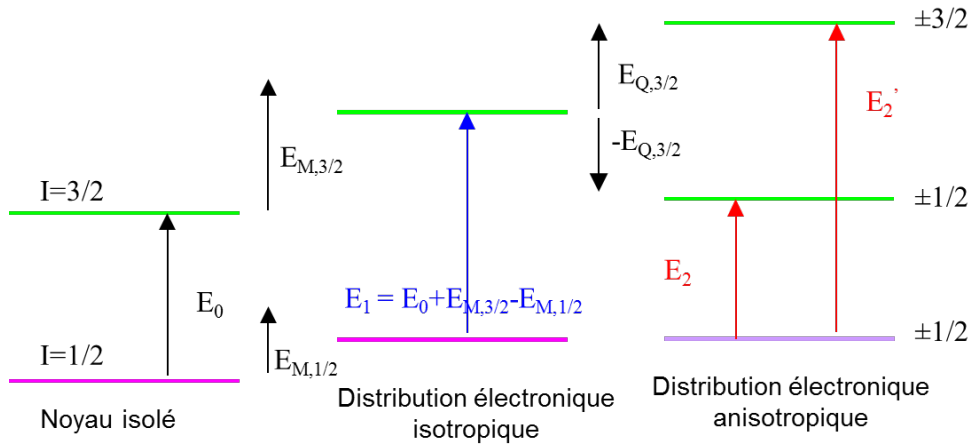


Figure 15: Transitions nucléaires dans un noyau ^{57}Fe isolé, dans un environnement isotropique (origine de δ) et anisotropique (origine de Δ).

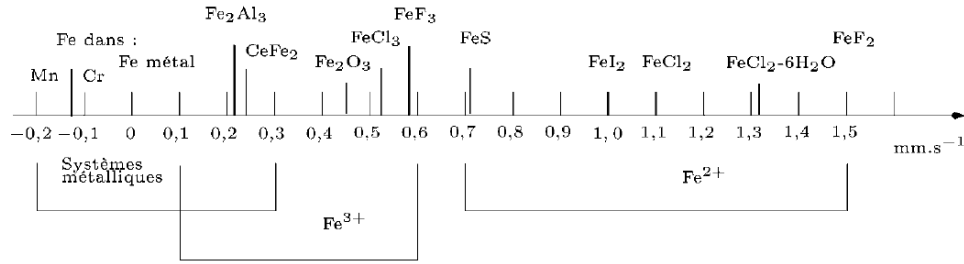


Figure 16: Déplacements isomériques du ^{57}Fe , δ , par rapport à $\alpha\text{-Fe}$ de différentes phases à base de fer.

1.9.4. Interaction électrique quadripolaire

Dans le cas d'une distribution anisotrope de charges autour du noyau, l'interaction entre le moment quadripolaire du noyau, Q , lié à sa forme ellipsoïdale quand $I > 1/2$ ($Q_{3/2}(^{57}\text{Fe}) = 0,1$ barn) et le gradient de champ électrique au sein du noyau due à l'anisotropie de charges provoque à un éclatement du niveau nucléaire $I = 3/2$ en deux sous niveaux de spins magnétiques nucléaires : $m = \pm 1/2$ et $\pm 3/2$ avec un décalage en énergie $\pm E_{Q,3/2}$ par rapport à $E_{M,3/2}$ (Figure Mos2). On a donc deux transitions nucléaires possibles d'énergies E_2 et E_2' , et le spectre Mössbauer est un doublet dont les deux pics sont séparés par l'énergie $\Delta = E_2' - E_2$, désignée éclatement quadripolaire:

$$\Delta = \frac{1}{2} e Q V_{ZZ} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (17)$$

où Q est la valeur du moment quadripolaire pour $I = 3/2$ ($Q_{3/2}(^{57}\text{Fe}) = 0,1$ barn), V_{ZZ} est la composante du tenseur des gradients de champ électrique dans le système d'axes principaux X, Y, Z dont la valeur absolue est la plus élevée et η est le paramètre d'asymétrie défini par :

$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}, \text{ avec } |V_{ZZ}| > |V_{YY}| > |V_{XX}| \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad (18)$$

L'éclatement quadripolaire dépend principalement de V_{ZZ} et dans une moindre mesure (<15%) de η . Il reflète l'anisotropie de la distribution de charge électronique, principalement des électrons de valence 3d pour Fe, et sa valeur traduit l'asymétrie structurale locale, la nature des voisins et l'état de spin.

A noter que $\rho(0)$, V_{ZZ} et η peuvent être évalués par des calculs quantiques avec une bonne précision (ex : Wien2k) pour une analyse quantitative des valeurs expérimentales ou pour prédire les valeurs à partir d'un modèle structural.

1.9.5. Interaction magnétique

L'interaction entre le moment magnétique nucléaire, μ , et le champ magnétique au centre du noyau (champ magnétique hyperfin), B_{HF} , conduit à un éclatement des niveaux $I = 1/2$ et $I = 3/2$ respectivement en 2 sous-niveaux ($m = -1/2, +1/2$) et en 4 sous-niveaux ($m = -1/2, +1/2, -3/2, +3/2$). Les variations d'énergie de ces sous-niveaux par rapport à $E_{M,I}$ sont :

$$E(m_I) = -g_I \beta_N m_I B_{HF} \quad (19)$$

où g_I est le facteur de Landé nucléaire ($g_{I=1/2}(^{57}\text{Fe}) = 0,18$, $g_{I=3/2}(^{57}\text{Fe}) = -0,103$), β_N est le magnéton nucléaire ($5 \cdot 10^{-27} \text{ Am}^2$) et m_I est le spin magnétique nucléaire ($m_{I=1/2} = \pm 1/2$, $m_{I=3/2} = \pm 1/2, \pm 3/2$).

Les règles de sélection imposent 6 transitions nucléaires entre les sous-niveaux. Le spectre Mössbauer est formé de 6 raies dont les intensités relatives pour une poudre sont théoriquement 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3 (**figure 17**). Les différences d'énergie entre les raies spectrales permettent de mesurer le champ magnétique hyperfin. En absence de champ extérieur, le champ hyperfin reflète différents types d'interactions avec le moment magnétique nucléaire : interaction de contact de Fermi (différence entre les densités au noyau des électrons s de spins haut et bas), interactions avec les moments magnétiques orbitaux et de spin des électrons. Ces interactions issues d'électrons de spins non appariés dépendent de l'état d'oxydation et de l'état de spin de l'atome. Le solide peut être magnétiquement ordonné, ou paramagnétique si le temps de relaxation des spins électroniques est élevé. La valeur du champ magnétique hyperfin permet aussi d'identifier certaines phases, par exemple : $B_{HF}(\alpha\text{-Fe}) = 33 \text{ T}$.

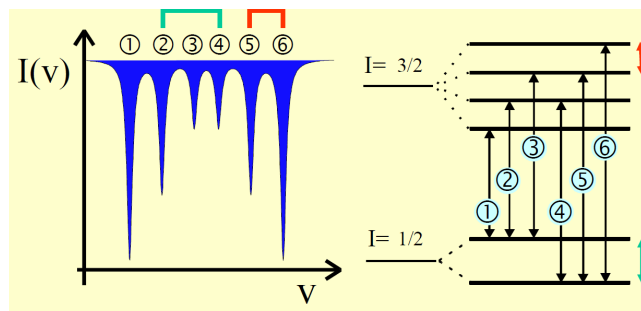


Figure 17: Éclatements magnétiques des niveaux nucléaires $I=1/2$ et $I=3/2$ et les 6 transitions nucléaires pour un noyau ^{57}Fe isolé (droite). Représentation schématique du spectre Mössbauer (gauche).

La température a en général un faible effet sur le déplacement isomérique et l'éclatement quadripolaire sauf en cas de changement structural important (transition de phase). Cependant, son effet est plus marqué sur l'éclatement magnétique lors des transitions magnétiques, et une analyse en température peut fournir des informations complémentaires.

1.9.6. Le facteur Lamb-Mössbauer

Dans l'absorbeur, seule une partie des noyaux de l'isotope ^{57}Fe vont absorber les photons γ sans effet de recul, alors que les autres noyaux du même isotope vont transmettre une partie de l'énergie au réseau. La fraction de photons γ absorbés/émis sans effet de recul est appelé facteur Lamb-Mössbauer : f . La valeur de f dépend des propriétés vibrationnelles du matériau et de la température. Pour un solide de Debye : f diminue quand la température de Debye du solide (caractéristique de la rigidité du réseau) diminue et quand la température augmente. Ainsi l'intensité des raies du spectre Mössbauer augmente avec le nombre d'atomes de fer dans l'échantillon, la rigidité des phases présentes et quand la température diminue. On peut ainsi faire varier la température pour améliorer le rapport signal ou distinguer/quantifier des phases ayant des valeurs de f très différents.

1.9.7. Conditions expérimentales

Les échantillons Mössbauer sont réalisés sous forme de pastilles circulaires ($d = 1 \text{ cm}$) constituées du matériau sous forme de poudre et d'un liant (colle Apiezon). La masse volumique de l'échantillon est de l'ordre de 1 mg/cm^2 et son épaisseur doit être suffisamment faible (environ $0,5 \text{ mm}$) pour réduire la distorsion du signal. Les spectres ont été enregistrés à différentes températures en entre 6 et 300 K. La quantité de fer dans les échantillons étant faible ($\approx 8\%$ atomique) les spectres ont été enregistrés sur des durées variant de quelques heures à plusieurs jours.

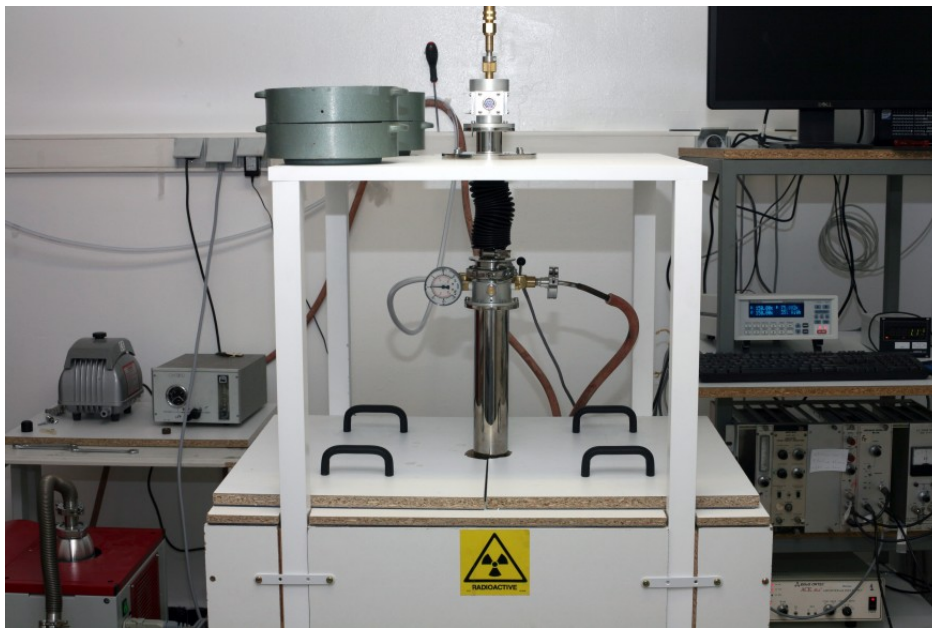


Figure 18: Spectromètre Mössbauer [26]

1.10. RESONANCE PARAMAGNETIQUE ÉLECTRONIQUE (RPE)

1.10.1. Introduction

La Résonance Paramagnétique Électronique (RPE), également connue sous l'acronyme anglais EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*), est une technique spectroscopique dédiée à l'étude des espèces paramagnétiques [40-42], c'est-à-dire des espèces chimiques contenant un ou plusieurs électrons non appariés. Introduite dans les années 1940 par Zavoïsky, elle s'est imposée comme un outil analytique de choix en science des matériaux pour la caractérisation des défauts ponctuels, des ions de transition, des radicaux libres, et plus généralement des états électroniques localisés dans les solides ou solutions.

Dans le contexte des matériaux fonctionnels, la RPE permet d'obtenir des informations précises sur la nature chimique, l'environnement local et la symétrie des centres paramagnétiques présents, tout en renseignant sur leur dynamique via les temps de relaxation spin-réseau et spin-spin [43, 44].

1.10.2. Effet Zeeman

Lorsqu'un électron non apparié est plongé dans un champ magnétique externe $\vec{B}_0$, son moment magnétique interagit avec ce champ, ce qui induit une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie associés à son spin. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Zeeman [45-48].

Le moment magnétique d'un électron lié à son spin $\vec{S}$ est donné par :

$$\vec{\mu}_s = -g\mu_B\vec{S} \quad (20)$$

Où :

- g est le facteur de Landé (ou facteur g) ;
- $\mu_B = e\hbar/2m_c \approx 9.274 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ est le magnéton de Bohr ;
- $\vec{S}$ est l'opérateur de spin de l'électron.

En présence d'un champ magnétique uniforme $\vec{B}_0$, orienté selon l'axe z , l'énergie d'interaction magnétique est décrite par l'hamiltonien :

$$H_z = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_0 = g\mu_B B_0 S_z \quad (21)$$

Les valeurs propres de l'opérateur S_z sont $m_s\hbar$, avec $m_s = \pm 1/2$ pour un électron. Les niveaux d'énergie deviennent donc :

$$E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} g \mu_B B_0 \quad (22)$$

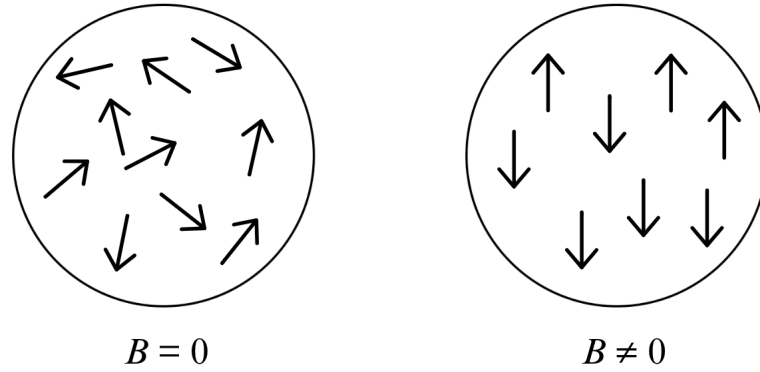


Figure 19: Orientation des spins électroniques en présence ou en absence de champ magnétique

La séparation énergétique induite entre ces deux niveaux (dite éclatement de Zeeman) est :

$$\Delta E = E_+ - E_- = g \mu_B B_0 \quad (23)$$

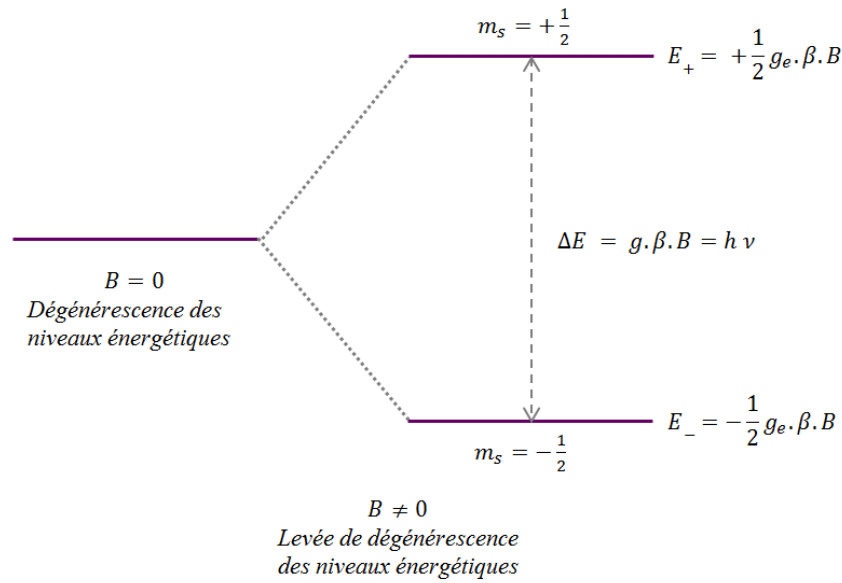


Figure 20: Représentation des niveaux énergétiques des spins électroniques ($S = 1/2$) en présence d'un champ [49]

L'effet Zeeman est à la base même de la spectroscopie RPE. En effet, si l'on applique un rayonnement électromagnétique (micro-onde) de fréquence ν , celui-ci peut induire des transitions entre les deux niveaux spin $m_s = -1/2 \rightarrow +1/2$, à condition que la condition de résonance soit satisfaite :

$$h\nu = \Delta E = g \mu_B B_0 \Rightarrow B_0 = \frac{h\nu}{g \mu_B} \quad (24)$$

où h est la constante de Planck. Dans une expérience typique, la fréquence micro-onde ν est fixée (par exemple 9,5 GHz en bande X), et c'est le champ magnétique B_0 qui est balayé. Lorsque ce champ atteint la valeur satisfaisant la condition de résonance, une absorption du rayonnement est observée, ce qui constitue le signal RPE.

Ce phénomène se manifeste alors sous la forme d'un pic (ou raie) sur le spectre RPE, centré autour d'un champ de résonance B_{res} , lié au facteur g du système étudié :

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B_{res}} \quad (25)$$

Cette valeur du facteur g est caractéristique du centre paramagnétique observé, et reflète à la fois la nature chimique de l'entité électronique et son environnement local (symétrie, interactions spin-orbite, etc.).

Ainsi, l'effet Zeeman constitue le fondement énergétique de la RPE : sans la levée de dégénérescence induite par le champ magnétique, aucune transition de spin n'aurait lieu, et la résonance ne pourrait être observée.

1.10.3. Le facteur g

Le facteur g , également appelé facteur de Landé, est un paramètre fondamental de la spectroscopie RPE. Il relie l'énergie d'interaction magnétique entre le spin électronique et le champ magnétique externe à la fréquence de résonance. Il représente une empreinte électronique du centre paramagnétique, influencée par la nature chimique de l'espèce observée, son état d'oxydation, sa symétrie locale, et les interactions spin-orbite.

À partir de la condition de résonance :

$$h\nu = g\mu_B B_{res} \Rightarrow g = \frac{h\nu}{\mu_B B_{res}} \quad (26)$$

où :

- h est la constante de Planck ;
- ν est la fréquence micro-onde utilisée (ex. 9,5 GHz en bande X) ;
- μ_B est le magnéton de Bohr ;
- B_{res} est le champ magnétique à la résonance.

Cette relation permet de calculer expérimentalement la valeur de g , en mesurant B_{res} pour une fréquence ν connue.

Pour un électron libre (non lié à un noyau), la valeur théorique du facteur g est donnée par la mécanique quantique relativiste :

$$g_e = 2,00231930436256 \quad (27)$$

Toute déviation par rapport à cette valeur dans un système réel reflète l'effet de l'environnement chimique et structural sur l'électron non apparié.

1.10.4. Anisotropie du facteur g

Dans les systèmes réels (molécules, ions métalliques, défauts cristallins...), les électrons ne sont pas totalement libres, mais confinés dans des orbitales atomiques ou moléculaires. Cela induit une anisotropie du facteur g, c'est-à-dire que sa valeur dépend de la direction du champ magnétique appliqué par rapport aux axes de symétrie du système :

$$H = \mu_B \vec{B} \cdot \hat{g} \cdot \vec{S} \quad (28)$$

où :

- $\hat{g}$ est un tenseur 3×3 ;
- $\vec{S}$ est l'opérateur de spin ;
- $\vec{B}$ est le champ magnétique appliqué.

Les valeurs propres de ce tenseur donnent les composantes principales g_x , g_y , g_z , et permettent de caractériser la symétrie du site paramagnétique :

- Si $g_x = g_y = g_z$, le système est isotrope (symétrie sphérique ou cubique),
- Si $g_x = g_y \neq g_z$, le système est axial (symétrie axiale : cylindrique ou tétragonale),
- Si $g_x \neq g_y \neq g_z$, le système est anisotrope (symétrie orthorhombique, monoclinique ou triclinique).

Cette anisotropie donne lieu à des spectres élargis ou multiplets, notamment dans les échantillons désordonnés comme les poudres ou les verres, où les orientations sont distribuées aléatoirement dans l'espace.

La valeur du facteur g permet de :

- identifier l'élément chimique et le degré d'oxydation du centre paramagnétique (ex. Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}) ;
- déterminer le degré d'interaction spin-orbite (via les écarts à g_e) ;
- étudier l'effet du champ cristallin ou de la symétrie locale ;
- comparer l'environnement chimique dans des séries de matériaux.

Par exemple :

- Un facteur g proche de 2 indique un système de type radical organique ou un ion de transition à spin élevé peu affecté par le champ cristallin.
- Des valeurs $g \ll 2$ ou $g \gg 2$ signalent des interactions spin-orbite fortes, typiques de certains ions lourds comme Gd^{3+} , Bi^{2+} , etc.

1.10.5. Interaction hyperfine

L'interaction hyperfine découle du couplage entre le spin électronique $\vec{S}$ et le spin nucléaire $\vec{I}$, et s'exprime par le terme $A\vec{S} \cdot \vec{I}$, où A est la constante de couplage hyperfin. Elle provoque un éclatement des lignes spectrales RPE en multiplets, proportionnel au nombre de niveaux nucléaires $(2I + 1)$. Ce couplage est un outil essentiel pour identifier les noyaux proches et évaluer les distances spin-spin [44].

Cette interaction produit un éclatement supplémentaire des niveaux Zeeman électroniques et génère une structure fine dans les spectres RPE.

Elle constitue une signature essentielle du noyau impliqué (hydrogène, azote, manganèse, etc.) et permet d'accéder à des informations structurales fines, telles que la distribution des spins, la distance électron-noyau, ou encore la nature de l'environnement local.

1.10.6. Phénomène de relaxation des spins électroniques

Dans le contexte de la Résonance Paramagnétique Électronique, le terme « relaxation » désigne l'ensemble des processus par lesquels les spins électroniques excités reviennent à leur état d'équilibre après une transition induite par le rayonnement micro-onde. Ces phénomènes sont essentiels pour comprendre la forme, l'intensité et la dynamique des signaux RPE.

Sans relaxation, il ne serait pas possible de maintenir un déséquilibre de population entre les niveaux Zeeman, et donc d'induire une absorption résonante continue. En d'autres termes, la relaxation permet au système de « recycler » les spins, ce qui est fondamental pour l'observation d'un signal stable en spectroscopie RPE.

À température ambiante, en présence d'un champ magnétique externe B_0 , la population des électrons dans les deux niveaux Zeeman E_+ et E_- suit une distribution de Boltzmann :

$$\frac{n_+}{n_-} = e^{\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)} = e^{\left(-\frac{g\mu_B B_0}{kT}\right)} \quad (29)$$

où :

- n_+ et n_- sont les populations respectives des états $m_s = +1/2$ et $m_s = -1/2$;
- $\Delta E = g\mu_B B_0$ est la séparation Zeeman ;
- k est la constante de Boltzmann ;
- T est la température absolue.

Dans une expérience RPE, des micro-ondes sont appliquées pour induire des transitions entre ces deux niveaux. Mais à forte puissance, les transitions deviennent si nombreuses que les

populations des deux niveaux tendent à s'égaliser. Cette égalisation entraîne une réduction de la différence de population, ce qui diminue l'absorption de l'énergie électromagnétique. Le signal détecté décroît alors, et ne reflète plus fidèlement la concentration de centres paramagnétiques. Ce phénomène est appelé saturation. L'apparition d'un signal RPE mesurable suppose donc l'existence d'un mécanisme qui restaure constamment l'équilibre de population entre les deux niveaux de spin.

les spins retournent à l'état d'équilibre selon deux mécanismes de relaxation :

- La relaxation spin-réseau (temps T_1) correspond à la dissipation de l'énergie absorbée dans le réseau via les phonons.
- La relaxation spin-spin (temps T_2) correspond au déphasage des spins entre eux.

Ces processus influencent l'intensité et la largeur des raies du spectre :

$$\Delta H \propto \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) \quad (30)$$

En règle générale, T_1 est plus grand que T_2 , de sorte que l'élargissement de la raie est majoritairement contrôlé par les interactions entre spins. La valeur de T_2 augmente avec l'éloignement spatial entre les centres paramagnétiques.

Lorsque T_1 est faible, la durée de vie des états de spin est réduite, ce qui entraîne un élargissement des niveaux d'énergie conformément au principe d'incertitude $\Delta E \cdot \Delta t > \hbar$, où Δt peut être assimilé à T_1 . Dans ce cas, on obtient :

$$\Delta H \propto \frac{1}{T_1} \quad (31)$$

De plus, le temps de relaxation T_1 est dépendant de la température T , suivant une loi empirique de la forme :

$$T_1 \propto T^{-n} \quad (32)$$

où l'exposant n dépend du mécanisme dominant de relaxation. Ainsi, pour augmenter la résolution spectrale, on cherche à réduire ΔH , ce qui nécessite de diminuer la température du système.

Dans ce contexte, des températures cryogéniques sont couramment utilisées, notamment celles correspondant aux points d'ébullition de l'azote liquide (77 K) ou de l'hélium liquide (4,2 K), permettant d'atteindre des temps de relaxation plus longs et des raies plus fines.

1.10.7. Conditions expérimentales

L'analyse par RPE a été réalisée afin de caractériser les propriétés paramagnétiques des matériaux $\text{BiFAPSO}_4\text{-5}$ dopé à 5 % de bismuth (BF5) et $\text{FAPSO}_4\text{-5}$ en absence de Bi (FS2). Cette technique a permis de sonder la présence éventuelle de centres contenant des électrons non appariés ainsi que leur environnement électronique local.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre *Bruker Elexsys E500* fonctionnant en onde continue (CW) sur la bande X (9 à 10 GHz), tel qu'illustré à la **figure 21**. Cet appareil est équipé d'une cavité haute sensibilité de type *super high-Q cavity* et permet le montage de cryostats pour les mesures à basse température. Des tubes en quartz haute pureté, d'un diamètre interne de 3 mm, ont été utilisés pour contenir les échantillons.

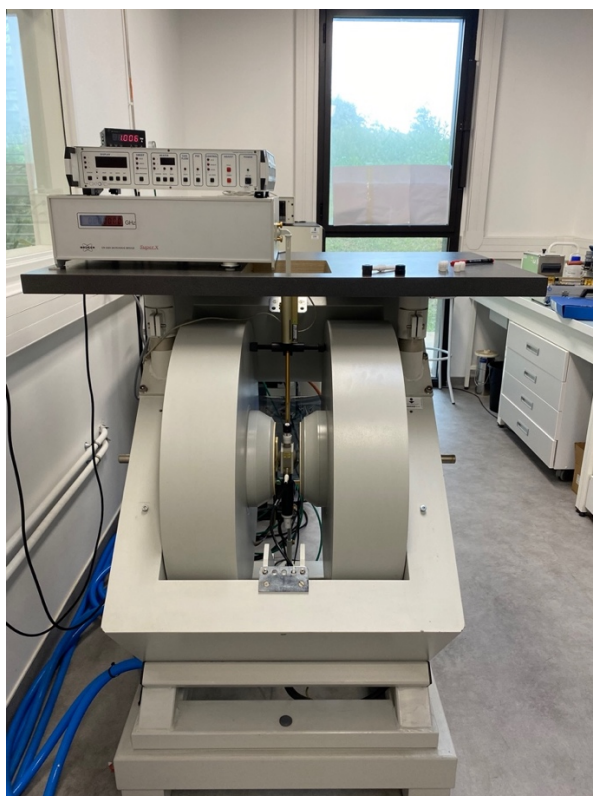


Figure 21: Spectrométrie de Résonance Paramagnétique Électronique

La préparation des échantillons a consisté à introduire une fine quantité de poudre (environ 10-20 mg) dans un tube en quartz (**figure 22**) par simple immersion directe dans le matériau, de manière à obtenir une masse contrôlée. Une balance analytique de haute précision a été utilisée pour ajuster la quantité. Le tube ainsi préparé a ensuite été inséré au centre de la cavité résonante, dans une zone de champ magnétique uniforme entre les deux éléments circulaires de l'appareil.

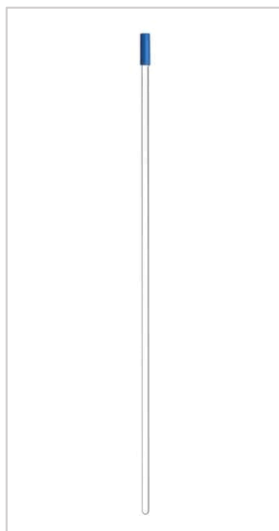


Figure 22: Tube en quartz haute pureté (diamètre = 3 mm)

Le système a été équipé d'un cryostat à hélium pompé, permettant de contrôler la température de l'échantillon dans une plage allant de 300 K à 100 K. Pour les mesures effectuées dans ce travail, la température a été fixée à 100 K.

Les conditions de mesure utilisées étaient les suivantes :

- **Plage de balayage du champ magnétique :** 100 G à 6100 G ;
- **Puissance des micro-ondes :** 25 dB (soit environ 0,63 mW) ;
- **Amplitude de modulation :** 4 G ;
- **Fréquence micro-onde :** ~9,5 GHz (bande X).

Les spectres ont été enregistrés sous forme de dérivée de l'absorption du signal en fonction du champ magnétique $dI(B)/dB$. Cette détection sous forme de dérivée de l'absorption est couramment utilisée en spectroscopie RPE afin d'améliorer le rapport signal/bruit et de permettre une localisation plus précise des raies de résonance grâce à la modulation du champ magnétique et à la détection synchrone. Le diphenyle picrylhydrazyle (DPPH) pourra être utilisé comme référence externe pour le facteur g , avec une valeur standard de 2,0036 (à 3314 G).

1.11. SPECTROMETRIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE EN ROTATION A L'ANGLE MAGIQUE (RMN-MAS)

1.11.1. Introduction

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [50, 51] est une technique spectroscopique puissante, largement utilisée en science des matériaux pour sonder les environnements atomiques locaux de manière non destructive [52-55]. Appliquée aux matériaux solides, elle permet notamment d'étudier l'organisation structurale autour des noyaux magnétiquement actifs (tels que ^1H , ^{13}C , ^{21}Si , ^{27}Al ou ^{31}P), d'identifier des sites cristallographiquement distincts et d'analyser la dynamique locale des atomes dans les réseaux cristallins ou amorphes.

La RMN appliquée aux solides repose sur les mêmes principes que la RMN appliquée aux liquides particulièrement utilisée en chimie. Elle présente toutefois des aspects plus complexes dus aux interactions anisotropes (couplages dipolaires, anisotropie chimique, interaction quadripolaire) qui ne sont pas moyennées par le mouvement moléculaire rapide. Ces interactions, loin d'être un obstacle, apportent des informations structurales riches, en particulier lorsqu'elles sont traitées par des méthodes à haute résolution telles que la rotation à l'angle magique (*Magic Angle Spinning*, MAS) [56, 57].

Dans ce travail, on a utilisé la RMN-MAS afin d'améliorer la résolution spectrale. En effet, en RMN du solide, les interactions anisotropes, comme l'anisotropie chimique ou les couplages dipolaires, induisent un élargissement significatif des raies, limitant l'interprétation structurale. La rotation rapide de l'échantillon autour d'un axe incliné à $\theta=54,74^\circ$ par rapport au champ magnétique B_0 , dit angle magique car $\cos^2\theta=1/3$ (**figure 23**), permet d'annuler la contribution des termes anisotropes d'ordre 2 dans l'hamiltonien. Ainsi, la RMN-MAS restitue des spectres étroits et bien résolus, proches de ceux observés en phase liquide, ce qui facilite la distinction entre des sites cristallographiquement non équivalents. Ce procédé s'est révélé indispensable pour caractériser les environnements locaux de noyaux tels que ^{21}Si , ^{27}Al ou ^{31}P dans les solides analysés dans ce travail.

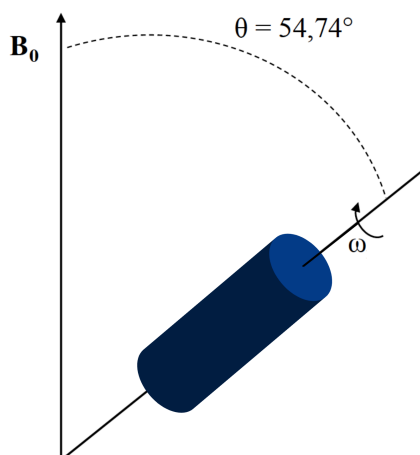


Figure 23: Schéma d'un rotor tournant à la vitesse ω autour d'un axe incliné à l'angle magique $54,74^\circ$ par rapport au champ magnétique B_0

1.11.2. Moment magnétique nucléaire et spin

Tout noyau atomique possédant un spin nucléaire non nul ($I \neq 0$) génère un moment magnétique $\vec{\mu}$, proportionnel à son spin via la relation (**figure 24**) :

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (33)$$

où γ est le rapport gyromagnétique du noyau considéré. Pour un noyau donné, le spin I peut prendre des valeurs entières ou demi-entières, et les états quantiques correspondants sont associés à $2I + 1$ niveaux d'énergie.

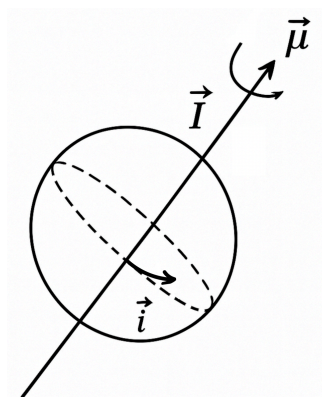


Figure 24: Moment magnétique de spin $\vec{\mu}$

Les noyaux de spin $I = 1/2$ (comme ^1H ou ^{31}P) sont particulièrement adaptés aux expériences de RMN solide du fait de l'absence d'interaction quadripolaire, simplifiant l'interprétation spectrale.

1.11.3. Interaction avec un champ magnétique externe B_0 (effet Zeeman nucléaire)

Lorsqu'un noyau est soumis à un champ magnétique statique B_0 , le moment magnétique nucléaire interagit avec ce champ selon l'hamiltonien de Zeeman :

$$H_z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (34)$$

Cela conduit à une séparation des niveaux d'énergie nucléaire (levée de dégénérescence (**figure 25**)), dont l'écart est donné par :

$$\begin{aligned} \Delta E &= \hbar\omega_0 = \hbar\gamma B_0 \\ B_0 &> 0 \end{aligned} \quad (35)$$

Cette séparation d'énergie est à l'origine du phénomène de résonance, qui se manifeste lorsque l'échantillon est irradié par un champ radiofréquence de fréquence égale à ω_0 : c'est l'effet Zeeman, fondement de la spectroscopie RMN [58-59].

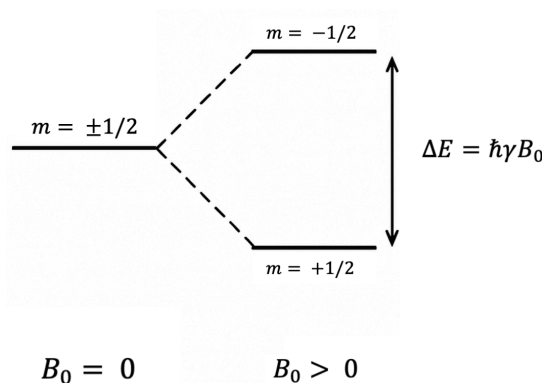


Figure 25: Dégénérescence des niveaux d'énergie en présence d'un champ magnétique (effet Zeeman) B_0

1.11.4. Fréquence de Larmor

La fréquence de Larmor ω_0 correspond à la fréquence de précession du moment magnétique nucléaire autour du champ magnétique statique B_0 . Cette précession résulte de l'effet du couple magnétique exercé par B_0 sur le moment magnétique nucléaire $\vec{\mu}$, et elle est définie par la relation :

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (36)$$

où γ est le rapport gyromagnétique spécifique à chaque type de noyau. Cette fréquence est donc caractéristique à la fois du noyau considéré (par exemple : $\gamma_H = 42,58$ MHz/T, $\gamma_P = 17,24$ MHz/T) et de l'intensité du champ externe.

C'est à cette fréquence que se produit le phénomène de résonance lorsque l'on applique un champ radiofréquence B_1 perpendiculaire à B_0 . Ce champ alternatif permet d'induire des transitions entre les niveaux d'énergie séparés par l'effet Zeeman. En RMN du solide, la fréquence de Larmor détermine également le positionnement des raies spectrales et influence la sensibilité et la résolution du spectre.

Le choix du champ B_0 est donc stratégique, car il conditionne à la fois la séparation énergétique entre les niveaux spin, la fréquence d'irradiation, et l'intensité du signal mesuré.

1.11.5. Déplacement chimique

Le déplacement chimique est une grandeur fondamentale en RMN, qui reflète les variations de l'environnement électronique local autour du noyau étudié. Lorsqu'un noyau est plongé dans un champ magnétique B_0 , les électrons environnants génèrent à leur tour des courants de circulation qui induisent un champ local opposé, réduisant ainsi le champ effectif ressenti par le noyau. Ce phénomène de blindage modifie la fréquence de résonance selon la relation :

$$\omega = \omega_0(1 - \sigma) \quad (37)$$

où ω est la fréquence de résonance observée, ω_0 celle du noyau sensible au champ externe (fréquence de Larmor), et σ le paramètre de blindage électronique, fortement dépendant de la nature chimique et structurale du site atomique.

En RMN du solide, le déplacement chimique n'est pas isotrope comme en phase liquide, mais présente une anisotropie (*CSA – Chemical Shift Anisotropy*), car le blindage varie selon la direction du champ B_0 par rapport au système électronique local. Cette anisotropie se manifeste par un élargissement des raies RMN en absence de rotation de l'échantillon.

Cependant, la technique la rotation à l'angle magique permet de se débarrasser de cet élargissement, conduisant à des spectres mieux résolus, où le déplacement chimique moyen est directement observable. Ce paramètre est essentiel pour distinguer les sites localement différents pour un même élément dans des phases cristallisées (sites cristallographiques) ou amorphes, et permet de déduire des informations sur la symétrie locale, le type de liaison, ou encore les effets de substitution chimique.

1.11.6. Retour à l'état d'équilibre

Après excitation par un champ radiofréquence, le système nucléaire retourne progressivement à son état d'équilibre thermique. Ce retour est régi par deux temps de relaxation fondamentaux, qui traduisent les mécanismes de dissipation de l'énergie absorbée par les spins :

- **Temps de relaxation longitudinale (T_1)** : il caractérise le retour progressif de l'aimantation M_z le long de la direction du champ externe B_0 , par échange d'énergie avec le réseau (relaxation spin-réseau).

- **Temps de relaxation transversale (T_2):** il décrit la perte de cohérence entre les spins dans le plan perpendiculaire à B_0 , liée aux interactions spin-spin et aux inhomogénéités locales.

Ces constantes de temps T_1 et T_2 sont sensibles à l'environnement local des noyaux et aux interactions internes (dipolaires, quadripolaires, etc.). Leur mesure fournit des informations précieuses sur la mobilité moléculaire, les désordres structuraux et les dynamismes locaux dans les solides.

1.11.7. Conditions expérimentales

a. Aluminium et Phosphore

L'analyse par RMN du solide a été réalisée afin de caractériser l'environnement chimique local des noyaux d'aluminium ^{27}Al et de phosphore ^{31}P dans différents matériaux de type AFI, à savoir : l' $\text{AlPO}_4\text{-5}$ non dopé (A0), le $\text{BiFAPSO}_4\text{-5}$ triplement dopé au Bi, Si et le Fe (BF5), le $\text{BiFAPSO}_4\text{-5}$ co-dopé au Si et Bi (BS5) et le $\text{FAPSO}_4\text{-5}$ co-dopé Si, Fe (FS2). Cette technique permet de sonder la symétrie locale, la coordinence des atomes, ainsi que la présence éventuelle de défauts structuraux ou de désordre cristallin dans le réseau.

Les spectres RMN-MAS ont été acquis à l'aide d'un spectromètre VARIAN VNMRS600 fonctionnant à 600 MHz, équipé d'un aimant "Wide Bore" de 14,1 T (**figure 26**). L'acquisition a été réalisée à l'aide d'une sonde VARIAN T3 MAS (**figure 27**) utilisant des rotors en ZrO_2 de 3,2 mm (**figure 28**), avec une vitesse de rotation fixée à 20 kHz afin de réduire l'anisotropie du déplacement chimique et d'améliorer la résolution spectrale. Cette configuration est particulièrement adaptée à l'étude des matériaux solides contenant des noyaux quadripolaires tels que ^{27}Al .



Figure 26: Spectromètre de Résonance Magnétique Nucléaire en rotation à l'angle magique (RMN-MAS) utilisé pour l'étude du ^{27}Al et du ^{31}P



(a)



(b)



(c)

Figure 27: Sonde VARIAN T3 MAS (Magic Angle Spinning ou rotation à l'angle magique)

La préparation des échantillons pour les mesures RMN-MAS pour les noyaux ^{27}Al et ^{31}P doit être réalisée méticuleusement afin de garantir l'homogénéité optimale du remplissage des rotors MAS. Après un séchage préalable des poudres, environ 200 mg de matériau ont été introduits dans des rotors en zircone (ZrO_2) de 3,2 mm de diamètre, adaptés aux mesures à haute vitesse de rotation.



Figure 28: Rotors en ZrO_2 de 3,2 mm

Le remplissage a été effectué à l'aide d'un ensemble d'outils spécifiques (**figure 29**).

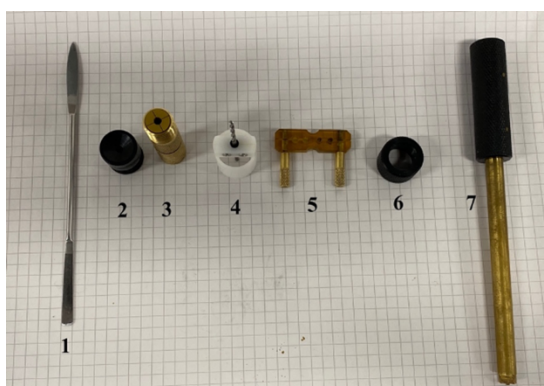


Figure 29: Outils de remplissage du rotor de 3,2 mm

- **1** - Spatule : pour manipuler la poudre fine ;
- **2** - Outil de compactage (piston en laiton avec embout noir) : pour tasser délicatement l'échantillon dans le rotor ;
- **3** - Support en Téflon avec embout métallique : base de maintien du rotor pendant le remplissage ;
- **4** - Vis en inox : pour déboucher ou vider le rotor ;
- **5** - Outil de pose d'obturateurs : pour pousser les bouchons (caps) dans le rotor sans les endommager ;
- **6** - Bague de maintien : pour maintenir le rotor au bon niveau dans le support et aider à aligner la quantité de poudre introduite dans le rotor ;
- **7** - Tasseur avec poignée noire : pour tasser progressivement l'échantillon dans le fond du rotor.

Ces outils permettent de manipuler la poudre fine et d'assurer un compactage régulier sans endommager les rotors sur la **figure 28**. On a utilisé :

- Rotor en zircone (tube blanc/beige) de 3,2 mm de diamètre, utilisé pour l'analyse en ^{27}Al et en ^{31}P ;
- Bouchons (caps) en Vespel (pièces brunes) : obturateurs utilisés pour fermer le rotor hermétiquement. Un cap pointu avec hélice (en bas) sert à faire tourner le rotor, tandis

qu'un second, cylindrique et lisse (en haut), est coloré moitié en noir et moitié en blanc afin de détecter la vitesse de rotation du rotor une fois introduit dans l'appareil.

Les spectres de ^{27}Al ont été enregistrés en mode quantitatif *Single Pulse*, avec découplage du proton ^1H . Les acquisitions ont été réalisées avec un temps de recyclage de 1 s et une impulsion radiofréquence de $\pi/12$ d'une durée de $1\mu\text{s}$.

Le déplacement chimique a été calibré à l'aide d'une référence secondaire de nitrate d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, dont le signal a été positionné à 0 ppm. La fenêtre d'acquisition était de 192 kHz et le filtrage spectral (*line broadening*) a été fixé à 50 Hz.

Pour les noyaux de ^{31}P , les spectres ont également été acquis en mode quantitatif *Single Pulse*, avec découplage ^1H . Une impulsion $\pi/2$ de 4 μs a été utilisée. Le temps de recyclage a été adapté selon la composition des échantillons :

- 600 s pour ceux contenant du fer Fe ;
- 10 s pour les autres.

La calibration du déplacement chimique a été effectuée à l'aide d'une référence secondaire de Dihydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4 , dont le signal a été fixé à 4,1 ppm. La fenêtre d'acquisition était de 250 kHz, et le filtrage a été ajusté à 30 Hz pour l'échantillon BS5, et 50 Hz pour les autres.

L'analyse en ^{27}Al a pris environ une **demi-journée** pour chaque échantillon. Celle en ^{31}P a nécessité **une journée entière** pour chaque matériau. Quant à celle en ^{29}Si , elle a pris **un week-end entier** pour deux échantillons.

b. Silicium

L'analyse par RMN du solide a également été réalisée afin de caractériser l'environnement chimique local du silicium ^{29}Si dans les matériaux $\text{BiFAPSO}_4\text{-5}$ dopé au Bi, Fe et Si (BF5), et $\text{FAPSO}_4\text{-5}$ co-dopé au Fe et au Si (FS2). L'objectif était d'identifier les différents environnements structuraux du silicium et d'évaluer la répartition de ce dernier dans le réseau cristallin, notamment en lien avec les substitutions tétraédriques P/Si ou bien 1 Al,1 P/2 Si.

Les spectres RMN-MAS de ^{29}Si ont été acquis à l'aide d'un spectromètre VARIAN VNMRS400, fonctionnant à 400 MHz, équipé d'un aimant "Wide Bore" de 9,39 T, comme illustré à la **figure 30**. L'acquisition a été réalisée à l'aide d'une sonde VARIAN T3 MAS, utilisant des rotors en ZrO_2 de 7,5 mm, avec une vitesse de rotation adaptée à la géométrie du

rotor. Cette configuration est particulièrement adaptée aux noyaux peu abondants tels que ^{29}Si , pour lesquels un compromis entre sensibilité et résolution est essentiel.



Figure 30: Spectromètre RMN en rotation à l'angle magique (RMN-MAS) utilisé pour l'étude du ^{29}Si

La préparation des échantillons pour les mesures RMN-MAS en ^{29}Si a été réalisée avec soin afin de garantir une quantité suffisante de matière dans le rotor, compte tenu de la faible concentration naturelle du silicium dans les matériaux étudiés. Après un séchage préalable des poudres, environ 300 à 400 mg de matériau ont été introduits dans des rotors en zircone (ZrO_2) de 7,5 mm de diamètre (**figure 31**), choisis spécifiquement pour augmenter la masse d'échantillon analysée et ainsi améliorer le rapport signal/bruit.



Figure 31: Rotors en ZrO_2 de 3,2 mm comparé aux rotors de 7,5 mm (utilisé pour Si) et à une pièce de 1 €

Le remplissage du rotor a été réalisé manuellement, à l'aide d'un tasseur, sans recourir aux autres outils de compactage habituels, ce qui a permis un empilement progressif et homogène de la poudre dans le fond du rotor. Cette approche était suffisante pour ce diamètre de rotor et adaptée à la nature des matériaux. Les analyses RMN-MAS en ^{29}Si ont nécessité des temps de mesure relativement longs, de l'ordre d'un week-end complet par échantillon, afin d'obtenir une intensité de signal exploitable malgré l'abondance isotopique réduite de ^{29}Si .

Les spectres de ^{29}Si ont été enregistrés en mode quantitatif Single Pulse, avec découplage du proton ^1H . Les acquisitions ont été réalisées avec un temps de recyclage de 60 s et une impulsion radiofréquence de $\pi/6$ d'une durée de 2 μs . Les échantillons ont tourné à une vitesse de 5 kHz dans les rotors MAS de 7,5 mm. Le déplacement chimique a été calibré à l'aide d'une référence secondaire de Q8M8H (octakis(diméthylsiloxyl)octasilsesquioxane), dont le signal a été positionné à **-2,25 ppm**. La fenêtre d'acquisition était de 50 kHz, et le filtrage spectral (*line broadening*) a été fixé à 50 Hz.

1.11.8. Traitement des spectres par DMfit

Le traitement des spectres RMN-MAS a été réalisé à l'aide du logiciel DMfit. Ce programme, développé spécifiquement pour l'ajustement de spectres RMN-MAS du solide, permet la modélisation de signaux complexes par décomposition en contributions élémentaires, tout en intégrant les caractéristiques physiques des signaux RMN.

Dans un premier temps, l'élément à analyser est sélectionné via l'interface du logiciel. On réduit ensuite l'intervalle spectral à la zone contenant une seule oscillation spectrale représentative, afin d'isoler la région pertinente pour le traitement. Le traitement de déconvolution est ensuite appliqué, à l'aide d'une fonction pseudo-Voigt, qui combine une

composante gaussienne (élargissement expérimental) et une composante lorentzienne (lié aux temps de relaxation) . L'élargissement gaussien a été fixé à $g_1=0,8$.

Une fois l'ajustement effectué, DMfit fournit les paramètres RMN caractéristiques de chaque signal composant le spectre :

- Le déplacement chimique (position du pic, en ppm),
- La largeur à mi-hauteur (FWHM, en ppm),
- L'intensité de chaque contribution spectrale en unité arbitraire (u.arb).

1.12. ANALYSE PHOTOELECTROCHIMIQUE (PEC)

1.12.1. Introduction

La photoélectrochimie (PEC), issue des premières observations d'Edmond Becquerel en 1839 [60], étudie les phénomènes électrochimiques induits par l'illumination d'interfaces semi-conducteur/électrolyte. Si ses premières applications ont concerné la compréhension fondamentale des transferts de charges, la PEC est aujourd'hui utilisée tant pour la conversion de l'énergie solaire (photo électrolyse de l'eau) que pour la caractérisation des propriétés électroniques et optiques des matériaux semi-conducteurs, en particulier les oxydes métalliques [61-63]. Cette technique s'est imposée par son caractère non destructif, sa capacité à être mise en œuvre in situ ou ex situ, et son aptitude à fournir des informations critiques telles que le type de conduction, la largeur de bande interdite (E_g), le potentiel de bande plate (VFB) ou encore l'activité catalytique [64, 65].

1.12.2. Principe théorique

La photo électrolyse de l'eau repose sur la génération de paires électron-trou sous illumination, suivie de leur séparation et participation aux réactions redox à l'interface semi-conducteur/électrolyte.

- **Matériau photoélectrochimique**

Le matériau utilisé (ex. : BiFAPSO₄₋₅ dans ce travail) est généralement un oxyde semi-conducteur. Il doit posséder un gap d'énergie adéquat et un bon alignement de bandes pour permettre la séparation des charges photoinduites.

- **Réaction d'oxydation de l'eau**

Sous illumination, les électrons excités migrent vers la surface où ils oxydent les molécules d'eau :



- **Réaction de réduction de l'eau**

Les trous (ou électrons selon le type de semi-conducteur) générés peuvent réduire les protons :



- **Électrolyte**

Il assure le transport ionique et la compensation des charges. Dans cette étude, une solution de Na_2SO_4 a été utilisée.

1.12.3. Interface semi-conducteur/électrolyte

a. Dans l'obscurité

Lorsque le semi-conducteur est immergé dans un électrolyte, une jonction se forme au niveau de l'interface, et l'équilibre électrochimique s'établit par égalisation des niveaux de Fermi. Cette interface est composée de trois zones distinctes :

Couche de charge d'espace (CCE) : elle se forme du côté du semi-conducteur. Sous l'effet de la différence de potentiel initiale entre les deux phases, les porteurs de charges mobiles (électrons ou trous) sont soit repoussés, soit attirés vers la surface, ce qui crée une région déplétée ou enrichie selon le type de semi-conducteur et le potentiel appliqué. Cette couche est le siège d'un champ électrique interne qui influence fortement le transport des charges photo-générées.

Couche de Helmholtz (ou couche compacte) : située du côté électrolyte à proximité immédiate de l'interface, elle est constituée d'ions spécifiquement adsorbés et fortement solvatés. Son épaisseur est généralement comprise entre 0,5 et 1 nm.

Couche diffuse (Gouy-Chapman) : au-delà de la couche compacte, elle contient les ions en solution qui participent à la neutralisation de la charge électrostatique. Elle est plus étendue, typiquement jusqu'à une dizaine de nanomètres, et régie par la distribution électrostatique des ions.

L'établissement de l'équilibre thermodynamique conduit à une courbure des bandes électroniques du semi-conducteur à proximité de l'interface. Cette courbure dépend de la position relative du niveau de Fermi du semi-conducteur E_F^{SC} et du potentiel redox de l'électrolyte E_F^{el} :

- Si $E_F^{SC} > E_F^{el}$, des électrons sont transférés du semi-conducteur vers l'électrolyte, provoquant une zone de déplétion (appauvrissement en porteurs majoritaires).
- Si $E_F^{SC} < E_F^{el}$, le semi-conducteur reçoit des électrons, générant une couche d'accumulation.
- Si $E_F^{SC} = E_F^{el}$, l'interface est dite en conditions de bandes plates (aucune courbure).

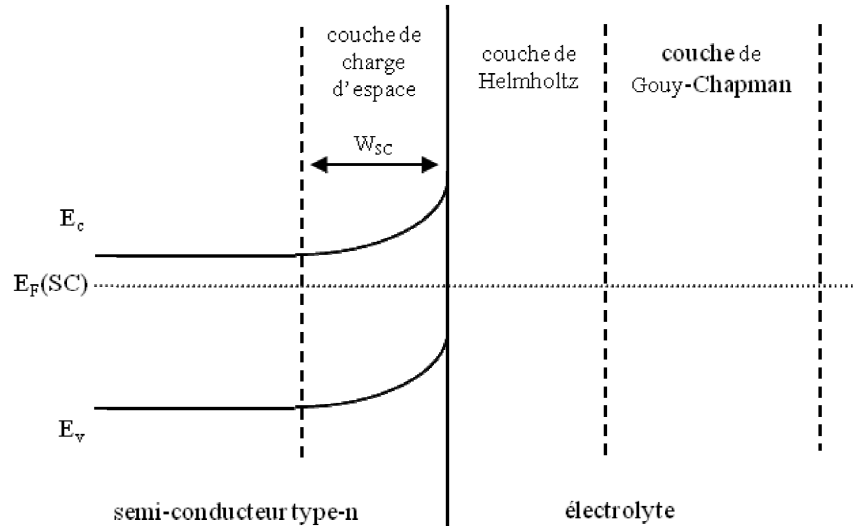


Figure 32: Les différence couches de charges qui se forment au sein de l'interface conducteur/électrolyte

b. Sous illumination

Lorsque le semi-conducteur est éclairé par une lumière dont l'énergie des photons $h\nu$ est supérieure à la largeur de la bande interdite E_g , des paires électron-trou (e^-/h^+) sont générées. Si cette génération a lieu dans la couche de charge d'espace (CCE), le champ électrique interne provoque leur séparation. Les électrons (ou trous, selon le type) sont dirigés vers le volume du semi-conducteur pour rejoindre le circuit externe, tandis que les porteurs minoritaires sont extraits vers l'interface avec l'électrolyte, où ils participent aux réactions redox. La dynamique du transport des charges dépend fortement de la position où ces paires sont générées. En dehors de la zone CCE, une recombinaison radiative ou non radiative est hautement probable, ce qui diminue l'efficacité de conversion. Dans la CCE, en revanche, le champ de séparation est suffisamment fort pour empêcher leur recombinaison immédiate.

Le comportement du photo-courant dépend du type de semi-conducteur :

- Pour un semi-conducteur type-n, les électrons (porteurs majoritaires) sont dirigés vers le circuit externe tandis que les trous photogénérés participent à l'oxydation de l'eau à la surface du semi-conducteur, produisant un photocourant anodique (positif) (**figure 33 (a)**).

- Pour un semi-conducteur type-p, les trous (porteurs majoritaires) sont évacués vers le circuit externe, et les électrons photogénérés sont injectés dans la solution, menant à un photocourant cathodique (négatif) (**figure 33 (b)**).

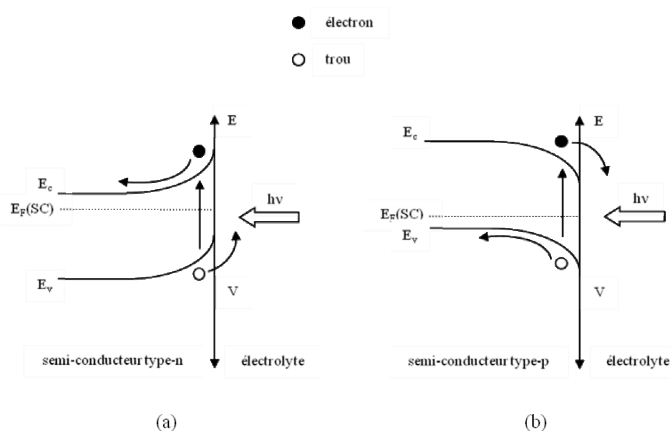


Figure 33: Mécanisme de génération du photocourant [66]

Le potentiel d'apparition du photocourant (V_{on}), défini comme le potentiel à partir duquel un photocourant significatif est observé, est une donnée essentielle pour estimer le potentiel de bande plate (VFB). Cependant, ce V_{on} peut être décalé par des phénomènes de recombinaison de surface ou par des pièges électroniques localisés, ce qui justifie l'emploi complémentaire de la méthode de Mott-Schottky. Ce mécanisme global est représenté schématiquement dans **figure 34**, illustrant la séparation des charges et leur transfert vers le circuit externe ou vers l'électrolyte selon leur nature et leur rôle dans la réaction photoélectrochimique.

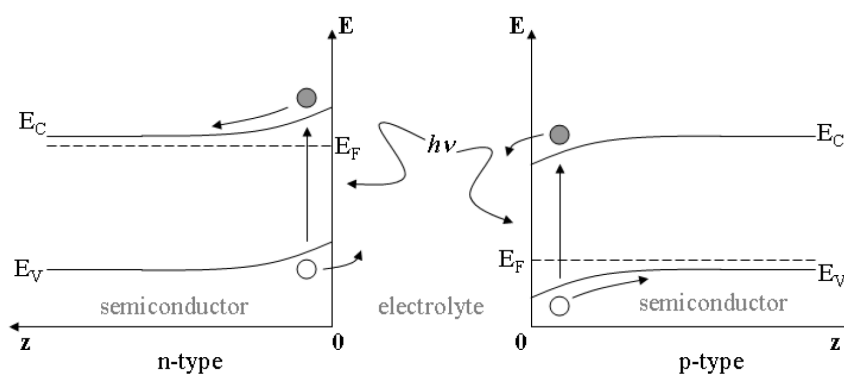


Figure 34: Mécanisme de génération du photocourant; les cercles gris et blancs représentent respectivement un électron et un trou [67]

1.12.4. Voltampérométrie cyclique (CV)

La voltampérométrie cyclique (CV) est une technique électrochimique qui consiste à appliquer à une électrode un potentiel qui varie linéairement dans le temps selon un signal triangulaire, tout en enregistrant la réponse en courant. Ce balayage en potentiel permet de

sonder les phénomènes d'oxydation et de réduction qui se produisent à l'interface électrode/électrolyte.

Le voltammogramme obtenu présente différentes régions caractéristiques :

- **Zone d'oxydation** : lors de l'augmentation du potentiel, un courant d'oxydation apparaît, traduisant le transfert d'électrons de l'espèce chimique vers l'électrode.
- **Zone de réduction** : lors de l'inversion du balayage, un courant de réduction est observé, correspondant au transfert d'électrons de l'électrode vers l'espèce chimique.
- **Courants de diffusion** : la limite du courant est atteinte lorsque la vitesse de réaction est contrôlée par la diffusion des espèces vers la surface de l'électrode.
- **Courants capacitifs** : liés à la charge et décharge de la double couche électrique formée à l'interface, ces courants sont proportionnels à la vitesse de balayage.

La forme du voltammogramme permet de distinguer des comportements typiques :

- **Comportement Nernstien** : en cas d'équilibre rapide entre oxydation et réduction.
- **Comportement diffusif** : lorsque la vitesse de transport des espèces est limitée par leur diffusion.
- **Comportement capacitif** : dominé par la réponse capacitive de la double couche.

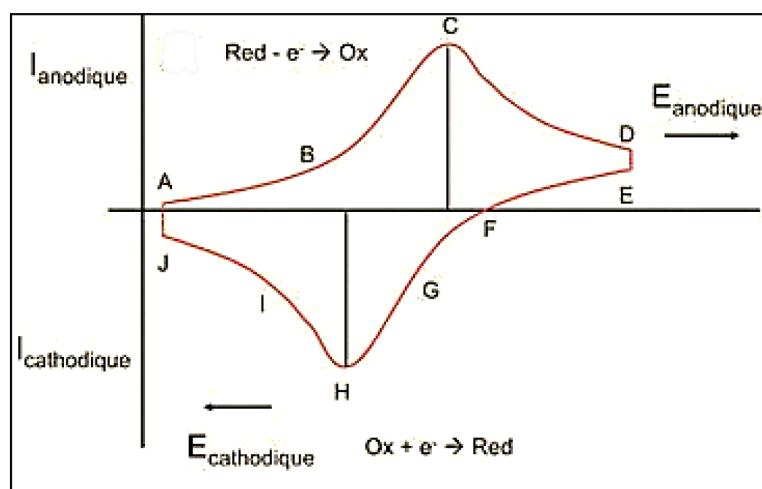


Figure 35: Différentes phases d'une réaction redox mises en évidence par voltamétrie cyclique

Un paramètre clé est la vitesse de balayage :

- À faibles vitesses (< 10 mV/s), les courants faradiques dominent, permettant une analyse fine des réactions électrochimiques.
- À vitesses élevées, le courant capacitif augmente, ce qui peut masquer les phénomènes faradiques. Il est donc recommandé de limiter la vitesse pour améliorer la résolution des processus redox.

La voltampérométrie cyclique est ainsi un outil fondamental pour analyser les propriétés électrochimiques et photoélectrochimiques des électrodes semi-conductrices.

1.12.5. Analyse de Mott-Schottky

L'analyse de Mott-Schottky est une méthode électrochimique puissante pour déterminer deux paramètres essentiels d'un semi-conducteur en contact avec un électrolyte :

- Le potentiel de bande plate V_{FB}
- La densité de dopage N_D

Cette analyse repose sur la mesure de la capacité différentielle de la couche de charge d'espace (CCE) en fonction du potentiel appliqué à l'interface semi-conducteur/électrolyte. Lorsque cette capacité C est mesurée en fonction du potentiel V , la relation de Mott-Schottky s'écrit :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} \left(V - V_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (40)$$

- ϵ : constante diélectrique du semi-conducteur ;
- ϵ_0 : permittivité du vide ;
- e : charge élémentaire ;
- V : potentiel appliqué ;
- V_{FB} : potentiel de bande plate ;
- N_D : densité de porteurs majoritaires ;
- k_B : constante de Boltzmann ;
- T : température absolue.

En traçant $1/C^2$ en fonction de V , on obtient une droite dont :

- l'ordonnée à l'origine permet d'estimer V_{FB}
- la pente est proportionnelle à $1/N_D$, permettant d'évaluer la concentration des porteurs de charge.

L'interprétation du signe de la pente est également cruciale :

- Une pente positive est caractéristique d'un semi-conducteur type-n (électrons majoritaires).
- Une pente négative indique un semi-conducteur type-p (trous majoritaires).

L'analyse est représentée de manière typique par la **figure 36**, montrant le tracé $1/C^2$ en fonction de V pour un matériau donné.

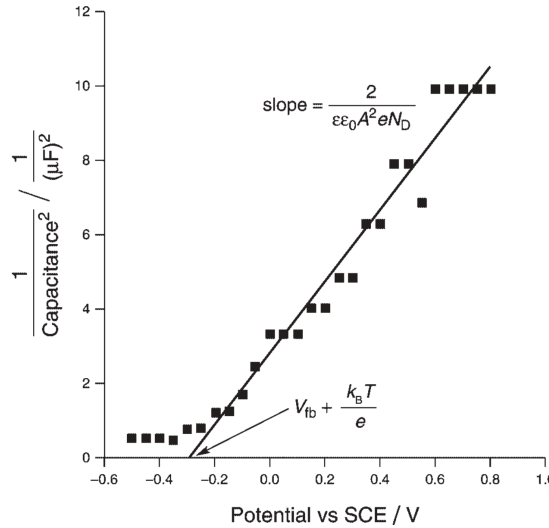


Figure 36: Exemple d'analyse de Mott-Schottky pour évaluer le potentiel de bande plate VFB [68]

L'étude précise du potentiel de bande plate est essentielle car elle permet de localiser les niveaux d'énergie de la bande de conduction et de la bande de valence par rapport au niveau de référence de l'électrolyte, information indispensable pour modéliser le diagramme énergétique de l'interface et prévoir les mécanismes de transfert de charges en photoélectrochimie.

1.12.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et diagrammes de Nyquist

La photoélectrochimie (PEC), issue des premières observations d'Edmond Becquerel en 1839, étudie les phénomènes électrochimiques induits par l'illumination d'interfaces semi-conducteur/électrolyte.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (*Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS*) est une technique complémentaire aux mesures photoélectrochimiques statiques. Elle permet d'extraire des informations dynamiques sur les processus interfaciaux (transfert de charge, recombinaison, diffusion ionique) à partir de la réponse fréquentielle d'un système soumis à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude (typiquement 5–10 mV).

a. Principe théorique

L'impédance Z est définie comme le rapport complexe entre la tension V appliquée et le courant I mesuré :

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (41)$$

C'est une grandeur complexe:

- $Z'=R(Z)$: partie réelle (comportement résistif)
- $Z''=I(Z)$: partie imaginaire (comportement capacitif ou inductif)

L'amplitude de l'impédance est donnée par :

$$|Z(\omega)| = \frac{|V(\omega)|}{|I(\omega)|} \quad (42)$$

Le déphasage entre la tension et le courant est défini par :

$$\varphi(\omega) = \varphi_V - \varphi_I \quad (43)$$

L'impédance complexe peut alors être reconstruite comme :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\varphi(\omega)} \quad (44)$$

Avec :

- $Z'(\omega) = |Z| \cos(\varphi)$
- $Z''(\omega) = |Z| \sin(\varphi)$

b. Modèles équivalents et circuit simplifié

Un système PEC peut être modélisé par un circuit électrique équivalent (**figure 37**), typiquement composé de :

- une résistance série R_s (résistance de l'électrolyte) ;
- une capacité double couche C_{dl} ou un élément de phase constante (CPE) ;
- une résistance de transfert de charge R_{ct} ;
- un élément diffusif (Warburg Z_W).

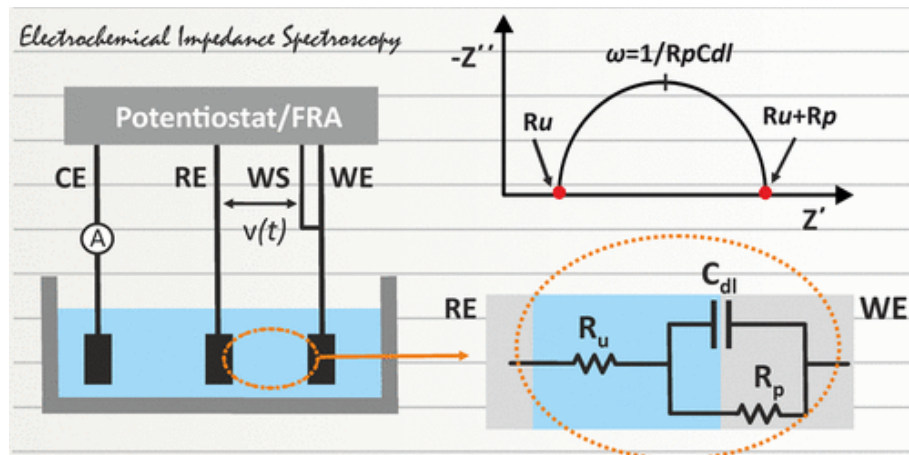


Figure 37: Modèle de circuit équivalent [69]

c. Éléments d'impédance typiques

- **CPE (Constant Phase Élément) :**

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (45)$$

Avec Q la pseudo-capacité ($\Omega^{-1} s^n$) et $0 \leq n \leq 1$

- Impédance de Warburg (semi-infini) :

$$Z_W(\omega) = \sigma \frac{1-j}{\sqrt{\omega}} \quad (46)$$

Avec σ le coefficient de Warburg ($\Omega s^{-1/2}$)

Lorsque $n=0.5$, le CPE prend un comportement diffusif équivalent à l'impédance de Warburg:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^{0.5}} = \frac{1}{Q\sqrt{2}\omega} (1-j) \Rightarrow \sigma = \frac{1}{Q\sqrt{2}} \quad (47)$$

1.12.7. Représentation de Nyquist

Le diagramme de Nyquist (**figure 38**) est une représentation paramétrique de l'impédance :

- Z'' (imaginaire) en ordonnée
- Z' (réel) en abscisse

Il permet d'identifier les contributions résistives et capacitives (ou diffusives) du système :

- un **arc de demi-cercle** est caractéristique d'un processus de transfert de charge (R_{ct} , C_{dl})
- une **droite inclinée à 45°** traduit un comportement diffusif (Warburg)

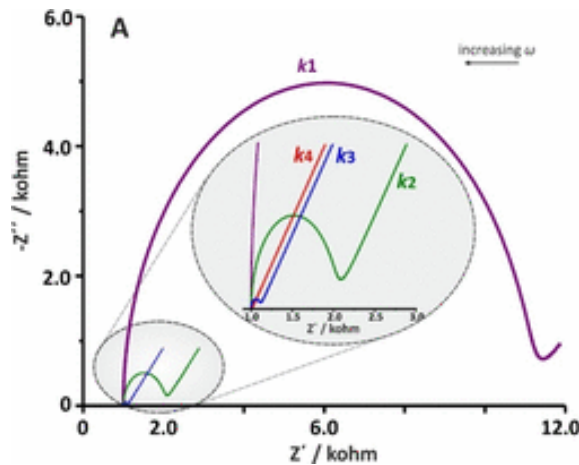


Figure 38: Modèle générale d'un diagramme d'un plot Nyquist [69]

L'ajustement des courbes expérimentales via des logiciels comme ZView permet d'extraire quantitativement les paramètres électroniques et électrochimiques caractéristiques du matériau étudié.

1.12.8. Conditions expérimentales

a. Appareillage

Les mesures photoélectrochimiques ont été effectuées à l'aide d'un équipement **Autolab** associé à une cellule électrochimique en **Pyrex**. La cellule est munie d'un couvercle comportant trois orifices destinés à l'introduction des électrodes constituant le système à trois électrodes classiques :

- **Électrode de travail (ET)** : réalisée à partir d'une pastille frittée du photocatalyseur étudié. Un fil de cuivre est fixé sur la pastille à l'aide d'une laque d'argent conductrice, assurant la connexion électrique. La pastille est ensuite encapsulée dans un tube en verre et isolée à l'aide d'une résine époxy, de manière à exposer uniquement une face active au contact de l'électrolyte.
- **Électrode de référence (ER)** : une électrode au calomel saturée (ECS) a été utilisée comme référence de potentiel ($E = 0,246 \text{ V/ENH}$). Elle garantit la stabilité du potentiel appliqué et permet la conversion des valeurs de potentiel en échelle normale d'hydrogène (ENH) si nécessaire.
- **Contre-électrode (CE)** : constituée d'un fil de platine, elle assure la fermeture du circuit électrochimique et permet la circulation du courant dans la cellule sans influencer le processus réactionnel à l'électrode de travail.



Figure 39: Montage expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques

L'ensemble du dispositif est illustré sur le montage expérimental (**figure 39**), qui présente la configuration standard de la cellule à trois électrodes employées pour les mesures de photoélectrochimie.

b. Préparation des échantillons

Les échantillons utilisés comme électrodes de travail ont été préparés sous forme de pastilles compactes obtenues par frittage du matériau photocatalytique. Chaque pastille, d'un diamètre typique de 10 à 13 mm et d'une épaisseur de quelques millimètres, est reliée

électriquement à un fil de cuivre par une soudure à la laque d'argent, garantissant un bon contact ohmique entre la poudre active et le conducteur métallique.

Afin d'éviter tout contact parasite avec l'électrolyte, la pastille est insérée dans un tube de verre scellé à la résine époxy, ne laissant qu'une seule face exposée au milieu électrolytique (**figure 40**). Cette configuration permet de contrôler précisément la surface active mise en contact avec la solution et d'assurer la reproductibilité des mesures électrochimiques.

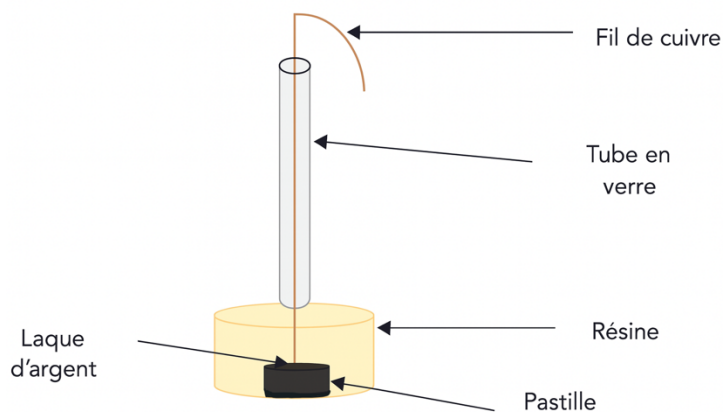


Figure 40: *Électrode de travail*

1.13. RÉFÉRENCES

- [1]. N. Saadatkhan, A. Carillo Garcia, S. Ackermann, Canadian Journal of Chemical Engineering **98** (2020) 34-43. <https://doi.org/10.1002/cjce.23673>
- [2]. Q.-V. Bach, W.-H. Chen, Bioresource Technology **246** (2017) 88-100. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.087>
- [3]. B. Abbas, Psiberg (2023). <https://psiberg.com/thermogravimetric-analysis>
- [4]. M. von Laue, Sitzungsberichte der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-Physikalische Klasse **346** (1913) 513-520. <https://doi.org/10.1002/andp.19133461005>
- [5]. W. Friedrich, P. Knipping, M. von Laue, Sitzungsberichte der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-Physikalische Klasse **346** (1912) 303-322, 363-373. <https://doi.org/10.1002/andp.19133461004>
- [6]. W. H. Bragg, W. L. Bragg, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character **88** (1913) 428-438. <https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040>
- [7]. W. H. Bragg, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character **89** (1913) 246-248. <https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0082>
- [8]. E. W. Nuffield, "X-Ray Diffraction Methods", Wiley, New York (1966).
- [9]. O. Arcelus, J. Rodríguez-Carvajal, Journal of Applied Crystallography **57** (2024) 1676-1690. <https://doi.org/10.1107/S1600576724006885>
- [10]. P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, Journal of Applied Crystallography **18** (1985) 367-370. <https://doi.org/10.1107/S0021889885010512>
- [11]. G. Caglioti, A. Paoletti, F. P. Ricci, Nuclear Instruments **3** (1958) 223-228. [https://doi.org/10.1016/0369-643X\(58\)90029-X](https://doi.org/10.1016/0369-643X(58)90029-X)
- [12]. J.-F. Béjar, G. Baldinozzi, Journal of Applied Crystallography **26** (1993) 128-129. <https://doi.org/10.1107/S0021889892009725>
- [13]. M. von Ardenne, Zeitschrift für Physik **109** (1938) 553. <https://cir.nii.ac.jp/crid/1370850889187235334>
- [14]. S. Larbaoui, H. Hentit, A. Bentouami, C. Belayachi, A. Boudjemaa, K. Bachari, M. T. Sougrati, P. E. Lippens, Microporous and Mesoporous Materials **332** (2022) 111709. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111709>
- [15]. M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, Pure and Applied Chemistry **87** (2015) 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [16]. R. J. Gale, Springer, New York (1988) 468 pp. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0985-7>
- [17]. M. L. Myrick, C. M. English, Z. B. Kitzhaber, Spectroscopy **38** (2023) 31-36. <https://doi.org/10.56530/spectroscopy.mj8589f4>
- [18]. P. H. M. Andrade, C. Volkringer, T. Loiseau, A. Tejada, M. Hureau, A. Moissette, Applied Materials Today **37** (2024) 102094. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2024.102094>
- [19]. P. Morozzi, B. Ballarin, S. Arcozzi, E. Brattich, F. Lucarelli, S. Nava, P. J. Gómez-Cascales, J. A. G. Orza, L. Tositti, Atmospheric Environment **252** (2021) 118297. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118297>
- [20]. F. S. Rocha, A. J. Gomes, C. N. Lunardi, S. Kaliaguine, G. S. Patience, Canadian Journal of Chemical Engineering **96** (2018) 2512-2517. <https://doi.org/10.1002/cjce.23344>
- [21]. A. Escobedo-Morales, I. I. Ruiz-López, M. de L. Ruiz-Peralta, L. Tepech-Carrillo, M. Sánchez-Cantú, J. E. Moreno-Orea, Heliyon **5** (2019) e01505. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01505>

- [22]. J. Aldabib, M. Edbeib, International Journal of Science Letters **2** (2020) 1-11. <https://doi.org/10.38058/ijsl.633876>
- [23]. N. Sharma, K. Prabakar, S. Ilango, S. Dash, A. K. Tyagi, Advanced Materials Proceedings **2** (2017) 342-346. <https://doi.org/10.5185/amp.2017/511>
- [24]. R. López, R. Gómez, Journal of Sol-Gel Science and Technology **61** (2012) 1-7. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>
- [25]. N. Sangiorgi, L. Aversa, R. Tatti, R. Verucchi, A. Sanson, Optical Materials **64** (2017) 18-25. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.11.014>
- [26]. V. B. E. Thomsen, D. Schatzlein, Advanced Materials & Processes **160** (2002) 41+. <https://link.gale.com/apps/doc/A90837350/AONE?u=anon~9eaa00e8&sid=googleScholar&id=d83b22ec> (accessed October 26th, 2025)
- [27]. <https://rrxg.edu.umontpellier.fr> (accessed October 26th, 2025)
- [28]. A. Einstein, Annalen der Physik **322** (1905) 132-148. <https://doi.org/10.1002/andp.19053220607>
- [29]. K. Siegbahn, Reviews of Modern Physics **54** (1982) 709-728. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.54.709>
- [30]. J. F. Watts, Wiley **5** (2003) 149-156. <https://cir.nii.ac.jp/crid/1570291226305318272>
- [31]. D. Briggs, J. Wiley **1** (1990) 151-152. <https://cir.nii.ac.jp/crid/1570009749188908928>
- [32]. R. L. Mössbauer, Zeitschrift für Physik **151** (1958) 124-143. <https://doi.org/10.1007/BF01344210>
- [33]. Nobel Prize Outreach, NobelPrize.org (2025). <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1961/summary/> (accessed October 26th, 2025)
- [34]. P. Gütllich, E. Bill, A. X. Trautwein, Springer, Berlin, Heidelberg (2011) XV, 569 pp. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-88428-6>
- [35]. P. Gütllich, A. Bhattacharjee, M. Seredyuk, A. B. Gaspar, in *ISLAME 2008*, edited by E. Kuzmann and K. Lázár, Springer, Berlin, Heidelberg (2009). https://doi.org/10.1007/978-3-642-01370-6_2
- [36]. E. Kuzmann, Z. Homonnay, Z. Klencsár, R. Szalay, Molecules **26** (2021) 1062. <https://doi.org/10.3390/molecules26041062>
- [37]. M.-E. Pandelia, N. D. Lanz, S. J. Booker, C. Krebs, Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular Cell Research **1853** (2015) 1395-1405. <https://doi.org/10.1016/j.bbamcr.2014.12.005>
- [38]. B. Wareppam, E. Kuzmann, V. K. Garg, Journal of Materials Research **38** (2023) 937-957. <https://doi.org/10.1557/s43578-022-00665-4>
- [39]. C. L. Bianchi, R. Djellabi, A. Ponti, G. S. Patience, E. Falletta, Canadian Journal of Chemical Engineering **99** (2021) 2105-2114. <https://doi.org/10.1002/cjce.24216>
- [40]. B. J. Gaffney, in *Encyclopedia of Molecular Biology*, Wiley (2002). <https://doi.org/10.1002/047120918X.emb0460>
- [41]. D. H. Eargle, Analytical Chemistry **40** (1968) 303-320. <https://doi.org/10.1021/ac60261a009>
- [42]. W. S. Moore, Physics Education **3** (1968) 11. <https://doi.org/10.1088/0031-9120/3/1/303>
- [43]. G. Jeschke, Macromolecular Rapid Communications **23** (2002) 227-246. [https://doi.org/10.1002/1521-3927\(20020301\)23:4<227::AID-MARC227>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1521-3927(20020301)23:4<227::AID-MARC227>3.0.CO;2-D)
- [44]. S. Kovarik, R. Robles, R. Schlitz, T. S. Seifert, N. Lorente, P. Gambardella, S. Stepanow, Nano Letters **22** (2022) 4176-4181. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c00980>
- [45]. M. J. Junk, in *Assessing the Functional Structure of Molecular Transporters by EPR Spectroscopy*, Springer Theses, Springer, Berlin, Heidelberg (2012). https://doi.org/10.1007/978-3-642-25135-1_2

- [46]. J.-H. Sun, M. Rustom, T. D. Nguyen, J. Singh, P. Qin, C. Sideris, 2024 IEEE International Solid-State Circuits Conference (ISSCC) **67** (2024) 478-480. <https://doi.org/10.1109/ISSCC49657.2024.10454384>
- [47]. R.-A. Eichel, A. Schweiger, Journal of Magnetic Resonance **152** (2001) 276-287. <https://doi.org/10.1006/jmre.2001.2414>
- [48]. Y. V. Bogachev, M. N. Knyazev, A. M. Altmark, N. N. Kuzmina, L. Y. Grunin, V. V. Frolov, 2018 XIV International Scientific-Technical Conference on Actual Problems of Electronics Instrument Engineering (APEIE) (2018) 246-250. <https://doi.org/10.1109/APEIE.2018.8545962>
- [49]. N. Tkatchenko, Thèse de doctorat, Sorbonne Université, France (2018). <https://theses.hal.science/tel-02481127v1>
- [50]. F. Bloch, Physical Review **70** (1946) 460-474. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.70.460>
- [51]. E. M. Purcell, H. C. Torrey, R. V. Pound, Physical Review **69** (1946) 37-38. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.69.37>
- [52]. E. Oldfield, R. J. Kirkpatrick, Science **227** (1985) 1537-1544. <https://doi.org/10.1126/science.227.4694.1537>
- [53]. B. F. Chmelka, A. Pines, Science **246** (1989) 71-77. <https://doi.org/10.1126/science.246.4926.71>
- [54]. H. Pfeifer, Physics Reports **26** (1976) 293-338. [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(76\)90021-1](https://doi.org/10.1016/0370-1573(76)90021-1)
- [55]. M. Yan, Y. Wang, H. Wang, P. Wu, Journal of Physics: Conference Series **2785** (2024) 012156. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2785/1/012156>
- [56]. A. Nayeem, J. P. Yesinowski, Journal of Chemical Physics **89** (1988) 4600-4608. <https://doi.org/10.1063/1.454800>
- [57]. E. Andrew, A. Bradbury, R. Eades, Nature **182** (1958) 1659. <https://doi.org/10.1038/1821659a0>
- [58]. C. Dybowski, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, edited by R. A. Meyers and C. Dybowski, Wiley (2006). <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a6119>
- [59]. Y. Morino, M. Toyama, Journal of Chemical Physics **35** (1961) 1289-1296. <https://doi.org/10.1063/1.1732041>
- [60]. M. E. Becquerel, Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences **9** (1839) 561-567. <https://cir.nii.ac.jp/crid/1570572699975814144>
- [61]. Y. Penkova, I. Betova, V. Karastoyanov, M. Bojinov, Electrochimica Acta **480** (2024) 143908. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.143908>
- [62]. B. Y. Alfaifi, A. A. Tahir, K. G. U. Wijayantha, Solar Energy Materials and Solar Cells **195** (2019) 134-141. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.02.031>
- [63]. M. A. Butler, D. S. Ginley, Journal of Materials Science **15** (1980) 1-19. <https://doi.org/10.1007/BF00552421>
- [64]. K. Syrek, M. Gurgul, M. Pisarek, K. Chrabąszcz, K. Malek, G. D. Sulka, Journal of Physical Chemistry C **128** (2024) 7679-7689. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c00142>
- [65]. H. Kenfoud, N. Nasrallah, D. Meziani, Journal of Solid State Electrochemistry **25** (2021) 1815-1823. <https://doi.org/10.1007/s10008-021-04952-8>
- [66]. A. Loucif, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, France (2012). <https://theses.hal.science/tel-00842998v1>
- [67]. A. Srisrual, Doctoral thesis, Université de Grenoble, France (2013). <https://theses.hal.science/tel-01199277v1>
- [68]. K. Gelderman, L. Lee, S. W. Donne, Journal of Chemical Education **84** (2007) 685. <https://doi.org/10.1021/ed084p685>
- [69]. A. Ch. Lazanas, M. I. Prodromidis, ACS Measurement Science Au **3** (2023) 162-193. <https://doi.org/10.1021/acsmasuresciau.2c00070>

Annexe « Théorie de la densité fonctionnelle – DFT »

1.1. INTRODUCTION

Les approches théoriques jouent un rôle crucial dans les domaines de la science des matériaux. En particulier, elles permettent de comprendre et de prédire différentes propriétés à l'échelle atomique à partir des méthodes de la physique quantique. Ces méthodes, notamment la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), sont actuellement suffisamment fiables pour explorer les propriétés électroniques et structurales des solides avec une bonne précision. Dans le cadre de ce travail, deux méthodes DFT ont été utilisées d'une part, pour une compréhension plus approfondie des relations structure-propriétés et une meilleure interprétation des données spectroscopiques et d'autre part, pour prédire certaines propriétés à partir de modèles structuraux pour confirmer certaines hypothèses et réduire le nombre de mesures expérimentales.

L'objectif de cette annexe est de présenter les principes de la DFT appliquée aux solides et les deux codes de calculs utilisés: CASTEP et Wien2K.

1.2. ÉQUATION DE SCHRÖDINGER

L'étude des propriétés physiques à l'échelle atomique constitue un domaine fondamental de la physique des solides [1]. De nombreux modèles théoriques ont été développés, non seulement pour interpréter les résultats expérimentaux, mais aussi, plus récemment, pour prédire de nouveaux phénomènes et concevoir des matériaux innovants.

L'équation de Schrödinger, formulée en 1926 par le physicien autrichien Erwin Schrödinger (Prix Nobel de Physique, 1931) [2], est l'équation fondamentale utilisée dans de nombreux codes basés sur la physique quantique, tout comme les lois de Newton sont fondamentales en physique classique. Cette équation permet de décrire des phénomènes variés allant de la physique atomique et l'optique quantique à la physique des plasmas, la chimie ou la biologie. En principe, la résolution de l'équation de Schrödinger nécessite le calcul de la fonction d'onde Ψ qui contient toute l'information sur les électrons et les noyaux constituant le système (atomes, molécules, solide, etc.). Dans sa forme non-relativiste, l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour n électrons et N noyaux a pour expression :

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N; t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1)$$

Où $\hat{H}$ est l'opérateur hamiltonien, qui regroupe les différentes contributions énergétiques du système, $\mathbf{r}_i$ et $\mathbf{R}_j$ étant respectivement les positions de l'électron i et du noyau j . Dans le cas stationnaire, cette équation se réduit à :

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) \quad (2)$$

Où E représente l'énergie totale du système. Les atomes qui composent un solide sont constitués d'un noyau chargé positivement, formé de protons et de neutrons (particules massives), et entourés d'électrons, des particules beaucoup plus légères, chargées négativement. L'hamiltonien $\hat{H}$ pour un système comprenant n électrons et N noyaux inclut les termes suivants :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{U}_{e-n} + \hat{U}_{e-e} + \hat{U}_{n-n} \quad (3)$$

Où :

- $\hat{T}_e = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2$ est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons,
- $\hat{T}_n = -\sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2$ est l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux,
- $\hat{U}_{e-n} = -\sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|}$ est l'énergie coulombienne électron-noyau,
- $\hat{U}_{e-e} = \sum_{i < j}^n \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ est l'énergie entre les électrons,
- $\hat{U}_{n-n} = \sum_{\alpha < \beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}$ est l'énergie entre les noyaux.

Les termes $\hat{U}_{e-n}$, $\hat{U}_{e-e}$ et $\hat{U}_{n-n}$ reflètent les interactions électrostatiques entre les particules. Ces interactions rendent la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement complexe [3], car la fonction d'onde dépend de toutes les coordonnées électroniques et nucléaires. Résoudre l'équation de Schrödinger avec l'hamiltonien (3) revient à résoudre une équation différentielle de $3(N+n)$ variables, ce qui est impossible pour un solide contenant typiquement 10^{21} atomes/cm³.

1.3. APPROXIMATIONS FONDAMENTALES

La résolution de l'équation de Schrödinger (3) pour un solide nécessite différentes approximations. La première est de dissocier le mouvement des noyaux de celui des électrons.

1.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

La masse d'un neutron dans le noyau est très grande devant celle d'un électron, par conséquent les électrons réagissent quasi-instantanément aux modifications de position des noyaux. C'est l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer (BO) énoncée en 1927 [4].

Cette approximation permet de découpler les mouvements des noyaux et des électrons. Les noyaux étant beaucoup plus lourds que les électrons sont considérés comme fixes ($\hat{T}_n = 0$), conduisant à une expression plus simple de l'hamiltonien (3) :

$$H_{tot} = \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^n V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j<i} V_{e-e}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (4)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique des électrons, le second, V_{ext} , comprend le potentiel d'interaction électrons-noyaux $\hat{U}_{e-n}$ et noyaux-noyaux $\hat{U}_{n-n}$. L'approximation de BO permettant de considérer les noyaux comme fixes, le terme noyaux-noyaux est une constante, qui peut être fixée à zéro par un choix convenable de l'origine de l'énergie [5], et le terme électrons-noyaux ne dépend que des positions électroniques. Le dernier terme, V_{e-e} , correspond à l'interaction électrons-électrons.

On conclut que l'approximation de BO permet d'avoir un hamiltonien qui ne dépend que des variables électroniques, les positions des noyaux étant des paramètres fixés. La résolution de l'équation de Schrödinger avec l'expression (4) s'avère toutefois très complexe même pour des systèmes contenant peu d'électrons en raison de la présence du terme V_{e-e} . En effet, la position d'un électron i dépend de la position des autres électrons j créant une interdépendance des positions $\mathbf{r}_i$.

1.3.2 Approximation de Hartree-Fock

Initialement, Hartree proposa de résoudre l'équation (4) par une méthode variationnelle en exprimant la fonction d'onde globale comme le produit des fonctions d'onde mono-électroniques, simplifiant ainsi la description du système comme un ensemble d'électrons décorrélés :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (5)$$

En 1930, Fock [ref] a démontré que les solutions (5) obtenues à partir de l'hamiltonien (4) ne respectent pas le principe d'exclusion de Pauli car la fonction d'onde doit être antisymétrisée, par permutation de deux électrons. Il proposa alors d'utiliser des déterminants de Slater de la forme :

$$\psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_N\sigma_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \dots & \psi_2(\mathbf{r}_N\sigma_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (6)$$

où σ_i est la variable de spin de l'électron i .

Cette formulation garantit que le principe de Pauli soit respecté, imposant que deux électrons ayant les mêmes nombres quantiques ne peuvent occuper simultanément le même état quantique, et assurant l'indiscernabilité des électrons. La méthode Hartree-Fock (HF) considère que les électrons sont indépendants, chacun se déplaçant dans le potentiel moyen créé par les noyaux et les autres électrons (méthode du champ auto-cohérent), et ignorant ainsi les effets de corrélation électronique. C'est là que réside la limitation de l'approximation HF et différentes approches post-HF ont été proposées pour corriger les effets de corrélation électronique comme les méthodes de Møller-Plesset, d'interaction de configuration et de cluster couplé. Ces méthodes visent à inclure une partie de l'énergie de corrélation mais nécessitent des moyens numériques importants et restent limitées à de petits systèmes (atomes, molécules).

1.3.3 Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT)

Historiquement, on considère que le concept de la fonctionnelle de densité (*density functional theory* : DFT) découle du modèle de Thomas-Fermi introduit en 1927 par L. Thomas [6] et E. Fermi [7]. Ce modèle est basé sur l'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système et non la fonction d'onde. Il est moins précis, en particulier parce qu'il ne prend pas en compte les effets d'échange-corrélation entre les électrons. Dirac [8] introduit un terme d'énergie d'échange local en 1929 mais ce n'est qu'au milieu des années 1960, grâce aux travaux de P. Hohenberg, W. Kohn et L.J. Sham, qu'une méthode plus précise a été proposée.

a. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn [9], publiés en 1964, établissent les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ils montrent que :

- Dans un système de particules en interaction, le potentiel externe, V_{ext} , qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux, est déterminé uniquement, à une constante près, par la densité électronique $\rho_0(r)$ de l'état fondamental.
- L'énergie totale est une fonctionnelle de $\rho(\mathbf{r})$, et son minimum correspond à l'état fondamental du système $E(\rho_0) = \min E(\rho)$.

Basée sur ces théorèmes, l'énergie totale du système est formulée ainsi :

$$E(\rho) = T(\rho) + V(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad (7)$$

Où $T(\rho)$ est la fonctionnelle de l'énergie cinétique, $V(\rho)$ le potentiel d'interaction électron-électron et $V_{ext}(\rho)$ le potentiel externe.

Les termes $T(\rho)$ et $V(\rho)$ constitue une fonctionnelle appelée la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (F_{HK}). En principe, la minimisation de cette fonctionnelle donne

l'énergie totale du système et la densité électronique pour l'état fondamental, tous deux nécessaires à la détermination de diverses propriétés physiques. Cependant, la fonctionnelle $F_{HK}(\rho)$ n'est pas connue exactement, ce qui limite les applications de cette méthode. Pour surmonter cette limitation, W. Kohn et L.J. Sham proposèrent ensuite une approche alternative.

b. Équations de Kohn-Sham

En 1965, W. Kohn et L.J. Sham introduisirent un système fictif d'électrons indépendants pour modéliser la densité électronique du système réel [10]. Le problème se reformule alors en une série d'équations de Schrödinger mono-électroniques couplées :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] \right) \phi_i(\mathbf{r}) = E_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (8)$$

où $V_{eff}(\mathbf{r})$ est un potentiel effectif qui comprend le potentiel externe, le potentiel d'interaction coulombienne de Hartree $V_H(\mathbf{r})$, et le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. Le potentiel de Hartree s'obtient à partir de l'équation :

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi e \rho(\mathbf{r}) \quad (9)$$

Le choix de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction amène à reformuler le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn-Sham.

Les équations de Kohn-Sham (KS) permettent de :

- Calculer la densité $\rho(\mathbf{r})$ par la sommation de $|\phi_i|^2$ sur tous les états occupés :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i, \text{occupés}} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (10)$$

où les $\phi_i(\mathbf{r})$ sont les orbitales électroniques des états occupés.

- Donner une expression exacte et connue de l'énergie cinétique dans le système fictif :

$$T_0(\rho) = \sum_i^N \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (11)$$

- Introduire le terme de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et corrélation $V_{xc}(\rho)$ qui regroupe les corrections d'un système fictif par rapport au système réel en prenant en compte les effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes. Ce terme d'échange-corrélation correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations.

L'équation de Kohn-Sham (8) est résolue de itérativement [11]. Une densité de charge approximative initiale permet d'estimer le potentiel d'échange-corrélation et déterminer le

potentiel de Hartree à partir de l'équation (9). Ces potentiels sont ensuite insérés dans l'équation de KS (f8). Une fois l'équation résolue, une nouvelle densité de charge est calculée à partir de l'équation (10). Cette densité de charge mise à jour est alors utilisée pour estimer de nouveaux potentiels d'échange-corrélation et de Hartree. Le processus est répété jusqu'à ce que les densités ou potentiels d'entrée et de sortie soient identiques à une tolérance près. Lorsque l'équation de KS est résolue, l'énergie totale E_T peut être calculée à partir de l'équation :

$$E_T = \sum_i^N E_i - \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) V_H(\mathbf{r}) d^3r + \int \rho(\mathbf{r}) (E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]) d^3r \quad (12)$$

Où E_{xc} est une généralisation incluant la densité d'énergie de corrélation. L'énergie électronique E_T ainsi obtenue doit être additionnée aux interactions ion-ion. Le succès de la DFT dépend donc fortement de la qualité des approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation.

1.3.4 Avantages de la DFT

Les approches antérieures telles que la méthode de Hartree-Fock (HF) [12] fournissent une description des systèmes électroniques basée sur une fonction d'onde, mais elles négligent une partie importante des effets de corrélation électronique. Les méthodes post-Hartree-Fock, bien que plus précises, ne sont pas adaptés à des systèmes complexes possédant un grand nombre d'électrons. La théorie de la fonctionnelle de la densité représente une avancée significative pour des systèmes complexes et permettent d'obtenir une précision souvent suffisante pour différentes propriétés des matériaux. De plus, sa convexité intrinsèque garantit une stabilité et une fiabilité accrues lors des simulations numériques.

1.4. LES FONCTIONNELLES DE LA DFT

Les fonctionnelles d'échange-corrélation (E_{xc}) sont au cœur de la méthode DFT, en tentant de capturer les effets quantiques complexes de l'interaction entre les électrons. L'énergie de corrélation électronique est en principe définie comme la différence entre l'énergie exacte d'un système et l'énergie HF qui ne contient que les termes d'échange. La fonctionnelle d'échange-corrélation en DFT contient ces deux contributions mais sous une forme approchée, on distingue :

- *l'interaction d'échange* qui provient du principe d'exclusion de Pauli [16] stipulant que deux électrons de même spin ne peuvent occuper le même état quantique, ce qui induit une répulsion entre électrons de même spin et diminue l'énergie totale du système.
- *la corrélation électronique* qui traduit la répulsion coulombienne entre les électrons, la probabilité de présence d'un électron en un point de l'espace dépend de la position de tous les autres électrons.

La principale difficulté concerne la description de la corrélation électronique et différentes expressions de E_{xc} ont été proposées.

1.4.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)

La LDA repose sur l'hypothèse que l'énergie d'échange-corrélation en un point r dépend uniquement de la densité électronique locale $\rho(\mathbf{r})$. Mathématiquement [20], l'énergie d'échange-corrélation est exprimée comme une intégrale sur l'espace :

$$\begin{cases} E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \cdot \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \\ E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \cdot \epsilon_{xc}[\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \end{cases} \quad (13)$$

Où $E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow]$ inclut la polarisation de spin et $\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie par électron pour un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(\mathbf{r})$ qui peut être considérée comme la somme des termes d'échange $\epsilon_x[\rho(\mathbf{r})]$ et de corrélation $\epsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$:

$$\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (14)$$

Le terme d'échange, souvent désigné comme échange de Dirac [28] et symbolisé par S en référence aux travaux ultérieurs de Slater, est défini de manière exacte car il découle du principe d'exclusion de Pauli.

$$\epsilon_x^S[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (15)$$

Il n'existe pas d'expression unique du terme de corrélation mais des expressions paramétrées dont les paramètres sont évalués à partir des résultats de calculs quantiques de type Monte-Carlo sur différents systèmes simples [29]. Différentes expressions analytiques ont ainsi été proposées par Perdew et Wang (PW) [30], Vosko, Wilk et Nussair (VWN) [31], ou Perdew et Zunger [32]. Toutes ces fonctionnelles conduisent généralement à des résultats similaires.

L'idée de base de la LDA repose sur l'hypothèse qu'il est possible d'évaluer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène d'électrons en appliquant, sur des portions infinitésimales, les propriétés d'un gaz d'électrons homogène ayant une densité identique à la densité locale du système étudié. Cette approximation est en principe valable lorsque les variations de densité électronique sont faibles. Bien que cette condition soit rarement vérifiée dans les cas réels, les calculs LDA se sont révélés assez performants pour les atomes, molécules et solides en raison de son efficacité numérique.

1.4.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Pour améliorer la prise en compte des variations spatiales de la densité électronique dans le terme d'échange-corrélation, l'approximation du gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation : GGA*) a été proposée dans les années 1980. En améliorant la dépendance locale en fonction des gradients de la densité électronique, cette fonctionnelle a marqué une étape importante dans le développement de la DFT [20].

a. Définition et principe

L'approximation du gradient généralisé (GGA) consiste à introduire une dépendance explicite au gradient de la densité électronique $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Comme on vient de le constater, l'approximation LDA considère la densité électronique en un point $\mathbf{r}$, bien que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène. L'introduction de variations locales de ρ s'avère alors pertinente. La méthode la plus évidente pour apporter cette amélioration, représentant l'approche de la GGA, consiste à traiter le terme d'échange-corrélation non seulement comme une fonction de la densité, mais également de sa variation locale. La GGA établit ainsi une combinaison entre les termes locaux et ceux dépendant du gradient. L'énergie d'échange-corrélation dans le cadre de GGA s'exprime par :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \cdot \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (16)$$

Souvent les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho(\mathbf{r})] = E_x^{GGA}[\rho, \nabla\rho(\mathbf{r})] + E_c^{GGA}[\rho, \nabla\rho(\mathbf{r})] \quad (17)$$

$$\begin{cases} E_x^{GGA}[\rho, \nabla\rho(\mathbf{r})] = \rho(\mathbf{r}) \int E_x^{LDA} F_x[s(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \\ E_c^{GGA}[\rho, \nabla\rho(\mathbf{r})] = \rho(\mathbf{r}) \int E_c^{LDA} F_c[s, t] d\mathbf{r} \end{cases} \quad (18)$$

Où F_x et F_c sont les « facteurs d'augmentation » qui dépendent des paramètres $s(\mathbf{r})$ (une mesure relative de la variation de la densité électronique par rapport à une échelle définie par $2k_F\rho$) et $t = |\nabla^2\rho|/\rho^{5/3}$.

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\vec{\nabla}\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})} = \frac{|\vec{\nabla}\rho(\mathbf{r})|}{2k_F\rho(\mathbf{r})} \quad (19)$$

Le facteur F_x est défini de manière générale dans la GGA, exprimé sous la forme suivante :

$$F_x[s(\mathbf{r})] = 1 + k - \frac{k}{1 + \mu s^2/k} \quad (20)$$

Où k et μ sont des paramètres ajustables pour optimiser les prédictions de la fonctionnelle.

Les corrections relatives au terme de corrélation F_c sont beaucoup plus complexes à formuler que celle concernant le terme d'échange F_x . Même si leur influence sur les propriétés structurales et électroniques des systèmes est beaucoup moins significative que celle de l'échange, il n'en demeure pas moins que leur prise en compte se révèle absolument indispensable à l'obtention de résultats quantitativement satisfaisants. Ce qu'il faut retenir ici c'est que la GGA représente une amélioration très importante par rapport à la LDA, la principale raison étant la modification du terme d'échange.

La formule du facteur d'augmentation F_x est une base pour de nombreuses fonctionnelles GGA développées par la suite. Visant à optimiser au mieux les paramètres liés au terme d'échange, ces fonctionnelles suivent deux approches différentes. Certaines sont empiriques et s'appuient sur l'interpolation de données expérimentales obtenues sur des gaz rares, comme les fonctionnelles de Becke 1988 (B88) ou de Lee, Yang et Parr (LYP). D'autres se basent sur des calculs Monte-Carlo quantiques, telles que les fonctionnelles de Perdew-Wang 1986 (PW86) avec leurs variantes de 1988 et 1991, ainsi que la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE, 1996) ou plus tard celle de Perdew et al. (PBEsol, 2008). La grande variété des approches GGA nous empêche d'en dresser une liste exhaustive. De ce fait, se référer à la référence [33] s'avère particulièrement utile pour une étude plus approfondie. Pour ce travail, nous allons nous focaliser sur les approches PBE et PBEsol particulièrement utilisées pour les solides.

b. Fonctionnelle GGA-PBE

Les premières formulations de GGA incorporent diverses approximations empiriques, mais elles manquaient parfois de cohérence physique. La fonctionnelle PBE a été conçue pour corriger ces limitations. Proposée en 1996 par Perdew, Burke et Ernzerhof, cette approximation fournit une réponse linéaire correcte du gaz d'électrons uniforme. L'expression de l'énergie d'échange-corrélation garde la forme générale proposée pour la GGA (16) mais avec des facteurs d'augmentation spécifiques $F_x^{PBE}[s(\mathbf{r})]$ et $F_c^{PBE}[s(\mathbf{r})]$:

- Échange $F_x^{PBE}[s(\mathbf{r})]$:

$$F_x^{PBE}[s(\mathbf{r})] = 1 + k - \frac{k}{1 + \mu_{PBE} s^2/k} \quad (21)$$

Où $k = 0,804$ une constante qui ajuste les fortes densités électroniques (échange homogène), et $\mu_{PBE} = 0,21951$ un paramètre optimisé pour minimiser l'erreur pour une large gamme de systèmes, incluant des molécules et des solides.

- **Corrélation** $F_c^{PBE}[s(\mathbf{r})]$: Une expression qui utilise des corrections basées sur les gradients de densité (s et t).

Ces facteurs sont conçus pour être généraux, avec un compromis entre la précision pour des systèmes moléculaires et solides.

c. Fonctionnelle GGA-PBESol

La version PBESol de la GGA a été introduite en 2008 par Perdew et *al* [22]. Il s'agit d'une version modifiée de la fonctionnelle PBE, développée pour améliorer la description des propriétés structurales des solides. La fonctionnelle PBESol repose sur le même cadre théorique que PBE, la différence fondamentale résidant dans les ajustements des paramètres associés aux facteurs d'échange et de corrélation, notés respectivement $F_x^{PBESol}[s(\mathbf{r})]$ et $F_c^{PBESol}[s(\mathbf{r})]$.

- **Échange** $F_x^{PBESol}[s(\mathbf{r})]$:

$$F_x^{PBESol}[s(\mathbf{r})] = 1 + k - \frac{k}{1 + \mu_{PBESol}s^2/k} \quad (22)$$

Où $k = 0,804$ reste inchangé mais $\mu_{PBESol} = 0,12346$ a une valeur plus faible que celle de la PBE, ce qui permet d'atténuer la surévaluation des corrections de gradient dans les solides.

- **Corrélation** $F_c^{PBESol}[s(\mathbf{r})]$: optimisé pour corriger le biais pour les atomes libres et améliorer l'évaluation des propriétés des solides. PBESol diminue l'importance des contributions du gradient dans l'expression du facteur de corrélation ce qui reflète un rapprochement dans la description des propriétés d'un gaz électronique homogène tel un solide cristallin.

1.4.3 Fonctionnelles meta-GGA et Fonctionnelles Hybrides

Les fonctionnelles d'échange-corrélation **meta-GGA** (mGGA) intègrent la densité d'énergie cinétique des orbitales Kohn-Sham, en plus de la dépendance sur le gradient de la densité électronique déjà incluse dans les fonctionnelles GGA :

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{occupés} |\nabla \phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (23)$$

L'énergie d'échange-corrélation E_{xc}^{mGGA} peut s'écrire comme suit :

$$E_{xc}^{mGGA} = \int \epsilon_{mGGA}(\rho, \nabla \rho, \nabla^2 \rho, \tau) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (24)$$

La dépendance au gradient de la densité dans le terme d'échange apporte une précision considérable à la fonctionnelle. Toutefois, l'inclusion de la densité d'énergie cinétique apportée par mGGA complique l'implémentation de la méthode KS dans un schéma auto-cohérent pour le potentiel d'échange-corrélation, ce qui rend la procédure SCF plus chronophage.

Quant aux **fonctionnelles hybrides**, elles trouvent leurs origines sur les propositions de Kohn-Sham à propos d'un traitement exact de l'échange. Cette proposition visait à exprimer l'énergie d'échange-corrélation en s'appuyant sur l'échange exact, issu de la méthode Hartree-Fock, en conservant le terme de corrélation approximatif issu de la LDA. Cette fonctionnelle hybride présentait alors l'avantage d'un potentiel effectif ayant un comportement asymptotique correct ($1/r$) à grande distance de l'atome. Ce qui s'avérait efficace pour les atomes mais pas pour les molécules. Par contre, les fonctionnelles GGA parvenaient, dans l'immense majorité des cas, à une meilleure précision. Pour rendre cette approche plus universelle, Becke introduisit une nouvelle méthode en intégrant seulement une fraction de l'échange exact dans l'énergie d'échange-corrélation. Cela conduit à la fonctionnelle hybride à trois paramètres, connue sous le nom de B3 :

$$E_{xc}^{B3} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{exact} - E_x^{LDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{PW91} \quad (25)$$

Les coefficients a_0 , a_x et a_c sont ajustés de manière semi-empirique à partir des données expérimentales. L'énergie d'échange exacte (E_x^{exact}) est calculée à partir de la méthode Hartree-Fock, tandis que a_0 reflète le caractère "particules indépendantes" du système. Les deux autres termes corrigent les gradients pour l'échange et la corrélation. Cette formulation simple permet d'inclure l'échange exact tout en respectant la limite du gaz d'électrons homogène. Cette fonctionnelle offre une grande précision pour de nombreux systèmes et permet, contrairement aux fonctionnelles GGA, de reproduire correctement les propriétés magnétiques des complexes de métaux de transition et de ligands. Cependant, elle ne résout pas complètement les défis liés à l'échange et à la corrélation en DFT.

Il convient de souligner que la recherche de fonctionnelles plus performantes fait toujours l'objet d'investigations intenses, visant à atteindre ce que l'on appelle le « *DFT Heaven* » (Paradis de la DFT) selon l'échelle de Jacob (*Jacob's Ladder*). Le choix des fonctionnelles peut conduire parfois à des résultats quantitativement différents. C'est pourquoi nous avons testé les fonctionnelles LDA, GGA-PBE et GGA-PBESol sur des solides contenant les éléments des matériaux microporeux étudiés dans ce travail : Al, P, O, Bi, Fe. Cette

démarche vise à évaluer les avantages et inconvénients de chaque approche dans le cadre spécifique de nos matériaux.

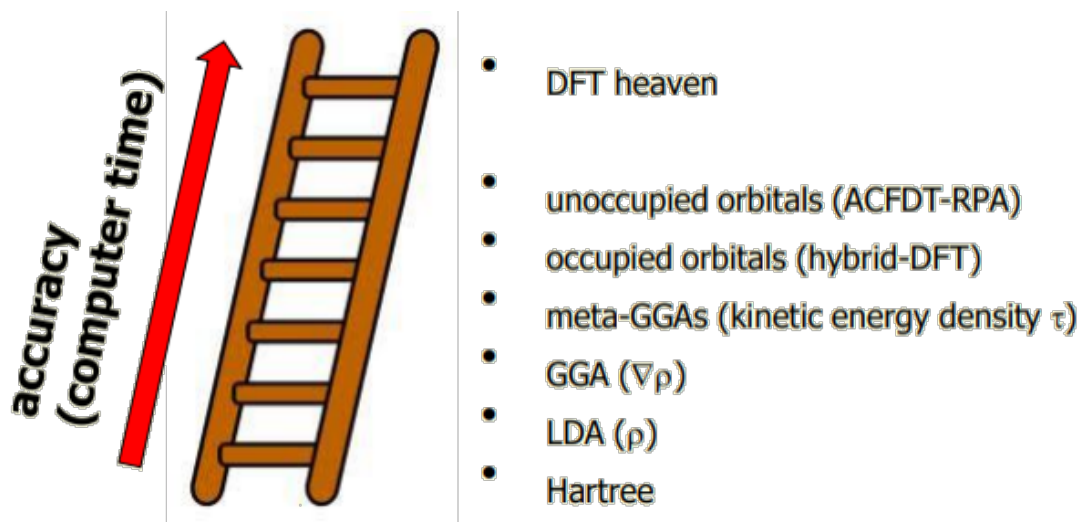


Figure 1: Illustration du Jacob's Ladder vers la "DFT heaven" (Le paradis de la DFT)

1.4.4 Comparaison des Fonctionnelles DFT (LDA, PBE, PBEsol)

Bien que chaque fonctionnelle DFT présente des avantages et des limites, aucune n'est entièrement précise pour tous les aspects d'un système électronique [23]. Leurs performances varient énormément selon la nature des systèmes étudiés ainsi que les propriétés recherchées. Parmi les approches les plus couramment utilisées, la LDA demeure une méthode rapide et efficace, particulièrement adaptée à des systèmes solides fortement corrélés et aux structures simples. Cependant, cette fonctionnelle tend à surestimer les énergies de liaison, ce qui se traduit généralement pour les systèmes périodiques par une sous-évaluation du volume de la maille et des longueurs de liaison, limitant ainsi son application aux matériaux à densité électronique faiblement inhomogène [35].

Les fonctionnelles GGA, comme PBE, apportent une amélioration significative par rapport à la LDA en introduisant la dépendance au gradient de la densité électronique. PBE est largement utilisée pour ses prédictions fiables des constantes de réseau et des énergies de cohésion, bien qu'elle sous-estime souvent les valeurs de la bande interdite électronique dans les matériaux semi-conducteurs et les isolants [35]. PBEsol, une modification de PBE spécifiquement conçue pour les solides, offre une meilleure précision pour les paramètres structuraux de nombreux matériaux. Cependant, elle peut être moins performante que PBE pour des métaux tels que les actinides, où elle produit des volumes atomiques significativement inférieurs aux valeurs expérimentales [37].

Aucune fonctionnelle n'est donc universelle. Le choix de la fonctionnelle à utiliser doit être guidé par la nature des matériaux étudiés ainsi que par les propriétés recherchées [23]. Une connaissance approfondie des forces et des limites de chaque fonctionnelle est essentielle pour obtenir des résultats fiables et précis [24].

1.5. LE CODE CASTEP

1.5.1 Introduction

CASTEP (CAMbridge Sequential Total Energy Package) est un code de calcul des propriétés électroniques et vibrationnelles, lancé en 2001 par une équipe de l'Université de Cambridge (UK). Ce code est basé sur la théorie DFT et la méthode des pseudopotentiels pour des systèmes périodiques. Il est donc particulièrement adapté aux solides cristallins bien qu'il puisse être utilisé pour étudier des systèmes non-périodiques (atomes, molécules, défauts, surface) avec une « super-maille » pour réduire les interactions liées à la périodicité.

1.5.2 Principales caractéristiques du code CASTEP

a. Concepts de base

CASTEP offre une implémentation robuste et efficace de la DFT, pour la résolution des équations de Kohn-Sham, basé sur les concepts suivants :

- **Pseudopotentiels** : le potentiel de Coulomb (électrons-ions) est remplacé par une superposition de pseudopotentiels créés par les ions « noyaux + électrons de cœur gelés » sur les électrons de valence et obtenus à partir d'un calcul « tout électron » des atomes isolés .
- **Base d'ondes plane** : pour les fonctions d'onde, particulièrement adaptée aux pseudopotentiels qui présentent généralement des variations peu importantes pour les électrons de valence. Le formalisme est plus simple et permet l'utilisation d'algorithmes optimisés (*Fast Fourier Transform*), réduisant ainsi les temps de calcul par rapport à un code « tout électron ».
- **Schémas itératifs** : le calcul de l'énergie totale et des fonctions d'onde est effectué par une résolution auto-cohérente des équation Kohn-Sham avec le choix de deux méthodes en fonction du nombre d'états électroniques vides pris en compte. La méthode standard « Density mixing » est la plus rapide mais pose parfois des problèmes de convergence pour de fortes variations de la densité d'état près du niveau de Fermi (systèmes métalliques). Dans ce cas il est préférable d'utiliser la méthode « All bands/EDFT » .

b. Base d'Ondes Plane

CASTEP utilise des bases d'ondes planes pour décrire les fonctions d'onde des électrons de valence afin de résoudre les équations de Kohn-Sham (section 1.3.3b). Les fonctions d'onde électroniques en chaque point $\mathbf{k}$ peuvent être développées en une base discrète d'ondes planes :

- **Ondes planes** : une onde plane $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ dans un système de volume V peut s'écrire :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (26)$$

- **Systèmes périodiques** : pour un système périodique, la fonction d'onde électronique en un point $\mathbf{k}$ peut être décomposée en une infinité d'ondes planes de vecteurs $\mathbf{K}$ du réseau réciproque (théorème de Bloch):

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{K}} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} \quad (27)$$

- **Cellule unitaire ou maille élémentaire** : un système périodique est décrit dans le réseau réel par la répétition d'une cellule élémentaire dans les trois directions de l'espace. La fonction d'onde (27) décrit l'état électronique dans cette cellule qui se répète périodiquement dans les autres cellules du réseau.

Une forme approchée est obtenue en limitant le nombre d'ondes planes (vecteurs $\mathbf{K}$) en raison des faibles variations des pseudopotentiels. Les valeurs des coefficients $c_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}$ diminuent avec l'énergie cinétique et on limite le nombre d'ondes planes en considérant une énergie de coupure (E_{cutoff}) dont la valeur peut avoir une forte influence sur la précision de l'énergie totale du système et des fonctions d'onde [40]. L'effet sur les propriétés calculées (position des atomes, énergie totale, structure électronique, etc.) de l'énergie de coupure, mais aussi du nombre de points $\mathbf{K}$ de la zone de Brillouin (BZ), est généralement testé pour atteindre la précision recherchée [41].

c. Pseudopotentiels

L'utilisation des pseudopotentiels réduit notablement les temps de calcul en remplaçant les fortes variations du potentiel des électrons de cœur par un potentiel effectif simplifiée. Cela permet de réduire considérablement le nombre d'ondes planes, tout en maintenant une description précise pour les électrons de valence qui sont à l'origine de nombreuses propriétés chimiques et physiques.

d. Concept des pseudopotentiels et approximation

Les pseudopotentiels sont utilisés pour imiter précisément le comportement des électrons de valence par superposition des pseudopotentiels des atomes de la maille élémentaire. En général, on définit plusieurs pseudopotentiels par atome de natures différentes en fonction des nombres quantiques n, l . Ainsi pour des états de valence définis par n (par exemple $n = 2$ pour O), le pseudopotentiel dépend du moment angulaire et peut s'écrire :

$$V = \sum_l V_l |l_m\rangle \langle l_m| \quad (28)$$

où $|l_m\rangle$ est une harmonique sphérique et V_l représente le pseudopotentiel pour le moment angulaire l . La composante V_l est obtenue par inversion de l'équation radiale de Kohn et Sham pour un atome isolé en imposant certaines conditions. Par exemple, la pseudo fonction d'onde doit reproduire la fonction d'onde évaluée par un calcul « tout électron » au-delà d'un rayon de coupure (Figure 2) et les niveaux d'énergie doivent être identiques. La transférabilité des pseudopotentiels doit être assurée pour évaluer les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde pour des atomes dans des environnements arbitraires, par exemple dans des solides de compositions différentes. En supposant que les électrons de cœur soient « gelés » et n'aient pas d'impact, ni sur les liaisons chimiques, ni sur les déformations structurales, les pseudopotentiels remplacent alors le potentiel de Coulomb entre les électrons et les noyaux par un potentiel variant plus faiblement dans la zone de cœur [42].

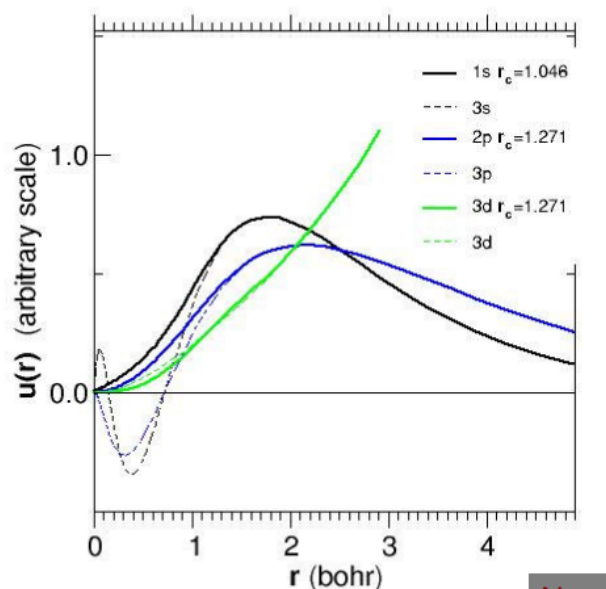


Figure 2. Fonctions d'onde « tout électron » (pointillés) et pseudo fonctions d'onde (traits pleins) identiques au-delà du rayon r_c . En dessous de ce rayon, les pseudo fonctions d'onde ne présentent pas de nœud.

e. Pseudopotentiels locaux et non locaux

Il existe différents types de pseudopotentiels conduisant à différents niveaux de précision des propriétés recherchées avec des temps de calculs très différents. On distingue (i) les pseudopotentiels *locaux* qui utilisent le même potentiel pour tous les moments angulaires, mais leur précision est limitée à quelques éléments chimique et (ii) les pseudopotentiels *non locaux* qui dépendent du moment angulaire et offrent une meilleure précision [43].

f. Degré de dureté du pseudopotentiel (Degree of Hardness)

Le degré de dureté d'un pseudopotentiel (*hard/soft*) reflète les variations plus ou moins fortes du pseudopotentiel et fixe le nombre de composantes de Fourier pour une représentation correcte des interactions et des orbitales d'un système. Il en résulte que le temps de calcul dépend fortement de ce paramètre. Plusieurs séries de pseudopotentiels sont proposées avec le code CASTEP qui se différencient par la dureté, la fonctionnelle utilisée pour les générer, et d'autres critères pour améliorer la transférabilité à certains systèmes. On distinguera les deux grandes familles :

- **Pseudopotentiels durs – Norm Conserving Pseudopotentials (NCP) [44]** : obtenus en imposant des conditions strictes comme la conservation de la norme entre les pseudo fonctions d'onde et les fonctions d'onde « tout électron » au-delà du rayon de coupure r_c qui définit le cœur « gelé » de l'atome. La dureté est liée à la valeur de r_c : une faible valeur de ce paramètre améliore la transférabilité et augmente la précision mais au prix d'une énergie de coupure E_{cutoff} élevée et de possibles problèmes de convergence.
- **Pseudopotentiels doux – Ultrasoft Pseudopotentials tabulés (USP) ou évalués à chaque calcul (OTFG) [45]** : obtenus en assouplissant les conditions de normalisation par retrait de la charge associée à des électrons de la région de cœur afin de réduire les variations du potentiel autour de r_c et obtenir des pseudo fonctions d'onde aussi « soft » que possible. En pratique la densité électronique est divisée en une partie « soft » obtenue à partir de ces pseudopotentiels pour la région au-delà de r_c , augmentée d'une partie « hard » localisée près des limites du cœur. Cette approche permet de réduire significativement l'énergie de coupure et les temps de calcul tout en améliorant la transférabilité. Cependant, le formalisme est plus complexe et ne permet pas d'évaluer certaines propriétés dans le code CASTEP comme les spectres de phonons avec la méthode linéaire.
- **Nonlinear Core Correction (NLCC) [46]** : Pour construire un pseudo potentiel, les électrons de cœur sont « gelés » et on traite l'interaction entre les électrons de valence et

l'ion formé par le noyau et ces électrons de cœur. La séparation pose parfois des problèmes lorsque la densité des électrons de valence n'est pas négligeable dans le cœur, conduisant à des erreurs systématiques, par exemple sur l'énergie. Les corrections non linéaires du cœur (NLCC) modifie le potentiel d'échange et corrélation qui est une fonction non linéaire de la densité de charge en corrigeant la densité électronique de valence par une contribution des électrons de cœur au-delà d'un rayon de coupure $r_i < r_c$. Cette correction est importante pour les systèmes magnétiques ou pour des atomes dont les électrons de cœur ont une faible énergie de liaison (*semicore electrons*). Elle n'est disponible dans CASTEP que pour les pseudopotentiels *ultrasoft* et a été utilisée systématiquement dans ce travail pour le fer.

1.5.3 Paramètres du code CASTEP

a. Application du code CASTEP dans ce travail

Les calculs réalisés dans ce travail avec le code CASTEP concernent l'optimisation structurale, la comparaison des stabilités et l'évaluation des structures électroniques (structure de bande, DOS, liaison chimique) qui dépendent principalement des électrons de valence des atomes de la maille élémentaire. Les calculs réalisés pour AlPO_4 et BiPO_4 ont permis d'analyser la nature de la liaison chimique dans ces composés et de comparer leurs stabilités. Mais ils ont aussi permis d'évaluer l'effet des modes d'optimisation et des paramètres de convergence sur l'optimisation structurale et l'énergie totale, afin de proposer un compromis acceptable entre précision et temps de calcul pour AlPO_4 -5 qui possède une maille de grande taille.

b. Modes d'optimisation et paramètres de convergence

L'optimisation structurale d'un système périodique dont les paramètres de maille sont constants est réalisée par le CASTEP en effectuant une série d'itérations modifiant la position des atomes à l'intérieur de la maille. Le processus d'optimisation s'arrête quand les seuils de convergence fixés par l'utilisateur sont atteints pour : (i) les valeurs maximales des forces sur les atomes, (ii) les valeurs maximales des variations de position et (iii) la valeur maximale des variations de l'énergie totale. De plus, si les paramètres de maille doivent être optimisés, un critère de convergence est aussi appliqué pour la contrainte maximale sur la maille. Différents modes d'optimisation sont proposés par défaut avec le code CASTEP pour assurer la cohérence entre ces différents paramètres (Tableau 1). A chaque itération de l'optimisation structurale, les équations de Kohn Sham sont résolues itérativement jusqu'au seuil en énergie défini par E_{scf} dont la valeur dépend aussi du mode d'optimisation. Enfin, deux autres paramètres sont fixés par le mode d'optimisation mais aussi par le choix des pseudopotentiels : E_{cutoff} et en fonction

de la maille élémentaire (taille, symétries) : le nombre de points **k** dans la zone de Brillouin. Tous ces paramètres peuvent être modifiés manuellement.

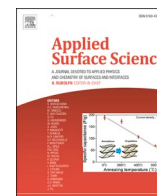
Tableau 1 : Modes d'optimisation C, M, F, UF et paramètres de convergence définis par défaut pour le code CASTEP. Le mode personnalisé UUF a été défini pour tester la convergence au-delà de UF.

Mode d'optimisation		Coarse (C)	Medium (M)	Fine (F)	Ultrafine (UF)	Ultra-Ultrafine (UUF)*
Variation max de l'énergie par atome (eV/atome)		5,0 10 ⁻⁵	2,0 10 ⁻⁵	1,0 10 ⁻⁵	5,0 10 ⁻⁶	2,5 10 ⁻⁶
Force atomique max (eV/ Å)		0,1	0,05	0,03	0,01	5 10 ⁻³
Contrainte max (Gpa)		0,2	0,1	0,05	0,02	0,01
Variation max des positions atomiques (Å)		5 10 ⁻³	2 10 ⁻³	10 ⁻³	5 10 ⁻⁴	3 10 ⁻⁴
E _{cutoff} (eV) de O	USP	260	300	340	380	2000
	otfg80	381	489,8	571,4	630	1000
E _{scf} (eV)		1,0 10 ⁻⁵	2,0 10 ⁻⁵	1,0 10 ⁻⁶	5,0 10 ⁻⁷	5,0 10 ⁻⁷
n _k nombre de k-point dans la 1 ^{ère} zone de Brillouin	AlPO ₄ P3 ₁ 21	3×3×2	5×5×2	6×6×2	6×6×2	6×6×2
	AlPO ₄ C222 ₁	2×2×2	3×3×3	4×4×4	4×4×4	4×4×4
	BiPO ₄ P2 ₁ /n	2×2×2	3×3×3	4×4×4	4×4×4	4×4×4
	BiPO ₄ P2 ₁ /m	3×2×3	4×3×4	5×4×5	5×4×5	5×4×5
	BiPO ₄ P3 ₁ 21	2×2×2	3×3×4	4×4×4	4×4×4	4×4×4
	AlPO ₄ -5 P6cc	1×1×2	2×2×2	2×2×4	2×2×4	2×2×4

1.6. RÉFÉRENCES

- [1]. F. Bassani, G. P. Parravicini. « *Electronic states and optical transitions in solids* », 1975.
- [2]. E. Schrödinger, « *Quantisierung als eigenwertproblem* », *Annalen der Physik*, vol 385, (1926): 437-490.
- [3]. H. Alloul, « *Physique des électrons dans les solides* ». Editions Ecole Polytechnique, vol 1, 2007.
- [4]. M. Born and R. Oppenheimer, « *Zur quantentheorie der molekeln* », *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [5]. P. Kiréev, « *La Physique des Semiconducteurs* », Editions Mir Moscou, 1975.
- [6]. L. H. Thomas, « *The calculation of atomic fields* », in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1927, pp. 542-548.
- [7]. E. Fermi, « *Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome* », *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, p. 32, 1927.
- [8]. P. A. M. DIRAC, Quantum mechanics of many-electron systems. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 123, 792 (1929), 714–733.
- [9]. P. Hohenberg, W. Kohn, « *Inhomogeneous Electron Gas* », *Phys. Rev.*, vol 136, 1964.
- [10]. W. Kohn, L. J. Sham, « *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects* », *Phys. Rev.*, vol 140, 1965.
- [11]. J. R. Chelikowsky, « *Nanostructures, Electronic Structure of* », *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, 2005
- [12]. D. R. Hartree, « *The wave mechanic of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. theory and methods* », in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, pp. 89-110.
- [13]. V. Fock, « *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems* », *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, pp. 126-148, 1930.
- [14]. R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, « *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem* », Springer-Verlag, 1990.
- [15]. W. Koch, M. C. Holthausen, « *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* », Wiley-VCH, 2001.
- [16]. W. Pauli, *Zs. Phys.* 31, 373 (1925).
- [17]. W. Pauli, *Zs. Phys.* 31, 765 (1925).
- [18]. W. Pauli, Nobel Lecture, in *Nobel Lectures, Physics*, 1942-1962, Elsevier, Amsterdam, 1964.
- [19]. I.G. Kaplan, « *The Pauli Exclusion Principle: Origin, Verifications and Applications* », Wiley, Chichester, 2017.
- [20]. A. Ziesche, S. Kurth, J. P. Perdew, *Density Functionals from LDA to GGA, Computational Materials Science* 11, pp. 122–127, 1998.
- [21]. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, « *Generalized Gradient Approximation Made Simple* », *Phys. Rev. Lett.* 77, (1996).
- [22]. J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, « *Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces* », *Phys. Rev. Lett.* 100, (2008).
- [23]. A. B. Pàrtay, « *A Guide to exchange-Correlation Functionals* », CASTEP Training Workshop, Science and Technology Facilities Council, (2019).
- [24]. N. Mardirossian, M. Head-Gordon, « *Thirty Years of Density Functional Theory in Computational Chemistry: An Overview And Extensive Assessment of 200 Density Functionals* », *Mol. Phys.* 115:19, 2315-2372, (2017).

-
- [25]. P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59, 399, (1990).
- [26]. J. C. Slater, « *Wave Functions in a Periodic Potential* », *Phys. Rev.* 51, 846, (1937).
- [27]. S. Cottenier, « *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step Introduction* », August 6, 2004.
- [28]. J. C. Slater, « *A Simplification of the Hartree-Fock Method* », *Phys. Rev.* 81, 385 (1951).
- [29]. D. M. Ceperley et B. J. Alder, « *Quantum Monte Carlo for Molecules: Green's Function and Nodal Release* », *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1984).
- [30]. J. P. Perdew and Y. Wang, « *Accurate And Simple Analytic Representation Of The Electron-Gas Correlation Energy* », *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [31]. S. J. Vosko, L. Wilk, et M. Nussair, « *Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies For Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis* », *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
- [32]. J. P. Perdew and A. Zunger, « *Density-Functional Theory Of The Correlation Energy In Atoms And Ions: A Simple Analytic Model And A Challenge* », *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981)
- [33]. J.P. Perdew, K. Burke, « *Comparison Shopping for A Gradient-Corrected Density Functional* », *Inter. J. Quant. Chem.* 57, 3 309–319 (1996).
- [34]. K. BURKE, « *Perspective on density functional theory* », *J. Chem. Phys.* 136, 150901 (2012).
- [35]. P. Söderlind and A. Gonis, « *Assessing A Solids-Biased Density-Gradient Functional for Actinide Metals* », *Phys. Rev. B* 82, 033102 (2010).
- [36]. M. Orio, D. A. Pantazis, « *Density Functional Theory* », *Photosynth. Res.* 102, 443-453 (2009).
- [37]. G. M. Dongho Nguimdo and D. P. Joubert, « *A Density Functional (PBE, PBEsol, HSE06) Study of the Structural, Electronic and Optical Properties of the Ternary Compounds $AgAlX_2$ ($X=S, Se, Te$)* », *Eur. Phys. J. B* 88, 113 (2015).
- [38]. De La Pierre et al., « *Performance of Six Functionals (LDA, PBE, PBESOL, B3LYP, PBE0, and WC1LYP) in the Simulation of Vibrational and Dielectric Properties of Crystalline Compounds. The Case of Forsterite Mg_2SiO_4* », *J. Computational Chem.* 32:9, 1775-1784 (2011).
- [39]. F. Bloch, Z. « *Quantum Mechanics of Electrons in Crystal Lattices* », *Phys.* 52, 555 (1928).
- [40]. G. P. Francis, M. C. Payne, « *Finite Basis Set Corrections to Total Energy Pseudopotential Calculations* », *J. Phys.: Condensed Matter* 2, 4395-4404 (1990).
- [41]. V. Milman, M. H. Lee, M. C. Payne, « *Ground-State Properties of CsI_2 Determined by A Total-Energy Pseudopotential Method* », *Phys. Rev. B* 49, 16300 (1994).
- [42]. G.P. Srivastava & D. Weaire, « *The Theory of The Cohesive Energies of Solids* », *Adv. Phys.* 36:4, 463-517 (1987).
- [43]. L. Kleinman, D. M. Bylander, « *Efficacious Form for Model Pseudopotentials* », *Phys. Rev. Lett.* 48, 1425-1428 (1982).
- [44]. D. R. Hamann, M. Schluter, C. Chiang, « *Norm-Conserving Pseudopotentials* », *Phys. Rev. Lett.*, 43, 1494-1497 (1979).
- [45]. D. Vanderbilt, « *Soft Self-Consistent Pseudopotentials in A Generalized Eigenvalue Formalism* », *Phys. Rev. B*, 41, 7892-7895 (1990).
- [46]. S. G. Louie, S. Froyen, M. L. Cohen, « *Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations* », *Phys. Rev. B*, 26, 1738-1742 (1982).



Full Length Article

The synergistic effect of Bi and Fe co-doping on surface functionalization of microporous aluminophosphate photocatalysts for enhanced visible light H_2 generation

C. Belayachi^{a,b}, S. Larbaoui^a, H. Hentit^{a,*}, G. Bessaha^c, W. Djelti^a, M. Cherief^a, A. Bentouami^a, A. Boudjemaa^d, N. Marcotte^e, M.T Sougrati^e, P.E. Lippens^e

^a Laboratoire de Valorisation des Matériaux, Université Abdelhamid Ibn Badis, 27000 Mostaganem, Algeria

^b Laboratoire d'Elaboration et Caractérisation Physico Mécanique et Métallurgique des Matériaux (ECP3M), Université Abdelhamid Ibn Badis, 27000 Mostaganem, Algeria

^c Laboratoire de Structure, Elaboration et Application au Matériaux, Université Abdelhamid Ibn Badis, 27000 Mostaganem, Algeria

^d Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques, Bou-Ismaïl CP, 42004 Tipaza, Algeria

^e ICGM UMR 5253 - Pôle Chimie Balard Recherche - 1919, route de Mende, 34293 Montpellier cedex 5, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Multi-doped aluminophosphate
Surface characterization
Indirect Z-scheme mechanism
 H_2 generation
Composite semiconductors
Interfacial charge transfer

ABSTRACT

The development of efficient photocatalysts for sustainable hydrogen production remains a critical challenge in energy research. This study focuses on the synthesis and characterization of microporous aluminophosphate BiFAPSO-5 photocatalysts functionalized through isomorphous substitution of cations in $AlPO_4-5$ with silicon, iron, and varying bismuth concentrations (1, 3, and 5 %). The synthesis has been conducted under hydrothermal condition. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), nitrogen adsorption-desorption measurements, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV-visible diffuse reflectance spectroscopy (DRUV), Mössbauer spectroscopy, solid-state magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy (MAS-NMR) and photo-electrochemical measurements have been employed to explore the structural, textural and optical properties of the obtained photocatalysts. All the samples exhibit the aluminophosphate five AFI-type crystalline structure with a secondary monoclinic $BiPO_4$ phase emerging at bismuth contents ≥ 3 mol%. The characterizations have also revealed that the materials exhibit favorable semiconducting, optical, and redox properties highlighting their potential for hydrogen generation via photocatalytic water reduction. Under visible-light irradiation, using Na_2SO_3 as a hole scavenger, the BiFAPSO-5 photocatalyst with 5 % Bi achieves the best hydrogen evolution performance. Based on the observed electronic structure and interfacial features, an indirect Z-scheme mechanism is proposed, where efficient spatial charge separation is promoted by interfacial defects and shallow energy states induced by dopant cross-substitution.

1. Introduction

The increasing global demand for renewable energy and clean, sustainable power has spurred widespread research into alternative energy sources [1–5], with hydrogen being at the forefront due to its energy content and carbon-free burning [6–15]. Among the numerous hydrogen evolution pathways, photocatalytic water splitting under solar or visible light irradiation has attracted widespread interest as a green and sustainable strategy [11,16–19]. Nevertheless, the exploration of high-efficiency, stable, and affordable photocatalysts remains a key issue [11,20–22], necessitating rational materials design and cutting-

edge surface engineering techniques [23–27]. It is well known and documented that many factors impact the photocatalytic performance of a semiconductor photocatalyst [28], including the crystal size, specific surface area, pore structure, crystalline phase, etc. In this regard, the development of new photocatalysts with designed surface properties and favorable charge carrier dynamics is essential for effective hydrogen evolution. Microporous aluminophosphates (AlPOs), more specifically those with the AFI structure, have attracted more interest over the past few years because they possess well-defined pore systems, thermal and chemical stability, and the potential for framework functionalization through isomorphous substitution [29–32].

* Corresponding author at: Laboratoire de Valorisation des Matériaux, Université Abdelhamid Ibn Badis, BP 188, Mostaganem 27000. Algeria.

E-mail address: hafida.hentit@univ-mosta.dz (H. Hentit).

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.164773>

Received 15 July 2025; Received in revised form 19 September 2025; Accepted 29 September 2025

Available online 4 October 2025

0169-4332/© 2025 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

Although pristine $\text{AlPO}_4\text{-5}$ materials are typically photoinactive under visible light because of their wide band gap, framework substitution by transition metal has been shown as a valuable strategy for imparting photoactivity. Incorporation of redox-active species can modulate the electronic structure and surface properties, thereby enhancing light harvesting and charge carrier dynamics [22]. Among them, silicon (Si^{4+}), iron (Fe^{3+}) and bismuth (Bi^{3+}) are very promising dopants. Silicon is well documented in many aluminophosphate topologies to introduce strong Brønsted acidic sites into the electrically neutral AlPO frameworks via $\text{Si}(\text{OH})\text{-Al}$ linkages [33–37]. Iron is extensively used in photocatalysis for its role in charge transport, redox reactions, effective bandgap narrowing and creating charge-trap states that improve photocatalysis [38,39]. Bismuth-based compounds are reported to be visible-light active, nontoxic, and chemically flexible making them good candidates for several applications, including organic pollutants degradation, photocatalytic oxygen generation and electrolytic CO_2 reduction [40–49]. The semi-metallic nature of Bi^0 allows Bi-based compounds to be used directly as semiconductor photocatalysts to optimize the photocatalytic behavior of target materials [50]. Bi^{3+} inclusion was also discovered to create defect states and oxygen vacancies that can serve as active sites for photocatalytic reactions [51,52]. Nevertheless, even if Si, Fe and Bi have demonstrated to be separately beneficial in numerous oxide- or phosphate-based photocatalysts, their combined effect in a microporous aluminophosphate framework has not received sufficient attention. Most of the earlier efforts have been directed towards mono-doping of AlPOs, Si/Fe-containing phosphates or bulk Bi/Fe-containing oxides (e.g., BiFeO_3 or BiPO_4) for photocatalysis, and to a lesser extent on synergistic co-doping approaches involving Si, Fe and Bi in a structurally ordered microporous framework. This approach allows simultaneous tuning of band structure, surface chemistry, and redox functionality while retaining the structural advantages of the AFI framework [53]. In addition, co-doping can also facilitate charge separation and inhibit recombination rates by introducing localized states and dual active sites at the molecular level, similar to other photocatalytic systems.

This work opens pathways for rational design of efficient composite photocatalysts, studying the impact of Bi and Fe co-doping in $\text{AlPO}_4\text{-5}$ type photocatalysts, which were prepared by hydrothermal synthesis with different Bi content (1, 3, and 5 mol%). A complete characterization was conducted by using advanced surface science instruments to determine the structure, surface functionality and their relationship to photocatalytic activity. The role of interphase band engineering in boosting visible-light photocatalytic hydrogen production is well highlighted.

2. Experimental

2.1. Photocatalyst synthesis

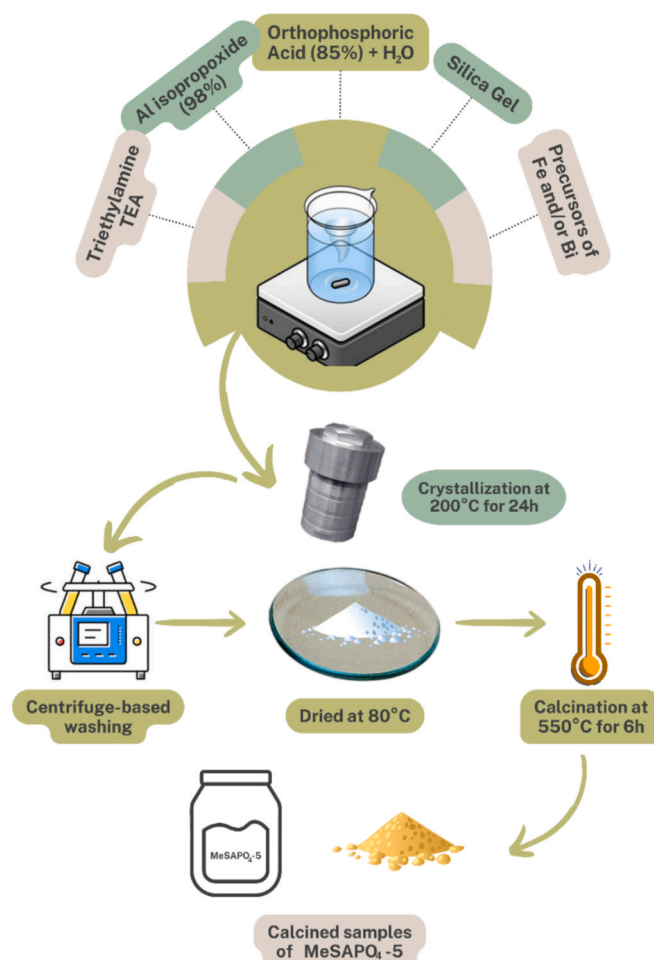
The investigated series of microporous metal-containing silico-aluminophosphates (MeSAPO-5 , with $\text{Me} = \text{Fe}$ and/or Bi) was synthesized using a hydrothermal method, as described in previous studies [54–57]. Initially, a reaction gel was prepared under continuous magnetic stirring. Bi-distilled water was first mixed with orthophosphoric acid (pro-labo, 85 %). Subsequently, aluminum isopropoxide (Fluka, 98 %) was added as the aluminium source, followed by the addition of silica gel (Aldrich, 99 %) as silicon source. After several hours of stirring, iron(III) chloride (MERCK, 99 %) as the iron source and/or bismuth(III) nitrate pentahydrate (Aldrich, 98 %) as the bismuth source were introduced into the gel solution. The resulting mixture was heated at 90°C for 96 h to promote germination and enhance crystallization. The organic structure-directing agent (SDA), triethylamine (TEA) (Fluka, 98 %), was then added, and the mixture was left to stir for 2 h. The entire blend was transferred into a Teflon-lined autoclave for crystallization at 200°C for 24 h. The total mixture volume was 60 mL, filling approximately two-thirds of the Teflon container. After crystallization, the autoclave was

cooled to room temperature, and the obtained solid was washed, by centrifugation, with distilled water, then filtered and dried overnight at 80°C . Finally, the material was calcined in air atmosphere at 550°C for 6 h to remove any residual water or organic matter trapped within the framework. The synthesis stages are schematically illustrated in Scheme 1. Different bismuth contents were tested. It was observed that a Bi concentration higher than 5 % did not produce the desired AFI phase. After optimization, the bismuth contents were therefore set at 1 %, 3 %, and 5 %. The detailed gel composition and synthesis conditions are summarized in Table 1.

2.2. Photocatalyst characterization

Synthesized photocatalysts were subjected to a variety of analytical techniques in order to explore their structural, textural, morphological, and optical properties. The analyses were performed on calcined samples.

X-ray diffraction (XRD) analyses were performed on an EMPYREAN Malvern Panalytical diffractometer in the 2θ range from 5° to 90° using monochromatic X-ray radiation from a copper anticathode ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$). Data were collected with a step size of $0.026^\circ (2\theta)$ and exposure time of 1 s per step. The morphology of the samples were investigated using a ZEISS GeminiSEM scanning electron microscope (SEM), coupled with an X-ray microanalyzer for elemental composition analysis of the sample surface (EDS). Nitrogen adsorption–desorption isotherms were obtained with a Tristar 3000 instrument (Micromeritics, USA). Prior to analysis, samples were degassed under reduced pressure ($<10^{-4}$ torr) at 300°C .



Scheme 1. Descriptive scheme of the synthesis of $\text{MeSAPO}_4\text{-5}$ photocatalysts with $\text{Me} = \text{Fe}$ and/or Bi .

Table 1Gel composition and synthesis conditions for the preparation of MeSAPO₄₋₅.

Sample	Synthesis gel ratios (mole)							Pre-treatment		Crystallization		Colour **	
	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Bi(NO ₃) ₃	TEA	H ₂ O	Temp	Time	Temp.	Time	as-syn.	Cal.
A0*	1	1	—	—	—	1.4	70	—	—	200 °C	24 h	white	grey
BF1	0.8	1	0.2	0.2	0.01	1.4	70	90 °C	96 h	200 °C	24 h	green	orange
BF3	0.8	1	0.2	0.2	0.03	1.4	70	90 °C	96 h	200 °C	24 h	green	orange
BF5	0.8	1	0.2	0.2	0.05	1.4	70	90 °C	96 h	200 °C	24 h	green	orange
BS5	0.8	1	0.2	—	0.05	1.4	70	90 °C	96 h	200 °C	24 h	white	grey

* The A0 sample was synthesized for comparison.

** As-syn: As synthesized samples; Cal: Calcined samples.

for 10 h. The obtained isotherms were analyzed for the determination of the specific surface area, using BET model, microporous volume and external surface area, using the t-plot method. Elemental composition was determined by X-ray fluorescence (XRF) using a PANalytical AXIOS Max spectrometer. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra were recorded on a Thermo-Electron spectrometer ESCALAB 250, using a monochromatic Al-K α radiation source (1486.6 eV). The spectra are calibrated by setting the C1s binding energy to 284.8 eV. The UV–Vis diffuse reflectance (DRUV) spectra were obtained using a Perkin-Elmer Lambda 40 double-beam spectrometer equipped with an integrating sphere, in the 250–900 nm range. Mössbauer analysis were released in transmission geometry at room temperature (300 K) with a conventional Mössbauer spectrometer (Wissel, Germany). The source was a Co/Rh, and velocity was calibrated with a metallic α -Fe absorber. The spectral parameters were fitted using a standard least-squares fitting program with Lorentzian line profiles and the isomer shifts are quoted relative to α -Fe. The ²⁷Al and ³¹P MAS-NMR spectra were acquired using a VARIAN VNMR5600 spectrometer operating at 600 MHz, equipped with a 14.1 T Wide Bore magnet. For ²⁹Si, a VARIAN VNMR5400 spectrometer, operating at 400 MHz, equipped with a 9.39 T Wide Bore magnet was used. Acquisition was carried out using a VARIAN T3 MAS (Magic Angle Spinning) probe using ZrO₂ rotors (3.2 mm for ²⁷Al and ³¹P and 7.5 mm for ²⁹Si) with a rotation speed of 20 kHz. The chemical shifts were calibrated against Al(NO₃)₃ for ²⁷Al, KH₂PO₄ for ³¹P, and octakis (dimethylsiloxy)octasilsesquioxane (Q8M8H) for ²⁹Si. The spectra were adjusted using DMfit software with a minimum of pseudo-Voigt functions with a ratio between Gaussian (G) and Lorentzian (L) functions: $g_1 = \frac{xG}{(1-x)L} = 0.8$. The electrochemical and photo-electrochemical (PEC) characterizations were conducted at room temperature using a three-electrode cell: a platinum counter electrode (Tacussel, 1 cm²), a saturated calomel reference electrode (SCE), and a working electrode (WE). The WE was obtained by pelletizing the photocatalyst powder (diameter 13 mm, thickness 1 mm), sintering at 200 °C, and establishing electrical contact by attaching a copper wire to the back using silver lacquer. The electrode was insulated in a glass tube with epoxy resin. Visible irradiation was provided by a 200 W tungsten lamp, and PEC measurements were conducted in a 0.5 M Na₂SO₄ solution using a potentiostat/galvanostat PGSTAT302N. Current-potential (J-V) curves were recorded with a scan rate of 0.1 V.s⁻¹ in a potential range of -2 V to +2 V using Autolab equipment, while the capacitance (C⁻² vs. V) plot was recorded at a frequency of 10 kHz. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was performed on the frequency range 0.1 Hz to 100 kHz.

2.3. Photocatalytic hydrogen production

The photocatalytic experiments were conducted in a 500 mL Pyrex double-walled reactor at 50 °C using a temperature-controlled bath. The reaction solution, which consisted of 0.5 M Na₂SO₄, 0.025 M Na₂SO₃, and 50 mg photocatalyst, was bubbled with pure nitrogen for 30 min. Afterwards, the solution was irradiated using three 200 W tungsten lamps with continuous stirring to activate the photocatalyst. Na₂SO₃, methanol and isopropanol were used as hole scavengers to prevent water oxidation to oxygen. The hydrogen produced was volumetrically

determined using a water manometer. All chemicals used were of analytical grade.

3. Results and discussion

3.1. Characterization

3.1.1. Structural and textural properties

Fig. 1 displays the XRD patterns for the five materials investigated in this study: AlPO₄-5 (A₀), Bi-FAPSO₄-5 series (BF) with Bi ratios of 1 % (BF1), 3 % (BF3) and 5 % (BF5), and Bi-SAPO₄-5 (BS5 with 5 % Bi).

The diffraction patterns of the A₀ and BF photocatalysts, presented in Fig. 1, show similar main characteristics. The narrow peak widths and low background intensity indicate high crystallinity, with no detectable amorphous phases. The diffraction patterns exhibit all the peaks of the hexagonal structure of the P6cc space group, characteristic of AFI-type phases [54,55,58–60].

For the BF1 sample, no peaks corresponding to crystalline silicon, iron, or bismuth oxides were observed. This absence may result from the effective incorporation of Fe, Bi, and Si into the AlPO₄ framework or from the formation of nanoparticles too small to be detected by XRD. These results align with previous studies demonstrating the successful incorporation of silicon and transition metals such as iron into the AlPO₄-5 structure while maintaining its hexagonal framework without structural degradation [56,57,61].

In the BF3 and BF5 samples, no extra-framework (EFW) Si or Fe phases were detected. In contrast, low-intensity peaks at 2 θ = 19°, 21°, 27°, and 29° revealed the formation of a bismuth phosphate (Bi(PO₄)) phase, crystallized in the monoclinic P2₁/n space group [62–64]. The increased intensity of these BiPO₄ peaks in BF5 suggests that a higher bismuth content in the synthesis medium promotes the formation of extra-framework BiPO₄ particles.

The BS5 sample shows a peculiar diagram with the appearance of new additional reflections. While the AFI phase remains dominant, the relative intensity of its reflections is significantly reduced compared to the other samples. This reduction is attributed to the competitive formation of four well-crystallized secondary phases: (i) anhydrous monoclinic BiPO₄ (also observed in BF3 and BF5), (ii) hydrated hexagonal BiPO₄ with P3₁2₁ symmetry [62], (iii) hexagonal SiO₂ tridymite with space group P6₃22 [65], and (iv) a dense orthorhombic AlPO₄ phase with C222₁ symmetry [66–68]. These results highlight a distinct difference in phase behavior between the BF materials (containing iron) and the BS5 sample (iron-free). In the absence of Fe, the formation of SiO₂ and BiPO₄ phases is favored, while the relative amount of the AFI phase decreases. This can be attributed to the large ionic radius of Bi³⁺, which disrupts the AFI framework and promotes the segregation of Si into a separate SiO₂ phase. Conversely, when Fe is introduced as a dopant, the XRD patterns reveal a predominant AFI phase with only a minor BiPO₄ secondary phase and no detectable SiO₂. This suggests that Fe³⁺ species, when introduced in optimal quantity, plays a stabilizing role within the framework, facilitating the incorporation of other dopants and reinforcing the structural integrity of the AFI phase [69,70]. Given the presence of different secondary phases and the complexity of

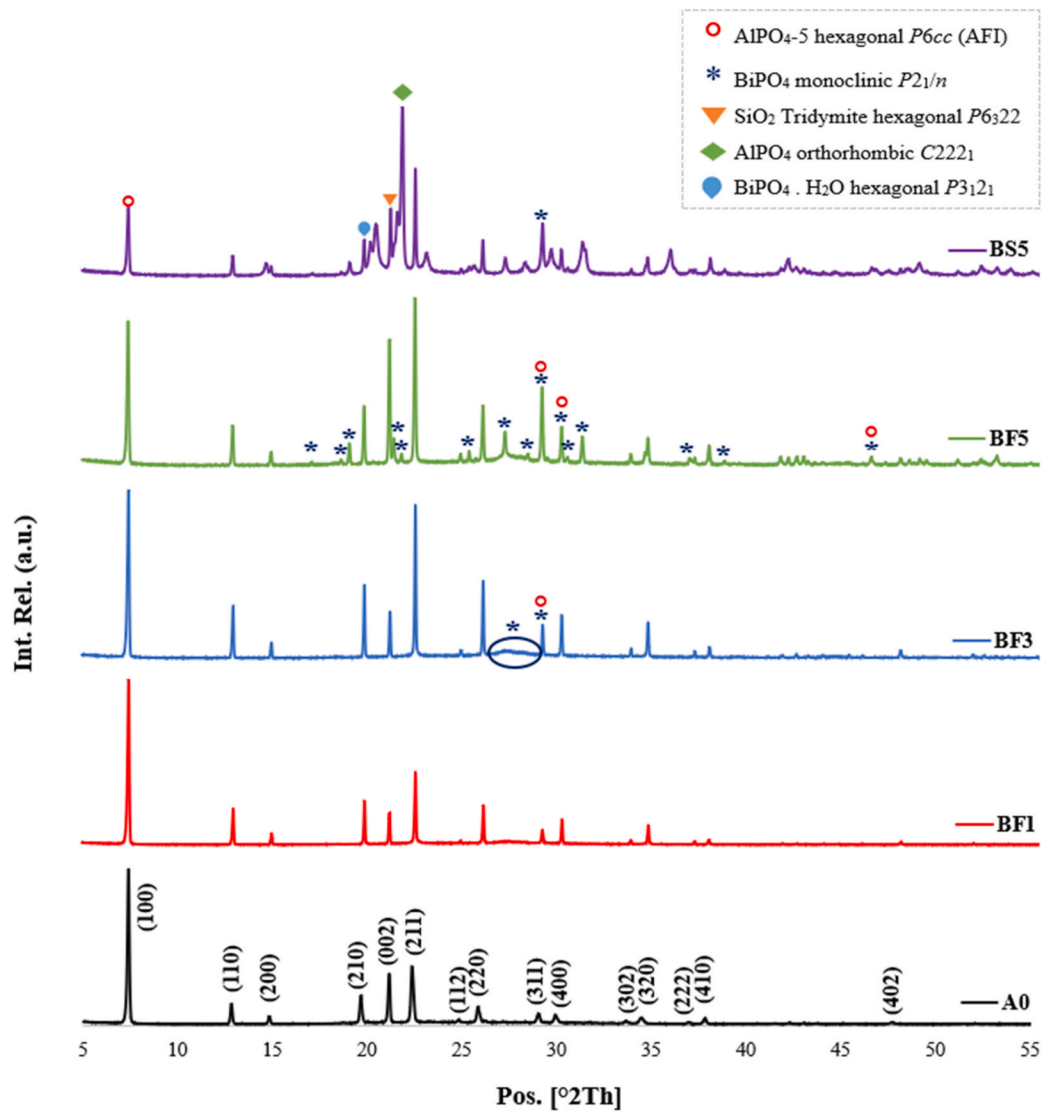


Fig. 1. XRD patterns of the synthesized samples: A0 (AlPO₄-5), BF1 (BiFAPSO₄-5, 1% Bi), BF3 (BiFAPSO₄-5, 3% Bi), BF5 (BiFAPSO₄-5, 5% Bi), and BS5 (BiSAPO₄-5, 5% Bi).

explorations, results of characterization for sample BS5 will not be presented in the following part.

The unit cell parameters, cell volume, and linewidth parameters were determined by Le Bail profile refinement and the average grain size (e) was evaluated from the eight first-order reflections using the Debye-Scherrer's formula [71]. The resulting values are summarized in Table 2. Notably, the unit cell parameters of the BF series as well as the unit cell volume exhibit negligible changes after the insertion of doping elements (Fe and Bi), thus maintaining a constant “ c/a ” ratio. This stability can be explained by the fact that above 3 % Bi, bismuth tends to segregate out of the AFI framework in the form of crystallized secondary phases. This

limits its structural impact and does not distort the main phase. This constancy indicates the absence of lattice distortion and underscores the high symmetry of the AFI hexagonal structure obtained. The effect of Fe and Bi insertion impacts the average crystallite size, suggesting a subtle enlargement. This implies that, during the sample elaboration process, crystallization slightly predominated over germination, influencing the formation dynamics.

Thus, the DRX results highlight both the flexibility of the AFI structure as far as moderate doping is achieved, and its chemical stability is impacted by the absence of Fe.

The SEM micrographs (Fig. 2) show that the synthesized

Table 2

Cell parameters a , b , c (± 0.01 Å), cell volume V (± 1 Å³) and average crystallite size e (± 1 nm) of A0 and BF series.

Sample	Phases	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	α^* (°)	β^{**} (°)	γ^* (°)	V (Å ³)	e (nm)
A0	AFI	13.78	13.78	8.39	0.61	90	90	120	1380	64
BF1	AFI	13.71	13.71	8.43	0.61	90	90	120	1372	114
BF3	AFI	13.72	13.72	8.42	0.61	90	90	120	1372	110
BF5	BiPO ₄	6.73	6.89	6.54	—	90	103.97	90	294	29
	AFI	13.70	13.70	8.43	0.61	90	90	120	1371	92
	BiPO ₄	6.76	6.95	6.48	—	90	103.68	90	296	29

* Fixed values; ** Fixed values for AFI phase and refined for BiPO₄.

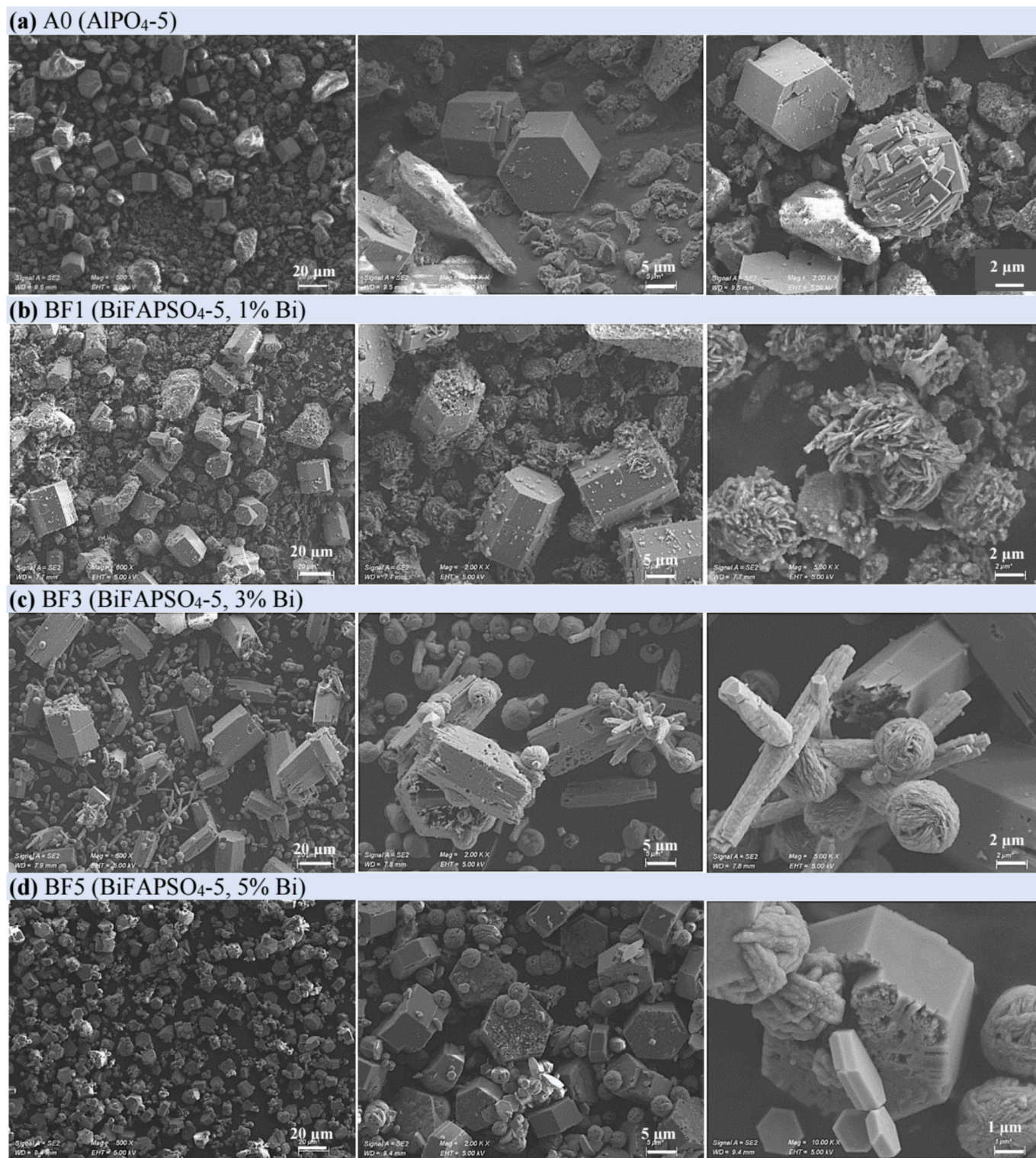


Fig. 2. Electron scanning micrographs of the calcined photocatalysts.

photocatalysts exhibit well-crystallized structures with distinct morphologies, which are influenced by the type of dopants and the concentration of bismuth (Bi). All the photocatalysts display hexagonal shapes characteristic of the AFI framework. The crystals vary in size and shape. They agglomerate in different orientations, suggesting that heterogeneous crystallization is dominated by nucleation rather than growth. The reference sample, A0, shows two distinct crystalline forms: well-defined small hexagons and lamellar aggregates forming

intertwined spherical clusters, typical of AFI aluminophosphate [30,72–79].

For the iron and bismuth containing photocatalysts (BF1, BF3 and BF5), all the samples exhibit hexagonal forms and spherical clusters similar to A0. BF1 shows incomplete spherical agglomerations with needle-like forms attached to hexagons, suggesting germination-dominated crystallization-BF3 and BF5 samples display well-defined compositional contrasts outside the clusters indicating Bi-enriched

phase's regions. BF5 micrographs also show smooth features, flattened platelets, characteristic of BiPO₄ [40,80–82]. These observations are in perfect agreement with the XRD data, validating both the predominance of the AFI phase in all the samples and the presence of specific secondary phases in Bi-doped materials.

The N₂ adsorption–desorption isotherms (Fig. S1) reveal that the A0 sample and BF photocatalysts (BF1, BF3, BF5) exhibit Type I isotherms, typical of microporous textures. At low relative pressures ($p/p_0 < 0.1$), the materials display a sharp nitrogen uptake, consistent with monolayer adsorption within micropores. At higher relative pressures, distinct textural differences become apparent. The isotherms for A0 and BF1 samples exhibit nearly horizontal plateaus, along with a type H3 hysteresis loop characteristic of capillary condensation occurring within aggregates of plate-like or sheet-like particles, which is consistent with the SEM observations. The isotherms of BF3 and BF5 samples show a slight deviation toward type II isotherm, which is characteristic of multilayer adsorption on non-microporous surface and can probably be due to the presence of the dense secondary phase BiPO₄. BF3 exhibits a fully reversible adsorption whereas BF5 isotherm displays a type H4 hysteresis loop.

Values presented in Table 3 show an increase in the specific surface area and micropore volume upon the incorporation of Bi and Fe into the aluminophosphate framework, with the BF3 sample exhibiting the highest surface area (206 m²/g). However, a decrease of the microporous surface area with the emergence of BiPO₄ phase is observed. These results highlight the correlation between specific surface area, adsorption energy, the incorporation efficiency of metallic species into the aluminophosphate framework and their surface distribution [56,57]. For the BF photocatalysts, the elevated specific surface area is expected to provide more catalytically active sites thereby enhancing their overall catalytic performance.

Table 4 presents the chemical compositions of undoped and doped aluminophosphate materials as determined by XPS and XRF, which are compared to calculated values based on the initial gel compositions. All the expected elements were detected but there are some deviations from the calculated composition. Sample A0 (AlPO₄-5) shows an Al enriched surface in XPS (63.3 % Al vs. 36.7 % P) whereas the XRF results correspond to the expected stoichiometric Al/P ratio. When doped with Fe, Si, and Bi at two bismuth contents (3 % and 5 %), differences in the surface and bulk compositions are observed. For the BF3 and BF5 samples, XPS shows that the surface concentrations of Fe and Bi are less than the calculated values, whereas XRF shows higher bulk concentrations approaching the target compositions. This indicates a preferential bulk localization of Fe and Bi compared to surface localization. For BF5, XPS reveals a high surface enrichment of Si (22.1 %) which is in agreement with the literature [57]. Notably, XRD analysis shows the formation of a secondary BiPO₄ crystalline phase. Phase segregation thus explains the difference between the expected and measured Bi contents, particularly at the surface. It is consistent with the suggestion that a greater Bi loading increases crystallization of single Bi-containing domains. These observations indicate an inhomogeneous distribution of dopants, with Fe and Bi selectively substituted in the bulk or segregated in secondary phases, while Si is concentrated at the surface. These compositional and structural heterogeneities can predict very significant effects on the textural properties and catalytic activity of doped aluminophosphate

Table 3
Textural characteristics of the photocatalysts (typical uncertainty ± 3 %).

Samples	BET surface area m ² .g ⁻¹	External surface area m ² .g ⁻¹	Microporous surface area m ² .g ⁻¹	Micropore volume cm ³ .g ⁻¹
A0	103	35	68	0,028
BF1	203	18	185	0,072
BF3	206	79	127	0,052
BF5	187	88	99	0,041

materials.

The core-level spectra of the elements Al, P, O, Si, Fe, and Bi are shown in Fig. 3, and the corresponding binding energy values are listed in table S1. Since the spin–orbit splitting ($2p_{1/2} - 2p_{3/2}$) values for Al, P, and Si are lower than 0.9 eV, the two sublevels are not resolved, and the 2p spectra consist of a single peak. The binding energies of each element, determined at the peak maximum for all photocatalysts are typical of Al³⁺, P⁵⁺, and Si⁴⁺ bonded to O atoms in tetrahedral environments [77,83–89]. The broad peaks and shifts of the binding energy observed for these spectra can be attributed to the local environment, particularly the distribution of different cations in the second coordination shells and the associated charge redistribution. The P 2p spectrum further support the formation of the BiPO₄ as evidenced by the shift in binding energy. In the A0 sample, the P 2p binding energy is centred around 135 eV which is characteristic of the AlPO₄ structure [77,83,87]. In contrast, the BF3 and BF5 samples exhibit a lower binding energy, due to BiPO₄ [40,82,90]. These clearly confirm the formation of the BiPO₄ phase. The O 1s spectrum displays an asymmetric profile suggesting the presence of two distinct components: lattice oxygen (O²⁻) from the metal-phosphate framework, represented by the main peak at ~ 532 eV and surface hydroxyl groups or adsorbed water, appearing as a shoulder at ~ 534 eV [89,91,92]. The latter may also reflect the possible presence of oxygen vacancies [93,94]. The $2p_{1/2} - 2p_{3/2}$ spin–orbit splitting of Fe and $4f_{5/2} - 4f_{7/2}$ spin–orbit splitting of Bi are 13 eV and 5.7 eV respectively, and the spectra of the Fe 2p and Bi 4f states are formed by two peaks attributed to their respective spin–orbit sublevels. The binding energies are characteristic of Fe³⁺ [77,95–98] and Bi³⁺ [40,82,90–92]. The lack of satellite peak in the Fe 2p spectrum and shoulder in the Bi 4f region indicates the absence of Fe²⁺ and metallic Bi or Bi²⁺ species respectively. These results reflect an interesting incorporation behavior based on each element/dopant, surface enrichment, and electronic structure modifications, which are critical for tailoring catalytic or optical properties.

The UV–visible diffuse reflectance spectroscopy (DRUV) was employed to investigate changes in the optical transitions due to the incorporation of iron and bismuth into the aluminophosphate framework. The Kubelka-Munk transformed reflectance spectra of the synthesised materials are shown in Fig. 4. All the samples exhibit a common band at 255 nm, assigned to charge transfer from O 2p valence levels to Al 3p conduction levels in the AFI framework [99–102]. The position and intensity of this band are influenced by factors such as aluminium and oxygen charge density, Al–O bond distances and the crystallographic environment of aluminium. A second broad absorption band centered around 400 nm, accompanied by a shoulder near 335 nm, is also observed. This spectral feature is usually attributed to structural defects [48], often related to the presence of water molecules or organic residues trapped in the channels. Finally, the expected colourless A0 sample exhibits a faint white–grey hue, which is consistent with the absorption observed at 400 nm [99].

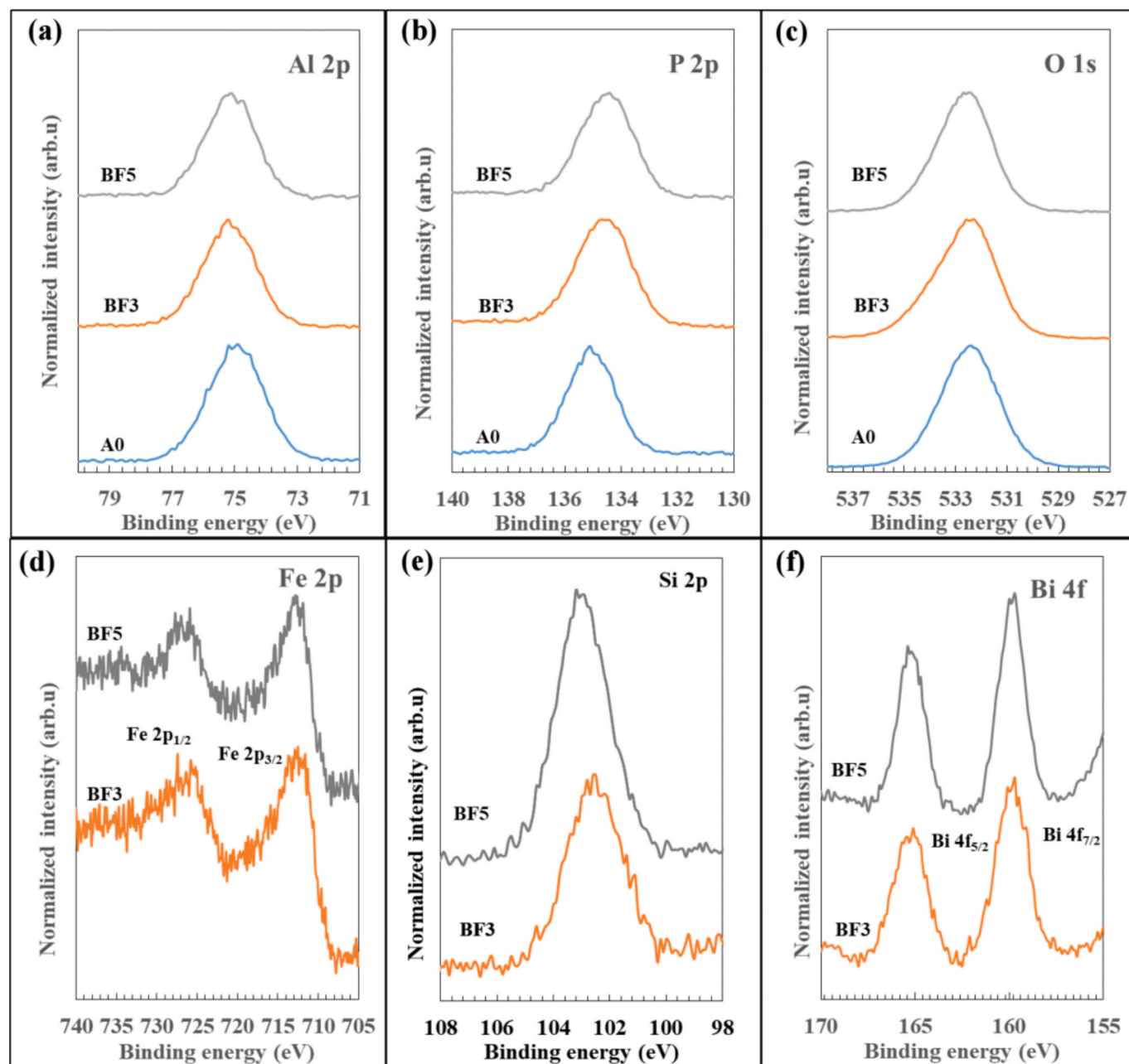
The doped materials exhibit more complex spectral profiles, probably due to the combined presence of Si, Fe and Bi as well as the influence of the bismuth loading on the structural framework. The band around 260 nm, observed in BF1, BF3 and BF5, corresponds to the ligand–metal charge transfer transitions from O²⁻ to Al³⁺ and Fe³⁺ in isolated tetrahedral sites [72,99–102]. Between 300 and 335 nm, the most intense absorption features appear: the band at 300 nm in BF1 shifts to 310 nm in BF3 and BF5, and is split at 335 nm in BF3. The 300 nm band is generally associated with local Fe³⁺ distortions in the AFI framework [74,102], reflecting the presence of structural defects. Transitions in 310–335 nm region are typical of an O²⁻ $\rightarrow$ Bi³⁺ charge transfer in the monoclinic phase of BiPO₄ [40,103–105], confirming its formation in BF3 and BF5, as supported by XRD and XPS analysis. A band at 380 nm, present in all three samples, is associated with d–d spin forbidden transitions of Fe³⁺ [74,101], indicating the incorporation of iron into the aluminophosphate lattice. In the visible region, a broad absorption centred at 425 nm, particularly intense in BF3 and BF5, is

Table 4

Chemical compositions obtained by XPS and XRF compared with the expected chemical formula of the synthesized materials.

Samples	Chemical composition from XPS					Chemical composition from XRF					Expected composition*				
	Al	P	Si	Fe	Bi	Al	P	Si	Fe	Bi	Al	P	Si	Fe	Bi
AlPO ₄ ·5	63.2	36.7	—	—	—	52.6	47.3	—	—	—	50	50	—	—	—
BF3	45.5	42.6	9.2	1.9	0.7	37.9	49.8	3.3	7.6	1.3	37.6	46.9	4.7	9.4	1.4
BF5	38.0	37.4	22.1	1.5	0.9	36.7	49.7	3.1	7.8	2.4	37.2	46.5	4.7	5.3	2.3

*Deduced from the gel composition

**Fig. 3.** XPS spectra of (a) Al 2p, (b) P 2p, (c) O 1s, (d) Si 2p, (e) Fe 2p and (f) Bi 4f core levels.

observed and likely arises from Fe^{3+} in a distorted tetrahedral or octahedral environment [74], influenced by the higher Bi content that perturbs the local aluminium-substituting iron. A shoulder around 475 nm, more pronounced at high Bi content, is attributed to extra-framework Fe^{3+} species such as aggregated Fe_2O_3 -type domains [74,101], reflecting a higher density of Bi-induced structural defects

[40]. These observed optical transitions emphasize the impact of Fe and Bi incorporation on the generation of defect states allowing the possibility to modulate the electronic and optical properties of aluminophosphates for photocatalytic applications.

Mössbauer spectroscopy provides information about the oxidation state and coordination of iron in the Si, Fe, and Bi co-doped

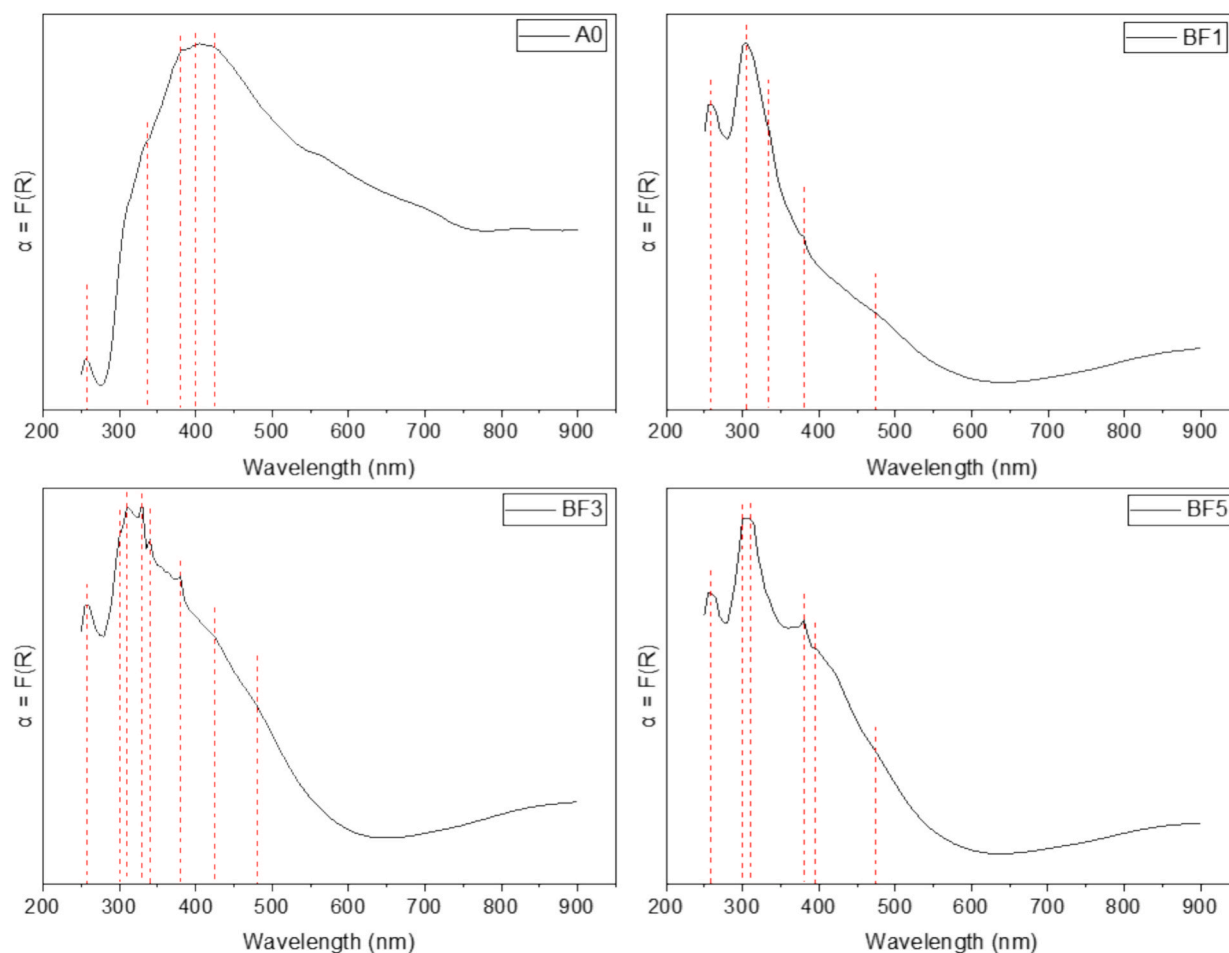


Fig. 4. Kubelka–Munk transformed reflectance spectra of A0, BF1, BF3 and BF5 samples.

aluminophosphate samples (BF1, BF3, and BF5), with increasing Bi content. The room temperature spectra are shown in Fig. 5 and Lorentzian fitting gives the parameters summarized in Table 5. For BF1, the spectrum consists of a single symmetric doublet ($IS = 0.39$ mm/s, $QS = 1.11$ mm/s) which aligns with Fe^{3+} in a hydrated octahedral environment [70,106–116], likely stabilized by residual water molecules in the porous structure, as observed in analogous like-zeolite systems [113,114,116]. The broad linewidth (0.63 mm/s) suggests Fe^{3+} 3d electron anisotropy and dynamic disorder, consistent with flexible framework geometries in low-doped samples [114]. The BF3 and BF5 spectra were fitted to two doublets for two distinct Fe^{3+} environments, reflecting Fe^{3+} charge anisotropy due to local structural distortion and bonding with H_2O molecules. BF3 shows two doublets with almost identical isomer shifts (0.40 and 0.39 mm/s), confirming the presence of only octahedral coordinated Fe^{3+} . The quadrupole splitting values: $QS = 0.96$ and 1.52 mm/s reflect low (63 % R.A.) and high (37 % R.A.) asymmetrical environments. A similar pattern is observed for BF5, where the low asymmetrical Fe^{3+} environment becomes predominant (72 % R.A.) while the high asymmetrical Fe^{3+} sites persist (28 % R.A.). The existence of these two distinct Fe^{3+} species correlates with the formation of a secondary $BiPO_4$ phase, as revealed by XRD for BF3 and BF5. Although Fe^{3+} is typically expected to substitute Al^{3+} in tetrahedral coordination within the aluminophosphate framework, only octahedral coordinated Fe^{3+} were observed for all the samples. This behaviour can be rationalized by several structural and chemical factors. First, the presence of water molecules or residual organic species in the pores may stabilize Fe^{3+} in hydrated octahedral coordination, a phenomenon commonly observed in porous phosphate systems [117,118,106]. Second, despite being introduced as Fe^{3+} during synthesis, the iron ions

may not incorporate efficiently into the tetrahedral sites of the AFI framework due to ionic size mismatch, dopant competition (with Si and Bi), or local charge imbalances, leading to segregation into extra-framework octahedral positions. Third, the progressive insertion of Bi^{3+} into the framework and the subsequent formation of $BiPO_4$ induce structural distortions and phase separation, which may favour iron redistribution into extra-framework domains. Most notably, it is not excluded that a fraction of iron, especially in BF3 and BF5, could be located into distorted octahedral sites ($QS \sim 1.5$ – 1.6 mm/s) within a Fe-substituted $BiPO_4$ phase. Thus, the existence of octahedral coordination in BF1, BF3 and BF5 samples underscores the competition between framework substitution and extra-framework stabilization, driven by the large ionic radius of Bi^{3+} and its tendency to induce phase separation. It should be noted that the threshold for $BiPO_4$ formation ($\sim 3\%$ Bi) coincides with the appearance of asymmetrical Fe^{3+} environments, suggesting that secondary-phase nucleation alters iron distribution pathways. This behavior mirrors observations in Fe-doped aluminophosphate, where high dopant concentrations promote extra-framework metal clustering [114]. These results highlight the sensitive interplay between framework composition, dopant distribution and local coordination symmetry, and underscore the Fe and Bi dual role to act as a structural probe of both framework and secondary-phase formation in complex aluminophosphate materials.

The MAS-NMR spectra of the undoped (A0) and Bi/Fe/Si-doped $AlPO_4$ -5 (BF5) materials are shown in Fig. 6, and the different site contributions resulting from deconvolution are presented in table S2. The ^{27}Al and ^{31}P MAS NMR analyses provide compelling evidence for structural modifications induced by Si, Fe and Bi doping in $AlPO_4$ -5 framework. The undoped A0 sample exhibits considerable structural

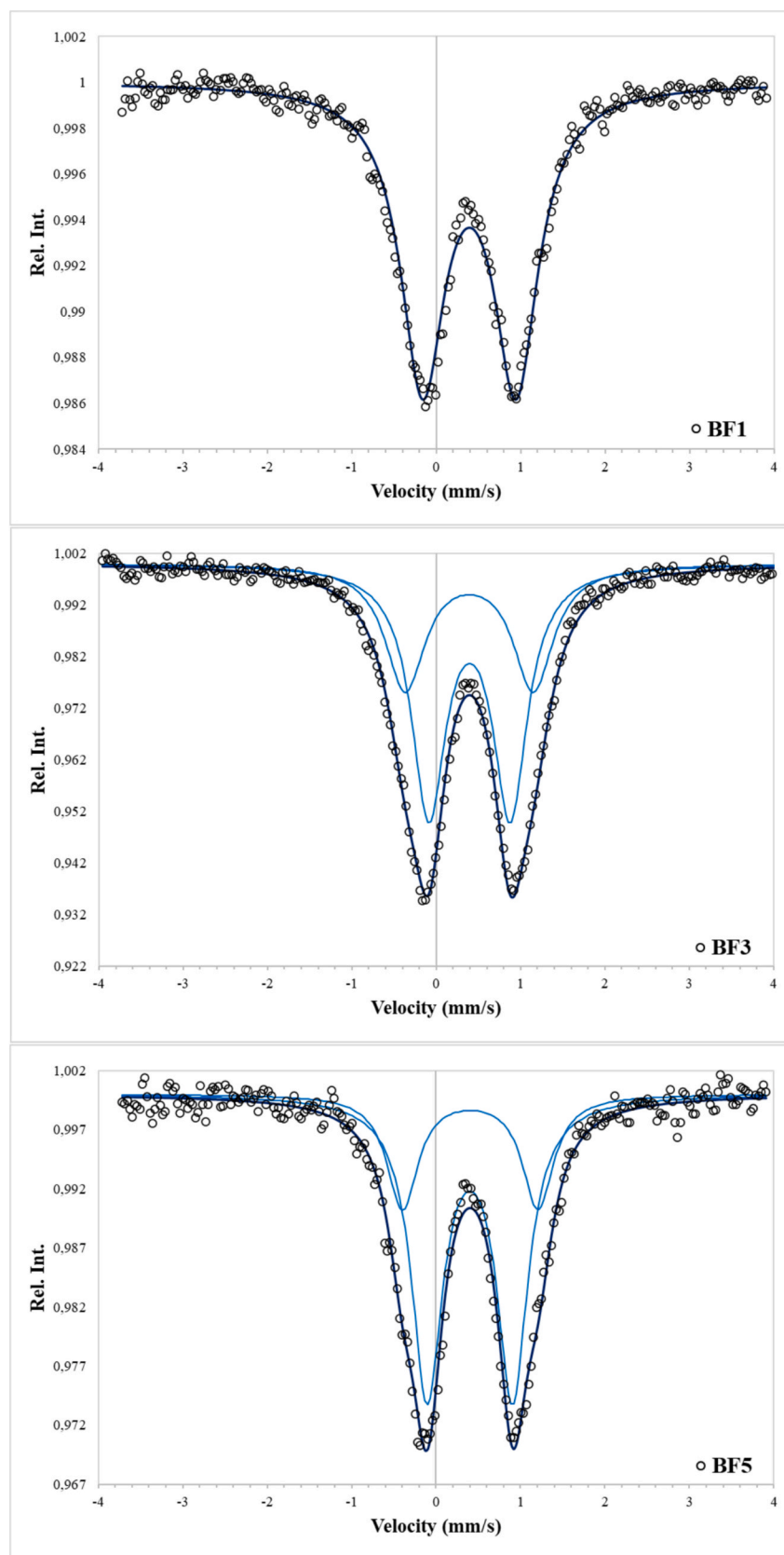


Fig. 5. ^{57}Fe Mossbauer spectra (transmission mode) of BF1, BF3, and BF5 samples recorded at room temperature.

Table 5

Fitted parameters of the Mossbauer spectra at room temperature of the BF samples (IS: Isomer Shift vs α -Fe, QS: Quadrupole Splitting, FWHM: Full Width at Half Maximum, R.A: Relative Area/Spectral Contribution). The uncertainties are 0.01 mm/s for IS, QS and FWHM, and 1 % for RA.

Sample	Fe Species	Coord.*	IS (mm/s)	QS (mm/s)	FWHM (mm/s)	RA (%)
BF1	Fe ³⁺	Octa	0,39	1,11	0,63	100
BF3	Fe ³⁺	Octa – LAs	0,40	0,96	0,50	63
		Octa – HAs	0,39	1,52	0,50	37
BF5	Fe ³⁺	Octa – LAs	0,40	1,01	0,45	72
		Octa – HAs	0,41	1,60	0,45	28

* Octa: Octahedral coordination – LAs: low asymmetrical environment | HAs: high asymmetrical environment.

disorder, with only 39.9 % of aluminum in ideal tetrahedral coordination (39 ppm) [119–123], as well as significant contributions from octahedral (−0.5 ppm, 25.9 %) and penta-coordinated (23 ppm, 12.4 %) species, indicative of framework hydration and defect sites [119–126] commonly observed in hydrothermally synthesized aluminophosphates. In striking contrast, the doped BF5 material shows 97.4 % tetrahedral Al, demonstrating that dopants promote framework consolidation while introducing minor distortions, as evidenced by peak broadening (FWHM increasing from 4.4 to 6.14 ppm). A minor additional resonance at −9.1 ppm (peak B, 2.6 %) is observed. This peak, not observed in A0, is associated with poorly incorporated, amorphous, or highly disordered aluminum species [119–121]. Its very low contribution means that it represents only a minor fraction of these environments in BF5.

The ³¹P NMR spectra reveal a similar tendency, where BF5 contains 94.8 % framework PO₄ species (intense resonances centred between −27 and −31 ppm) [119–121,124] versus only 43.8 % in A0. Additional peaks in the A0 spectrum confirms the structural heterogeneity: the peak C at −32.3 ppm (7.8 %) originates from distorted PO₄ environments [119–121], while the broad peak D at −21.0 ppm (48.4 %) could be due to hydrated phosphate species or residual H₃PO₄ precursor [120,125,127]. Given the simultaneous presence of AlO₆ and AlO₅ species in the ²⁷Al NMR spectrum of A0, this peak is more likely associated with hydrated phosphates.

The ³¹P NMR spectrum of BF5 additionally exhibits a distinct peak C at −5 ppm (5.2 % intensity) that unambiguously confirms the formation of the BiPO₄ phase at 5 % content of Bi [127–129]. This phase separation threshold is particularly relevant for surface applications, as it can create heterojunctions between the microporous iron containing AlPO₄-5 matrix and BiPO₄ domains that could enable bifunctional catalysis.

The ²⁹Si NMR spectrum of BF5 reveals two broad features composed of different peaks: A between −96 and −92 ppm and B between −112 and −102 ppm) that reflect different silicon incorporation mechanisms. The component A corresponds to isolated Si(4Al) and Si(3Al) sites where silicon substitutes for phosphorus [122,130–134], while the component B reflects Si(OAl), Si(1Al) or Si(4Si) species located at the border of Si-rich domains (Si – O – Si bonds) [123,130,133–138]. This heterogeneous silicon distribution, resulting from competing SM2 and SM3 substitution mechanisms, suggests the creation of Brønsted acid sites that could enhance catalytic activity while maintaining the overall AFI framework structure [31]. It is important to note that the NMR data show that dopants simultaneously improve long-range order (as evidenced by the increase in tetrahedral Al/P content), while introducing controlled local disorder (through Si, Fe and Bi incorporation), a combination that can optimize both structural stability and surface reactivity. These results show that incorporating Si, Fe and Bi into aluminophosphate frameworks allows their surface properties to be adapted for applications in acid or redox catalysis and selective adsorption, where it is crucial to achieve a balance between structural

integrity and the creation of active sites. Moreover, the formation of BiPO₄ observed at specific doping levels opens up possibilities for the creation of composite materials with spatially separated functional domains, enabling enhanced multifunctionality.

3.1.2. Optical and photo electrochemical properties.

The UV–Vis transformed reflectance spectra show that the Fe and Bi containing photocatalysts exhibit visible range absorption. The absorption coefficient (α) is obtained from reflectance by using the Kubelka-Munk (K-M) equation [139]:

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

where R is the diffuse reflectance of the sample divided by the reflectance of the reference material (BaSO₄) and S is a dispersion factor which depend on particle size [139].

The band gap energy, E_g, can be determined from the Tauc relation [140,141]:

$$(\alpha \cdot h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

where $h\nu$ is the energy of the incident photons, A is a constant depending on the properties of the studied solid and the (e[−]/h⁺) mobility, and n depends on the transition type (n = 0.5 for a direct transition and n = 2 for an indirect transition). Thus, the data of diffuse reflectance are related to both the energy of incident photons and the band-gap energy according to the following equation [140,141]:

$$F(R) \cdot h\nu = \frac{A}{S}(h\nu - E_g)^n \quad (3)$$

We found that AlPO₄-5 presents a direct band gap and the photocatalysts containing iron and bismuth present an indirect gap (supplementary data, figure S3). The values of the band gap energy of the photocatalysts are evaluated from the curves (F(R)h ν)² and (F(R)h ν)^{0.5} vs. h ν (Fig. S4) taking the intersection of the linear region of the plot with the x-axis. The values are given in Table 6.

In addition, the reflectance spectra allowed us to evaluate the Urbach energy (E_u), for the synthesized photocatalysts, using the formula [142]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (4)$$

The plot of Ln(α) versus h ν is presented in figure S5, for iron and bismuth containing photocatalysts, and the Urbach energy values (Table 6) are derived from the inverse of the slope of the linear part near the absorption edge.

The undoped sample A0 exhibits a direct transition with a band gap energy of 4.27 eV, which is in agreement with the literature [143] while the Fe and Bi containing photocatalysts exhibit indirect transitions. The Tauc plot for BF1 photocatalysts gives a bang gap energy of 1.65 eV. For the BF3 and BF5 samples, there are two distinct optical transitions, indicating the coexistence of two semiconducting phases within the composite: the Fe/Bi doped AlPO₄-5 framework and the secondary monoclinic BiPO₄ phase with band-gap values of about 1.7 eV and 2.2 eV, respectively. These values are lower than those reported in the literature for the corresponding isolated phases, where the band gap of FAPSO₄-5 is around 2.0 eV [57] and that of pure BiPO₄ ranges from 3.5 to 3.9 eV [144,145]. The observed lower values of the optical band gap suggests substantial modification of the electronic structures of both phases, likely induced by dopant incorporation and interfacial interactions that can be explained by several mechanism. First, the incorporation of Fe³⁺ ions into the SAPO₄-5 framework can introduce electronic states within the band gap, typically associated with Fe 3d orbitals, which facilitate low-energy electronic transitions. This effect has been widely observed in transition-metal-doped semiconductors and is a common cause of apparent band gap reduction. Second, the

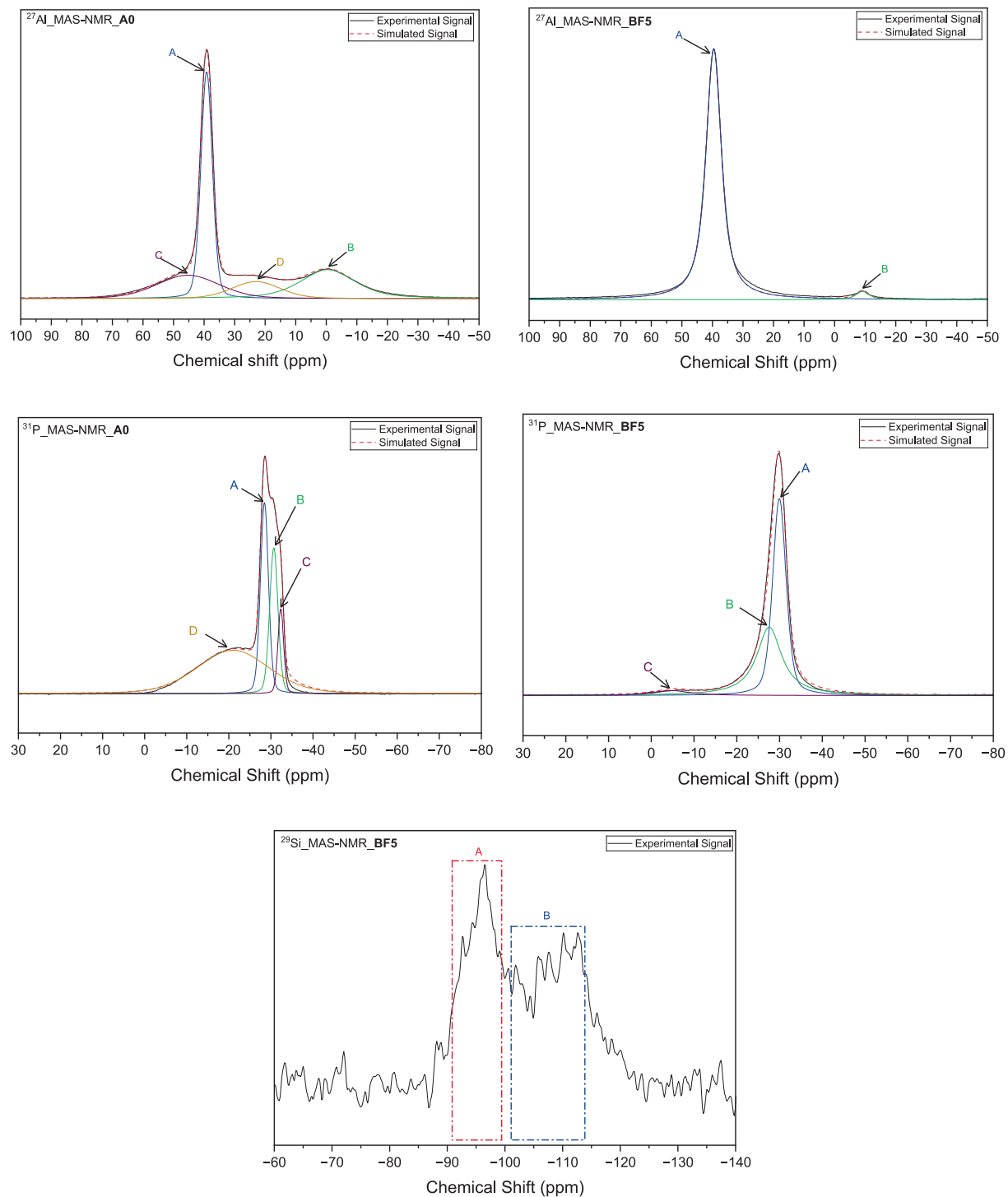


Fig. 6. MAS- NMR spectra of A0 and BF5 samples.

Table 6

Values of E_g obtained from Fig. S2, E_g from figure S4 and E_u from figure S5.

Sample	E_g (eV)	Transition	E_g (eV)	E_u (eV)
A0	4.37	Direct	4.27	—
BF1	1.85	Indirect	1.65	0.43
BF3	1.90	Indirect	1.70	0.39
BF5	3.1	Indirect	2.25	0.37
	2.1		1.75	
	2.7		2.20	

incorporation of Bi^{3+} in FAPSO framework, which possesses a stereochemically active lone pair ($6s^2$), can also contribute to the narrowing of the band gap by distorting the local electronic environment and shifting the energy levels of the valence and/or conduction bands. Moreover, the substantial decrease in the band gap of BiPO_4 suggests the possible incorporation of iron into this phase, enhancing visible-light absorption and reducing band gap, due to the creation of intra-gap states or a slight modification of the electronic structure [144]. This incorporation is supported by EDS microanalysis as shown in figure S6, where a partial cation inter-diffusion between the two phases is revealed, and suspected by Mössbauer analysis. Finally, the coexistence

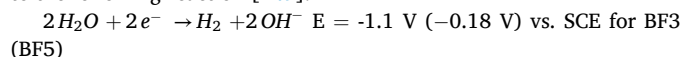
of two phases (FAPSO₄ and BiPO₄) and the introduction of dopants both induce structural distortions and local disorder, which can broaden the Urbach tail. This phenomenon is characterized by the emergence of an exponential absorption edge, allowing sub-band-gap optical transitions and leading to a lower apparent Eg. The analysis of the Urbach energy (E_u), which reflects the degree of disorder and the density of localized states, supports this interpretation. The E_u values (Table 6) are significantly higher than those typically reported for well-crystallized single-phase semiconductors (0.1—0.2 eV), and are indicative of a high density of localized states in the band gap. Such high E_u values can be attributed to several disorder-inducing factors introduced during doping and composite formation. These factors include considerable lattice distortion due to differences in ionic radii and electronic configuration compared to the host cations (Al³⁺, Si⁴⁺, and P⁵⁺), the creation of localized 3d states (due to Fe³⁺) near the conduction band and asymmetric coordination environment, and the local off-centering of Bi Sites. In addition, if cross-doping (Fe in BiPO₄ and Bi in FAPSO₄ framework) is evidenced, this does not only disrupt the long-range order within each phase but also alters the electronic structure at the interface, leading to additional mid-gap states and band broadening. These interfacial effects, combined with possible grain boundary defects and phase boundary strain, contribute to the enhanced Urbach tail. On the other hand, the formation of a multiphase composite system (FAPSO₄ + BiPO₄) with nanoscale domains further increases the degree of disorder due to heterogeneous interfaces, lattice mismatch, and incomplete phase separation at lower Bi contents.

It is important to underline that high Urbach energies have important implications for charge carrier dynamics [146,147]. The tail states induced by disorder can act as recombination centers, capturing photogenerated electrons or holes and facilitating non-radiative recombination processes. As a result, high E_u values generally correlate with shorter carrier lifetimes, unless compensated by effective charge separation mechanisms (e.g., heterojunction formation or internal electric fields).

The slight decrease in E_u with increasing Bi content (Table 6) suggests a progressive reduction in structural disorder or defect density, possibly due to the onset of phase separation. Indeed, beyond 3 % Bi, the emergence of a well-crystallized BiPO₄ phase may reduce the extent of defect generation within the FAPSO₄ matrix by spatially redistributing the bismuth species. This may help suppress trap-mediated recombination by reducing the density of mid-gap states, thereby improving carrier transport and separation. These findings highlight the strong coupling between chemical composition, cation distribution, and optical response in such multi-phase systems, and point toward a favorable electronic synergy to enhance the photocatalytic performance by enabling

extended light absorption and improved charge carrier dynamics.

Cyclic voltammograms (CV) have been recorded for BF3 and BF5 samples at a scan rate of 10 mV/s in the range [−2V, +2V] (Fig. 7). The voltammograms exhibit two reversible redox peaks at −0.43 and +0.34 V vs. SCE for BF3, and at −0.82 and +0.28 V for BF5, assigned to the Fe²⁺/Fe³⁺ redox process [57,148]. Along the anodic region, we note an increase of the photo-current, indicating a n-type conductivity where the electrons are the majority carriers (Fig. 7). In addition, the sharp increase in the current below −2 V is associated with the reduction of water to hydrogen (formation of gas bubbles on the electrode) according to the following reaction [149]:



The onset of the cathodic current shifts toward more a positive potential for BF5 (0.6 V) than BF3 (0.4 V), reflecting an enhanced charge separation and a lower energy barrier for the hydrogen evolution reaction (HER) under light excitation.

A key parameter for evaluating photoelectrocatalytic performance is the onset potential (V_{on}) defined as the potential at which a photocurrent starts to appear due to the injection of photo-excited electrons into the electrolyte. We can see on the CV curves that the BF5 photocatalyst presents a lower onset potential V_{on} (−0.3 V) than BF3 (0.28 V). This reflects the ability of BF5 to initiate the reduction process at lower applied potentials, which is often due to improved charge separation and faster interfacial charge transfer kinetics. This allows us to predict a better photocatalytic activity for this photocatalyst [150].

The Mott-Schottky spectra were investigated to discuss the semiconducting properties of the BF3 and BF5 photocatalysts. The Mott-Schottky equation is given by:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} (V - V_{fb} - \frac{KT}{e}) \quad (5)$$

where V_{fb} is the flat band potential, determined by extrapolation of the linear region of the plots of the inverse squared capacitance (C^{−2}) versus potential V (Fig. 8). N_D represents the donor charge density, ε₀ is the vacuum permittivity, ε is the dielectric constant of the semiconductor materials, e is the elementary charge and A is the electrode surface area.

The obtained Mott-Schottky curves of BF3 and BF5 photocatalysts reveal two linear regions each with a positive slope indicating n-type semiconducting behaviors [151].

The first region exhibits a more marked slope and a flat-band potential of approximately 0.35 V for BF3 and 0.1 V for BF5, suggesting a lower carrier density for BF5. This could be due to a surface layer or a secondary Bi-containing phase with poor conductivity. In contrast, the second linear region shows a less steep slope and a flat-band potential

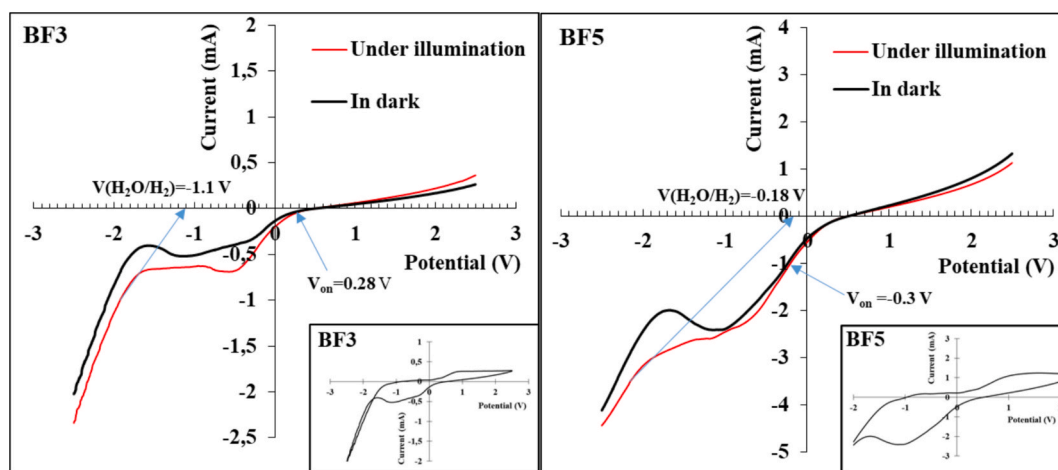


Fig. 7. Photocurrent-potential curves of BF3 and BF5 samples in the dark and under illumination. Insert: the cyclic CV characteristics of the photocatalysts plotted in the dark.

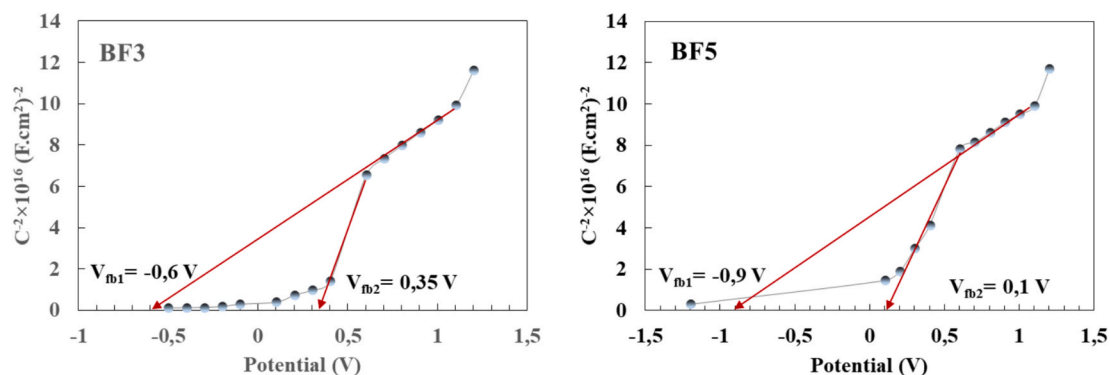


Fig. 8. Mott-Schottky plots of BF3 and BF5 samples.

shifted to negative values (-0.6 V for BF3 and -0.9 V for BF5), which is characteristic of a higher carrier concentration and better charge transport properties. This shift indicates that the conduction band edge lies at a more negative potential for BF5, offering a greater driving force for proton reduction. These results are consistent with the presence of a heterogeneous material, where the Fe-doped photoactive phase governs charge separation and photocatalytic activity, while the secondary phase may influence surface properties or interfacial charge dynamics. The difference between the V_{fb} and V_{on} values indicates the existence of surface states in the bandgap and an indirect transition, in agreement with the DRS results.

The Nyquist plots of BF1 (single-phase material) and BF5 (two-phase material) obtained by EIS (Fig. 9) exhibit two markedly different behaviors, requiring distinct equivalent circuit models. For BF1, the spectrum consists of two superimposed semicircles, indicating overlapping interfacial processes. The best fit was obtained with a series resistance ($R_s = 0.36$ k Ω) followed by a constant phase element (Q , $n = 0.59$) and a faradaic branch composed of a transport resistance R (0.83 k Ω) and a slow charge-transfer component ($R_{\text{ct}} = 53.9$ k Ω , $C = 1.378 \times$

10^{-5} F). The depressed semicircles and the low value of n reflect surface heterogeneity and significant structural disorder, consistent with the microporous texture of BF1. The large value of R_{ct} means that the transfer of charges across the interface is strongly hindered. As a result, most of the charges recombine instead of being effectively used in the reaction. The absence of a Warburg element further confirms that diffusion does not play a significant role in BF1, since the kinetics are already limited at the interfacial transfer step.

In contrast, the Nyquist plot of BF5 displays a high-frequency arc followed by a sloping diffusion tail at intermediate frequencies and an additional low-frequency response. This behavior is consistent with a two-step interfacial process that requires a more complex equivalent circuit (Table S3). The first contribution, characterized by a moderate charge-transfer resistance ($R_{\text{ct1}} = 3.4$ k Ω) combined with a Warburg element ($W = 1.958 \times 10^{-3}$ S·s $^{0.5}$), produces the arc followed by a diffusion-controlled tail, indicating a fast interfacial electron-transfer process limited by ionic diffusion in the electrolyte. The second contribution, modeled as ($R_{\text{ct2}} // Q_2$) with $R_{\text{ct2}} = 8.08$ k Ω , gives rise to the low-frequency feature and is attributed to a slower interfacial step, most

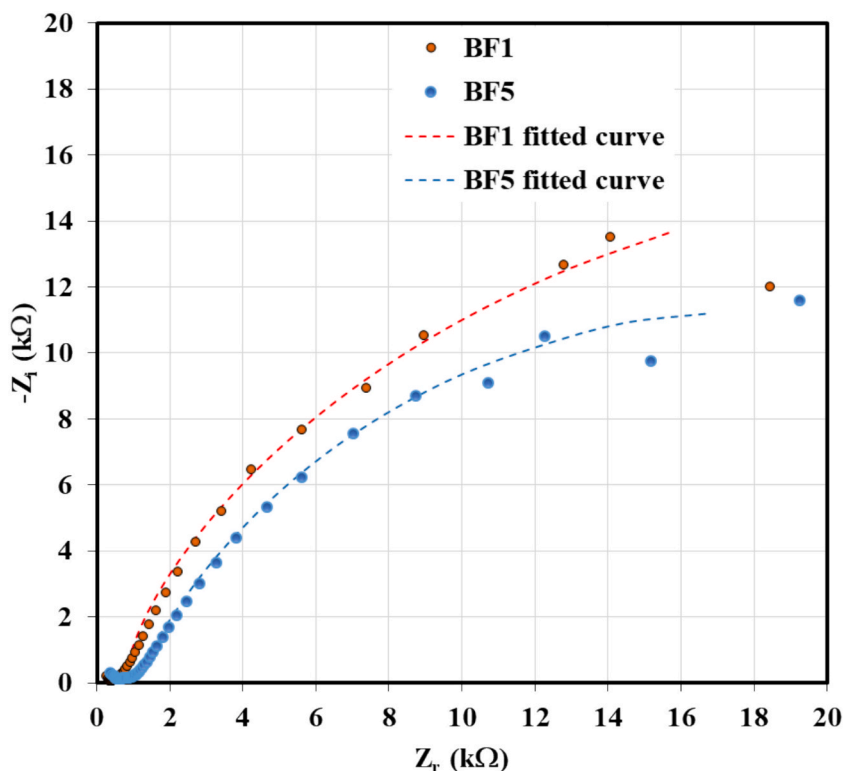


Fig. 9. Nyquist plots of BF1 and BF5 samples.

likely related to charge migration across grain boundaries within the composite. The value of n_1 for BF5 is higher than that of n for BF1, suggesting more homogeneous particle surfaces and reduced trapping for BF5 compared to BF1. This result is consistent with the observed difference between the Urbach energies of BF5 (0.37 eV) and BF1 (0.43 eV), which reflects fewer tail states and weaker disorder for BF5. Taken together, the EIS results predict much higher photocatalytic efficiency for BF5, which is consistent with its favorable textural and optical properties.

3.2. Photocatalytic performance of the prepared photocatalysts

The photocatalytic efficiency of iron and bismuth containing silicoaluminophosphates in hydrogen evolution by water splitting was studied under visible light in Na_2SO_4 electrolyte with Na_2SO_3 as a hole scavenger. All reported values are given with a relative error of approximately 3 %. No gas evolution was detected when the experiments were conducted in dark, which proves that the process is strictly photocatalytic. Due to its large band gap, the undoped solid A0 does not exhibit photocatalytic activity under visible light irradiation. However, the BF photocatalysts, demonstrate immediate H_2 generation upon exposure to visible light. The produced H_2 quantity increases very significantly to reach $51.5 \pm 1.5 \text{ mmol.g}^{-1}$ with BF5, $11.6 \pm 0.5 \text{ mmol.g}^{-1}$ with BF3 and $6.5 \pm 0.3 \text{ mmol.g}^{-1}$ with BF1 after 1 h (Fig. 10a). The H_2 evolution rate increases rapidly for the BF5 photocatalyst during the first 25 min, reaching a maximum of $126.0 \pm 3.8 \text{ mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ before decreasing until stabilisation at $52.5 \pm 1.57 \text{ mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ after 60 min of reaction process (Fig. 10b). This decay suggests that, after the initial high activity, the system undergoes gradual deactivation, likely due to partial surface reconstruction, recombination of photogenerated carriers, or depletion of the sacrificial agent, ultimately leading to a lower

steady-state rate. The effect of the photocatalyst quantity on the photocatalytic hydrogen evolution was investigated using the most active sample (BF5) (Fig. 10c). The amount of produced H_2 increases with increasing photocatalyst mass to reach the optimal value of 50 mg, attributed to the enriched number of active sites favoring an enhanced light absorption. Beyond this value, the H_2 production decreases despite the higher photocatalyst amount. This behavior is attributed to excessive light scattering, photocatalyst particle aggregation and limited photon penetration in the highly turbid suspensions. These phenomena reduce the effective active surface area and hinder the generation and migration of photo-generated charge carriers, ultimately leading to a decrease in photocatalytic performance.

Hole scavenger is added to the electrolyte to prevent charge recombination, allowing exclusively hydrogen production in the water splitting reaction and protecting the photocatalysts from photocorrosion [152]. Various hole scavengers were tested to evaluate their impact on the photocatalytic H_2 evolution (Fig. 10d). The best performance was obtained with sodium sulfite (Na_2SO_3) due to its rapid hole consumption and high solubility. In contrast, alcohol-based scavengers such as methanol provided moderate activity while isopropanol is almost inactive. The selection of an appropriate sacrificial agent is therefore critical and must balance reactivity, stability, and compatibility with the photocatalyst and the reaction medium.

The stability and the recycling capacity for the BF5 photocatalyst, which exhibits the best efficiency in H_2 production, were investigated (Fig. 11). The reaction was repeated for six consecutive cycles, each time by renewing the aqueous solution of Na_2SO_3 and measuring hydrogen production over one hour irradiation cycle. In the first cycle, the generated H_2 amount reaches $53.6 \pm 1.6 \text{ mmol.g}^{-1}$, eventually slightly increases to $55.7 \pm 1.8 \text{ mmol.g}^{-1}$ in the second cycle and then decreases to $46.1 \pm 1.4 \text{ mmol.g}^{-1}$ in the sixth cycle, indicating that the activity of

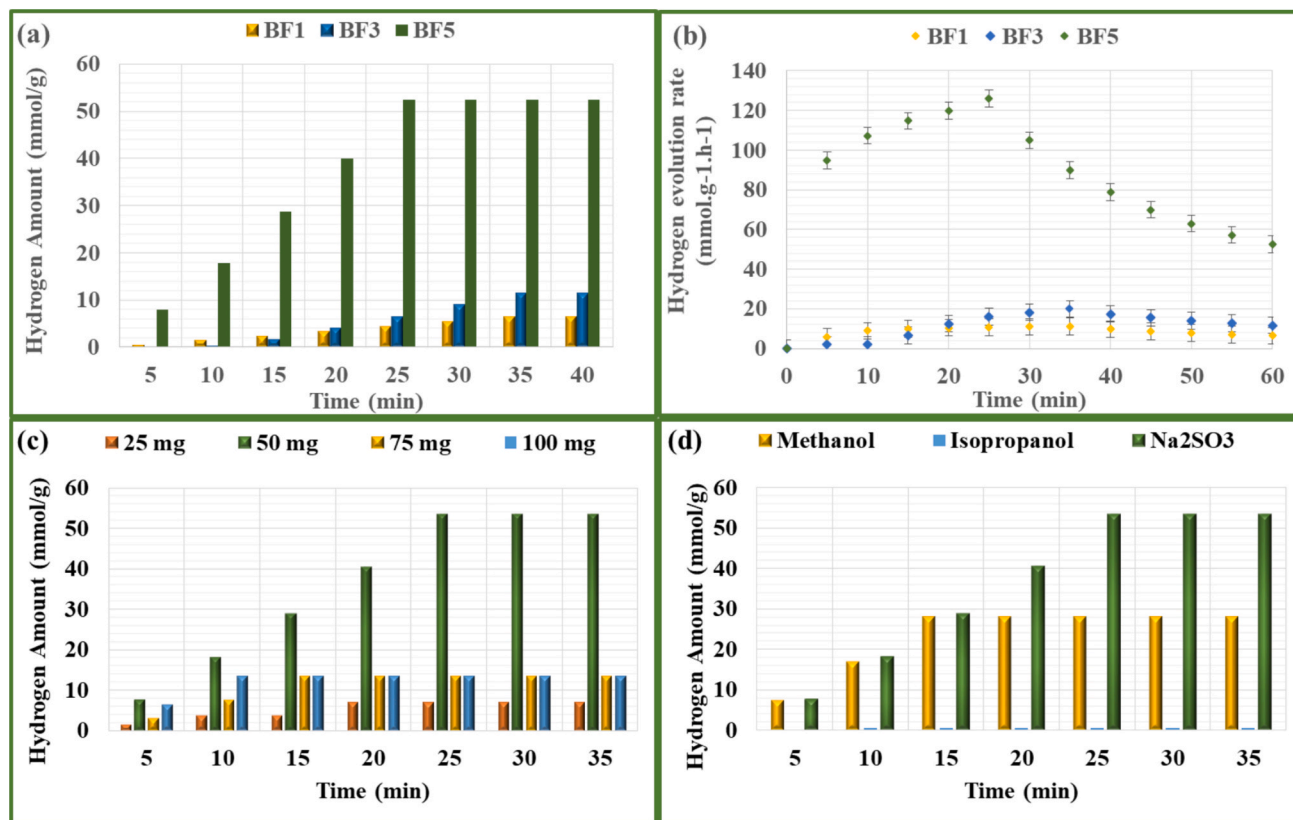


Fig. 10. (a) Hydrogen production in the presence of BF1, BF3 and BF5 samples under visible radiation; (b) hydrogen evolution rate in the presence of BF1, BF3 and BF5 samples under visible light; (c) effect of the photocatalyst mass on hydrogen production for BF5; (d) effect of the nature of the hole scavenger on hydrogen production for BF5 ($m = 50 \text{ mg}$).

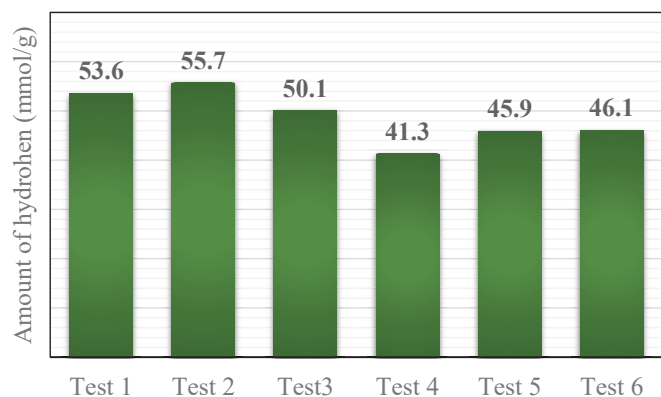


Fig. 11. Recycling performance of the BF5 photocatalyst for hydrogen evolution reaction (50 mg of photocatalyst, 1 h reaction time and Na_2SO_3 as hole scavenger).

the studied photocatalyst does not show a significant decrease within six cycles. These results confirm the high activity and robustness of BF5 compared with the other photocatalysts of the present work under the same experimental conditions.

These results also confirm the excellent performance and durability of the BF5 photocatalyst compared to other materials investigated in the literature. As highlighted in table S4, the BF5 photocatalyst shows very promising values of hydrogen evolution rate even at the lowest photocatalyst loading, demonstrating its outstanding activity and long-term stability.

As shown above, BF3 and BF5 photocatalysts are composites composed of two n-type semiconducting phases: iron and bismuth containing aluminophosphate (FAPSO₄-5) and monoclinic BiPO₄ with possible partial substitution of Bi by Fe. The photocatalysts efficiency and reaction mechanism can be explained by investigating the band structures of the photocatalysts taking both phases into account.

For n-type semiconductor the Fermi level, E_F , is within the impurity band located just below the conduction band edge, E_C . In the case of iron based oxide complexes, the difference $\Delta E = E_C - E_F$ is assumed to be ~ 0.1 eV when electrical conductivity is lower than $10 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [153], as generally observed for iron-containing microporous zeolites [154]. Based on this approximation, and the values of the flat band potential, obtained from the Mott-Schottky plots (Fig. 8), the conduction band potential of FAPSO₄-5 can be estimated at -0.7 and -1 V vs. SCE for BF3 and BF5, respectively. By combining these values with those of the

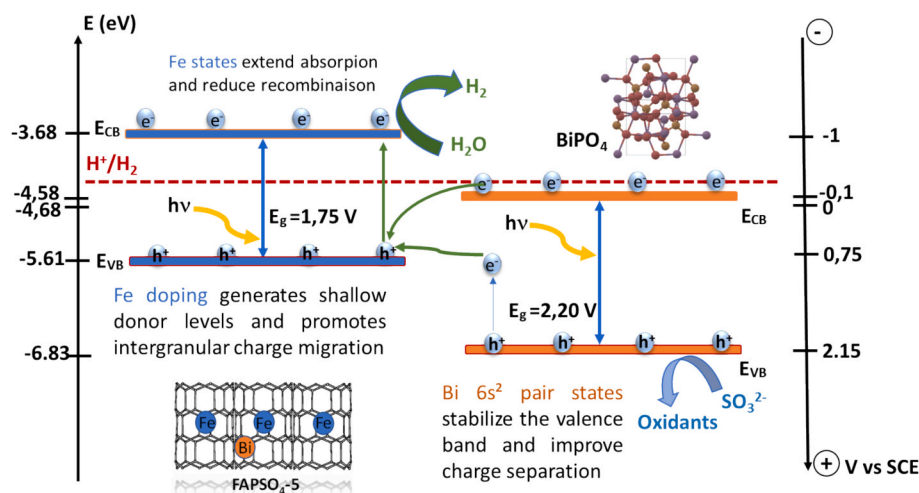
optical band gap derived from the Tauc plots (Table 6), the corresponding valence band positions ($E_V = E_g + E_C$) are evaluated to 1 and 0.75 V vs. SCE for BF3 and BF5, respectively.

For the BiPO₄ phase, the energy offset between the flat band V_{fb} and the bottom of the conduction band is assumed to be ~ 0.2 eV [155,156], resulting in conduction band minima at 0.15 V and -0.1 V vs. SCE for BF3 and BF5, respectively. The valence band maxima are then positioned at 2.4 V and 2.15 V vs. SCE for BF3 and BF5, respectively. Based on these results, a photo-evolution hydrogen mechanism is proposed in Scheme 2.

The partial intergrowth, the close coexistence of the two phases and the cross-substitutions probably introduce shallow donor/acceptor levels, modifying local band alignment and generating interfacial defect states, which enhances the charge migration across phase boundaries. Under the effect of visible light, both semiconductors absorb photons, generating electron-hole pairs in their respective energy bands. The electrons photogenerated in the conduction band (CB) of BiPO₄, which lies at around -0.1 V vs. SCE, do not have sufficient reducing power to drive the reduction of protons to hydrogen (H^+/H_2 : -0.18 V vs. SCE). In contrast, FAPSO₄-5, with a much more negative CB potential (-1.0 V vs. SCE), can easily reduce protons to molecular hydrogen. In the proposed indirect Z scheme [157,158], the least energetic charge carriers (e^- in BiPO₄ and h^+ in FAPSO-5) recombine either across the interface or via shallow interfacial states, thanks to the physical proximity and electronic coupling between the phases. This process retains high-energy electrons in FAPSO₄-5 and high-energy holes in BiPO₄, which are then responsible for hydrogen evolution and oxidation of the sacrificial hole trapper (Na_2SO_3), respectively.

The presence of interfacial states, probably introduced by lattice distortion and dopant mixing, plays an essential role in facilitating directional charge separation and limiting recombination. This synergistic interaction between the two phases explains the superior photocatalytic activity observed in the BF5 sample. The microstructure observed by SEM further indicates that the partial interfacial contact is sufficient to allow this mechanism, even without the formation of a classical type II heterojunction or extended coherent interfaces.

The combined optical and electrochemical analyses strongly support this interpretation. For BF1, the high value of charge-transfer resistance ($R_{ct} \approx 53.9$ k Ω) and the absence of diffusion signatures reveal that the reaction is slowed down at the interfacial step, with photogenerated carriers undergoing rapid recombination before contributing to hydrogen evolution. This behavior is consistent with its higher Urbach energy (0.43 eV) compared to BF5, reflecting a high density of trap states and pronounced structural disorder, as well as with its



Scheme 2. Charge transfer mechanism for hydrogen evolution under visible radiation with BF5 photocatalysts. E_V , E_C and E_g denote the energies of the top of the valence band, the bottom of the conduction band and the band gap, respectively.

microporous texture that promotes charge trapping. Consequently, BF1 shows poor photocatalytic activity.

By contrast, BF5 exhibits two distinct electrochemical contributions that align with its band structure. The first branch ($R_{ct1} \approx 3.4 \text{ k}\Omega$ in series with a Warburg element) corresponds to proton reduction at the FAPSO₄/electrolyte interface, in agreement with the strongly negative CB of FAPSO₄. The Warburg impedance indicates that interfacial transfer is sufficiently fast for the overall kinetics to become limited by proton diffusion, a hallmark of efficient hydrogen-evolving systems. The second contribution ($R_{ct2} \approx 8.1 \text{ k}\Omega$), at lower frequencies, reflects charge migration across BiPO₄/FAPSO₄ junctions. Since the CB of BiPO₄ lies above the H⁺/H₂ potential, this phase cannot directly reduce protons but instead participates in the indirect Z-scheme by recombining its electrons with holes from FAPSO₄. The moderate resistance associated with this process reflects the energy cost of grain-to-grain transfer, but the relatively low value confirms that it remains efficient and does not hinder catalysis.

Altogether, the two semicircles in the Nyquist plot of BF5 reflect the dual-step charge dynamics predicted by the band structure: (i) interfacial proton reduction via FAPSO₄ and (ii) intergranular transfer supporting the indirect Z-scheme. This interpretation is corroborated by the lower Urbach energy (0.37 eV), which confirms reduced trap density and suppressed recombination. The consistent results obtained by EIS (reduced R_{ct} , Warburg diffusion), optical experiments (narrower Urbach tail, favorable band alignment), and PEC provide a strong experimental validation of the indirect Z-scheme mechanism in BF5, explaining its superior hydrogen evolution activity compared to the single-phase BF1 photocatalyst.

4. Conclusion

In this work, new silico-aluminophosphate photocatalysts containing bismuth and iron have been synthesized and structurally characterized, showing the coexistence of two distinct n-type semiconducting phases: iron-substituted aluminophosphate (FAPSO₄-5) and monoclinic BiPO₄, with possible partial cross-doping between Fe and Bi cations. The photocatalytic hydrogen production under visible light was evaluated for photocatalysts containing different amounts of Bi in the presence of different hole scavengers.

Among the prepared samples, the photocatalyst with the highest amount of bismuth, BF5, has the highest activity with the Na₂SO₃ hole scavenger, achieving a hydrogen evolution rate of 38.6 mmol.g⁻¹h⁻¹ and excellent photo-stability over several cycles. The photo-electrochemical characterizations of this sample indicate that the band structures of the two phases are energetically aligned to support an indirect Z-mechanism, in which photo-generated electrons in FAPSO₄-5 drive the reduction of H⁺ to produce hydrogen, while holes in BiPO₄ are consumed by the sacrificial agent.

The improved performance of BF5 is attributed to the favorable alignment of the energy levels, specifically the conduction and valence band edges relative to the redox potential of water splitting, the efficient separation of interfacial charges facilitated by surface and structural defects, and the formation of shallow trap states induced by cross-substitution. These results show that the rational design of multiphase photocatalysts with adapted band structures and controlled interfaces is a promising route for enhancing the efficiency and robustness of solar-powered hydrogen production systems.

CRediT authorship contribution statement

C. Belayachi: Writing – original draft, Software, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation. **S. Larbaoui:** Visualization, Validation, Supervision, Methodology, Investigation, Data curation, Conceptualization. **H. Hentit:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Validation, Supervision, Project administration, Methodology, Investigation, Data curation, Conceptualization.

G. Bessaha: Software, Methodology, Formal analysis. **W. Djelti:** Methodology, Investigation. **M. Cherief:** Methodology, Investigation. **A. Bentouami:** Visualization, Validation, Supervision. **A. Boudjemaa:** Visualization, Validation, Methodology, Investigation. **N. Marcotte:** Supervision, Project administration. **M.T Sougrati:** Supervision, Methodology, Investigation. **P.E. Lippens:** Visualization, Validation, Supervision, Methodology, Investigation, Conceptualization.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors are grateful to Campus France through the PHC-Tassili program in this collaborative project N°24MDU105 and the General Direction for Scientific Research and Technological Development DGRSDT (Algeria) for their financial support. They also warmly thank Bernard Fraisse for his assistance with the XRD analyses and Emmanuel Fernandez for the NMR analyses carried out at ICGM.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.164773>.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

References

- [1] S.J.A. Moniz, S.A. Shevlin, D.J. Martin, Z.-X. Guo, J. Tang, Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting – a critical review, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 731–759, <https://doi.org/10.1039/C4EE03271C>.
- [2] Z. Jin, T. Li, Y. Wang, Interface engineering: Construction of an effective interfacial charge transfer channel via CeO₂/CoS S-scheme heterojunction, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 108035, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108035>.
- [3] B. Xia, B. He, J. Zhang, L. Li, Y. Zhang, J. Yu, J. Ran, S.-Z. Qiao, TiO₂/FePS₃ S-Scheme heterojunction for greatly raised photocatalytic hydrogen evolution, *Adv. Energy Mater.* 12 (2022) 2201449, <https://doi.org/10.1002/aenm.202201449>.
- [4] S. Shen, J. Chen, Y. Wang, C.-L. Dong, F. Meng, Q. Zhang, Y. Huangfu, Z. Lin, Y.-C. Huang, Y. Li, M. Li, L. Gu, Boosting photocatalytic hydrogen production by creating isotype heterojunctions and single-atom active sites in highly-crystallized carbon nitride, *Sci. Bull.* 67 (2022) 520–528, <https://doi.org/10.1016/j.scib.2021.11.024>.
- [5] G. Zhang, Z. Guan, J. Yang, Q. Li, Y. Zhou, Z. Zou, Metal sulfides for photocatalytic hydrogen production: current development and future challenges, *Sol. RRL* 6 (2022) 2200587, <https://doi.org/10.1002/solr.202200587>.
- [6] X.L. Zhang, Y.F. Liu, X. Zhang, J.J. Hu, M.X. Gao, H.G. Pan, Empowering hydrogen storage performance of MgH₂ by nanoengineering and nanocatalysis, *Mater. Today Nano* 9 (2020) 100064, <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2019.100064>.
- [7] H. Wang, Z. Tong, G. Zhou, C. Zhang, H. Zhou, Y. Wang, W. Zheng, Research and demonstration on hydrogen compatibility of pipelines: a review of current status and challenges, *Int. J. Hydrogen Energy* 47 (2022) 28585–28604, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.158>.
- [8] Q. Liu, J. Shen, X. Yu, X. Yang, W. Liu, J. Yang, H. Tang, H. Xu, H. Li, Y. Li, J. Xu, Unveiling the origin of boosted photocatalytic hydrogen evolution in simultaneously (S, P, O)-Codoped and exfoliated ultrathin g-C₃N₄ nanosheets, *Appl. Catal. B Environ.* 248 (2019) 84–94, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.020>.
- [9] L. Yan, F. Yang, C. Tao, X. Luo, L. Zhang, Highly efficient and stable Cu₂O–TiO₂ intermediate photocatalytic water splitting, *Ceram. Int.* 46 (2020) 9455–9463, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.206>.
- [10] X. Wu, D. Gao, H. Yu, J. Yu, High-yield lactic acid-mediated route for a g-C₃N₄ nanosheet photocatalyst with enhanced H₂-evolution performance, *Nanoscale* 11 (2019) 9608–9616, <https://doi.org/10.1039/C9NR00887J>.
- [11] J. Yao, Y. Zheng, X. Jia, L. Duan, Q. Wu, C. Huang, W. An, Q. Xu, W. Yao, Highly active Pt₃Sn(110)-excavated nanocube cocatalysts for photocatalytic hydrogen production, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 25844–25853, <https://doi.org/10.1021/acsami.9b05572>.

- [12] N.L. Panwar, S.C. Kaushik, S. Kothari, Role of renewable energy sources in environmental protection: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 1513–1524, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.037>.
- [13] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S. Mao, Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6503–6570, <https://doi.org/10.1021/cr1001645>.
- [14] E. Aronovitch, P. Kalisman, S. Mangel, L. Houben, L. Amirav, M. Bar-Sadan, Designing Bimetallic Co-Catalysts: a Party of two, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 3760–3764, <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b01687>.
- [15] Y. Nakibli, Y. Mazal, Y. Dubi, M. Wächter, L. Amirav, Size matters: Cocatalyst size effect on Charge transfer and Photocatalytic activity, *Nano Lett.* 18 (2018) 357–364, <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04210>.
- [16] S. Guo, X. Li, J. Li, et al., Boosting photocatalytic hydrogen production from water by photothermally induced biphasic systems, *Nat. Commun.* 12 (2021) 1343, <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21526-4>.
- [17] T. Hisatomi, K. Domen, Reaction systems for solar hydrogen production via water splitting with particulate semiconductor photocatalysts, *Nat. Catal.* 2 (2019) 387–399, <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0242-6>.
- [18] H. Liu, J. Zhang, D. Ao, Construction of heterostructured ZnIn₂S₄@NH₂-MIL-125 (Ti) nanocomposites for visible-light-driven H₂ production, *Appl. Catal. B Environ.* 221 (2018) 433–442, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.043>.
- [19] J. Yang, H. Yan, X. Wang, F. Wen, Z. Wang, D. Fan, J. Shi, C. Li, Roles of cocatalysts in Pt-PdS/CdS with exceptionally high quantum efficiency for photocatalytic hydrogen production, *J. Catal.* 290 (2012) 151–157, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.03.008>.
- [20] M. Cao, P. Wang, Y. Ao, C. Wang, J. Hou, J. Qian, Investigation on graphene and Pt co-modified CdS nanowires with enhanced photocatalytic hydrogen evolution activity under visible light irradiation, *Dalton Trans.* 44 (2015) 16372–16382, <https://doi.org/10.1039/C5DT02266E>.
- [21] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, et al., A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light, *Nat. Mater.* 8 (2009) 76–80, <https://doi.org/10.1038/nmat2317>.
- [22] S. Kumar, S. Karthikeyan, A.F. Lee, g-C₃N₄-based Nanomaterials for Visible Light-Driven Photocatalysis, *Catalysts* 8 (2018) 74, <https://doi.org/10.3390/catal8020074>.
- [23] W. Zhang, M. Yu, T. Liu, et al., Accelerated discovery of molecular nanojunction photocatalysts for hydrogen evolution by using automated screening and flow synthesis, *Nat. Synth.* 3 (2024) 595–605, <https://doi.org/10.1038/s44160-024-00494-9>.
- [24] Z. Cheng, T.A. Shifa, F. Wang, Y. Gao, P. He, K. Zhang, C. Jiang, Q. Liu, J. He, High-Yield production of Monolayer FeP₃ Quantum Sheets via Chemical Exfoliation for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1707433, <https://doi.org/10.1002/adma.201707433>.
- [25] P. Bootz, K. Frank, J. Eichhorn, M. Döblinger, T. Bagaria, B. Nickel, J. Feldmann, B. Debnath, S-Scheme Interface between K-C₃N₄ and FeP₃ Fosters Photocatalytic H₂ Evolution, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 16 (2024) 65610–65619, <https://doi.org/10.1021/acsami.4c15236>.
- [26] D. Li, H. Zhang, S. Xie, H. Zhang, H. Wang, X. Ma, D. Gao, J. Qi, F. You, Lattice Distortion in a Confined Structured ZnS/ZnO Heterojunction for Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 15 (2023) 36324–36333, <https://doi.org/10.1021/acsami.3c06889>.
- [27] M. Thangamuthu, K. Vankayala, L. Xiong, S. Conroy, X. Zhang, J. Tang, Tungsten Oxide-based Z-Scheme for Visible Light-Driven Hydrogen Production from Water Splitting, *ACS Catal.* 13 (2023) 9113–9124, <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c01312>.
- [28] K. Nakata, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: Design and applications, *J Photochem Photobiol C: Photochem Rev* 13 (2012) 169–189, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>.
- [29] G.N. Karanikolos, H. Garcia, A. Corma, M. Tsapatsis, Growth of AlPO₄-5 and CoAPO-5 films from amorphous seeds, *Microporous Mesoporous Mater.* 115 (2008) 11–22, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.11.051>.
- [30] G. Basina, D. AlShami, K. Polychronopoulou, V. Tzitzios, V. Balasubramanian, F. Dawaymeh, G.N. Karanikolos, Y., Al Wahedi, Hierarchical AlPO₄-5 and SAPO-5 microporous molecular sieves with mesoporous connectivity for water sorption applications, *Surf. Coat. Technol.* 353 (2018) 378–386, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.083>.
- [31] M. Davis, Ordered porous materials for emerging applications, *Nature* 417 (2002) 813–821, <https://doi.org/10.1038/nature00785>.
- [32] H. Hentit, M.R. Ghezzer, M. Womes, J.-C. Jumas, A. Addou, M.S. Ouali, Plasma-catalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution by gliding arc discharge plasma in the presence of tin containing aluminophosphate molecular sieves, *J. Mol. Catal.* 390 (2014) 37–44, <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.03.003>.
- [33] G. Sastre, D.W. Lewis, C.R.A. Catlow, Modeling of Silicon Substitution in SAPO-5 and SAPO-34 Molecular Sieves, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 5249–5262, <https://doi.org/10.1021/jp963736k>.
- [34] S. Jia, S. Geng, M. Han, Z. Li, B. Zhao, A. Shi, W. Xue, J. Lao, H. Yu, Q. Wu, H. Wang, S. Liu, In-Site Boron Doping Microenvironmental Modulation toward Recyclable SAPO-11 for Efficient Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 17 (2025) 11956–11970, <https://doi.org/10.1021/acsami.4c17070>.
- [35] Y.K. Liao, P.C. Bruzzese, M. Hartmann, A. Pöpl, M. Chiesa, Chromium Environment within Cr-Doped Silico-Aluminophosphate Molecular Sieves from Spin Density Studies, *J. Phys. Chem. C* 125 (2021) 8116–8124, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c09484>.
- [36] S. Siliveri, S.S.K. Pinnepalli, D. Joshi, S. Chirra, S. Goskula, S.R. Gujjula, N. A. Oyler, V. Narayanan, Investigation on the Promoter-Induced Rapid Non-Aqueous Media Synthesis of SAPO-35 and Methanol-to-Olefin Reaction, *ACS Omega* 6 (2021) 5661–5669, <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c06109>.
- [37] S.F. Alam, M.-Z. Kim, A. ur Rehman, D. Arepalli, P. Sharma, C.H. Cho, Synthesis of SAPO-34 Nanoplates with High Si/Al Ratio and improved Acid Site Density, *Nanomaterials* 11 (2021) 3198, <https://doi.org/10.3390/nano1123198>.
- [38] F. Wang, T. Shen, Z. Fu, Y. Lu, C. Chen, Enhanced photocatalytic water-splitting performance using Fe-doped hierarchical TiO₂ ball-flowers, *Nanotechnology* 29 (2018) 035702, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa9d52>.
- [39] R.M. Irfan, T. Wang, D. Jiang, Q. Yue, L. Zhang, H. Cao, Y. Pan, P. Du, Homogeneous Molecular Iron Catalysts for Direct Photocatalytic Conversion of Formic Acid to Syngas (CO+H₂), *Angew. Chem. Int. Ed.* 59 (2020) 14818–14824, <https://doi.org/10.1002/anie.202002757>.
- [40] J. Xu, L. Li, C. Guo, Y. Zhang, W. Meng, Photocatalytic degradation of carbamazepine by tailored BiPO₄: efficiency, intermediates and pathway, *Appl. Catal. B: Environ.* 130–131 (2013) 285–292, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.11.013>.
- [41] M. Mansour, I. Benyamina, B. Benalioua, A. Bentouami, B. Boury, H. Hentit, P.-E. Lippens, Combined effect between PVP and glass wool for improvement of the photocatalytic activity under visible light of bismuth (III) oxyhalide and access to α-Bi₂O₃-BiOI-BiOBr, *Appl. Surf. Sci.* 534 (2020) 14757, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147577>.
- [42] B. Benalioua, M. Mansour, A. Bentouami, B. Boury, E.H. Elandaloussi, The layered double hydroxide route to Bi-Zn co-doped TiO₂ with high photocatalytic activity under visible light, *J. Hazard. Mater.* 288 (2015) 158–167, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.013>.
- [43] K. Benyamina, M. Mansour, B. Mansour, A. Benalioua, B.B. Bentouami, New Bi₂O₃-ZnO composite deposited on glass wool: effect of the synthesis method on photocatalytic efficiency under visible light, *Appl. Surf. Sci.* 483 (2019) 859–869, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.310>.
- [44] Y. Zhou, M. Ji, S. Liang, J. Song, H. Wu, E. Liu, B. Wang, C. Wang, B. Zhou, Z. Li, SubPc-Br/BiOI S-scheme heterojunctions: efficient charge separation for enhanced photocatalytic degradation of tetracycline, *RSC Adv.* 15 (2025) 16799–16813, <https://doi.org/10.1039/D5RA02536B>.
- [45] Y. Fan, W. Zhou, X. Qiu, et al., Selective photocatalytic oxidation of methane by quantum-sized bismuth vanadate, *Nat. Sustain.* 4 (2021) 509–515, <https://doi.org/10.1038/s41893-021-00682-x>.
- [46] G.X. Dong, M.R. Zhang, C.C. Jiao, et al., Inter marriage of InVO₄ and BiVO₄ via cation-exchange to boost charge separation for efficient photocatalytic CH₄ oxidation to oxygenates, *Sci. China Chem.* (2025), <https://doi.org/10.1007/s11426-024-2536-8>.
- [47] N. Liu, R. Liang, Z. Zhou, X. Dong, Designing lead-free bismuth ferrite-based ceramics learning from relaxor ferroelectric behavior for simultaneous high energy density and efficiency under low electric field, *J. Mater. Chem. C* 6 (2018) 10211–10217, <https://doi.org/10.1039/C8TC03855D>.
- [48] E. Zhang, T. Wang, K. Yu, J. Liu, W. Chen, A. Li, H. Rong, R. Lin, S. Ji, X. Zheng, Y. Wang, L. Zheng, C. Chen, D. Wang, J. Zhang, Y. Li, Bismuth Single Atoms Resulting from Transformation of Metal–Organic Frameworks and their use as Electrocatalysts for CO₂ Reduction, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 16569–16573, <https://doi.org/10.1021/jacs.9b08259>.
- [49] X. Zhang, X. Sun, S.-X. Guo, A.M. Bond, J. Zhang, Formation of lattice-dislocated bismuth nanowires on copper foam for enhanced electrocatalytic CO₂ reduction at low overpotential, *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 1334–1340, <https://doi.org/10.1039/C9EE00018F>.
- [50] L. Zhang, Y. Li, Q. Li, J. Fan, S.A.C. Carabineiro, K. Lv, Recent advances on Bismuth-based Photocatalysts: strategies and mechanisms, *Chem. Eng. J.* 419 (2021) 129484, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129484>.
- [51] J. Hu, J. Li, J. Cui, W. An, L. Liu, Y. Liang, W. Cui, Surface oxygen vacancies enriched FeOOH/Bi₂MoO₆ photocatalysis-Fenton synergy degradation of organic pollutants, *J. Hazard. Mater.* 384 (2020) 121399, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121399>.
- [52] B. Yu, Y. Wu, F. Meng, Q. Wang, X. Jia, M.W. Khan, C. Huang, S. Zhang, L. Yang, H. Wu, Formation of hierarchical Bi₂MoO₆/In₂S₃ S-scheme heterojunction with rich oxygen vacancies for boosting photocatalytic CO₂ reduction, *Chem. Eng. J.* 429 (2022) 132456, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132456>.
- [53] J.H. Wang, Y. Wang, Y.Z. Guo, et al., Electrochemical characterization of AlPO₄ coated LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode materials for high temperature lithium battery application, *Rare Met.* 40 (2021) 78–83, <https://doi.org/10.1007/s12598-014-0247-x>.
- [54] C.A. Messina, B.M. Lok, E.M. Flanigen, U.S. Patent 4, vol. 544, 1985, p. 143.
- [55] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, U.S. Patent, 5, vol. 550, 1984, p. 871.
- [56] H. Hentit, K. Bachari, M.S. Ouali, M. Womes, B. Benaichouba, J.C. Jumas, Alkylation of benzene and other aromatics by benzyl chloride over iron-containing aluminophosphate molecular sieves, *J. Mol. Catal. Chem.* 275 (2007) 158–166, <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.05.032>.
- [57] S. Larbaoui, H. Hentit, A. Bentouami, C. Belayachi, A. Boudjemaa, K. Bachari, T. Sougrati, P.E. Lippens, Improvement of microporous silicoaluminophosphate properties by Fe and Ti insertion for photocatalytic hydrogen generation under visible light, *Microporous Mesoporous Mater.* 332 (2022) 111709, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111709>.
- [58] S. T. Wilson, B. M. Lok, E. M. Flanigen, U. S. Patent 4,310,440. (1982).
- [59] S. T. Wilson, E. M. Flanigen, U. S. Patent 4,567,029 (1986).
- [60] M. Flanigen, B.N. Lok, R.L. Patton, S.T. Wilson, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986).

- [61] H. Hentit, A. Boudjemaa, A. Bouchama, J.C. Jumas, K. Bachari, M.S. Ouali, Cobalt containing microporous aluminophosphates as new photocatalyst for hydrogen generation under visible irradiation, *Mater. Res. Bull.* 106 (2018) 418–427, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.06.025>.
- [62] B. Romero, S. Bruque, M.A.G. Aranda, J.E. Iglesias, Syntheses, Crystal Structures, and Characterization of Bismuth Phosphates, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 1869–1874, <https://doi.org/10.1021/ic00087a023>.
- [63] S.N. Achary, D. Errandonea, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández, F.J. Manjón, P.S. R. Krishna, S.J. Patwe, V. Grover, A.K. Tyagi, Experimental and theoretical investigations on the polymorphism and metastability of BiPO₄, *Dalton Trans.* 42 (2013) 14999–15010, <https://doi.org/10.1039/c3dt51823j>.
- [64] L. Yang, S. Peng, L. Yu, M. Zhao, Microstructural, crystallographic, and luminescent analysis after grinding high-temperature monoclinic bismuth phosphate, *J. Lumin.* 225 (2020) 117345, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117345>.
- [65] V.P. Dmitriev, P. Tolédano, V.I. Torgashev, E.K.H. Salje, Theory of reconstructive phase transitions between SiO₂ polymorphs, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 11911, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.11911>.
- [66] R.C.L. Mooney, The crystal structure of aluminum phosphate and gallium phosphate, low-cristobalite type, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 728–734, <https://doi.org/10.1107/S0365110X56001996>.
- [67] H.A. Graetsch, Thermal expansion and thermally induced variations of the crystal structure of AlPO₄ low cristobalite, *N. Jb. Miner. Mh.* 7 (2003) 289–301, <https://doi.org/10.1127/0028-3649/2003/2003-0289>.
- [68] S.N. Achary, O.D. Jayakumar, A.K. Tyagi, S.K. Kulshreshtha, Preparation, phase transition and thermal expansion studies on low-cristobalite type Al_{1-x}Ga_xPO₄ (x = 0.0, 0.20, 0.50, 0.80 and 1.00), *J. Solid State Chem.* 176 (2003) 37–46, [doi:10.1016/S0022-4596\(03\)00341-4](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00341-4).
- [69] M. Hunger, J. Weitkamp, In situ IR, NMR, EPR, and UV/Vis Spectroscopy: Tools for New Insight into the Mechanisms of Heterogeneous Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2954–2971, [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010817\)40:16<2954::AID-ANGE2954>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010817)40:16<2954::AID-ANGE2954>3.0.CO;2-9).
- [70] J. Das, C.V.V. Satyanarayana, D.K. Chakrabarty, S.N. Piramanayagam, S. N. Shringi, Substitution of Al in the AlPO₄-5 and AlPO₄-11 Frameworks by Si and Fe: A Study by Mössbauer, Magic-angle-spinning Nuclear magnetic Resonance and electron Paramagnetic Resonance Spectroscopies and Chemical Probes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 3255–3261, <https://doi.org/10.1039/FT9928803255>.
- [71] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed., Pearson New International Edition, 2013.
- [72] A. Papageorgiou, K.S.K. Reddy, D. Karonis, D. Reinalda, Y.A. Wahedi, G. N. Karanikolas, Morphology, Activation, and Metal Substitution Effects of AlPO₄-5 for CO₂ pressure Swing Adsorption, *Front. Chem.* 8 (2020) 586869, <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.586869>.
- [73] D.Y. Khoo, W.M. Kok, R.R. Mukti, S. Mintova, E.P. Ng, Ionothermal approach for synthesizing AlPO-5 with hexagonal thin-plate morphology influenced by various parameters at ambient pressure, *Solid State Sci.* 25 (2013) 61–69, <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.08.008>.
- [74] Y. Luo, X. Liang, X. Li, S. Wang, X. Gao, Z. Zhang, Y. Fang, Iron doped aluminophosphate molecular sieve with improved adsorption capacity for water vapor, *Adsorption* 24 (2018) 551–561, <https://doi.org/10.1007/s10450-018-9966-x>.
- [75] C.M. Chen, J.M. Jehng, Effect of synthesis pH and H₂O molar ratio on the structure and morphology of aluminum phosphate (AlPO-5) molecular sieves, *Catal. Lett.* 85 (2003) 73–80, <https://doi.org/10.1023/A:1022120824681>.
- [76] S.H. Jung, J.S. Chang, Y.K. Hwang, S.E. Park, Crystal morphology control of AFI type molecular sieves with microwave irradiation, *Chem. Commun.* (2004) 278–279, <https://doi.org/10.1039/b309142b>.
- [77] P. Wenqin, Q. Shilun, K. Qiubin, W. Zhiyun, P. Shaoyi, F. Guochuan, T. Di, Synthesis and characterization of FAPO-5 crystallized from clear homogeneous solutions, *Stud. in Surf. Sci. and Catal.* 49 (1989) 281–289, [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)61726-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)61726-7).
- [78] S.H. Jung, J.H. Lee, J.S. Chang, Crystal size control of transition metal ion-incorporated aluminophosphate molecular sieves: effect of ramping rate in the syntheses, *Microporous Mesoporous Mater.* 112 (2008) 178–186, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.09.039>.
- [79] H.X. Lin, J.A. Martens, P.A. Jacobs, S. Schubert, F. Schmidt, H.M. Zietehn, A. X. Trautwein, Synthesis and characterization of FAPO-5 molecular sieves, *Stud. in Surf. Sci. and Catal.* 37 (1992) 75–83, [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60584-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60584-X).
- [80] V.D. Nithya, L. Vasylychko, R.K. Selvan, Phase and shape dependent electrochemical properties of BiPO₄ by PVP assisted hydrothermal method for pseudocapacitors, *RSC Adv.* 4 (2014) 65184–65194, <https://doi.org/10.1039/c4ra10165k>.
- [81] M.H. Fulekar, A. Singh, D.P. Dutta, M. Roy, A. Balla, A.K. Tyagi, Ag incorporated nano BiPO₄: sonochemical synthesis, characterization and improved visible light photocatalytic properties, *RSC Adv.* 4 (2014) 10097–10107, <https://doi.org/10.1039/c3ra44488k>.
- [82] J. Wang, J. Li, H. Li, S. Duan, S. Meng, X. Fu, S. Chen, Crystal phase-controlled synthesis of BiPO₄ and the effect of phase structure on the photocatalytic degradation of gaseous benzene, *Chem. Eng. J.* 330 (2017) 433–441, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.121>.
- [83] B. Liu, P. Jiang, P. Zhang, H. Zhao, J. Huang, Aluminum phosphate-based solid acid catalysts: facile synthesis, characterization and their application in the esterification of propanoic acid with n-butanol, *Compt. Rendus. Chem.* 20 (2017) 540–548, <https://doi.org/10.1016/j.crci.2016.07.006>.
- [84] S. Siliveri, S. Chirra, S. Goskula, S.R. Gujjula, V. Narayanan, Pd/SAPO-35: synthesis, characterization and its catalytic application studies on Suzuki-Miyaura Cross Coupling reaction, *Mater. Today Proc.* 45 (2021) 3778–3783, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.277>.
- [85] K. Leng, C. Zhang, X. Li, C. Hou, Y. Sun, Iron-containing MIL-101(Cr) as highly active and stable heterogeneous catalysts for the benzylation of aromatics with benzyl chloride, *React. Kinet. Mech. Catal.* 120 (2016) 345–357, <https://doi.org/10.1007/s11144-016-1084-8>.
- [86] R. Fu, L. Liu, W. Huang, P. Sun, Studies on the structure of activated carbon fibers activated by phosphoric acid, *J. Appl. Polym. Sci.* 87 (2003) 2253–2261, <https://doi.org/10.1002/app.11607>.
- [87] R. Zhao, Y. Wang, Y. Guo, Y. Guo, X. Liu, Z. Zhang, Y. Wang, W. Zhan, G. Lu, A novel Ce/AlPO-5 catalyst for solvent-free liquid phase oxidation of cyclohexane by oxygen, *Green Chem.* 8 (2006) 459–466, <https://doi.org/10.1039/B517656E>.
- [88] P.M.A. Sherwood, Introduction to Studies of Phosphorus-Oxygen Compounds by XPS, *Surf. Sci. Spectra* 9 (2002) 62–66, <https://doi.org/10.1116/11.20030101>.
- [89] D.A. Pawlak, M. Ito, M. Oku, K. Shimamura, T. Fukuda, Interpretation of XPS O (1s) in mixed Oxides Proved on mixed Perovskite Crystals, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 504–507, <https://doi.org/10.1021/jp012040a>.
- [90] H. Xu, Y. Xu, H. Li, J. Xia, J. Xiong, S. Yin, C. Huang, H. Wan, Synthesis, characterization and photocatalytic property of AgBr/BiPO₄ heterojunction photocatalyst, *Dalton Trans.* 41 (2012) 3387–3394, <https://doi.org/10.1039/c2dt11969b>.
- [91] C. Regmi, Y.K. Kshetri, D. Dhakal, J.K. Sohng, F. Rosei, S.W. Lee, Insight into phosphate doped BiVO₄ heterostructure for multifunctional photocatalytic performances: a combined experimental and DFT study, *Appl. Surf. Sci.* 466 (2019) 787–800, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.069>.
- [92] Z.S. Liu, B.T. Wu, J.N. Niu, P.Z. Feng, Y.B. Zhu, BiPO₄/BiOBr p–n junction photocatalysts: One-pot synthesis and dramatic visible light photocatalytic activity, *Mater. Res. Bull.* 63 (2015) 187–193, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.12.020>.
- [93] Z. Wang, X. Mao, P. Chen, M. Xiao, S.A. Monny, S. Wang, M. Konarova, A. Du, L. Wang, Understanding the roles of oxygen vacancies in hematite-based photoelectrochemical processes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 58 (2019) 1030–1034, <https://doi.org/10.1002/anie.201810583>.
- [94] J. Wang, D.N. Mueller, E.J. Crumlin, Recommended strategies for quantifying oxygen vacancies with X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Eur. Ceram. Soc.* 44 (2024) 116709, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.116709>.
- [95] S.J. Roosendaal, B. van Asselen, J.W. Elsenaar, A.M. Vredenberg, F.H.P. M. Habraken, The oxidation state of Fe(100) after initial oxidation in O₂, *Surf. Sci.* 442 (1999) 329–337, [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)01006-7](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)01006-7).
- [96] M. Ji, X. Su, Y. Zhao, W. Qi, Y. Wang, G. Chen, Z. Zhang, Effective adsorption of Cr(VI) on mesoporous Fe-functionalized Akadama clay: Optimization, selectivity, and mechanism, *Appl. Surf. Sci.* 344 (2015) 128–136, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.006>.
- [97] P.C.J. Graat, M.A.J. Somers, Simultaneous determination of composition and thickness of thin iron-oxide films from XPS Fe 2p spectra, *Appl. Surf. Sci.* 100–101 (1996) 36–40, [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(96\)00252-8](https://doi.org/10.1016/0169-4332(96)00252-8).
- [98] P. Mills, J.L. Sullivan, A study of the core level electrons in iron and its three oxides by means of X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Phys. D Appl. Phys.* 16 (1983) 723–732, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/16/5/005>.
- [99] M.A. Zanjanchi, M.K. Rashidi, Structural charge transfer in the aluminophosphate molecular sieves by diffuse reflectance spectroscopy, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 55 (1999) 947–954, [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00207-8](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00207-8).
- [100] J.N. Ganguli, D. Chakraborty, C.V.V. Satyanarayana, Incorporation of zirconium in medium-pore aluminophosphate molecular sieves with AEL framework, *Microporous Mesoporous Mater.* 108 (2008) 223–229, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.044>.
- [101] W. Wei, J.A. Moulijn, G. Mul, Effect of steaming of iron containing AlPO-5 on the structure and activity in N₂O decomposition, *Microporous Mesoporous Mater.* 112 (2008) 193–201, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.09.030>.
- [102] L. Wang, B. Tian, J. Fan, X. Liu, H. Yang, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, Block copolymer templating syntheses of ordered large-pore stable mesoporous aluminophosphates and Fe-aluminophosphate based on an “acid–base pair” route, *Microporous Mesoporous Mater.* 67 (2004) 123–133, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.11.007>.
- [103] S. Wu, H. Zheng, Y. Lian, Y. Wu, Preparation, characterization and enhanced visible-light photocatalytic activities of BiPO₄/BiVO₄ composites, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 2901–2907, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.04.041>.
- [104] Y. Zhang, B. Shen, H. Huang, Y. He, B. Fei, F. Lv, BiPO₄/reduced graphene oxide composites photocatalyst with high photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 319 (2014) 272–277, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.052>.
- [105] H. Lin, H. Ye, S. Chen, Y. Chen, One-pot hydrothermal synthesis of BiPO₄/BiVO₄ with enhanced visible-light photocatalytic activities for methylene blue degradation, *RSC Adv.* 4 (2014) 10968–10974, <https://doi.org/10.1039/C3RA45288C>.
- [106] N.N. Tušar, N.Z. Logar, I. Arčon, G. Mali, M. Mazaj, A. Ristić, K. Lázár, V. Kaučič, Local environment of iron in the mesoporous hexagonal aluminophosphate catalyst, *Microporous Mesoporous Mater.* 87 (2005) 52–58, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.06.039>.
- [107] P. Ratnasamy, R. Kumar, Ferrisilicate analogs of zeolites, *Catal. Today* 9 (1991) 329–416, [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80001-P](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80001-P).

- [108] A. Tuel, I. Arçon, J.M.M. Millet, Investigation of structural iron species in Fe-mesoporous silicas by spectroscopic techniques, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94 (1998) 3501–3510, <https://doi.org/10.1039/A806912C>.
- [109] A. Bruckner, U. Lohse, H. Mehner, The incorporation of iron ions in AlPO₄-5 molecular sieves after microwave synthesis studied by EPR and Mössbauer spectroscopy, *Microporous Mesoporous Mater.* 20 (1998) 207–215, [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(97\)00041-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(97)00041-3).
- [110] C. Zenonos, G. Sankar, F. Corà, D.W. Lewis, Q.A. Pankhurst, C.R.A. Catlow, J. M. Thomas, On the nature of iron species in iron substituted aluminophosphates, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 5421–5429, <https://doi.org/10.1039/B202155B>.
- [111] J.B. Taboada, A.R. Overweg, P.J. Kooyman, I.W.C.E. Arends, G. Mul, Following the evolution of iron from framework to extra-framework positions in isomorphously substituted [Fe,Al]MFI with ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy, *J. Catal.* 231 (2005) 56–66, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.01.002>.
- [112] K. Lázár, A. Chandwadkar, P. Fejes, J. Čejka, A. Ramaswamy, Valency changes of iron and tin in framework-substituted molecular sieves investigated by in situ Mössbauer spectroscopy, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 246 (2000) 143–148, <https://doi.org/10.1023/a:1006718106583>.
- [113] A. Ristić, N.N. Tušar, I. Arçon, F. Thibault-Starzyk, D. Hanžel, J. Czyniewska, V. Kaučič, Synthesis and characterization of triclinic MeAPO-34 (me = Zn, Fe) molecular sieves, *Microporous Mesoporous Mater.* 56 (2002) 303–315, [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00504-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00504-8).
- [114] S. Dzwigaj, L. Stievano, F.E. Wagner, M. Che, Effect of preparation and metal content on the introduction of Fe in BEA zeolite, studied by DR UV–vis, EPR and Mössbauer spectroscopy, *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 1885–1891, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.05.016>.
- [115] A. Turrina, A.I. Dugulan, J.E. Collier, R.I. Walton, J.L. Casci, P.A. Wright, Synthesis and activation for catalysis of Fe-SAPO-34 prepared using iron polyamine complexes as structure directing agents, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 4366–4374, <https://doi.org/10.1039/C7CY01269A>.
- [116] R.L. Fletcher-Wood, C. Gorin, S.D. Forster, et al., Mössbauer spectroscopy for optimising systems for environmental remediation, *Hyperfine Interact.* 226 (2014) 499–508, <https://doi.org/10.1007/s10751-013-0968-5>.
- [117] G.J. Klap, H. van Koningsveld, H. Graafsma, A.M.M. Schreurs, Absolute configuration and domain structure of AlPO₄-5 studied by single crystal X-ray diffraction, *Microporous Mesoporous Mater.* 38 (2000) 403–412, [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(00\)00161-X](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(00)00161-X).
- [118] P. Demontis, J. Gulin González, G.B. Suffriti, A. Tilocca, C. de las Pozas, an effective harmonic potential for aluminophosphate molecular sieves: application to AlPO₄-5, *Microporous Mesoporous Mater.* 42 (2001) 103–111, [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(00\)00313-9](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(00)00313-9).
- [119] M. Haouas, F. Taulelle, C. Martineau, Recent advances in application of ²⁷Al NMR spectroscopy to materials science, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 94–95 (2016) 11–36, <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2016.01.003>.
- [120] M.E. Smith, Application of ²⁷Al NMR techniques to structure determination in solids, *Appl. Magn. Reson.* 4 (1993) 1–64, <https://doi.org/10.1007/BF03162555>.
- [121] M. Kanzaki, X. Xue, Structural characterization of moganite-type AlPO₄ by NMR and powder X-ray diffraction, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 6164–6172, <https://doi.org/10.1021/ic300167k>.
- [122] D. Freude, H. Ernst, M. Hunger, H. Pfeifer, E. Jahn, Magic-angle-spinning NMR studies of zeolite SAPO-5, *Chem. Phys. Lett.* 143 (1988) 477–481, [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(88\)87399-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(88)87399-8).
- [123] B. Chakraborty, A.C. Pulikottil, B. Viswanathan, Physico-chemical and MAS NMR characterization of mesoporous SAPOs, *Appl. Catal. A. Gen.* 167 (1998) 173–181, [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00319-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00319-0).
- [124] M. Kanzaki, X. Xue, S. Reibstein, E. Berryman, S. Namgung, Structures of two new high-pressure forms of AlPO₄ by X-ray powder diffraction and NMR spectroscopy, *Acta Crystallogr. B* 67 (2011) 30–40, <https://doi.org/10.1107/S01087681100051050>.
- [125] S. Prasad, I. Balakrishnan, R. Vetrivel, Modeling and MAS NMR spectroscopic studies on molecular sieves. 2. the nature of water molecules in hydrated AlPO₄-11 host lattice, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 3096–3100, <https://doi.org/10.1021/j100186a059>.
- [126] X. Xue, Determination of J coupling constants between spin-1/2 and quadrupolar nuclei in inorganic solids from spin echo and refocused INEPT experiments: a case study on AlPO₄ berlinite, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 38 (2010) 62–73, <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2010.09.001>.
- [127] A. Boudouch, E. Amaterz, B. Bakiz, A. Taoufyq, F. Guinneton, S. Villain, J. R. Gavarri, M. Ezahri, J.C. Valmalette, A. Benlhamchi, Role of thermal decomposition process in the photocatalytic or photoluminescence properties of BiPO₄ polymorphs, *Water Environ. Res* 92 (2020) 1874–1887, <https://doi.org/10.1002/wer.1340>.
- [128] B.S. Naidu, B. Vishwanadh, V. Sudarsan, R.K. Vatsa, BiPO₄: a better host for doping lanthanide ions, *Dalton Trans.* 41 (2012) 3194–3203, <https://doi.org/10.1039/C2DT11944G>.
- [129] P. Arunkumar, C. Jayajothi, D. Jeyakumar, N. Lakshminarasimhan, Structure–property relations in hexagonal and monoclinic BiPO₄:Eu³⁺ nanoparticles synthesized by polyol-mediated method, *RSC Adv.* 2 (2012) 1477–1485, <https://doi.org/10.1039/C1RA00389E>.
- [130] L. Wang, C. Guo, S. Yan, X. Huang, Q. Li, High-silica SAPO-5 with preferred orientation: synthesis, characterization and catalytic applications, *Microporous Mesoporous Mater.* 64 (2003) 63–68, [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00482-7](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00482-7).
- [131] K. Simmance, The design and understanding of the mechanism of formation of nanoporous catalytic materials, UCL (University College London), 2011. PhD Thesis.
- [132] P. Mériaudeau, V.A. Tuan, V.T. Nghiem, S.Y. Lai, L.N. Hung, C. Naccache, SAPO-11, SAPO-31, and SAPO-41 molecular sieves: synthesis, characterization, and catalytic properties in n-octane hydroisomerization, *J. Catal.* 169 (1997) 55–66, <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1647>.
- [133] P. Mériaudeau, V.A. Tuan, F. Lefebvre, V.T. Nghiem, C. Naccache, Isomorphous substitution of silicon in the AlPO₄ framework with AEL structure: n-octane hydroconversion, *Microporous Mesoporous Mater.* 22 (1998) 435–449, [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00095-X](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00095-X).
- [134] P. Mériaudeau, V.A. Tuan, F. Lefebvre, V.T. Nghiem, C. Naccache, Synthesis and characterization of SAPO-41: effect of the silicon content and the crystal size on the hydroisomerization of n-octane over Pt–Pd/SAPO-41, *Microporous Mesoporous Mater.* 26 (1998) 161–173, [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00230-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00230-3).
- [135] X. Wu, J. Peng, S. Yang, W. Xu, Investigation on the stability of copper modification of SAPO-34 catalysts in NH₃-SCR reaction after hydrothermal aging, *Can. J. Chem.* 98 (2020) 236–243, <https://doi.org/10.1139/cjc-2019-0462>.
- [136] R. Martínez-Franco, M. Moliner, P. Concepción, J.R. Thøgersen, A. Corma, Synthesis, characterization and reactivity of high hydrothermally stable Cu- SAPO-34 materials prepared by “one-pot” processes, *J. Catal.* 314 (2014) 73–82, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.03.018>.
- [137] Y. Wei, D. Zhang, L. Xu, F. Chang, Y. He, S. Meng, B. Su, Z. Liu, Synthesis, characterization and catalytic performance of metal-incorporated SAPO-34 for chloromethane transformation to light olefins, *Catal. Today* 131 (2008) 262–269, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.10.055>.
- [138] J.P. Lourenço, A. Fernandes, R.A. Bértolo, M.F. Ribeiro, Gas-phase dehydration of glycerol over thermally-stable SAPO-40 catalyst, *RSC Adv.* 5 (2015) 10667–10674, <https://doi.org/10.1039/C4RA14241A>.
- [139] J.A. Torres-Luna, N.R. Sanabria, J.G. Carriazo, Powders of iron(III)-doped titanium dioxide obtained by direct way from a natural ilmenite, *Powder Technol.* 302 (2016) 254–260, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.08.056>.
- [140] J. Tauc, A. Menth, States in the gap, *J. Non Cryst. Solids* 8–10 (1972) 569–585, [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90194-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(72)90194-9).
- [141] P.R. Jubu, F.K. Yam, V.M. Igba, K.P. Beh, Tauc-plot scale and extrapolation effect on bandgap estimation from UV–vis–NIR data – a case study of β-Ga₂O₃, *J. Solid State Chem.* 290 (2020) 121576, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121576>.
- [142] O. Belahssene, H. Ben Temam, S. Lakel, B. Benhaoua, S. Benramache, S. Gareh, Effect of optical gap energy on the Urbach energy in the undoped ZnO thin films, *Optik* 126 (2015) 1487–1490, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.04.010>.
- [143] K. Persson, Materials Data on AlPO₄ (SG:82) by materials Project, United States (2014).
- [144] M. Nithya, S. Keerthi Praveen, Saral seshal, U. Sathya, N. Balasubramanian, A. Pandurangan, Green synthesis of α-Fe₂O₃/BiPO₄ composite and its biopolymeric beads for enhanced photocatalytic application, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 14733–14745.
- [145] L. Xiaoping, W. Donghai, J. Yang, Q. Zhu, J. Wang, Y. Peng, X. Taiping, C. Houyang, Monoclinic BiPO₄: Preparation, photocatalytic properties in experiment and theoretical calculation, *Sol. Energy* 220 (2021) 440–449, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.03.043>.
- [146] D. Kandi, S. Martha, A. Thirumurugan, K.M. Parida, CdS QDs-decorated self-doped γ-Bi₂MoO₆: a sustainable and versatile Photocatalyst toward Photoreduction of Cr(VI) and degradation of phenol, *ACS Omega* 2 (2017) 9040–9056, <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01250>.
- [147] H. Lallali, A. Bentouami, M. Cherief, O. Benzaïdi, L. Henni, F.Z. Tighilt, S. Belhousse, A. Manseri, A. Bouchama, S. Sam, Innovative multi-Z-scheme Bi₂MoO₆/BiOBr_{0.75}/BiO_{1.25}/g-C₃N₄ quaternary composite with superior visible-light photocatalytic performance for degrading rhodamine B and furfural, *Sustain. Mater. Technol.* 44 (2025) e01391, <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2025.e01391>.
- [148] H. Kenfoud, N. Nasrallah, O. Baaloudj, D. Meziani, T. Chaabane, M. Trari, Photocatalytic reduction of Cr(VI) onto the spinel CaFe₂O₄ nanoparticles, *Optik (stuttg)* 223 (2020) 165610, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165610>.
- [149] A. Boudjemaa, S. Boumaza, M. Trari, R. Bouarab, A. Bouguella, Physical and photo-electrochemical characterizations of α-Fe₂O₃. Application for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 4268–4274, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.03.044>.
- [150] G.Q. Liu, Y. Yang, Y. Li, L. Wu, Q. Xu, J. Zhu, S.H. Yu, Band Structure Engineering toward Low-Onset-potential Photoelectrochemical Hydrogen Production, *ACS Mater. Lett.* 2 (2020) 1555–1560, <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.0c00424>.
- [151] R. Bagtache, I. Sebai, M. Trari, Visible light induced H₂ evolution on the hetero-junction Pt/CuCo₂O₄ prepared by hydrothermal route, *Sol. Energy* 211 (2020) 971–976, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.10.046>.
- [152] I. Ghiat, A. Boudjemaa, A. Saadi, K. Bachari, N.J. Coville, Efficient hydrogen generation over a novel Ni phyllosilicate photocatalyst, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 382 (2019) 111952, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111952>.
- [153] Y. Matsumoto, Energy Positions of Oxide Semiconductors and Photocatalysis with Iron complex Oxides, *J. Solid State Chem.* 126 (1996) 227–234, <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0333>.
- [154] J. Shivanand, M.K. Dongar, S.B. Kulkarni, Electrical Conductivity of Iron (III)-exchanged Y Zeolites, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 77 (1981) 3019–3021, <https://doi.org/10.1039/F19817703019>.

- [155] Xu. Yong, M.A.A. Schoonen, The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals, *Am. Mineral.* 85 (2000) 543–556, <https://doi.org/10.2138/am-2000-0416>.
- [156] J. Resasco, H. Zhang, N. Kornienko, N. Becknell, H. Lee, J. Guo, A.L. Briseno, P. Yang, $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ Nanowire Heterostructure Photoanodes based on Type II Band Alignment, *ACS Cent. Sci.* 2 (2016) 80–88, <https://doi.org/10.1021/acscentsci.5b00402>.
- [157] Na. Tian, H. Huang, Y. He, Y. Guo, T. Zhang, Y. Zhang, Mediator-free direct Z-scheme photocatalytic system: $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ organic–inorganic hybrid photocatalyst with highly efficient visible-light-induced photocatalytic activity, *DaltonTransaction* 44 (2015) 4297–4307, <https://doi.org/10.1039/C4DT03905J>.
- [158] L. Xu, Y. Zhang, Z. Ma, T. Chen, C. Guo, C. Wu, H. LiX, S.T. Huang, L.-L. Wang, ndirect Z-scheme hydrogen production photocatalyst based on two-dimensional $\text{GeC}/\text{MoSi}_2\text{N}_4$ van der Waals heterostructures, *Int. J. Hydrogen Energy* 48 (2023) 18301–18314, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.332>.