



*République Algérienne Démocratique Et Populaire*  
**UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM**  
*Faculté des Sciences et de la Technologie*  
*Département de Génie des Procédés*



N° D'ORDRE ...../2025

**THESE**

Présentée Par

***M<sup>elle</sup> Hayet LALLALI***

Pour l'obtention du

**DIPLOME DE DOCTORAT 3<sup>ème</sup> Cycle**

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés de l'Environnement

**SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DE SEMI-CONDUCTEURS  
HYBRIDES POUR DES APPLICATIONS ENVIRONNEMENTALES**

Date de soutenance ..... /2025

Devant le jury :

<b>Président</b>	KHELIFA	Amine	Professeur	U. Mostaganem
	HASNAOUI	Abdelkrim	Professeur	U. d'Oran 1
<b>Examineurs</b>	HENTIT	Hafida	Professeur	U. Mostaganem
	SAIDJ	Merzouk	M.C.A	U. Mostaganem
<b>Rapporteur</b>	BENTOUAMI	Abdelhadi	Professeur	U. Mostaganem
<b>Co-Rapporteur</b>	SAM	Sabrina	D. Recherche	CRTSE-Alger
<b>Invité</b>	AZIZ	Abdallah	Professeur	U. Mostaganem

**Année Universitaire : 2024/2025**

## Remerciements

*Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à **Dieu**, qui m'a accordé la force, la patience et le courage nécessaires pour mener à bien ce travail de recherche.*

*Je remercie du fond du cœur **ma mère**, véritable pilier tout au long de mon parcours. Son soutien indéfectible, son amour et sa foi en moi ont été la source première de ma persévérance et de ma motivation.*

*Je souhaite également exprimer ma reconnaissance à mon directeur de thèse, Professeur **Abdelhadi Bentouami**, pour son encadrement, ses précieux conseils et son accompagnement dans la partie dédiée à la photocatalyse. Mes remerciements s'adressent aussi à l'ensemble de l'équipe du laboratoire LVM de l'Université de Mostaganem pour leur accueil, leur soutien et les échanges enrichissants que nous avons partagés.*

*Ma gratitude va également à ma co-directrice, **Madame SAM Sabrina**, pour son suivi rigoureux et ses orientations tout au long de la partie photovoltaïque.*

*Mes remerciements s'adressent également aux membres du jury qui ont voulu juger ce travail :*

*Je tiens à remercier Monsieur **Amine KHELIFA**, Professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse. Mes remerciements s'adressent également aux membres du jury qui ont voulu expertiser ce travail :*

*Monsieur **Abdelkrim HASNAOUI**, Professeur de l'université d'Oran 1, Madame **Hafida HENTIT**, Professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Monsieur **Merzouk SAIDJ**, Maître de conférences « A » à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, et Monsieur **Abdallah AZIZ** Professeur l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, en qualité d'invité*

*Je tiens à remercier chaleureusement toutes les personnes du **CRTSE**, en particulier **Fatma Zohra TIGHILT** et **Samia BELHOUSSE** qui m'ont accompagné dans mon travail, et pour leur disponibilité et leur aide précieuse.*

*Enfin, je remercie le personnel du **plateau technique de l'USTHB** (Bab Ezzouar) pour leur professionnalisme et leur soutien technique, notamment lors des périodes les plus critiques de mes travaux de caractérisation.*

*À toutes ces personnes, je témoigne ma sincère reconnaissance.*

# Synthèse et caractérisations de semi-conducteurs hybrides pour des applications environnementales

## Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la valorisation de matériaux fonctionnels avancés pour les applications énergétiques durables, en mettant l'accent sur deux approches distinctes mais complémentaires. La première concerne l'élaboration de contre-électrodes nanostructurées à base d'or et de platine (AuPt) par des techniques d'électrodéposition directe (voltammétrie cyclique) et indirecte (chrono-ampérométrie suivie de chrono-potentiométrie), destinées à améliorer l'activité électrocatalytique dans les cellules solaires sensibilisées par colorant (DSSCs). Les analyses structurales et électrochimiques ont révélé que la CE AuPt obtenue par électrodéposition directe offre les meilleures performances, avec une faible résistance au transfert de charge ( $9.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), une bonne stabilité et une efficacité de conversion atteignant 2.35 %.

La seconde étude porte sur le développement innovant d'un photocatalyseur hybride quaternaire,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{BiOBr}_{0.75}/\text{BiOI}_{0.25}/25\%-\text{g-C}_3\text{N}_4$ , synthétisé par une méthode solvothermique simple sans traitement thermique. Ce composite associe quatre semi-conducteurs afin de maximiser la séparation des charges photogénérées et d'augmenter la surface spécifique. Les performances photocatalytiques sous lumière visible ont montré une dégradation remarquable de la rhodamine B (99.47 %) et du furfural (82.78 %) en 120 minutes. L'étude mécanistique a mis en évidence le rôle prédominant des trous ( $\text{h}^+$ ) pour la dégradation de RhB et des radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ) pour celle du furfural.

Ces deux approches démontrent le potentiel des matériaux nanostructurés hybrides dans la conversion de l'énergie solaire, que ce soit à travers des processus photovoltaïques ou photocatalytiques, ouvrant la voie à des solutions efficaces pour la production d'énergie propre et la dépollution environnementale.

# Synthesis and Characterization of Hybrid Semiconductors for Environmental Applications

## Abstract

This work is part of the valorization of advanced functional materials for sustainable energy applications, with a focus on two distinct yet complementary approaches.

The first approach involves the development of nanostructured counter electrodes based on gold and platinum (AuPt) using both direct (cyclic voltammetry) and indirect (chronoamperometry followed by chronopotentiometry) electrodeposition techniques. These electrodes are designed to enhance the electrocatalytic activity in dye-sensitized solar cells (DSSCs). Structural and electrochemical analyses revealed that the AuPt counter electrode prepared via direct electrodeposition exhibited the best performance, with a low charge transfer resistance ( $9.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), good stability, and a conversion efficiency of 2.35%.

The second study focuses on the innovative development of a quaternary hybrid photocatalyst,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{BiOBr}_{0.75}/\text{BiOI}_{0.25}/25\%-\text{g-C}_3\text{N}_4$ , synthesized via a simple solvothermal method without thermal treatment. This composite combines four semiconductors to maximize photogenerated charge separation and increase specific surface area. Under visible light irradiation, the photocatalyst showed remarkable degradation efficiencies of 99.47% for Rhodamine B and 82.78% for furfural within 120 minutes. Mechanistic studies highlighted the predominant role of holes ( $\text{h}^+$ ) in the degradation of RhB and hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}$ ) in the degradation of furfural.

These two approaches demonstrate the potential of hybrid nanostructured materials in solar energy conversion, whether through photovoltaic or photocatalytic processes, paving the way for effective solutions in clean energy production and environmental remediation.

## تحضير وتصنيف أنصاف الناقل الهجينة للتطبيقات البينية

### الملخص

دُرس هذا النعم فُ اطلبس انناد انطبخ انرفديخ نرفبِد انطبخ انسدنايخ ي خلال انرشكص عهي بقسردِ  
بخزهفِر نك يزكيهزِر. رزئم انقبسح الأور فُ رطسُ أقبه يقبئخ بنخ رعدُ عهي انزهت و انجلارِ ثيسرعيل  
رقبِد انرست انكيشي انكبش (انقب انفنرب يزسي انوسي) و انعش انكبش (قب انزيس انكيشي انصي) يزجبب نقبب انجهذ انصي و رنك نهذف  
رحس انشب انرحضي انكيشي فُ انخاب انسخ انحسح ثبالصجب. أظهذ  
انرحبم انجِبُخ و انكيشوكِب انخ أ انقطت انقبم انحص ع طسُق انرست انكبش وفس أضم أداء، حش سجم  
يقبويخ يفضخ نفم انسخ (9.2 أو.سي2)، واسزقشاسا جدًا، وكقب ح رنم نهذ 2.32% .

أيب اندساش انبرخ فزهذ اني رطسُ يفض ضي هج سبغ يجرکش ري رحصش ثبسزداو طشفح حساش  
نذو يعبج حساش لاحتخ. جعُ هزا انشكت ث اسنخ أصبف ناقم، يب عضم ي فصم انشبذ  
انزبذح صبب و فذ أظهذ انرجبسه رذ الإصبءح انشخ قنسخ رخصب يزض ح ترجم سوداي 99.97%  
وانفسفسال شج 82.78% خلال 021 دقق. كب كشفذ اندساش انخ أ انفجاد رعت دوسا سبب ف رجم  
سوداي ٥ ثبب رعت انجروس انهذسوكسوخ انوس الأسبب ف رجم انفسفسال

رُجص هرب انبشرب الإكبذ انعبخ نهاد انبُخ انهج ف رنم انطبخ انسخ، ساء عش انعبذ انفنربصنخ أو انرحضي انسخ، يب فزح  
أقبب واعذح حى جهل فعبخ لإربج طبخ ظفح وبعبج انزهس انجِبُ.

# Table des Matières

---

Table des Matières .....	
Liste des abréviations .....	
Liste des Figures.....	
Liste des tableaux .....	
Introduction générale.....	1
<b>Partie A : Élaboration et caractérisation des électrodes or-platine « AuPt » pour les cellules solaire à colorant « cellules Gratzel » : application photovoltaïque. ....</b>	<b>3</b>
Introduction .....	4
<b>Chapitre A. I : Revues de la littérature .....</b>	<b>7</b>
<b>A.I.1. Cellules solaires à colorant (DSSCs).....</b>	<b>7</b>
A.I.1.1. Mécanisme des DSSCs.....	8
A.I.1.2. Constituants des DSSCs .....	8
<i>A.I.1.2.1. Substrat conducteur .....</i>	<i>9</i>
<i>A.I.1.2.2. Photoanodes.....</i>	<i>9</i>
<i>La photoanode constitue l'un des éléments clés de la cellule DSSC. Elle est composée d'un semi-conducteur en couche mince à large bande de gap, déposée sur un substrat conducteur. Ce semi-conducteur reçoit les électrons excités transférés depuis le colorant sensibilisateur. Grâce à sa grande surface spécifique, il favorise une adsorption efficace du colorant et facilite le transport des électrons vers le circuit externe via l'électrode conductrice .....</i>	<i>9</i>
<i>A.I.1.2.3. Contres électrodes (CEs) .....</i>	<i>9</i>
<i>A.I.1.2.4. Électrolyte .....</i>	<i>9</i>
<i>A.I.1.2.5. Sensibilisateurs .....</i>	<i>10</i>
A.I.1.3. Paramètres des cellules solaires .....	10
<b>A.I.2. Les contre électrodes des DSSCs .....</b>	<b>11</b>
A.I.2.1. Types des CEs .....	12
<i>A.I.2.1.1. CEs à base de platine (Pt).....</i>	<i>12</i>
<i>A.I.2.1.2. CEs à base de carbone (C) .....</i>	<i>12</i>
<i>A.I.2.1.3. CEs à base de polymères conducteurs .....</i>	<i>13</i>
<i>A.I.2.1.4. CEs à base des oxydes métalliques .....</i>	<i>13</i>
<i>A.I.2.1.5. CEs composites ou hybrides.....</i>	<i>14</i>
A.I.2.2. Méthode d'élaboration des CEs à base de platine .....	15

<i>A.I.2.2.1. Dépôt thermique.....</i>	<i>15</i>
<i>A.I.2.2.2. Pulvérisation cathodique .....</i>	<i>15</i>
<i>A.I.2.2.3. Électrodéposition .....</i>	<i>15</i>
<i>A.I.2.2.4. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....</i>	<i>16</i>
<i>A.I.2.2.5. Spin-coating et recuit.....</i>	<i>16</i>
<i>A.I.2.2.6. pyrolyse par pulvérisation.....</i>	<i>16</i>
<b>A.I.3. Electrodeposition.....</b>	<b>17</b>
A.I.3.1. Principe de l'électrodéposition .....	17
A.I.3.2. Le processus de transfert de masse.....	18
A.I.3.3. Techniques électrochimiques.....	19
<i>A.I.3.3.1. Chronoampérométrie (CA) .....</i>	<i>19</i>
<i>A.I.3.3.2. Chronopotentiométrie (CP) .....</i>	<i>21</i>
<i>A.I.3.3.3. Voltampérométrie cyclique (CV).....</i>	<i>21</i>
<b>A.I.4. Domaine d'application des électrodes .....</b>	<b>22</b>
A.I.4.1. Capteurs et Dispositifs électrochimiques.....	23
A.I.4.2. Batteries et supercondensateurs .....	23
A.I.4.3. Dispositifs électrochimiques à haute performance .....	23
A.I.4.4. Technologies de traitement de surface et de catalyse.....	23
A.I.4.5. Microélectronique et nanoélectronique .....	23
A.I.4.6. Technologies de surface et d'optique.....	24
<b>Chapitre A. II : Synthèses et caractérisations.....</b>	<b>25</b>
<b>A.II.1. Réactifs chimiques .....</b>	<b>25</b>
<b>A.II.2. Equipements de caractérisation .....</b>	<b>25</b>
<b>A.II.3. Elaboration des contres électrodes (CEs).....</b>	<b>26</b>
A.II.3.1. Contre électrode en Pt.....	27
A.II.3.2. Contre électrodes en AuPt IED.....	27
A.II.3.3. Contre électrode en AuPt DED .....	27
<b>A.II.4. Elaboration de photoanodes de TiO<sub>2</sub> sensibilisées .....</b>	<b>28</b>
<b>A.II.5. Assemblage des DSSCs .....</b>	<b>28</b>
<b>Chapitre A. III : Résultats et Discussions.....</b>	<b>30</b>
<b>A.III.1. Diffraction des rayons X (DRX) des CEs.....</b>	<b>30</b>
<b>A.III.2. Spectroscopie de photoélectrons (XPS) des CEs .....</b>	<b>31</b>
<b>A.III.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) des CEs .....</b>	<b>35</b>

<b>A.III.4. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) des CEs</b> .....	<b>36</b>
<b>A.III.5. Angle de contact (AC) des CEs</b> .....	<b>37</b>
<b>A.III.6. Performances électrocatalytiques des CEs sur la réduction de I<sub>3</sub> –</b> .....	<b>39</b>
A.III.6.1. Voltampérométrie cyclique (CV) .....	39
A.III.6.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) .....	42
A.III.6.3. Polarisation de Tafel (PA) .....	44
<b>A.III.7. Performances photovoltaïques des DSSCs</b> .....	<b>45</b>
<b>A.III.8. Conclusion</b> .....	<b>47</b>
<b>Partie B : Synthèse et caractérisation d'un matériau quaternaire hybride</b>	
<b>« BMO/BiOBr<sub>0,75</sub>/BiOI<sub>0,25</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> » pour la dégradation de Rhodamine B et du Furfural sous irradiation visible: application photocatalytique.</b> .....	
<b>Introduction</b> .....	<b>50</b>
<b>Chapitre B.I : Revues de la littérature</b> .....	<b>53</b>
<b>B.I.1. Méthodes classiques de traitement des eaux usées</b> .....	<b>53</b>
<b>B.I.2. Procédés d'oxydation avancés</b> .....	<b>54</b>
<b>B.I.3. Photocatalyse hétérogène</b> .....	<b>56</b>
B.I.3.1. Principe .....	56
B.I.3.2. Applications .....	57
<b>B.I.4. Semi-conducteurs « SC »</b> .....	<b>57</b>
B.I.4.1. Classification .....	57
<b>B.I.5. Les pérovskites</b> .....	<b>58</b>
B.I.5.1. Types de pérovskites.....	58
<i>B.I.5.1.1. Pérovskites oxydes</i> .....	58
<i>B.I.5.1.2. Pérovskites halogénées</i> .....	59
<i>B.I.5.1.3. Pérovskites double cations</i> .....	60
<i>B.I.5.1.4. Pérovskites à cations inorganiques</i> .....	61
B.I.5.2. Pérovskite oxydes à base de bismuth.....	63
<i>B.I.5.2.1. Méthodes de synthèse de Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub></i> .....	63
<i>B.I.5.2.1.1. Méthode hydrothermale</i> .....	63
<i>B.I.5.2.1.2. Méthode solvothermale</i> .....	64
<i>B.I.5.2.1.3. Méthode de sol-gel</i> .....	64
<i>B.I.5.2.1.4. Méthode co-précipitation</i> .....	65
<i>B.I.5.2.2. Modifications de Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub></i> .....	66

<i>B.I.5.2.2.1. Dopage</i> .....	66
<i>B.I.5.2.2.2. Combinaison avec des semi-conducteurs « C.S.C »</i> .....	66
<i>B.I.5.2.2.3. Couplage avec des matériaux conducteurs « C.C »</i> .....	69
<i>B.I.5.2.3. Domaine d'application des hétérostructures de <math>\text{Bi}_2\text{MoO}_6</math></i> .....	70
<i>B.I.5.2.3.1. Dépollution de l'eau</i> .....	70
<i>B.I.5.2.3.2. Traitement de l'air</i> .....	70
<i>B.I.5.2.3.3. Photoproduction d'hydrogène</i> .....	70
<i>B.I.5.2.3.4. Réduction photocatalytique du <math>\text{CO}_2</math></i> .....	70
<i>B.I.5.2.3.5. Capteurs chimiques et dispositifs optoélectroniques</i> .....	70
<b>Chapitre B.II : Synthèses et caractérisations</b> .....	<b>72</b>
<b>B.II.1. Réactifs chimiques</b> .....	<b>72</b>
<b>B.II.2. Equipements de caractérisation</b> .....	<b>72</b>
<b>B.II.3. Synthèse des catalyseurs</b> .....	<b>73</b>
B.II.3.1. Pérovskite « BMO » .....	73
B.II.3.2. Nitrure de carbone graphitique « g- $\text{C}_3\text{N}_4$ » .....	74
B.II.3.3. Le matériau binaire $\text{BiOBr}_{0.75}/\text{BiOI}_{0.25}$ .....	74
B.II.3.4. Les matériaux binaires $\text{BMO}/x\%-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ .....	75
B.II.3.5. Le matériau tertiaire $\text{BMO}/\text{BiOBr}_{0.75}/\text{BiOI}_{0.25}$ .....	76
B.II.3.6. Le matériau tertiaire $\text{BiOBr}_{0.75}/\text{BiOI}_{0.25}/25\%-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ .....	76
B.II.3.7. Les Composites quaternaire hybrides de $\text{BMO}/\text{BiOBr}_{0.75}/\text{BiOI}_{0.25}$ .....	76
$/x\%-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ .....	76
<b>B.II.4. Tests d'activité photocatalytiques des catalyseurs</b> .....	<b>78</b>
<b>B.II.5. Etude d'adsorption à l'obscurité</b> .....	<b>78</b>
<b>B.II.6. Etude de l'activité photocatalytique</b> .....	<b>79</b>
<b>B.II.7. Identification des espèces actives</b> .....	<b>79</b>
<b>B.II.8. Etude de réutilisation et de stabilité</b> .....	<b>79</b>
<b>Chapitre B.III : Résultats et discussion</b> .....	<b>80</b>
<b>B.III.1. Diffraction des rayons X (DRX) des catalyseurs</b> .....	<b>80</b>
<b>B.III.2. Réflectance totale atténuée (ATR) de g-<math>\text{C}_3\text{N}_4</math></b> .....	<b>83</b>
<b>B.III.3. Spectroscopie de photoélectrons (XPS) des catalyseurs</b> .....	<b>84</b>
B.III.3.1. XPS Survey des catalyseurs .....	84
B.III.3.2. Spectres XPS de Bi 4f .....	85
B.III.3.3. Spectres XPS de Mo 3d .....	86

B.III.3.4. Spectres XPS de O 1s .....	87
B.III.3.5. Spectres XPS de C 1s.....	88
B.III.3.6. Spectres XPS de N 1s .....	89
B.III.3.7. Spectres XPS de I 3d.....	90
B.III.3.8. Spectres XPS de Br 3d.....	90
<b>B.III.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) des catalyseurs .....</b>	<b>92</b>
<b>B.III.5. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) des catalyseurs</b>	<b>94</b>
<b>B.III.6. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS-mapping) .....</b>	<b>95</b>
<b>B.III.7. Adsorption-désorption d'azote (BET) .....</b>	<b>96</b>
<b>B.III.8. UV-Visible Réflectance diffuse (DRS) des photocatalyseurs.....</b>	<b>98</b>
B.III.8.1. Energie de bande de gap (Eg) .....	98
B.III.8.2. Energie d'Urbach (E <sub>u</sub> ).....	100
<b>B.III.9. Spectroscopie de photoluminescence (PL) .....</b>	<b>101</b>
<b>B.III.10. Etudes photocatalytiques .....</b>	<b>104</b>
B.III.10.1. Photodégradation de Rhodamine B.....	104
<i>B.III. 10.1.1. Sélection de catalyseur optimal.....</i>	<i>104</i>
<i>B.III. 10.1.2. Étude d'adsorption dans l'obscurité .....</i>	<i>106</i>
<i>B.III. 10.1.3. Études photocatalytiques de BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.....</i>	<i>106</i>
<i>B.III. 10.1.4. Modélisation cinétique .....</i>	<i>108</i>
<i>B.III. 10.1.5. Identification des espèces actives .....</i>	<i>110</i>
<i>B.III. 10.1.6. Analyse des mécanismes réactionnels .....</i>	<i>111</i>
<i>B.III.10.1.7. Étude de réutilisabilité.....</i>	<i>113</i>
<i>B.III.10.1.8. Étude de stabilité par l'analyse XPS .....</i>	<i>114</i>
B.III.10.2. Photodégradation de Furfural.....	116
<i>B.III.10.2.1. Sélection de catalyseur optimal.....</i>	<i>116</i>
<i>B.III.10.2.2. Étude d'adsorption dans l'obscurité .....</i>	<i>117</i>
<i>B.III.10.2.3. Études photocatalytiques de BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.....</i>	<i>118</i>
<i>B.III.10.2.4. Modélisation cinétique .....</i>	<i>119</i>
<i>B.III.10.2.5. Identification des espèces actives .....</i>	<i>120</i>
<i>B.III.10.2.6. Analyse des mécanismes réactionnels .....</i>	<i>121</i>
<i>B.III.10.2.7. Étude de réutilisabilité.....</i>	<i>122</i>
<b>B.III.11. Conclusion.....</b>	<b>123</b>
<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>124</b>

Références .....	125
------------------	-----

## Liste des abréviations

**DSSCs** : Dye-Sensitized Solar Cells, DSSCs

**CE** : Contre-électrode

**Pt** : Platine

**Au** : Or

**TCO** : Oxyde conducteur transparent

**FTO** : Oxyde d'étain dopé au fluor

**ITO/PET** : Polyéthylène téréphtalate revêtu d'oxyde d'indium et d'étain

**DED** : Electrodeposition directe

**IED** : Electrodeposition indirecte

**SC** : Semi-conducteur

**BMO** :  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

**RhB** : Rhodamine B

## Liste des Figures

**Partie A** : Élaboration et caractérisation des électrodes or-platine « AuPt » pour les cellules solaire à colorant « cellules Grätzel » : application photovoltaïque.

### Chapitre A.I : Revues de la littérature

Figure A. I. 1. Cellule solaire de type Grätzel .....	7
Figure A. I. 2. Mécanisme des DSSCs .....	8
Figure A. I. 3. (a) Courbe I-V [22], et (b) caractéristiques photovoltaïques d'une cellule [23] .....	10
Figure A. I. 4. Processus de transfert de masse .....	19
Figure A. I. 5. Courbe chronoampérométrique standard .....	20
Figure A. I. 6. Courbe représentative d'un voltammogramme cyclique .....	22

### Chapitre A.II : Synthèses et caractérisations

Figure A. II. 1. Cellule électrochimique d'électrodéposition des contres électrodes .....	27
Figure A. II. 2. Sensibilisation des photoanodes de TiO <sub>2</sub> par N719.....	28
Figure A. II. 3. Scellage des DSSCs.....	29

### Chapitre A.III : Résultats et Discussions

Figure A. III. 1. Spectres DRX des CEs de (a) Pt CE, (b) AuPt IED CE, (c) AuPt DED	31
Figure A. III. 2. (a) Spectres de sondage XPS des CEs, (b) spectres XPS dans la régions Pt 4f du CE Pt, (c,d) spectres XPS dans les régions Pt 4f et Au 4f du CE AuPt IED, et (e,f) spectres XPS dans les régions Pt 4f et Au 4f du CE AuPt DED .....	34
Figure A. III. 3. MEB images des contres électrodes : (a) Pt, (b) Au, (c) AuPt IED, et (d) AuPt DED.....	36
Figure A. III. 4. Spectres d'EDS des CEs de (a) Au, (b) Pt, (c) AuPt IED et (d) AuPt DED.	37
Figure A. III. 5. Mesures de l'angle de contact de (a) acétonitrile/Pt, (b) acétonitrile/AuPt IED, (c) acétonitrile/AuPt IED, (d) H <sub>2</sub> O/Pt, (e) H <sub>2</sub> O/AuPt IED, (f) H <sub>2</sub> O/AuPt IED .....	38
Figure A. III. 6. Voltammogrammes cycliques des électrodes Pt/FTO, AuPt IED/FTO et AuPt DED/FTO à une vitesse de balayage de 50 mV.s <sup>-1</sup> .....	40

Figure A. III. 7. Voltamogrammes cycliques des électrodes : (a) Pt/FTO, (b) AuPt IED/FTO et (c) AuPt DED/FTO de $50 \text{ mV.s}^{-1}$ à $150 \text{ mV.s}^{-1}$ ; (d) $J_{\text{red/ox}}$ vs. vitesse de balayage <sup>1/2</sup> .....	41
Figure A. III. 8. $J_{\text{red/ox}}$ vs. Nombre de cycle des électrodes Pt/FTO, AuPt IED/FTO et AuPt DED/FTO .....	42
Figure A. III. 9. Diagrammes de Nyquist des électrodes Pt, AuPt IED, AuPt DED, avec en insertion un circuit équivalent .....	43
Figure A. III. 10. Courbes de polarisation de Tafel des contres électrodes Pt, AuPt IED et AuPt DED à $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	45
Figure A. III. 11. (a) Densité de courant vs. la tension (J-V) pour des DSSCs avec des CEs de Pt, AuPt IED et AuPt DED sous un éclairage de $100 \text{ mW.cm}^{-2}$ , (b) Histogramme de l'efficacité photovoltaïque pour les CEs.....	47

**Partie B :** Synthèse et caractérisation d'un matériau quaternaire hybride « BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> » pour la dégradation de Rhodamine B et du Furfural sous irradiation visible: application photocatalytique.

### Chapitre B.I : Revues de la littérature

Figure B. I. 1. Représentation d'une structure pérovskite oxyde ABO <sub>3</sub> [158].....	59
Figure B. I. 2. Représentation d'une structure pérovskite halogénée [160] .....	60
Figure B. I. 3. Représentation d'une structure pérovskite double cations [161] .....	61
Figure B. I. 4. Représentation d'une structure pérovskite à cation inorganique [163].....	62
Figure B. I. 5. Modèle d'une hétérostructure de type I [181].....	67
Figure B. I. 6. Modèle d'une hétérostructure de type II [182] .....	67
Figure B. I. 7. Modèle des hétérostructures de Z-schema (a) direct, (b) indirect [183] .....	68
Figure B. I. 8. Modèle d'une hétérostructures de S-scheme [184].....	69

### Chapitre B.II : Synthèses et caractérisations

Figure B. II. 1. Synthèse de BMO par solvothermal .....	74
Figure B. II. 2. Synthèse de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	74
Figure B. II. 3. Synthèse des matériaux binaires de BMO/x%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	75
Figure B. II. 4. Synthèse de BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> .....	76
Figure B. II. 5. Synthèse de BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /x%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	77

### Chapitre B.III : Résultats et Discussions

Figure B. III. 1. Les spectres DRX de BMO, g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , BMO/25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> , et BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	81
Figure B. III. 2. Spectre ATR de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	84
Figure B. III. 3. Spectres XPS survey de BMO, g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , BMO/25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> , et BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	85
Figure B. III. 4. Spectres XPS des catalyseurs dans la région Bi 4f.....	86
Figure B. III. 5. Spectres XPS des catalyseurs dans la région Mo 3d .....	87
Figure B. III. 6. Spectres XPS des catalyseurs dans la région O 1s .....	88
Figure B. III. 7. Spectres XPS des catalyseurs dans la région C 1s.....	89
Figure B. III. 8. Spectres XPS des catalyseurs dans la région N 1s .....	90
Figure B. III. 9. Spectres XPS des catalyseurs dans la région I 3d .....	90
Figure B. III. 10. Spectres XPS des catalyseurs dans la région Br 3d.....	91
Figure B. III. 11. MEB images de (a) BMO, (b) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , (c) BMO/25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , (d) BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> , et (e) BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	93
Figure B. III. 12. Spectres d'EDS (a) BMO, (b) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , (c) BMO/25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , (d) BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> , et (e) BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	95
Figure B. III. 13. Analyse de la cartographie EDS de BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	96
Figure B. III. 14. Sorption-désorption de N <sub>2</sub> sur les matériaux synthétisés .....	97
Figure B. III. 15. Les tracés de (a) $\alpha$ versus. $h\nu$ , (b-c) $\text{Ln}(\alpha h\nu)$ versus. $\text{Ln}(h\nu - E'g)$ , (c) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus. $h\nu$ pour BMO, g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , BMO-25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> , et BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> / x%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	99
Figure B. III. 16. Le tracé $\text{Ln}(\alpha)$ versus. $h\nu$ pour BMO, g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , BMO-25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> , et BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /x%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	101
Figure B. III. 17. Les spectres PL déconvolués du (a) BMO, (b) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , (c) BMO/25%-g- C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , (d) BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> (e) BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , et (f) Spectres d'émission PL de BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /x%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	102
Figure B. III. 18. Comparaison de (a) $E_g$ /UV-Vis et $E_g$ /PL, (b) FWHM du pic d'émission PL et $E_u$ . Les nombres sur les axes des x de correspondent à : (1) BMO, (2) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , (3) BMO/25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , (4) BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> , (5) BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /20%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , (5) BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /20%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , (5) BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , et (7) BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /30%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	104

Figure B. III. 19. Efficacité de la photodégradation de 100 mg.L <sup>-1</sup> de RhB par les catalyseurs testés sous lumière visible .....	105
Figure B. III. 20. Cinétique d'adsorption du [RhB] = 15 mg.L <sup>-1</sup> sur BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , solide/solution = 1 g.L <sup>-1</sup> .....	106
Figure B. III. 21. (a) Cinétique de photodégradation, (b) Histogrammes de taux de photodégradation du RhB à différentes concentrations initiales et sous lumière visible par BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , et (c) spectre d'absorption de BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> pendant 120 min d'évolution de la photodégradation du RhB à 15 mg.L <sup>-1</sup> .....	107
Figure B. III. 22. Cinétique linéaire de pseudo-premier ordre de la dégradation du RhB à plusieurs concentrations initiales et (b) Histogrammes de kapp en fonction de [RhB] .....	109
Figure B. III. 23. Paramètres cinétiques de Langmuir-Hinshelwood pour la dégradation photocatalytique du RhB par BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sous irradiation de lumière visible .....	110
Figure B. III. 24. Identification des espèces actives lors la photodégradation de RhB par BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	111
Figure B. III. 25. Étude de réutilisation de BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> pendant la photodégradation du RhB.....	114
Figure B. III. 26. Spectre XPS de BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> après la quatrième utilisation de la photodégradation du RhB (a) survey, dans les régions (b) Bi 4f, (c) Mo 3d, (d) O 1s, (e) C 1s, (f) N 1s, (g) I 3d, et (h) Br 3d .....	115
Figure B. III. 27. Efficacité de la photodégradation de 15 mg.L <sup>-1</sup> de Furfural par les catalyseurs testés sous lumière visible .....	117
Figure B. III. 28. Cinétique d'adsorption du [Furfural] = 50 mg.L <sup>-1</sup> sur BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , solide/solution = 1 g.L <sup>-1</sup> .....	117
Figure B. III. 29. (a) Cinétique de photodégradation, (b) Histogrammes de taux de photodégradation du Furfural à différentes concentrations initiales et sous lumière visible par BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , et (c) spectre d'absorption de BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> pendant 120 min d'évolution de la photodégradation du Furfural à 100 mg.L <sup>-1</sup> .....	118
Figure B. III. 30. (a) Cinétique linéaire de pseudo-premier ordre de la dégradation du Furfural à plusieurs concentrations initiales et (b) Histogrammes de Kapp en fonction de [Furfural] .....	119

Figure B. III. 31. Paramètres cinétiques de Langmuir-Hinshelwood pour la dégradation photocatalytique du furfural par BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sous irradiation de lumière visible .....	120
Figure B. III. 32. Identification des espèces actives lors la photodégradation de Furfural par BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	121
Figure B. III. 33. Diagramme du mécanisme de réaction.....	122
Figure B. III. 34. Étude de réutilisation de BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> pendant la photodégradation du Furfural.....	123

## Liste des tableaux

**Partie A** : Élaboration et caractérisation des électrodes or-platine « AuPt » pour les cellules solaires à colorant « cellules Gratzel » : application photovoltaïque.

### Chapitre A.III : Résultats et Discussions

Tableau A. III. 1. Les pourcentages des surfaces des pics des régions Pt 4f et Au 4f pour les contre électrodes Pt, AuPt IED et AuPt DED.....	35
Tableau A. III. 2. Paramètres électrochimiques des CEs Pt, AuPt IED, AuPt DED.....	45
Tableau A. III. 3. Paramètres photovoltaïques des DSSCs avec les CEs de Pt, AuPt IED et AuPt DED.....	47

**Partie B** : Synthèse et caractérisation d'un matériau quaternaire hybride « BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> » pour la dégradation de Rhodamine B et du Furfural sous irradiation visible: application photocatalytique.

### Chapitre B. I : Revues de la littérature

Tableau B. I. 1. Avantage, inconvénients, objectifs des approches de modifications de Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> .....	69
--	----

### Chapitre B.II : Synthèses et caractérisations

Tableau B. II. 1. Nom, méthode de synthèse, composition et température de calcination des catalyseurs.....	77
--	----

### Chapitre B.III : Résultats et Discussions

Tableau B. III. 1. La taille moyenne des cristallites (D), la micro-déformation du réseau ( $\mu\epsilon$ ), la déformation du réseau ( $\epsilon$ ) et la densité de dislocation ( $\rho d$ ).....	82
Tableau B. III. 2. Les pourcentages des surfaces de pic de Bi 4f, Mo 3d, O 1s, C 1s, I 3d et Br 3d de la composition des catalyseurs avec 1 (BMO) ; 2 (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) ; 3 (BMO/25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) ; 4 (BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> ) et 5 (BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ).....	91
Tableau B. III. 3. Caractéristiques texturales des catalyseurs dérivées de l'adsorption et de la désorption de N <sub>2</sub> à 77°K.....	98

Tableau B. III. 4. $E_g'$ , $E_g$ , pente d'Eu de l'analyse UV-Vis; $E_g$ et FWHM de l'analyse PL des catalyseurs.....	103
Tableau B. III. 5. Analyse comparative de l'efficacité photocatalytique dans la dégradation du RhB entre BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et d'autres photocatalyseurs à base de Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> , g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et BiOBr de la littérature .....	108
Tableau B. III. 6. Paramètres cinétiques de la photodégradation et de Langmuir-Hinshelwood du RhB par BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sous irradiation de lumière visible.....	110
Tableau B. III. 7. Les pourcentages des surfaces de pic de Bi 4f, Mo 3d, O 1s, C 1s, I 3d et Br 3d du BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> après le 4ème cycle de photodégradation du RhB .....	116
Tableau B. III. 8. Analyse comparative de l'efficacité photocatalytique dans la dégradation du furfural entre BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et d'autres photocatalyseurs.....	119
Tableau B. III. 9. Paramètres cinétiques de la photodégradation et de Langmuir-Hinshelwood du furfural par BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sous irradiation de lumière visible ....	120

# Introduction générale

---

La préservation de l'environnement et la transition énergétique figurent aujourd'hui parmi les enjeux majeurs auxquels l'humanité est confrontée. Dans ce contexte, la recherche scientifique s'oriente de plus en plus vers le développement de technologies innovantes, durables et respectueuses de l'environnement. Parmi ces technologies, les cellules solaires de nouvelle génération et les procédés de traitement des polluants par photocatalyse émergent comme des solutions prometteuses pour relever les défis énergétiques et environnementaux actuels.

Les cellules solaires à colorant (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSCs) représentent une alternative attrayante aux cellules photovoltaïques classiques à base de silicium, en raison de leur coût réduit, de leur flexibilité mécanique et de leur capacité à fonctionner sous faible luminosité. Leur architecture repose sur trois éléments clés : une photoanode, un électrolyte, et une contre-électrode (CE), cette dernière jouant un rôle crucial dans la régénération du couple redox et la réduction du triiodure. L'optimisation de cette contre-électrode, notamment par le développement de matériaux catalytiques hybrides, constitue un levier important pour améliorer les performances globales des DSSCs. À ce titre, l'électrodéposition de métaux nobles comme le platine (Pt) et l'or (Au), seuls ou en alliage, a été explorée afin de concevoir des contre-électrodes plus efficaces, stables et économiquement viables.

Parallèlement, la photocatalyse hétérogène apparaît comme une voie efficace pour le traitement des polluants organiques réfractaires présents dans les eaux usées, grâce à l'utilisation de semi-conducteurs activés par la lumière. Le développement de matériaux hybrides, tels que les hétérojonctions à base de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , a permis de surmonter certaines limitations des photocatalyseurs conventionnels, en particulier la recombinaison rapide des charges photo-générées et la faible surface spécifique. L'intégration de plusieurs semi-conducteurs dans une structure composite permet non seulement d'étendre la sensibilité du matériau à la lumière visible, mais également de renforcer l'efficacité du transfert électronique et la durabilité du catalyseur.

C'est dans ce double contexte de production d'énergie propre et de dépollution environnementale que s'inscrit le présent travail de recherche, dont l'objectif principal est la

synthèse et la caractérisation de matériaux hybrides innovants pour des applications environnementales. Il s'articule autour de deux axes complémentaires :

- Le premier axe porte sur l'élaboration de contre-électrodes bimétalliques à base de Pt et Au, déposées par électrodéposition directe et indirecte sur des substrats conducteurs transparents, en vue de leur intégration dans des DSSCs. Ce volet vise à améliorer l'efficacité électrocatalytique des CEs pour la réduction du triiodure tout en explorant les performances photovoltaïques des cellules obtenues.
- Le second axe est consacré à la conception et à l'évaluation d'un photocatalyseur quaternaire original, basé sur une hétérojonction entre  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{BiOBr}$  et  $\text{BiOI}$ . Ce composite a été conçu pour la dégradation photocatalytique sous lumière visible de deux polluants organiques modèles : la Rhodamine B et le Furfural, même à des concentrations élevées.

L'approche adoptée dans ce travail est donc fondée sur la conception raisonnée de matériaux hybrides multifonctionnels, aptes à répondre aux exigences spécifiques de deux domaines cruciaux pour un avenir durable : la conversion de l'énergie solaire et la dépollution des milieux aqueux. Le manuscrit est structuré en deux parties principales, chacune subdivisée en trois chapitres, couvrant successivement l'état de l'art, les méthodes expérimentales de synthèse et de caractérisation, ainsi que l'analyse et la discussion des résultats obtenus.

Partie A : E'laboration et  
caractérisation des électrodes or-  
platine « AuPt » pour les cellules solaire  
à colorant « cellules Gratzel » :  
application photovoltaïque.

---

# Introduction

---

Les cellules solaires à colorant (DSSCs) sont des dispositifs photovoltaïques avancés composés de trois éléments principaux : une contre-électrode (CE), une photoanode constituée d'un semi-conducteur sensibilisé par un colorant, et un électrolyte contenant un couple redox iodé/triodé assurant la fermeture du circuit entre les électrodes [1]. Malgré leur faible rendement a jusqu'à présent limité leur application à grande échelle. Des efforts de recherche considérables ont été déployés pour améliorer l'efficacité des DSSCs. La contre-électrode, en tant que composant essentiel des DSSCs, joue un rôle crucial dans les performances du système. Elle doit posséder plusieurs caractéristiques clés: une activité électrocatalytique élevée pour la réduction de l'ion triiodure ( $I_3^-$ ), afin de minimiser la surtension et la recombinaison des charges, une faible résistance au transfert de charge, une bonne stabilité électrochimique et chimique dans l'électrolyte [2–5]. L'optimisation de ces propriétés est primordiale pour améliorer l'efficacité globale des cellules solaires à colorant. Plusieurs types de matériaux catalytiques, composés de matériaux carbonés [5-6], de polymères conducteurs [7–9], et de composés métalliques [10–13], sont utilisés comme contre-électrodes dans les DSSCs. Cependant, les performances de ces matériaux sont souvent inférieures à celles du platine (Pt) [13], qui a été largement utilisé comme CE en raison de son activité catalytique élevée et de sa résistance à la corrosion par l'iode dans l'électrolyte [12]. Dans les avancées récentes, plusieurs articles ont mis en évidence l'effet promoteur des métaux sur l'activité électrocatalytique de la contre-électrode en platine pour les DSSCs. Les recherches récentes sur les CEs des cellules solaires à colorant ont montré des résultats prometteurs avec divers alliages métalliques.

L'or, métal noble aux propriétés remarquables de conductivité électrique et de résistance à la corrosion, suscite un intérêt croissant dans divers domaines technologiques, notamment les nanocapteurs, les biocapteurs, la catalyse, les nanodispositifs et la nanoélectrochimie [18–20]. Son utilisation dans les DSSCs est donc particulièrement prometteuse [17]. À titre d'exemple, Shimada et ses collaborateurs ont utilisé une feuille d'or comme CE pour DSSC, atteignant un rendement de conversion de 2.31% [10]. Ghani et ses collaborateurs ont développé un composite or/polyaniline comme CE pour DSSC, atteignant une efficacité de 6.71% [16]. Cependant, l'élaboration des CEs hautement performantes pose des défis, notamment la synchronisation de deux métaux aux propriétés électrocatalytiques supérieures

[22, 23] et leurs dépôt optimal sur des supports comme le verre recouvert d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) ou film de polyéthylène téréphtalate revêtu d'oxyde d'indium et d'étain (ITO/PET). Les techniques de dépôt chimique et physique présentent certaines limitations. L'efficacité des CE dans les DSSCs est souvent entravée par un faible taux de chargement, une dispersion médiocre et une exfoliation rapide des nanostructures métalliques sur les supports [19]. En revanche, les techniques d'électrodéposition offrent de nombreux avantages : application industrielle, pureté élevée sans traitement post-dépôt, coût économique, taux de dépôt rapide sur divers substrats, capacité à générer des nanostructures de tailles variées (nm à  $\mu\text{m}$ ) et contrôle simple de la composition des alliages [20].

Notre étude vise à renforcer les effets électroniques des systèmes bimétalliques en combinant, pour la première fois, les propriétés des métaux nobles Au et Pt et les déposer sur l'ITO/PET autant que des matériaux hybrides, afin d'améliorer l'activité électrocatalytique des CE pour la réduction du triiodure dans les DSSCs. Malheureusement, les résultats obtenus n'ont pas été satisfaisants en raison d'un problème inattendu avec le substrat ITO/PET de Sigma-Aldrich. Contrairement aux spécifications indiquées sur l'emballage ( $6 \Omega/\text{sq}$ ), la résistivité de surface s'est avérée beaucoup plus élevée, variant de 120 à  $200 \Omega/\text{sq}$ . Cette résistivité excessive a entravé la circulation du courant dans les DSSCs, masquant ainsi l'efficacité de métaux déposés en couche minces. Face à cette difficulté, nous avons dû modifier notre approche en optant pour un substrat alternatif, à la fois transparent et présentant une résistivité de surface plus faible. Malgré ce contretemps, nous avons poursuivi notre étude en élaborant des électrodes bimétalliques AuPt par deux méthodes d'électrodéposition : directe (AuPt DED) et indirecte (AuPt IED). Ces électrodes ont ensuite été évaluées en tant que CE pour les DSSCs. En parallèle, des CE en platine pur ont été préparées à des fins de comparaison.

Le contenu de cette étude photovoltaïque est structuré en trois chapitres, présentés comme suit :

Le premier chapitre se concentre sur le principe et la composition des cellules solaires à colorant (DSSCs), en fournissant une revue bibliographique des recherches sur les couches minces de platine (Pt) et d'autres alliages métalliques utilisés comme contre électrodes. Les méthodes d'électrodéposition sont également examinées, en soulignant leurs inconvénients et intérêts, tout en les comparant à d'autres techniques de dépôt physique ou chimique.

Dans le deuxième chapitre nous vous présentons de manière exhaustive tous les détails relatifs à l'élaboration des contre électrodes, notamment les configurations Pt/FTO, AuPt IED/FTO, et AuPt DED/FTO, la fabrication des photoanodes à base de TiO<sub>2</sub> sensibilisées, ainsi qu'au scellage des cellules solaires (DSSCs).

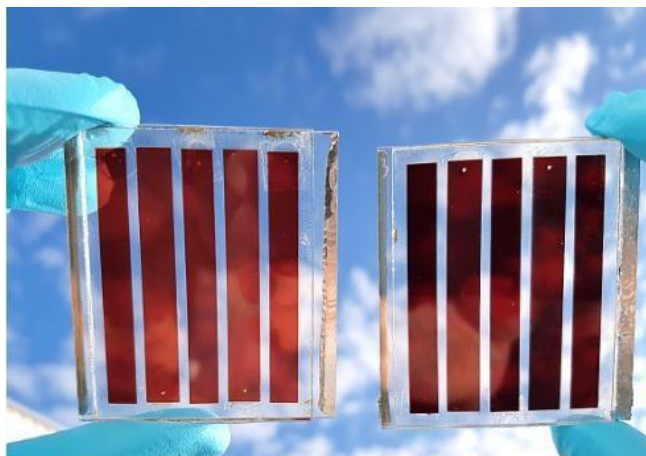
Nous exposons ensuite dans le troisième chapitre, les résultats et discussions des caractérisations physico-chimiques des CEs. Ces caractérisations incluent la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie de rayons x à dispersion d'énergie (EDS), et la mesure de l'angle de contact (AC). Nous abordons également les caractérisations électrochimiques telles que la voltampérométrie cyclique (CV), la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et la polarisation de Tafel (PA). Enfin, nous présentons les caractérisations et résultats photovoltaïques des cellules DSSCs élaborées avec les contre-électrodes AuPt. Cette analyse approfondie permet d'évaluer les performances et les propriétés des contre-électrodes bimétalliques AuPt dans le contexte des cellules solaires à colorant.

# Chapitre A. I : Revues de la littérature

---

## A.I.1. Cellules solaires à colorant (DSSCs)

Les cellules Grätzel, également appelées cellules solaires à colorant, tirent leur appellation du professeur Michael Grätzel à l'École polytechnique fédérale de Lausanne [21]. Aux côtés de son équipe, il a développé une nouvelle génération de dispositifs photovoltaïques, s'inspirant directement du mécanisme de la photosynthèse observé chez les végétaux. Cette technologie repose sur une interaction synergique entre des matériaux organiques et inorganiques, comme illustré dans la [Figure A. I. 1](#).



**Figure A. I. 1.** Cellule solaire de type Grätzel

Ce développement technologique remarquable a valu à son inventeur plusieurs récompenses internationales (en 2010 - le Millennium Technology Prize, et en 2009 - le prix Balzan). Contrairement aux cellules au silicium, cette alternative innovante se distingue par une fabrication plus économique et moins polluante. Le recours à des matériaux courants, peu coûteux et respectueux de l'environnement constitue une percée importante dans un secteur traditionnellement marqué par des procédés industriels lourds et énergivores. Les avancées réalisées au fil des années ont permis d'atteindre des efficacités de conversion de l'énergie solaire de 13 %, confirmés par des tests certifiés. Ces systèmes reposent sur un semi-conducteur à large gap énergétique, rendu photosensible grâce à un colorant, afin de permettre la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique.

### A.I.1.1. Mécanisme des DSSCs

Le fonctionnement des DSSCs repose sur une série d'interactions physico-chimiques entre plusieurs éléments clés, assemblés en couches successives. Le composant central est un colorant photosensible, capable d'absorber les photons de la lumière solaire et de générer des électrons lorsqu'il est excité par les photons. Ce colorant est absorbé à la surface d'un semi-conducteur de la photoanode tel que le  $\text{TiO}_2$ , qui joue le rôle de collecteur et de transporteur d'électrons. Après leur excitation, les électrons sont libérés par le colorant et transférés vers la bande de conduction (BC) du semi-conducteur, avant d'être acheminés vers une électrode transparente constituée d'un oxyde conducteur (comme le FTO, fluorine-doped tin oxide), située à l'avant de la cellule. De l'autre côté, une seconde électrode, appelée contre-électrode, est généralement recouverte d'un catalyseur tel que le platine. Entre ces deux électrodes circule un électrolyte liquide contenant un couple redox (souvent iode/iodure), qui permet de régénérer le colorant en lui restituant les électrons perdus. Ce mécanisme en boucle assure un flux continu d'électricité pendant que la cellule est soumise à une source lumineuse. Grâce à cette architecture simple mais efficace, les DSSCs parviennent à convertir la lumière en électricité, même dans des conditions d'éclairage faibles ou diffuses.

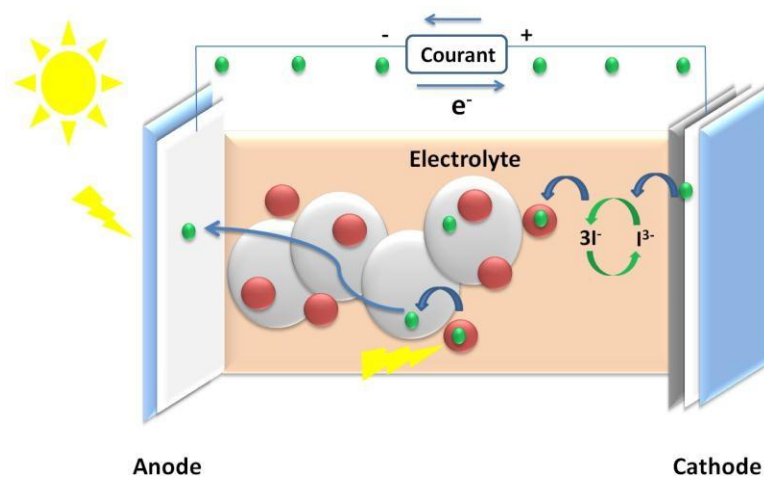


Figure A. I. 2. Mécanisme des DSSCs

### A.I.1.2. Constituants des DSSCs

Les cellules solaires à colorant (DSSCs) sont composées de plusieurs éléments fonctionnels qui interagissent pour permettre la transduction de l'énergie lumineuse en

électricité. Chaque composant joue un rôle spécifique dans le processus global, et leur agencement en couches bien définies est essentiel à l'efficacité du dispositif.

#### **A.I.1.2.1. Substrat conducteur**

Le substrat conducteur sert de base à la cellule. Il s'agit généralement de plaques en verre ou de plastique recouvert d'un oxyde conducteur transparent (TCO), comme l'ITO (oxyde d'indium-étain) ou le FTO (oxyde d'étain dopé au fluor). Ce matériau assure à la fois la transparence nécessaire pour laisser passer la lumière et la conduction des électrons injectés par le semi-conducteur vers le circuit externe.

#### **A.I.1.2.2. Photoanodes**

La photoanode constitue l'un des éléments clés de la cellule DSSC. Elle est composée d'un semi-conducteur en couche mince à large bande de gap, déposée sur un substrat conducteur. Ce semi-conducteur reçoit les électrons excités transférés depuis le colorant sensibilisateur. Grâce à sa grande surface spécifique, il favorise une adsorption efficace du colorant et facilite le transport des électrons vers le circuit externe via l'électrode conductrice.

#### **A.I.1.2.3. Contres électrodes (CEs)**

La contre-électrode, placée en face de la photoanode, est essentielle pour compléter le circuit électrique. Elle est souvent constituée d'un substrat conducteur recouvert d'un matériau catalytique, comme le platine, le carbone, ou plus récemment des matériaux à base de polymères conducteurs. Son rôle principal est de réduire l'électrolyte oxydé, permettant ainsi la régénération du cycle redox et la circulation continue des charges.

#### **A.I.1.2.4. Électrolyte**

L'électrolyte est un milieu liquide ou semi-solide situé entre la photoanode et la contre-électrode. Il contient un couple redox, le plus souvent iode/iodure ( $I^-/I_3^-$ ), qui permet de transférer les électrons entre les deux électrodes. Il a également pour fonction de régénérer le colorant après l'injection d'un électron, en lui fournissant un électron du circuit. Bien que très efficace, l'électrolyte liquide pose encore des problèmes de stabilité à long terme, notamment à cause des fuites et de l'évaporation.

### A.I.1.2.5. Sensibilisateurs

Les sensibilisateurs sont les molécules de colorant qui captent la lumière solaire. Fixés à la surface du dioxyde de titane, ils absorbent les photons et déclenchent l'injection d'électrons dans le semi-conducteur. Ces colorants peuvent être organiques, inorganiques, ou issus de complexes métalliques (comme les colorants à base de ruthénium). Le choix du sensibilisateur influence fortement le rendement de la cellule, car il détermine la quantité et la gamme de lumière absorbée.

### A.I.1.3. Paramètres des cellules solaires

L'efficacité d'une cellule solaire se détermine à partir de paramètres électriques mesurés sous des conditions standards d'irradiation (AM 1.5 G,  $1000 \text{ W.m}^{-2}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), au moyen d'un simulateur solaire. Cette efficacité exprime la capacité de la cellule à transmuter l'énergie solaire en courant électrique. Elle s'évalue à partir de la courbe courant-tension (I-V), caractéristique des cellules photovoltaïques, considérées comme des dipôles actifs.

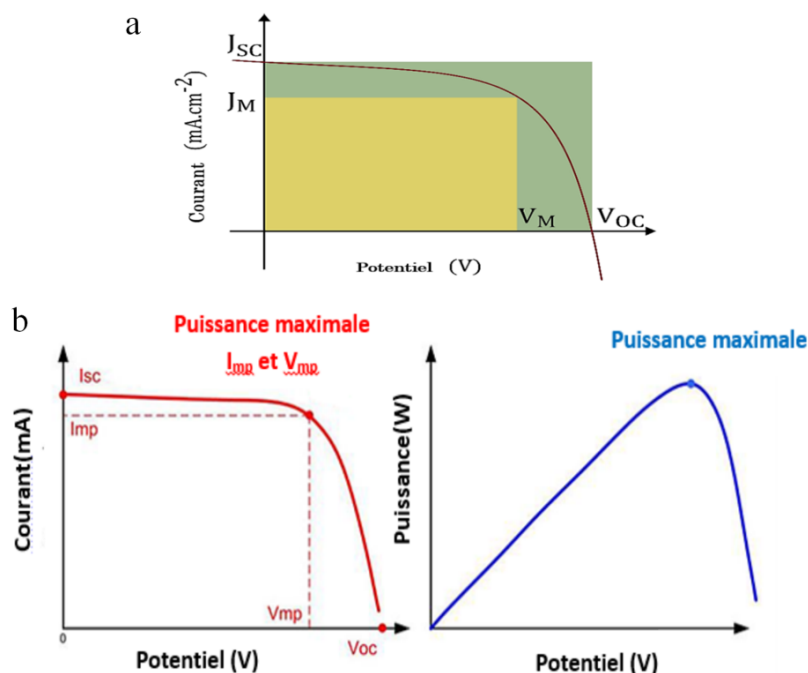


Figure A. I. 3. (a) Courbe I-V [22], et (b) caractéristiques photovoltaïques d'une cellule [23]

L'analyse de cette courbe permet d'en extraire les principaux paramètres de performance d'une cellule. Les plus importants sont :

- **Potentiel en circuit ouvert (Voc) :** C'est potentiel maximal que la cellule peut fournir en circuit ouvert. Elle dépend du matériau semi-conducteur et du niveau de recombinaison des porteurs de charge [22].
- **Courant de court-circuit (Icc) :** Il s'agit du courant maximal généré au moment où les électrodes sont reliées sans résistance externe (circuit fermé). Ce critère indique la capacité de la cellule à libérer des électrons sous l'illumination du soleil [22].
- **Facteur de forme (FF) :** Ce rapport permet d'apprécier la forme de la courbe I-V. Il est exprimé par la relation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{cc} \times V_{oc}} = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{cc} \times V_{oc}} \quad \text{Eq.A.I.1}$$

Où  $I_{max}$  et  $V_{max}$  représente le couple intensité-tension pour lequel la puissance délivrée par la cellule est maximale. Le facteur de forme théorique est compris entre 0.25 et 1. Le facteur de forme varie selon la technologie utilisée et peut fournir des indications sur la qualité des interfaces entre le matériau actif et les électrodes. Une valeur inférieure à 25 % suggère souvent un contact non ohmique ou la présence d'une couche oxydée et/ou isolante à l'interface [24, 25]

- **Puissance maximale (P<sub>max</sub>) :** Le point de fonctionnement dépend de la résistance de charge, et non de la cellule elle-même. En choisissant correctement cette résistance, on peut ainsi maximiser la puissance, comme l'indique la relation suivante [23]:

$$P_{max} = I_m \times V_m \quad \text{Eq.A.I.2}$$

- **Rendement de conversion (η) :** C'est le pourcentage d'énergie lumineuse convertie en énergie électrique. Il est calculé selon la formule :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times I_{cc} \times V_{oc}}{P_{in}} \quad \text{Eq.A.I.3}$$

Avec :  $P_{in}$  la puissance surfacique du rayonnement [25].

## **A.I.2. Les contre électrodes des DSSCs**

Les chercheurs s'efforcent continuellement d'optimiser les CEs des DSSCs afin de répondre à un ensemble de critères essentiels garantissant un fonctionnement efficace et durable. L'objectif est de concevoir des CEs combinant une haute activité électrocatalytique, capable de réduire rapidement les espèces oxydées de l'électrolyte, avec une excellente

conductivité électrique assurant un transfert rapide des électrons. Parallèlement, ces électrodes doivent présenter une stabilité chimique et électrochimique élevée, particulièrement face aux électrolytes corrosifs souvent utilisés dans les DSSCs. Pour maximiser les performances, les scientifiques explorent également des matériaux à surface spécifique élevée, augmentant ainsi les sites catalytiques disponibles.

### **A.I.2.1. Types des CEs**

#### **A.I.2.1.1. CEs à base de platine (Pt)**

Les contre-électrodes à base de platine (Pt) sont parmi les plus utilisées dans les DSSCs grâce à leurs excellentes capacités catalytiques. Elles consistent en une couche mince de platine métallique déposée sur un substrat conducteur, jouant un rôle clé dans la réduction du couple redox de l'électrolyte, généralement à base d'iodure/triiodure [13, 26 – 28]. Cette couche de platine peut être obtenue par différentes techniques telles que l'électrodéposition, la pyrolyse, le spin-coating ou le sputtering, chacune permettant d'ajuster la morphologie et l'épaisseur du film. Le platine offre plusieurs avantages majeurs : il présente une très haute activité électrocatalytique, une excellente stabilité chimique et thermique ainsi qu'une conductivité électrique élevée, ce qui en fait une référence en matière de performance. Toutefois, son principal inconvénient réside dans son coût élevé, lié à sa rareté naturelle, ce qui restreint son emploi dans des applications à grande échelle. De plus, sa rigidité et la température élevée requise pour certains procédés de dépôt le rendent moins compatible avec des substrats flexibles comme ceux en plastique. Ces limitations ont conduit les chercheurs à explorer des alternatives plus économiques et durables, tout en essayant de conserver des performances comparables à celles du platine.

#### **A.I.2.1.2. CEs à base de carbone (C)**

Les CEs à base de carbone constituent une voie prometteuse et économique aux électrodes en platine dans DSSCs. Ces électrodes utilisent diverses formes allotropiques de carbone comme matériaux catalytiques, telles que le graphite, le carbone noir le, carbone amorphe, les nanotubes de carbone (CNTs) ou le graphène [4, 5, 29 –31]. Ces matériaux sont très appréciés pour leur abondance, leur faible coût de production et leur bonne stabilité chimique, notamment dans les environnements iodés utilisés dans les DSSCs. Un autre atout majeur réside dans leur compatibilité avec les substrats flexibles, ce qui justifie leur utilisation dans des applications solaires souples et mobiles. Cependant, malgré ces avantages, les

contre-électrodes carbonées présentent quelques limitations : leur activité électrocatalytique est généralement inférieure à celle du platine, ce qui peut impacter le rendement global de la cellule. De plus, certaines formes de carbone offrent une conductivité électrique moins élevée, ce qui peut freiner le transport efficace des électrons. Enfin, l'adhérence de ces matériaux au substrat dépend fortement de la méthode de dépôt employée, et peut être problématique sans traitement préalable ou liant approprié. Néanmoins, grâce à leur faible coût et à leur durabilité, les matériaux carbonés continuent d'attirer l'intérêt croissant des chercheurs pour le développement de DSSCs plus durables et accessibles.

#### **A.I.2.1.3. CEs à base de polymères conducteurs**

Les CEs constituées de polymères conducteurs représentent une alternative innovante et économique aux matériaux traditionnels dans les DSSCs. Ces électrodes utilisent des polymères organiques dotés de propriétés conductrices pour catalyser la réduction du couple redox de l'électrolyte. Parmi les plus couramment utilisés, on trouve le PEDOT (poly(3,4-éthylènedioxythiophène)), la polyaniline (PANI) et le polypyrrole (PPy) [7, 9, 31–34]. Ces CEs présentent plusieurs avantages notables : ils sont flexibles, légers et peuvent être facilement déposés par des procédés en solution, ce qui les rend compatibles avec des substrats souples et permet une production à faible coût. De plus, leur nature organique offre une grande variété de possibilités de modifications structurales pour améliorer leurs performances. Toutefois, ces polymères souffrent de certaines limitations. Leur stabilité thermique et chimique est généralement inférieure à celle du platine, ce qui peut compromettre leur performance à long terme, en particulier dans les environnements contenant de l'iode, couramment utilisés comme électrolytes dans les DSSCs. Ils sont également susceptibles de subir une dégradation chimique au fil du temps, ce qui réduit leur durabilité. Malgré cela, leur flexibilité, leur faible coût et leur simplicité de fabrication en fait des candidats attractifs pour les dispositifs photovoltaïques souples et imprimables, et continuent d'être largement explorés dans les recherches actuelles.

#### **A.I.2.1.4. CEs à base des oxydes métalliques**

Les contre-électrodes à base de matériaux inorganiques, notamment les oxydes et les sulfures métalliques, constituent une alternative prometteuse aux électrodes au platine dans les DSSCs, en particulier lorsqu'on utilise des électrolytes alternatifs au couple iodure/triiodure. Ces matériaux comprennent des composés tels que le sulfure de nickel (NiS)[35], le disulfure de molybdène (MoS<sub>2</sub>) [36, 37], le sulfure de cuivre (Cu<sub>2</sub>S), ainsi que

divers oxydes comme le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ou le  $\text{MnO}_2$ . Ils sont souvent choisis pour leur bonne activité catalytique et leur potentiel à fournir des performances comparables à celles du platine, tout en étant issus de ressources plus abondantes et, dans certains cas, peu coûteuses. En outre, leur diversité chimique permet d'optimiser la morphologie de surface, la conductivité ou encore la stabilité en fonction des conditions de fonctionnement de la cellule. Cependant, ces matériaux présentent certaines limites, notamment une efficacité catalytique généralement plus faible avec l'électrolyte iodé classique, ce qui peut impacter les performances globales du dispositif. Certains peuvent aussi être sensibles à l'humidité, à l'oxydation ou nécessiter des conditions de synthèse complexes (température, atmosphère contrôlée, précurseurs spécifiques). Malgré ces défis, leur potentiel de substitution au platine continue de motiver de nombreuses recherches, notamment dans le cadre de DSSCs plus durables et à moindre coût.

#### **A.I.2.1.5. CEs composites ou hybrides**

Les contre-électrodes composites ou hybrides dans les DSSCs sont conçues en combinant deux ou plusieurs matériaux aux propriétés complémentaires, dans le but d'optimiser simultanément la conductivité électrique, l'activité électrocatalytique, la flexibilité et la stabilité. Cette stratégie permet de tirer parti des atouts spécifiques de chaque composant tout en compensant leurs faiblesses. Par exemple, les composites comme Pt/C [38], PEDOT/CNTs [39],  $\text{MoS}_2$ /graphène [40, 41] ou encore CoS/PEDOT [42] illustrent bien cette synergie, où les matériaux conducteurs (comme le carbone ou les nanotubes) améliorent le transport électronique, tandis que les composés catalytiques (comme le platine,  $\text{MoS}_2$  ou CoS) renforcent l'efficacité de la réduction du couple redox. De plus, ces combinaisons peuvent conduire à une réduction significative des coûts, notamment en diminuant la quantité de matériaux nobles tout en maintenant une bonne performance. Elles permettent aussi de concevoir des électrodes flexibles ou adaptées à des substrats souples, tout en conservant une certaine robustesse chimique. Néanmoins, ces avantages s'accompagnent de défis techniques : les procédés de fabrication peuvent être complexes et nécessiter un contrôle précis pour assurer une dispersion homogène des composants, une bonne adhérence au substrat et des propriétés reproductibles. La qualité du mélange, la compatibilité chimique entre les phases et la maîtrise des paramètres de synthèse influencent fortement les performances finales. Malgré ces contraintes, les contre-électrodes composites représentent aujourd'hui une voie de recherche très dynamique vers des DSSCs performantes, stables et économiquement viables.

### **A.I.2.2. Méthode d'élaboration des CEs à base de platine**

Plusieurs techniques de déposition du platine ont été développées pour optimiser la surface, la conductivité, l'adhérence et la catalyse de la contre électrode :

#### **A.I.2.2.1. Dépôt thermique**

Le dépôt thermique est une technique utilisée pour préparer les contre-électrodes en platine dans les DSSCs. Elle consiste à appliquer un précurseur de platine, comme l'hexachloroplatinate d'hydrogène ( $H_2PtCl_6$ ), sur un substrat conducteur, puis à le calciner à haute température, généralement entre 300 et 500 °C. Ce procédé est apprécié pour sa simplicité et la bonne activité catalytique des couches obtenues. Toutefois, il présente l'inconvénient majeur de nécessiter des températures élevées, ce qui le rend inadapté aux substrats sensibles à la chaleur, tels que les supports polymères utilisés dans les cellules flexibles.

#### **A.I.2.2.2. Pulvérisation cathodique**

Le platine (Pt) est susceptible d'être déposé par réduction électrochimique à l'aide d'une solution contenant un précurseur métallique, directement sur un substrat conducteur. Cette méthode permet d'obtenir un film homogène avec une excellente adhérence, ce qui en fait une technique efficace pour la fabrication de contre-électrodes. Toutefois, elle peut s'avérer coûteuse en raison du prix élevé du platine, et nécessite parfois des conditions expérimentales strictes, notamment un environnement sous vide poussé, ce qui en limite l'accessibilité et la simplicité de mise en œuvre.

#### **A.I.2.2.3. Électrodéposition**

L'électrodéposition est une méthode utilisée pour déposer une couche mince de platine sur un support conducteur, en réduisant des ions métalliques (comme ceux issus du  $H_2PtCl_6$ ) via un courant électrique appliqué dans une solution électrolytique. Ce procédé présente plusieurs avantages : il fonctionne à basse température, est économique, facile à mettre en œuvre, et permet de contrôler finement l'épaisseur et la structure du dépôt, favorisant ainsi une bonne activité catalytique. En revanche, il peut entraîner des dépôts non uniformes, une adhérence parfois limitée sans traitement préalable, et sa reproductibilité dépend fortement des conditions expérimentales, ce qui le rend moins adapté aux grandes surfaces sans équipement spécifique.

#### **A.I.2.2.4. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)**

Il s'agit d'une technique avancée reposant sur l'utilisation de vapeurs chimiques pour déposer une couche mince et homogène de matériau sur un substrat. Elle permet d'obtenir des films de très haute qualité, dotés d'excellentes propriétés électrocatalytiques, ce qui en fait une méthode recherchée pour les applications à fortes exigences. Toutefois, sa mise en œuvre demeure complexe et onéreuse, requérant des équipements spécialisés ainsi que des conditions opératoires rigoureuses.

#### **A.I.2.2.5. Spin-coating et recuit**

La méthode de dépôt par centrifugation (spin-coating) consiste à appliquer une solution contenant un précurseur métallique sur un substrat, puis à l'étaler uniformément par rotation rapide. Cette technique est généralement suivie d'un traitement thermique pour fixer le matériau. Elle présente une facilité d'application appréciable, peu coûteuse et adaptée à la fabrication à petite échelle. Toutefois, elle peut entraîner une stabilité moindre des couches déposées et des performances variables selon les conditions de dépôt et la composition de la solution.

#### **A.I.2.2.6. pyrolyse par pulvérisation**

C'est une technique dans laquelle une solution contenant un sel de platine (par exemple  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) est finement pulvérisée sur un substrat préalablement chauffé, généralement autour de 450 °C. Sous l'effet de la chaleur, le précurseur se décompose et forme une fine couche catalytique à la surface du substrat.

Cette méthode est appréciée pour son bon compromis entre performance et coût, tout en conservant une mise en œuvre simple. Cependant, elle nécessite un contrôle précis de la température du substrat ainsi que du débit de pulvérisation, car des écarts peuvent affecter l'uniformité et la qualité du dépôt obtenu.

Dans le contexte de notre étude, nous avons opté d'explorer une alternative au platine pur en utilisant ses sels, tels que le  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , à travers un procédé électrochimique. Cette approche vise à relever le défi de synthèse des CEs pour les DSSCs, en réduisant directement le platine à l'état métallique sur le substrat conducteur. Ce procédé permet de limiter l'utilisation de platine tout en assurant une bonne activité catalytique. Il présente de nombreux avantages : il est plus économique, ne nécessite pas d'équipements sophistiqués, et se réalise à

température ambiante, ce qui le rend compatible avec divers substrats, y compris les supports flexibles.

En outre, il s'agit d'une méthode écologique et simple à mettre en œuvre et facilement adaptable. Dans le but d'optimiser davantage les performances de ces CEs, nous avons également intégré une modification par l'or (Au), en exploitant les effets synergiques entre les deux métaux pour améliorer l'activité électrocatalytique tout en maintenant un bon compromis entre coût, stabilité et rendement.

### **A.I.3. Electrodeposition**

Un éventail de méthodes a été mis en place pour la préparation de matériaux présentant des caractéristiques différentes selon l'application à laquelle ils sont destinés. Les méthodes électrochimiques sont largement utilisées dans l'élaboration des matériaux en couches minces. Elles permettent de contrôler avec précision le processus de synthèse en variant les paramètres de dépôt (densité de courant, potentiel, température, temps, pH, et la concentration de l'électrolyte) [43]. Les méthodes électrochimiques permettent de synthétiser des matériaux ayant des propriétés telles que l'épaisseur, la composition, la surface et l'homogénéité de la couche déposée. En outre, elles confèrent un contrôle sur la configuration et les processus de croissance des nanostructures [44]. L'électrodeposition est une technique électrochimique qui a été utilisée dans cette thèse pour l'élaboration des matériaux semi-conducteurs.

Le dépôt électrochimique, ou bien l'électrodeposition, est un processus dans lequel un métal ou d'autres matériaux sont déposés sur une surface conductrice par le biais d'une réaction électrochimique. Le processus peut être contrôlé et analysé à l'aide de plusieurs techniques électrochimiques, notamment la chronoampérométrie, la potentiampérométrie et la voltampérométrie cyclique [45]. Ces techniques fournissent des informations précieuses sur le processus de dépôt, la cinétique et les propriétés du matériau déposé.

#### **A.I.3.1. Principe de l'électrodeposition**

C'est une technique polyvalente qui peut être utilisée pour synthétiser une vaste sélection de matériaux, comprenant des métaux, des alliages, des composites et même certains types de polymères [46]. Le transfert électronique à l'intérieur d'une cellule électrochimique lors l'électrodeposition; peut donner lieu à des processus cathodique et anodique.

La cellule électrochimique comprend quatre composants clés :

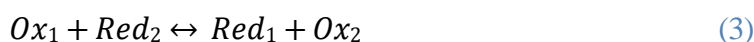
- **Cathode - Electrode de travail (E.T)** : est un conducteur électronique où les électrons sont absorbés ; et où se transforme le produit réduit pendant une réaction électrochimique de réduction selon l'équation 1 [47].



- **Anode - Contre électrode (C.E)** : est un conducteur électronique où les électrons sont libérés ; et où se forme le produit oxydé pendant une réaction électrochimique d'oxydation selon l'équation 2.



La réaction électrochimique associée à la cellule électrochimique englobe les deux semi-réactions d'oxydation et de réduction.



- **Electrode de référence (E.R)** : est une électrode qui maintient un potentiel électrochimique constant et bien défini. Elle est utilisée pour mesurer et contrôler le potentiel électrochimique de la cathode et de l'anode par rapport à un point de référence fixe.
- **Electrolyte** : est considéré comme un conducteur ionique, qui permet la conduction électrique entre la cathode et l'anode. Pour préparer un électrolyte, le métal souhaité, présent dans une espèce chimique, est généralement dissous dans l'eau afin de former un sel fondu. Actuellement, divers solvants organiques et ioniques sont employés dans des procédés d'électrodéposition spécifiques [48].

### A.I.3.2. Le processus de transfert de masse

Le transfert de masse en électrochimie est complexe et joue un rôle clé dans plusieurs secteurs, principalement pour la production d'énergie électrique, la galvanoplastie, l'électrolyse, la recharge et la décharge des batteries, la corrosion et bien d'autres domaines. Comprendre et contrôler ce processus est crucial pour optimiser la performance des systèmes électrochimiques. Le transfert de masse en solution est le déplacement des espèces chimiques (ions, électrons) entre les électrodes d'une cellule électrochimique par diffusion, migration et convection comme le montre la [Figure A. I. 4](#) [49 – 51].

- **Diffusion** : consiste au mouvement spontané et aléatoire des ions et des molécules dans une solution électrolytique, sous l'effet des gradients de concentration. Les ions

migrent spontanément des zones de forte concentration vers celles de faible concentration, afin d'atteindre un état d'équilibre.

- **Migration** : représente le mouvement des ions chargés en réponse à un champ électrique appliqué dans une solution électrolytique. Les ions chargés positivement (cations) migrent vers la cathode, pendant que les ions chargés négativement (anions) se déplacent vers l'anode ; où ils participent aux réactions d'oxydoréduction.
- **Convection** : désigne le mouvement de masse de la solution électrolytique à l'intérieur d'une cellule électrochimique sous l'effet d'une force extérieure, telle que l'agitation ou l'écoulement.

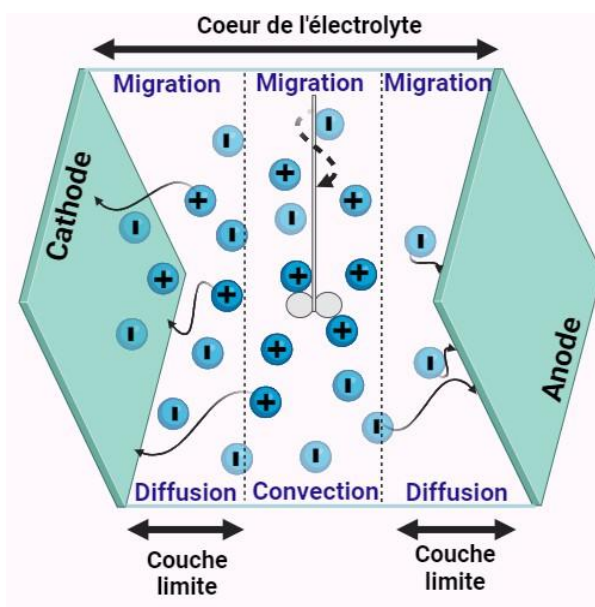


Figure A. I. 4. Processus de transfert de masse

### A.I.3.3. Techniques électrochimiques

Le contrôle d'un système électrochimique peut être mis en évidence en jouant sur les facteurs potentiel, courant et temps. Dans cette section, nous présenterons plusieurs techniques électrochimiques utilisées pour étudier les mécanismes réactionnels impliqués dans un processus d'électrodéposition, ainsi que pour la formation du dépôt lui-même.

#### A.I.3.3.1. Chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie revêt un intérêt significatif dans l'analyse de processus complexes impliquant l'apparition d'une nouvelle phase. Elle s'avère particulièrement pertinente pour l'étude de la formation électrochimique de dépôts semi-conducteurs. Cette méthode offre la possibilité d'évaluer de manière quantitative les phénomènes transitoires de

nucléation ainsi que les mécanismes de croissance cristalline, en s'appuyant sur des modèles théoriques bien établis [52].

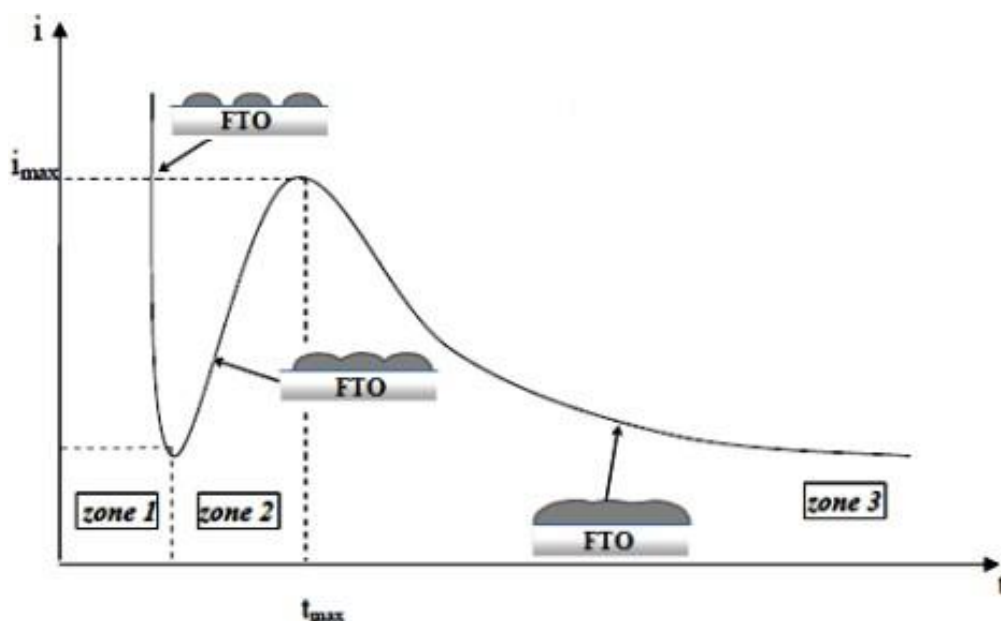


Figure A. I. 5. Courbe chronoampérométrique standard

Cette courbe typique peut être segmentée en trois intervalles temporels bien définis [53]:

- **Zone 1** : On observe une montée rapide du courant due à la double couche et à la formation initiale des noyaux, suivie d'une diminution.
- **Zone 2** : Une élévation du courant est constatée, résultant à la fois de la croissance des noyaux existants et de l'apparition de nouveaux sites de nucléation.
- **Zone 3** : Elle se traduit par une baisse du courant, observable lorsque les zones de diffusion des noyaux commencent à se recouvrir et que les sites de croissance deviennent partiellement superposés. Cette chute de courant résulte d'une diminution de la surface électrode réellement disponible ainsi que d'une réduction de la concentration des espèces électrochimiquement actives à son interface.

Bien que les formes des courbes soient similaires, des divergences peuvent être constatées au niveau de la durée des différents intervalles temporels et des intensités obtenues.

### A.I.3.3.2. Chronopotentiométrie (CP)

C'est une technique d'électrodeposition; où un courant est appliqué à l'électrode et le potentiel passe à une valeur à laquelle le flux des espèces électroactives est suffisant pour fournir le courant appliqué. Au bout d'un certain temps, le flux d'espèces redox vers la surface ne peut plus maintenir ce courant et le potentiel passe rapidement à une nouvelle valeur à laquelle une autre espèce (souvent le solvant ou l'électrolyte) est réduite (ou oxydée). Ce temps, appelé temps de transition  $\tau$ , suit l'équation de Sand [54], [55]:

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} nF D^{1/2} C^*}{2i_0} \quad \text{Eq.A.I.4}$$

Où,  $i_0$  est la densité de courant (i/A). Pour calculer les coefficients de diffusion, les temps de transition sont mesurés à plusieurs densités de courant, et une valeur moyenne de D peut être calculée à partir de :

$$D = \frac{4 i_0^2 \tau}{(nFC^*)^2} \quad \text{Eq.A.I.5}$$

Les deux principaux avantages de la chronopotentiométrie sont que la quantité mesurée ( $\tau$ ) est directement proportionnelle à D, et  $\tau$  est la même quelle que soit la cinétique hétérogène de l'électrode.

### A.I.3.3.3. Voltampérométrie cyclique (CV)

Cette technique consiste à balayer éventuellement une plage de potentiels à une vitesse définie. Le courant circulant à travers le système est ensuite enregistré en fonction du potentiel appliqué, permettant ainsi de mettre en évidence les réactions électrochimiques se produisant à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Elle permet également de détecter différentes espèces intermédiaires et produits adsorbés. Les graphiques représentant la variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel sont appelés voltammogrammes (Figure A. I. 6). Par convention, un courant négatif traversant la solution est désigné comme courant cathodique, tandis qu'un courant positif est qualifié d'anodique.

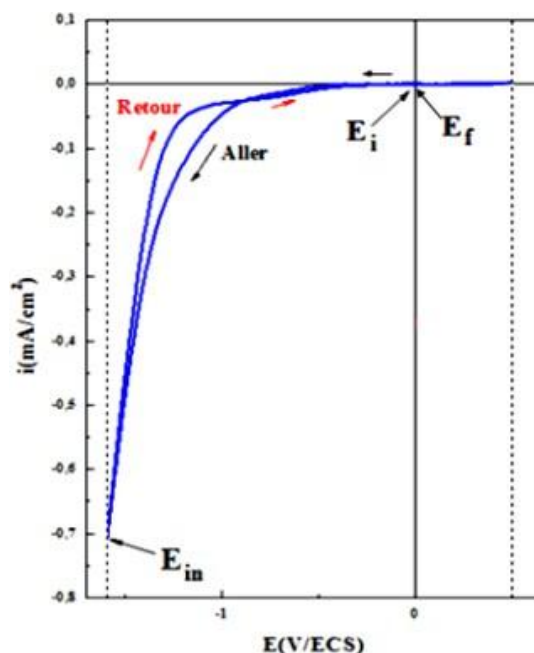


Figure A. I. 6. Courbe représentative d'un voltammogramme cyclique

Les caractéristiques principales du voltammogramme sont les suivantes [56]:

- **Vitesse de balayage ( $V_b$ )** : La vitesse à laquelle le potentiel est modifié lors d'un balayage électrochimique, exprimée en  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .
- **Potentiel initial de démarrage ( $E_i$ )** : Il correspond au potentiel auquel le balayage commence. Ce potentiel est généralement celui auquel le substrat est en contact avec l'électrolyte et où le courant est nul ( $i = 0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).
- **Potentiel d'inversion ( $E_{in}$ )** : Le potentiel où le balayage est inversé, souvent dans la limite cathodique. Ce potentiel est crucial pour éviter certaines réactions électrochimiques indésirables.
- **Potentiel final ( $E_f$ )** : Il s'agit du potentiel atteint à la fin du balayage, aussi appelé limite anodique. Ce potentiel peut être le même que le potentiel d'abandon ou différent, selon le système étudié.

#### A.I.4. Domaine d'application des électrodes

Les électrodes en couches minces de platine (Pt) et d'or (Au) sont largement utilisées dans divers secteurs en raison de leurs remarquables propriétés électrocatalytiques et

conductrices, notamment dans les DSSCs. Voici un aperçu des principaux domaines d'application de ces matériaux :

#### **A.I.4.1. Capteurs et Dispositifs électrochimiques**

Les électrodes en Pt et Au en couches minces sont également utilisées dans des capteurs électrochimiques pour des applications dans la détection de gaz, de biomolécules ou d'autres analytes. Ces matériaux sont capables de catalyser des réactions redox et sont donc idéaux pour des dispositifs de détection précis et sensibles.

#### **A.I.4.2. Batteries et supercondensateurs**

Dans les technologies de stockage d'énergie, les électrodes en Pt et Au peuvent être employées dans les batteries à haute performance et les supercondensateurs. Leur conductivité électrique élevée et leur capacité à faciliter les réactions de charge et décharge rapides les rend appropriées pour ces applications.

#### **A.I.4.3. Dispositifs électrochimiques à haute performance**

Les électrodes en Pt et Au sont utilisées dans des systèmes comme les piles à combustible, où elles jouent une part dans la catalyse des réactions électrochimiques. Le platine, en particulier, est largement utilisé dans les électrodes des piles à combustible pour faciliter les réactions d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène.

#### **A.I.4.4. Technologies de traitement de surface et de catalyse**

Les électrodes en Pt et Au en couches minces sont également utilisées pour la catalyse dans divers procédés chimiques, Ainsi que la dissociation de l'eau pour générer de l'hydrogène, et dans des applications industrielles où une catalyse efficace est nécessaire, comme dans les réacteurs chimiques.

#### **A.I.4.5. Microélectronique et nanoélectronique**

Dans le domaine de la microélectronique, les électrodes en Pt et Au sont utilisées dans des dispositifs de commutation à l'échelle nanométrique et pour la fabrication de circuits intégrés. Leur stabilité, leur conductivité et leur facilité d'usinage les rendent adaptées pour des applications électroniques à haute performance.

#### **A.I.4.6. Technologies de surface et d'optique**

L'or, en particulier, est souvent utilisé dans des applications optiques et de surface, comme dans les capteurs plasmoniques ou les dispositifs de surface renforcée par plasmon (SPR). L'Au est également utilisé pour les revêtements de surface qui permettent d'améliorer la réponse optique des matériaux.

## Chapitre A. II : Synthèses et caractérisations

---

### A.II.1. Réactifs chimiques

Les substrats en verre revêtus d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO), avec une résistivité de  $7 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ , ont été obtenus auprès de Sigma-Aldrich. Le chlorure d'or(III) hydraté ( $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), l'acide chloroplatinique hexahydraté ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), le perchlorate de lithium ( $\text{LiClO}_4$ ), l'acide chlorhydrique (HCl 37 %), l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), l'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), l'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH} > 97 \%$ ), l'éthanol absolu ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} > 99,8 \%$ ), l'acétonitrile, l'iodure de lithium anhydre (LiI 99.5 %), la 4-tert-butylpyridine, le 1-méthyl-3-propylimidazolium iodure, le colorant sensibilisant ruthénium (II) di-tétrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato) bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) (N719), et la nanopoudre de dioxyde de titane (IV) avec une taille moyenne de particules de 21 nm ( $\text{P25} \geq 99.5 \%$ ) ont été achetés chez Sigma-Aldrich. Le polyéthylène glycol (PEG 400) a été obtenu auprès de Biochem Chemopharma, et l'iode ( $\text{I}_2$ ) a été acheté chez PanReac AppliChem. Tous les produits chimiques étaient de qualité analytique et ont été utilisés sans purification supplémentaire. De l'eau déionisée a été utilisée pour toutes les solutions aqueuses et les étapes de lavage.

### A.II.2. Equipements de caractérisation

Les propriétés structurales des contre-électrodes (CEs) ont été analysées par diffraction des rayons X (XRD), à l'aide d'un diffractomètre Philips X'Pert Pro utilisant un rayonnement Cu  $\text{K}\alpha$  de longueur d'onde 1.5406 Å. La composition chimique ainsi que l'état de valence des CEs élaborées ont été déterminés par spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS), à l'aide d'un spectromètre Thermo Scientific ESCALAB -250X+ équipé d'un rayonnement monochromatique Al  $\text{K}\alpha$  de 1486.6 eV. Les propriétés morphologiques des CEs ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB, Joël JSM7-7610F PLUS SEM). L'hydrophilie des CEs a été évaluée par la technique de l'angle de contact, à l'aide d'un goniomètre Digidrop-GBX modèle G1.

L'électrodéposition ainsi que les analyses électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat Autolab (AUTO LAB-AUT85204) piloté par un ordinateur équipé du logiciel Nova 2.1, en utilisant plusieurs techniques électrochimiques (CV, EIS et polarisation de Tafel). Toutes les analyses électrochimiques ont été effectuées dans une cellule à trois électrodes, comprenant les CE fabriquées (Pt, AuPt IED et AuPt DED) en tant qu'électrodes de travail, une électrode en or comme électrode contre, et une électrode Ag/AgCl saturée comme électrode de référence. Les caractéristiques densités de photocourant – tension (J-V) des cellules solaires sensibilisées par colorant (DSSCs) ont été étudiées à l'aide du potentiostat Autolab, sous illumination avec une intensité lumineuse incidente de  $100 \text{ Mw} \cdot \text{cm}^{-2}$  et une lumière standard AM 1.5G.

### **A.II.3. Elaboration des contres électrodes (CEs)**

Avant de procéder à l'électrodéposition, les substrats de verre FTO d'une taille de  $1.7 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$  ont été nettoyés par ultrasons pendant 10 minutes successivement dans une solution détergente, de l'eau déionisée, de l'acétone et de l'éthanol. Ensuite, les substrats nettoyés ont été séchés avec un flux d'azote. Les films ont été déposés sur une zone active de FTO mesurant  $0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ , délimitée par un ruban adhésif fin autour du bord du substrat. Après l'électrodéposition, le ruban a été retiré et les contre-électrodes (CEs) ont été lavées à l'éthanol et à l'eau déionisée, puis séchées avec un flux d'azote. Le processus d'électrodéposition a été réalisé dans une cellule conventionnelle à trois électrodes, comprenant le substrat FTO propre, une électrode d'or et une électrode Ag/AgCl saturée, fonctionnant respectivement comme électrode de travail, contre-électrode et électrode de référence.

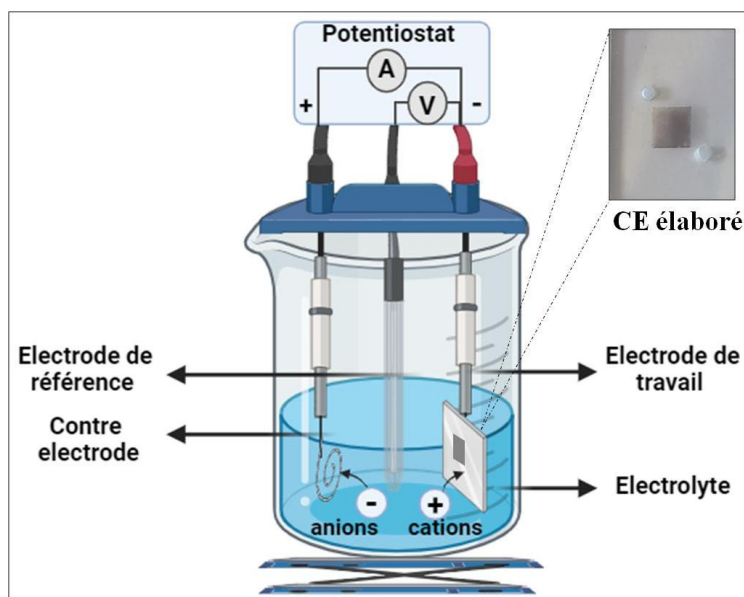


Figure A. II. 1. Cellule électrochimique d'électrodéposition des contre électrodes

### A.II.3.1. Contre électrode en Pt

Les électrodes recouvertes de platine ont été obtenues en utilisant une technique de chrono-potentiométrie à deux étapes. Les courants appliqués étaient  $I_1 = -1.2$  mA et  $I_2 = -0.9$  mA pendant respectivement  $t_1 = 5$  s et  $t_2 = 45$  s, dans une solution aqueuse de 5 mM  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  avec 0.1 M  $LiClO_4$  comme électrolyte support.

### A.II.3.2. Contre électrodes en AuPt IED

Le processus indirect de dépôt des nanostructures AuPt IED sur le verre FTO a été réalisé en deux étapes électrochimiques :

1. La première étape consistait en le dépôt d'au sur le FTO par la méthode de chronoampérométrie. Un potentiel de -1.2 V a été appliqué pendant 3 secondes dans une solution acide de 0.2 M HCl contenant 2 mM de  $HAuCl_4$ .
2. La seconde étape impliquait le dépôt de Pt sur la couche d'au par chrono-potentiométrie, en suivant le même protocole de dépôt de Pt décrit précédemment.

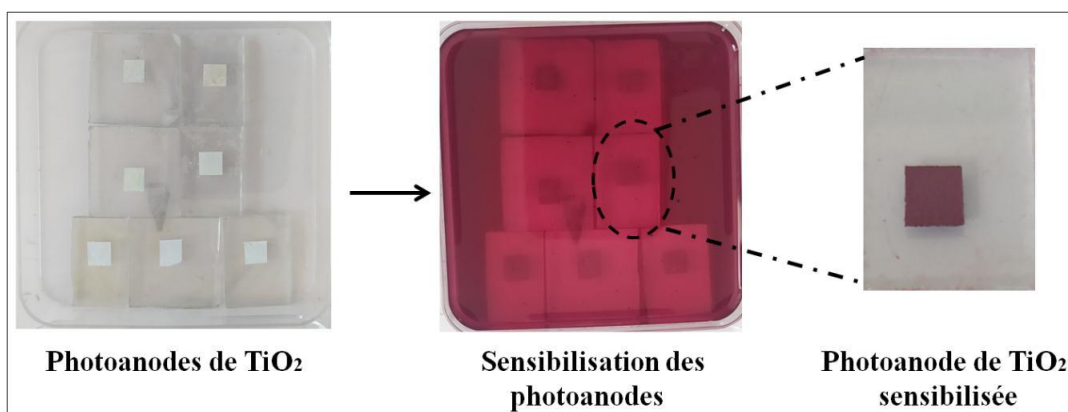
### A.II.3.3. Contre électrode en AuPt DED

La voltampérométrie cyclique a été utilisée pour élaborer les contre-électrodes AuPt DED dans une solution aqueuse contenant 7.2 mM de  $HAuCl_4 \cdot H_2O$ , 2.4 mM de  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ , et 0.8 M de solution tampon de Britton-Robinson (RBS) comme électrolyte support. Le balayage de potentiel a été contrôlé sur une plage de 0 à -1.5 V à une vitesse de

balayage de  $30 \text{ mV.s}^{-1}$  pendant 40 cycles. Le RBS est composé d'un mélange de 0.8 M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , dont le pH a été ajusté à 7 par l'ajout d'une solution de NaOH 4M.

#### **A.II.4. Elaboration de photoanodes de $\text{TiO}_2$ sensibilisées**

La photoanode de  $\text{TiO}_2$  a été élaborée selon la méthode que nous avons précédemment rapportée, sans traitement au  $\text{TiCl}_4$  [57]. En résumé, 0.5 g d'oxyde de titane IV (P25) a été imbibé avec 0.5 ml de PEG 400 pour former une pâte homogène et souple. La pâte ainsi formée a été dispersée dans un mortier et 1.25 ml d'éthanol a été ajouté pour obtenir la viscosité souhaitée. La préparation du revêtement a été étalée sur un substrat FTO propre en utilisant la méthode de la lame (Doctor Blade) sur une région active de  $0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$  délimitée à l'aide de ruban adhésif. Le film déposé a été séché pendant 1 h à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  avant d'être chauffé pendant 30 min à  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . La photoanode de  $\text{TiO}_2$  a été immergée dans une solution de colorant N719 à 0.3 mM dans l'éthanol pendant 24 h avant d'être rincée à l'éthanol et séchée sous un flux d'azote.

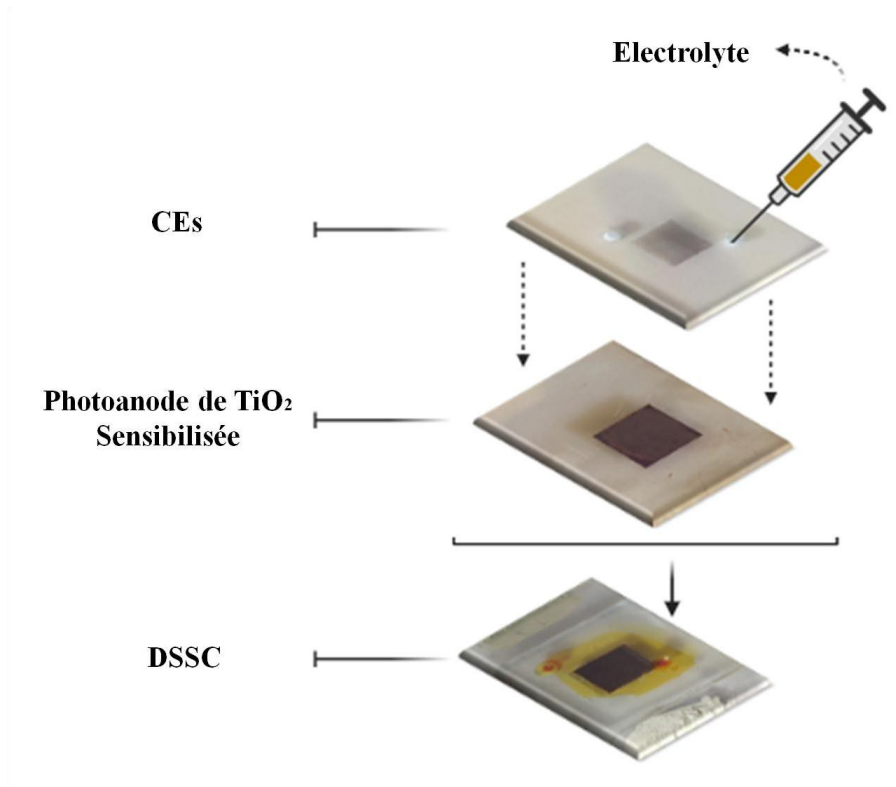


**Figure A. II. 2.** Sensibilisation des photoanodes de  $\text{TiO}_2$  par N719

#### **A.II.5. Assemblage des DSSCs**

L'électrolyte redox a été préparé par un mélange soigné de composés chimiques dans l'acétonitrile, comprenant 0.6 M d'iodure de diméthyl-propyl imidazolium, 0.1 M d'iodure de lithium, 0.05 M d'iode et 0.5 M de 4-tert-butylpyridine. L'assemblage du dispositif a été réalisé en combinant l'électrode de dioxyde de titane (IV) sensibilisée par le colorant et la contre-électrode selon une configuration de type sandwich, puis scellées à l'aide d'un joint thermo-fusible de  $50 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Le processus de scellement a été effectué par un pressage à chaud des deux électrodes à une température de  $100^\circ\text{C}$ . Finalement, l'électrolyte

redox a été introduit par un trou préalablement percé dans la contre-électrode, lequel a ensuite été obturé avec une résine, assurant ainsi l'étanchéité complète du système [57].



**Figure A. II. 3. Scellage des DSSCs**

# Chapitre A. III : Résultats et Discussions

---

## A.III.1. Diffraction des rayons X (DRX) des CEs

La pureté de phase et la structure des CEs ont été caractérisées par des mesures de DRX (Figure A. III. 1). Les pics de diffraction les plus dominants de tous les CEs à  $2\theta = 26.68^\circ$ ,  $33.90^\circ$ ,  $37.93^\circ$ ,  $51.75^\circ$ ,  $54.88^\circ$ ,  $61.81^\circ$  et  $65.66^\circ$  peuvent être indexés comme les plans (110), (101), (200), (211), (220), (310) et (301), correspondant aux données standard du substrat FTO (ASTM 01-077-0447). La Figure A. III. 1a montre les diagrammes de diffraction de la CE de Pt. Les pics trouvés à  $2\theta = 40.04^\circ$  et  $46.53^\circ$  peuvent être attribués aux plans cristallins (111) et (200) du platine métallique Pt (0) dans le système cristallin cubique (ASTM 00-001-1194), tandis que le pic à  $2\theta = 42.26^\circ$  peut être attribué au plan cristallin (110) de l'oxyde de platine (PtO) dans le système cristallin tétragonal (ASTM 00-027-1331), indiquant l'oxydation du dépôt de Pt. La Figure A. III. 1b montre les diagrammes de diffraction de la CE AuPt IED. Les pics situés à  $2\theta = 44.37^\circ$  et  $64.55^\circ$  peuvent être associés aux plans cristallins (002) et (022) du système cristallin cubique de l'au (ASTM 98-004-4362). De plus, nous observons le même pic de diffraction lié à l'oxyde de platine (PtO) que celui mentionné précédemment. Nous notons l'absence des pics correspondant au platine métallique. De même, la Figure A. III. 1c présente les diagrammes de DRX de la CE AuPt DED, où nous pouvons observer tous les pics de diffraction liés au Pt(0), à l'oxyde de Pt et d'au. Aucun autre pic de diffraction provenant d'alliages potentiellement formés n'est détecté, ce qui peut démontrer l'efficacité des techniques d'électrodéposition pour produire des nanostructures pures. La présence d'au et/ou Pt sous forme métallique ou oxydée peut être confirmée par les résultats des caractérisations EDS et XPS suivants.

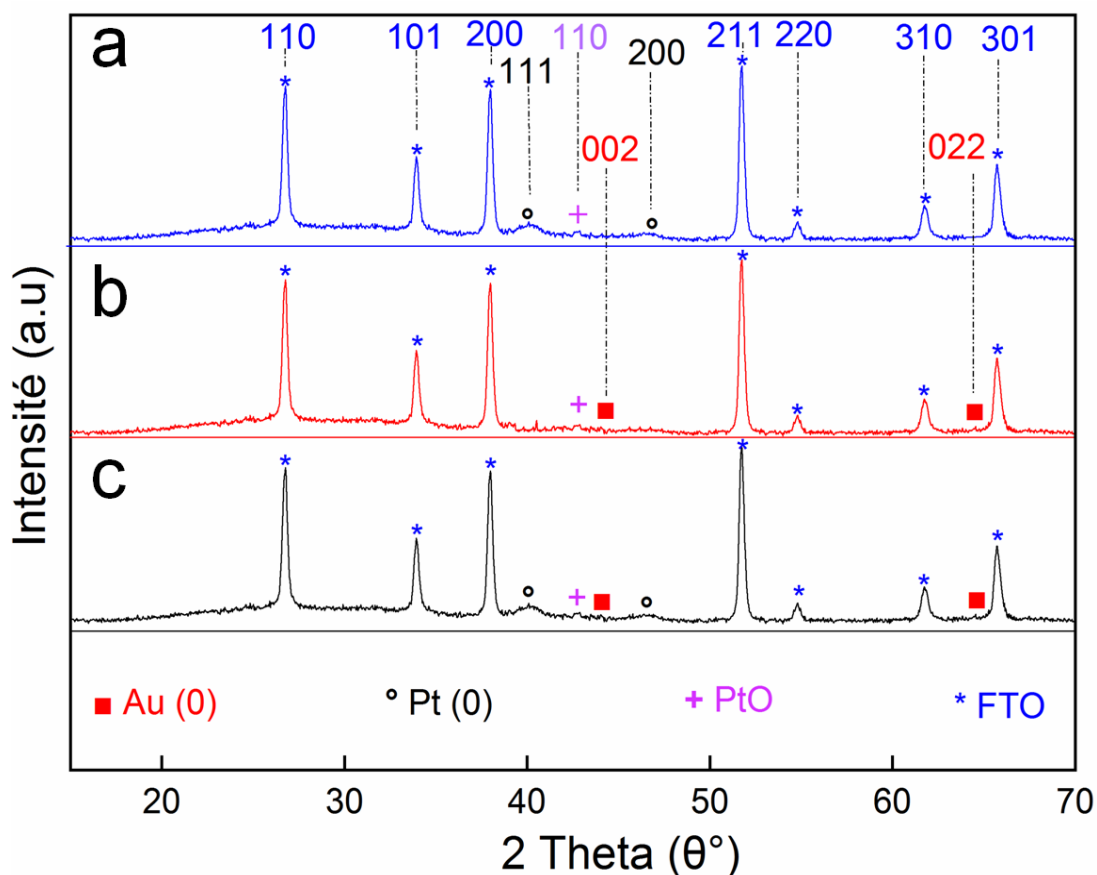


Figure A. III. 1. Spectres DRX des CE de (a) Pt CE, (b) AuPt IED CE, (c) AuPt DED

### A.III.2. Spectroscopie de photoélectrons (XPS) des CEs

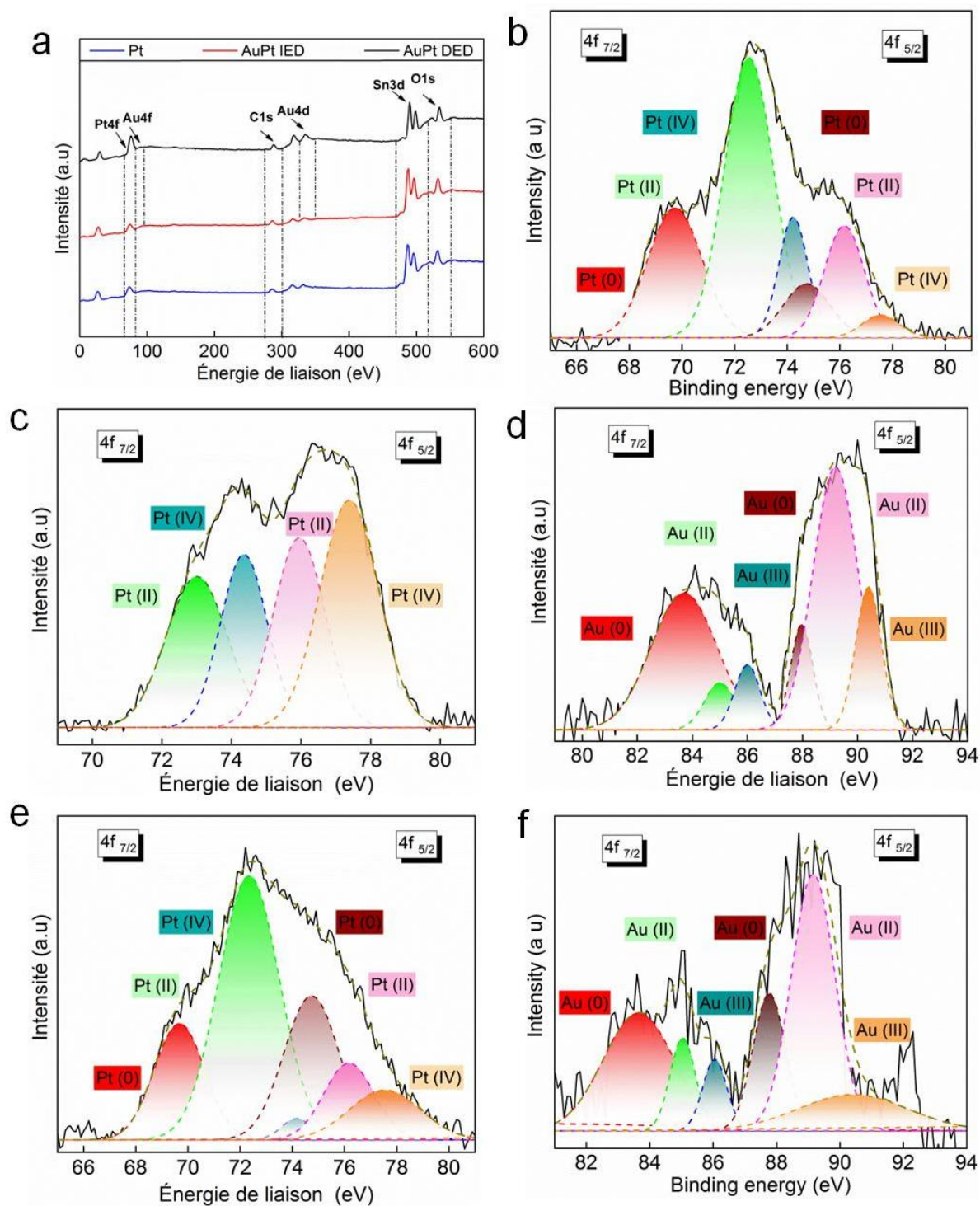
La composition élémentaire et le degré d'oxydation des éléments à la surface des CEs ont été étudiés par XPS. Comme illustré sur la Figure A. III. 2a, les spectres XPS des contre électrodes Pt, AuPt IED et AuPt DED montrent des pics distincts de C 1s, Sn 3d, O 1s et Pt 4f. Nous notons que le pic Au 4f n'est pas visible dans la CE Pt. Les pics Sn 3d et O 1s sont attribués aux substrats FTO utilisés, tandis que le pic C 1s est probablement dû à l'adsorption de carbone à la surface du film résultant de l'exposition à l'air. Ces résultats peuvent refléter la pureté des CEs Pt, AuPt IED et AuPt DED, et révèlent que les techniques d'électrodéposition peuvent être utilisées pour gérer la composition du dépôt.

Le spectre XPS haute résolution dans la région Pt 4f de la CE Pt (Figure A. III. 2b) montre un large pic centré à l'énergie de liaison (EL) de 72.7 eV englobe la contribution des pics Pt 4f<sub>7/2</sub> et Pt 4f<sub>5/2</sub>. Le pic de Pt 4f<sub>7/2</sub> peut être décomposé en trois pics aux ELs de 69.8 eV, 72.5 eV et 74.2 eV, et le pic de Pt 4f<sub>5/2</sub> peut également être décomposé en trois pics aux ELs de 74.7 eV, 76.2 eV et 77.5 eV. Il a été démontré que les pics aux ELs de 69.8 eV et 74.7 eV

correspondent au Pt (0), tandis que ceux aux ELs de 72.5 eV et 76.2 eV sont attribués au Pt (II), et les pics aux ELs de 74.2 eV et 77.5 eV sont liés au Pt (IV) [19], [20]. Les pourcentages de Pt (0), Pt (II) et Pt (IV) ont été évalués à partir des aires des pics ajustés et les résultats sont détaillés dans le [tableau A. III. 1](#). Nous pouvons observer que l'état Pt (II) domine la composition de la CE Pt avec une contribution totale de 56.6% contre 29.8% et 13.6% pour Pt (0) et Pt (IV), respectivement. Selon les résultats XPS, les ions Pt (IV) sont principalement réduits en Pt (II) pendant le processus d'électrodéposition et l'électrodéposition de platine métallique ne dépasse pas 30%.

La composition de surface de la CE AuPt IED a été examinée dans les spectres XPS haute résolution des [Figures A. III. 2c-d](#) montrant respectivement les régions Pt 4f et Au 4f. Les spectres de la [Figure A. III. 2c](#) consistaient en un pic Pt 4f<sub>7/2</sub> centré à l'énergie de liaison de 74 eV et un pic Pt 4f<sub>5/2</sub> centré à l'EL de 77 eV. À première vue, on peut observer l'absence de la composante Pt 4f avec une énergie de liaison plus faible par rapport aux spectres XPS de la CE Pt, suggérant l'absence de formation de platine métallique dans la CE AuPt IED [58]. L'ajustement des pics a indiqué la coexistence de deux formes oxydées du platine, le Pt (II) avec les énergies de liaison de 72.8 eV (Pt4f<sub>7/2</sub>) et 76.0 eV (Pt 4f<sub>5/2</sub>) et le Pt (IV) avec les ELs de 74.2 eV (Pt 4f<sub>7/2</sub>) et 77.4 eV (Pt 4f<sub>5/2</sub>). La région Au 4f ([Figure A. III. 2d](#)) présente deux pics distincts impliquant la contribution de Au 4f<sub>7/2</sub> à 84.1 eV et Au 4f<sub>5/2</sub> à 88.7 eV. L'ajustement de spectre révèle trois composantes pour chaque pic correspondant aux états de charge d' Au dans la CE AuPt IED, à savoir Au (0) situé aux ELs de 83.7 eV (Au 4f<sub>7/2</sub>) et 87.9 eV (Au 4f<sub>5/2</sub>), Au (II) avec les ELs de 85.0 eV (Au 4f<sub>7/2</sub>) et 89.1 eV (Au 4f<sub>5/2</sub>), et Au (III) trouvé aux ELs de 86.0 eV (Au 4f<sub>7/2</sub>) et 90.4 eV (Au 4f<sub>5/2</sub>) [58–60]. Les pourcentages des aires des pics sont présentés dans le [tableau A. III. 1](#). Il est à noter que la composition de la couche Au électrodéposée en premier sur le substrat FTO suit la même tendance que la composition du Pt électrodéposé sur le substrat FTO dans la CE Pt, avec la plus forte contribution en pourcentage pour les espèces Au (II) (44.3%), suivie par l' Au (0) métallique (37.9%) puis les formes oxydées Au (III) (17.8%). Cependant, le comportement d'électrodéposition du Pt sur la couche Au est radicalement différent. La forme Pt (IV) est l'état d'oxydation prédominant avec une quantité de 53%, tandis que le pourcentage de Pt (II) est de 47%. Cela indique que les ions Pt (IV) sont partiellement réduits en Pt (II) et que la réaction de réduction en Pt (0) ne s'est pas produite sur la surface d' Au, ce qui est cohérent avec les résultats observés dans les données DRX. Cette variation de comportement peut s'expliquer par la variation de l'énergie de surface entre la surface Au et le substrat FTO,

rendant les conditions de courant utilisées insuffisantes pour atteindre le surpotentiel nécessaire au dépôt de platine métallique. En effet, il est bien connu que la composition du substrat influence le dépôt des particules de Pt [61]. On peut supposer que contrairement au substrat FTO, la surface d'au n'est pas adaptée à l'électrodéposition du Pt. Les [Figures A. III. 2e-f](#) montrent les spectres XPS haute résolution de la CE AuPt DED dans les régions ELs Pt 4f et Au 4f. La [Figure A. III. 2e](#) montre un large pic de Pt 4f constitué des contributions chevauchées de Pt 4f<sub>7/2</sub> et Pt 4f<sub>5/2</sub>. L'ajustement du pic impliquait trois pics pour Pt 4f<sub>7/2</sub> aux ELs de 69.9 eV, 72.4 eV et 74.1 eV correspondant à Pt (0), Pt (II) et Pt (IV), et trois pics pour Pt 4f<sub>5/2</sub> aux ELs de 74.7 eV, 76.2 eV et 77.5 eV attribués respectivement à Pt (0), Pt (II) et Pt (IV) [62]. De même, l'ajustement des pics Au 4f<sub>7/2</sub> et Au 4f<sub>5/2</sub> ([Figure A. III. 2f](#)) révèle la présence d'espèces Au (0), Au (II) et Au (III) à des positions ELs similaires à celles trouvées pour la CE AuPt IED comme discuté ci-dessus. Les pourcentages des formes de platine et d'or formées dans la CE AuPt DED sont représentés dans le [tableau A. III. 1](#). Il apparaît clairement que la quantité des différents états d'oxydation de Pt et d'au varie avec une tendance similaire comme suit : Pt (IV) et Au (0) < Pt (0) et Au (III) < Pt (II) et Au (II). Nous remarquons que la même tendance est observée pour les formes de Pt dans la CE Pt. Ces résultats démontrent la reproductibilité du processus d'électrodéposition sur les substrats FTO, et indiquent en outre que la nucléation et la croissance de Pt et Au à partir d'une solution d'ions mixtes se sont produites individuellement sur les sites actifs FTO. Ces résultats sont en accord avec l'analyse de diffraction DRX où aucune formation de composés d'alliage n'a été observée. Enfin, il est notable que les résultats XPS indiquent que la CE AuPt DED contient les pourcentages les plus élevés de Pt (0) et d'au (0) avec des valeurs respectives de 36.6% et 39.9%.



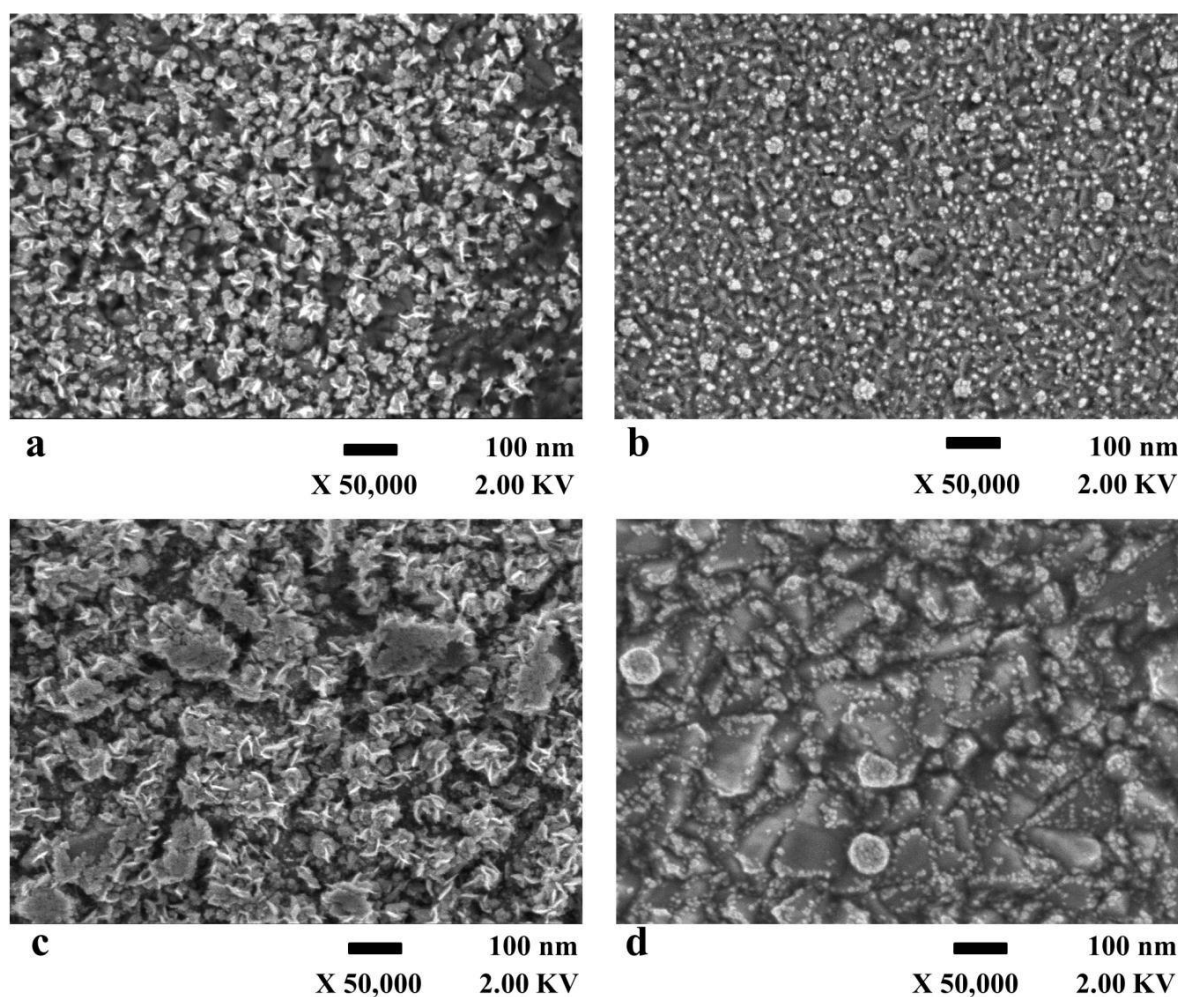
**Figure A. III. 2.** (a) Spectres de sondage XPS des CE, (b) spectres XPS dans la régions Pt 4f du CE Pt, (c,d) spectres XPS dans les régions Pt 4f et Au 4f du CE AuPt IED, et (e,f) spectres XPS dans les régions Pt 4f et Au 4f du CE AuPt DED

**Tableau A. III. 1.** Les pourcentages des surfaces des pics des régions Pt 4f et Au 4f pour les contre électrodes Pt, AuPt IED et AuPt DED.

CEs	Pt 4f <sub>7/2</sub>			Au 4f <sub>7/2</sub>			Pt 4f <sub>5/2</sub>			Au 4f <sub>5/2</sub>		
	Pt(0)	Pt(II)	Pt(IV)	Au(0)	Au(II)	Au(III)	Pt(0)	Pt(II)	Pt(IV)	Au(0)	Au(II)	Au(III)
Pt	22.0	42.7	11.0	-	-	-	7.8	13.9	2.6	-	-	-
AuPt IED	-	22.8	20.0	30.1	4.9	5.5	-	24.2	33	7.8	39.4	12.3
AuPt DED	15.4	42.5	1.7	26.0	7.4	5.4	20.9	10.1	9.4	13.9	34.9	12.4

### A.III.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) des CEs

La [Figure A. III. 3](#) montre les scans MEB en vue de dessus des électrodes élaborées (CEs). Comme illustré dans la [Figure A. III. 3a](#), la surface de l'électrode en Pt est totalement recouverte par une couche dense de platine avec une morphologie semblable à celle d'une fleur de sable. La [Figure A. III. 3b](#) représente la première couche d'or électrodéposée sur le substrat FTO pour l'élaboration de l'électrode composite AuPt IED. Le dépôt est composé de petites particules d'Au uniformément dispersées sur la surface, bien que des agrégats soient également observés. La morphologie de surface de l'électrode AuPt IED après l'électrodéposition de Pt sur la couche d'Au est montrée dans la [Figure A. III. 3c](#). On peut clairement distinguer le Pt formé, caractérisé par une morphologie dendritique en forme de fleur, comparable à celle formée sur la surface de l'électrode en Pt. Cependant, cette structure dendritique est plus agrégée. De plus, on discerne une sous-couche constituée des particules d'Au précédemment formées. La [Figure A. III. 3d](#) présente la surface de l'électrode AuPt DED. Il apparaît que la morphologie du Pt et d'Au déposés simultanément est assez différente. De petites nanoparticules avec distribution de taille étroite se forment, et ces nanoparticules sont uniformément distribuées sur le substrat FTO dans un état hautement dispersé.



**Figure A. III. 3.** MEB images des contre électrodes : (a) Pt, (b) Au, (c) AuPt IED, et (d) AuPt DED

#### A.III.4. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) des CEs

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) a été réalisée pour étudier la pureté et la composition élémentaire des CEs Au, Pt, AuPt IED et AuPt DED élaborées. Les spectres EDS (Figure A. III. 4) montrent la présence d'étain (Sn), d'oxygène (O) et de silicium (Si), qui sont attribués aux substrats FTO. Du carbone (C) et d'azote (N) sont également détectés, probablement en raison de l'adsorption en surface du carbone et d'azote atmosphériques. Ces résultats concordent bien avec les résultats DRX et XPS. De manière essentielle, chaque CE présente des pics distincts correspondant à ses principaux constituants élémentaires. Comme prévu, le spectre de la CE d' Au (Figure A. III. 4a) montre clairement la présence d'or, tandis que le Pt est évident dans le spectre de la CE en Pt (Figure A. III. 4b). Les pics d' Au et de Pt sont tous deux présents dans les spectres des CEs AuPt IED et AuPt DED (Figures A. III. 4c-d) respectivement. L'absence d'autres pics élémentaires significatifs

confirme la grande pureté des CEs Au et/ou Pt élaborées. L'analyse des données présentées dans les tableaux des Figures A. III. 4c-d révèle que le rapport entre les sommes des masses normales d'au et de Pt est trois fois plus élevé dans l'électrode AuPt DED que dans l'électrode AuPt IED. Cette observation concorde avec les résultats obtenus par XPS mentionnés précédemment, qui offrent une caractérisation plus détaillée des états d'oxydation des éléments étudiés.

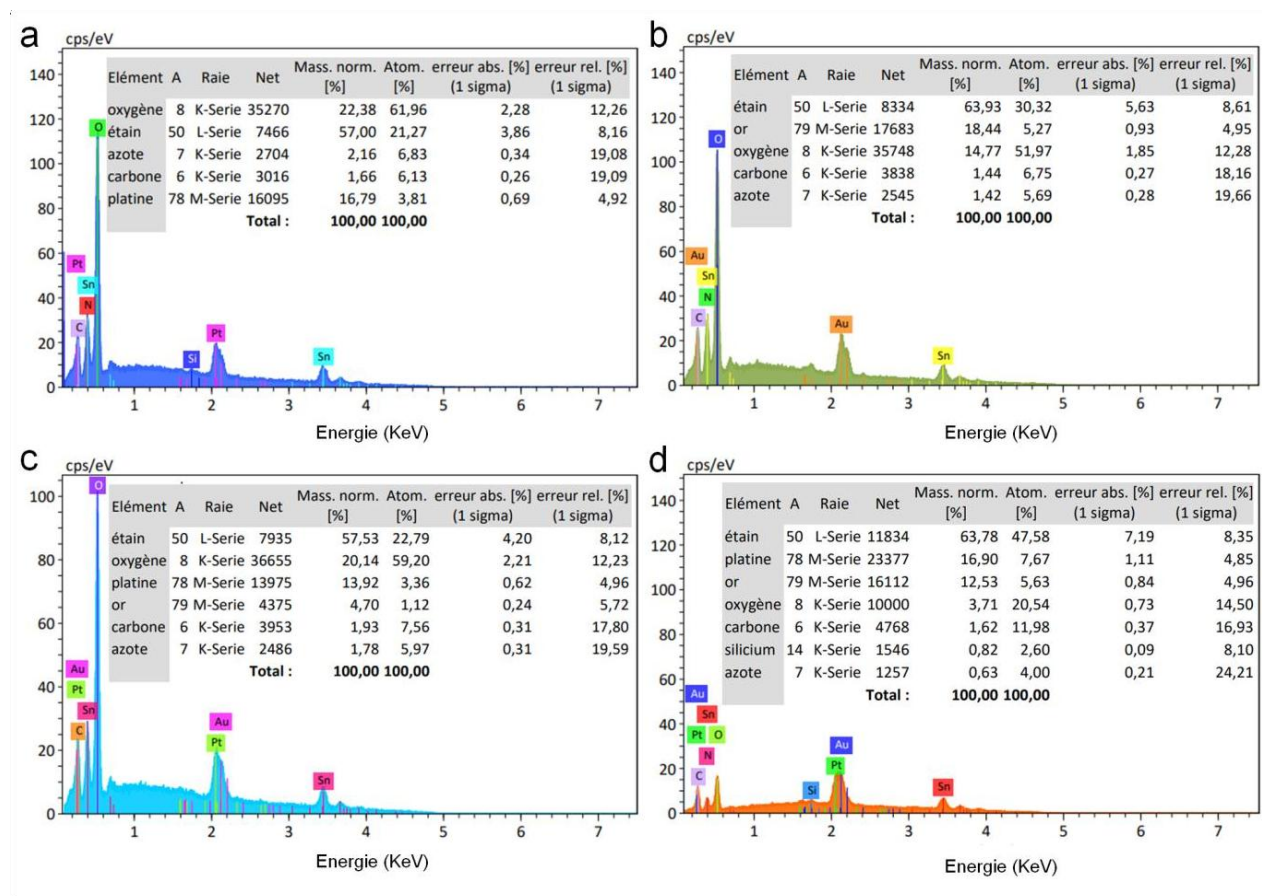
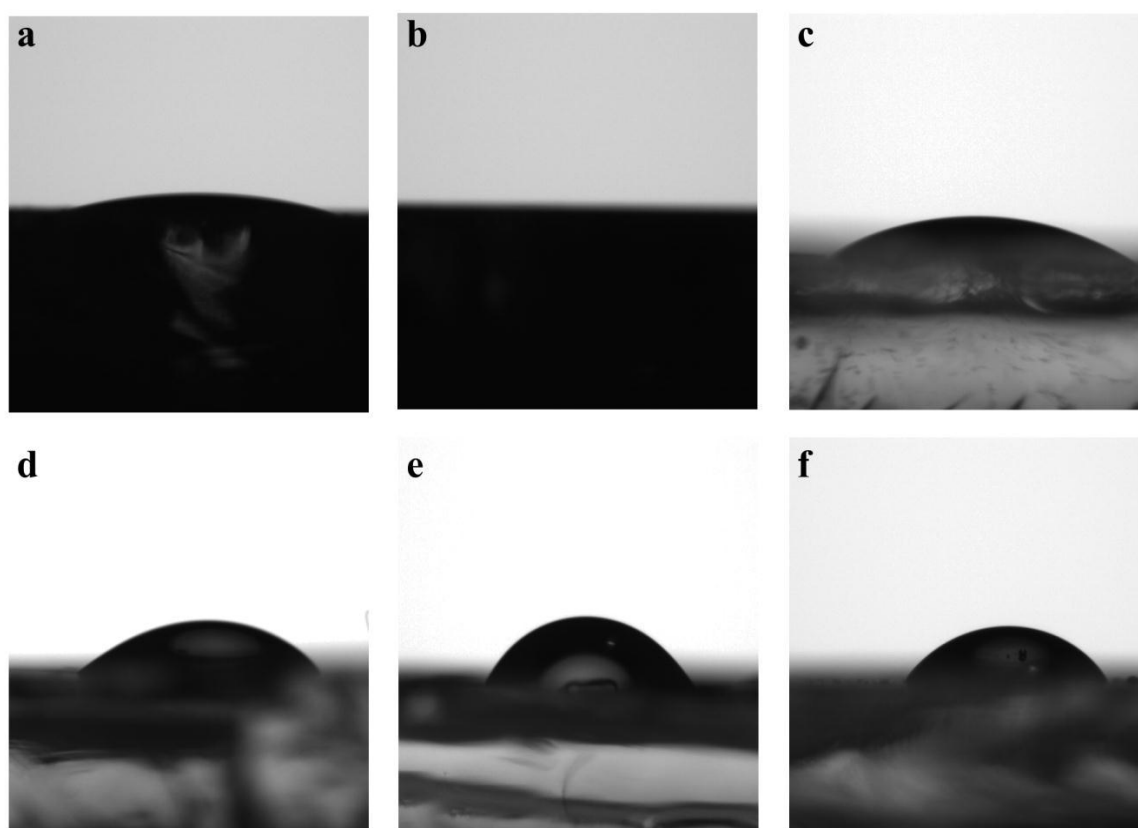


Figure A. III. 4. Spectres d'EDS des CE de (a) Au, (b) Pt, (c) AuPt IED et (d) AuPt DED

### A.III.5. Angle de contact (AC) des CEs

Le contact entre la surface de l'électrode et l'électrolyte est crucial pour l'efficacité du transfert d'électrons à l'interface pendant les réactions électrochimiques. A cette fin, des mesures d'angle de contact ont été effectuées pour étudier le comportement de surface des électrodes élaborées par rapport au solvant acétonitrile, car l'électrolyte iodure utilisé dans les DSSCs est basé sur ce solvant (Figure A. III. 5a-c). A titre de comparaison, des mesures d'angle de contact ont également été réalisées avec de l'eau désionisée. Afin de prendre en compte la mouillabilité de surface des électrodes (Figure A. III. 5d-f). Les mesures d'angle de

contact ont été obtenues pour chaque échantillon en utilisant des gouttes de  $3\mu\text{l}$  du solvant (eau désionisée ou acétonitrile). Nous observons que la surface des électrodes Pt, AuPt IED et AuPt DED présente un caractère solvophile. Nous pouvons constater que les gouttes d'acétonitrile sont bien étalées sur la surface de toutes les électrodes avec de faibles valeurs de l'angle de contact ( $12.1^\circ$ ,  $8.4^\circ$  et  $14.2^\circ$ ). Cependant, une caractéristique hydrophile des surfaces des électrodes est plus prononcé vis-à-vis de l'eau désionisée avec des mesures d'angles de contact de  $61.6^\circ$ ,  $47.5^\circ$  et  $65.4^\circ$ , respectivement. Les résultats démontrent que toutes les surfaces des électrodes ont une bonne zone de contact avec l'acétonitrile, ce qui est bénéfique pour le fonctionnement des DSSCs.



**Figure A. III. 5.** Mesures de l'angle de contact de (a) acétonitrile/Pt, (b) acétonitrile/AuPt IED, (c) acétonitrile/AuPt IED, (d) H<sub>2</sub>O/Pt, (e) H<sub>2</sub>O/AuPt IED, (f) H<sub>2</sub>O/AuPt IED

### A.III.6. Performances électrocatalytiques des CEs sur la réduction de $I_3^-$

Afin de mieux comprendre la cinétique de réaction de réduction de  $I_3^-$  et les propriétés électrocatalytiques des différentes contre électrodes, des analyses par voltammétrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique et polarisation de Tafel ont été réalisées.

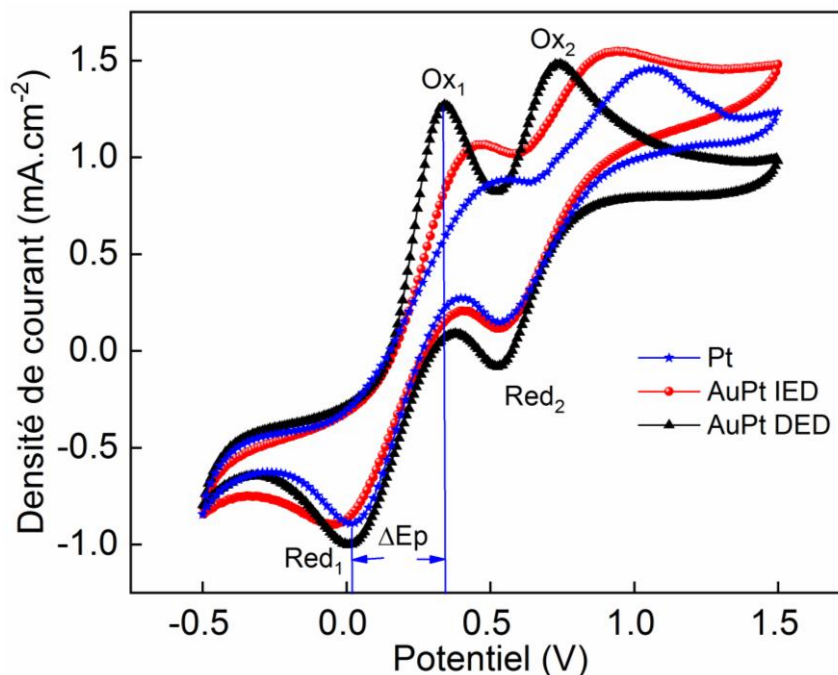
#### A.III.6.1. Voltampérométrie cyclique (CV)

Dans une DSSC (cellule solaire à colorant), la réaction électrochimique catalysée par la CE consiste en la réduction de  $I_3^-$  en  $I^-$  selon la réaction (1) [63].



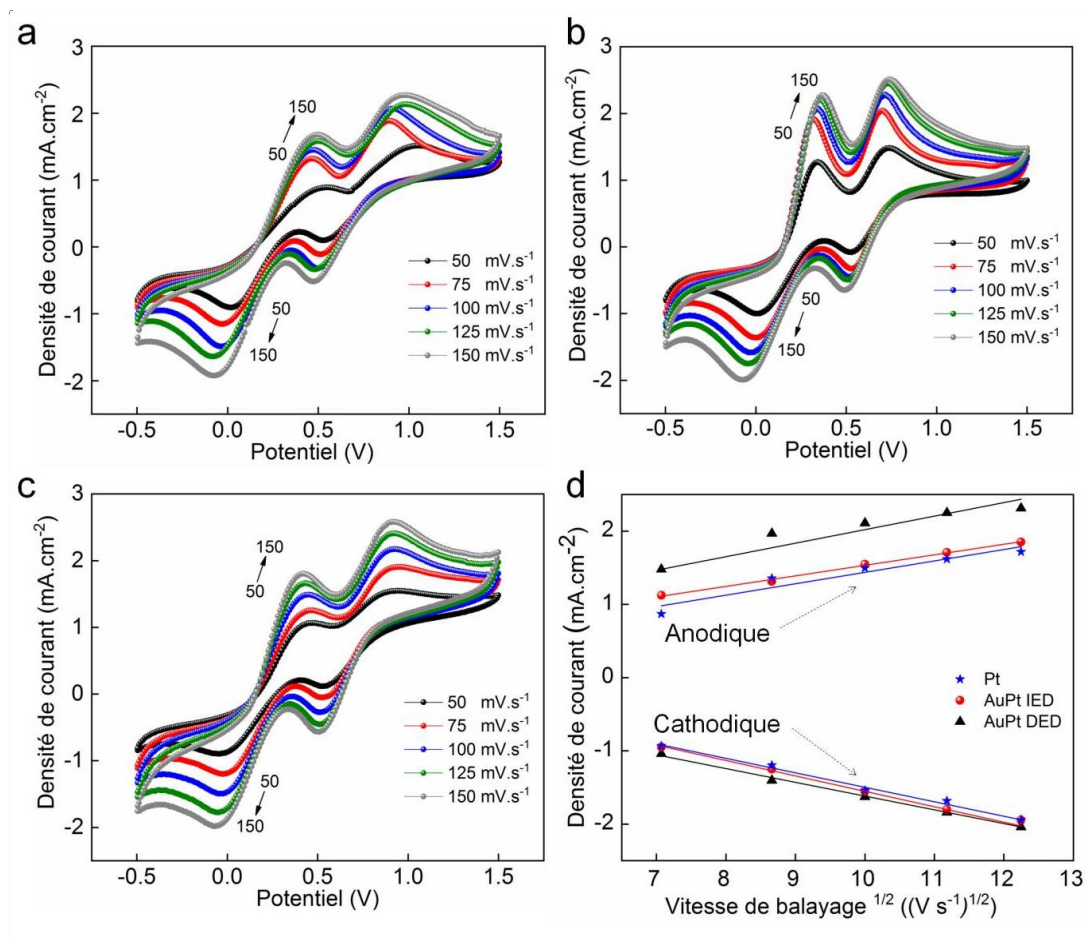
La voltammétrie cyclique (CV) est une technique appropriée pour étudier ce processus de réduction et examiner la capacité électrocatalytique des contre-électrodes ( $CE_S$ ) élaborées. La [Figure A. III. 6](#) illustre les voltamogrammes cycliques des électrodes Pt, AuPt IED et AuPt DED enregistrés à une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , dans une fenêtre de potentiel allant de  $-0.5$  à  $1.5 \text{ V}$ , dans un électrolyte contenant  $10 \text{ mM}$  de  $\text{LiI}$ ,  $1 \text{ mM}$  de  $\text{I}_2$  et  $0.1 \text{ M}$  de  $\text{LiClO}_4$  dans l'acétonitrile. Deux paires redox sont observées. Le premier ( $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$ ) est liée au couple redox de  $I_3^-/I^-$ , et le seconde ( $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$ ) est associée au couple redox de  $\text{I}_2/I_3^-$ . Les valeurs de densité de courant ( $J_{\text{red}}$ ) des pics de réduction  $\text{Red}_1$  qui correspondent à la réaction (1) sont listées dans le [tableau A. III. 2](#). On peut constater que la CE AuPt DED présente un  $J_{\text{red}}$  plus élevé que les autres électrodes, ce qui équivaut à la capacité électrocatalytique élevée de la CE [64], tandis que la CE AuPt IED présente une valeur de  $J_{\text{red}}$  modérément supérieure à celle de la CE Pt. Un autre facteur pour analyser l'activité catalytique des CEs est la séparation pic à pic ( $\Delta E_p$ ) pour la réaction  $I_3^-/I^-$ , qui est liée à la vitesse de réaction redox. Une valeur de  $\Delta E_p$  plus faible est associée à une vitesse de transfert d'électrons plus élevée, ce qui indique des propriétés électrocatalytiques supérieures [9], [63]. Les valeurs de  $\Delta E_p$  des CEs Pt, AuPt IED et AuPt DED sont enregistrées dans le [tableau A. III. 2](#). La valeur de  $\Delta E_p$  de la CE AuPt DED est inférieure à celles des électrodes AuPt IED et Pt, ce qui suggère une cinétique de transfert de charge plus rapide et un comportement électrocatalytique amélioré vis-à-vis de la réduction des ions  $I_3^-$ . Comme mentionné précédemment, l'amélioration de l'activité catalytique de l'électrode bimétallique AuPt DED est principalement due à la contrainte de compression exercée par le matériau Au sur les particules de Pt, ce qui entraîne une augmentation de la densité électronique dans la structure de la bande-d du platine [65]. Cependant, bien que l'AuPt IED soit également une électrode bimétallique, sa capacité

électrocatalytique est moins importante, probablement en raison de la présence uniquement des formes oxydées de Pt dans la composition de l'électrode [66]. L'absence de Pt (0) a entraîné une diminution du potentiel de réduction de  $I_3^-$ , comme on le perçoit clairement dans la courbe CV que le potentiel du pic cathodique  $J_{red}$  de l'électrode AuPt IED est décalé négativement par rapport aux CEs AuPt DED et Pt.



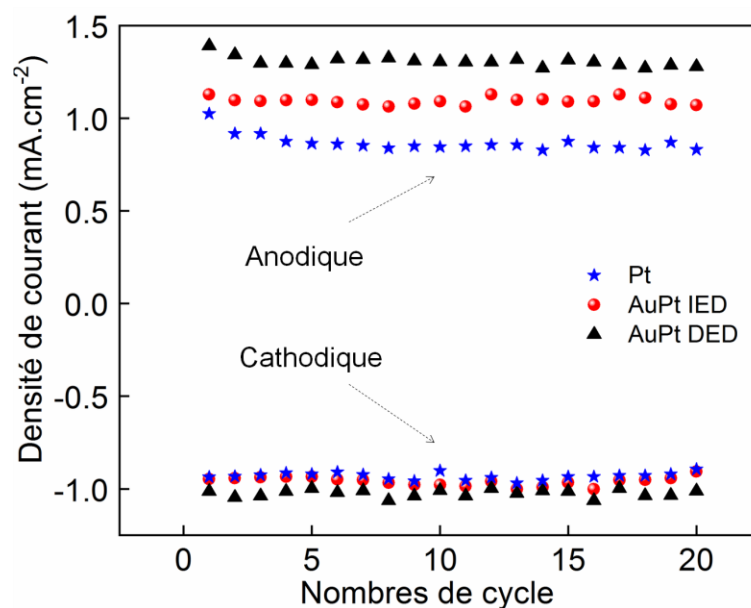
**Figure A. III. 6.** Voltamogrammes cycliques des électrodes Pt/FTO, AuPt IED/FTO et AuPt DED/FTO à une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$

Les voltamogrammes cycliques des systèmes  $I_3^-/I^-$  et  $I_2/I_3^-$  ont été enregistrés à des vitesses de balayage allant de  $50$  à  $150 \text{ mV.s}^{-1}$  sur les électrodes de Pt (Figure A. III. 7a), AuPt IED (Figure A. III. 7b) et AuPt DED (Figure A. III. 7c), où l'on peut observer que lorsque l'on augmente la vitesse de balayage, les pics cathodiques se déplacent légèrement vers le côté négatif et les pics anodiques se déplacent vers le côté positif. De plus, les graphiques de la racine carrée des vitesses de balayage et des densités de courant de pic redox  $I_3^-/I^-$  (Figure A. III. 7d) démontrent une relation linéaire forte, suggérant que la réaction redox sur les CEs élaborées est contrôlée par la diffusion des ions dans l'électrolyte [64].



**Figure A. III. 7.** Voltammogrammes cycliques des électrodes : (a) Pt/FTO, (b) AuPt IED/FTO et (c) AuPt DED/FTO de 50 mV.s<sup>-1</sup> à 150 mV.s<sup>-1</sup> ; (d)  $J_{red/ox}$  vs. vitesse de balayage<sup>1/2</sup>

Afin d'évaluer la stabilité électrochimique des CEs Pt, AuPt IED et AuPt DED, nous avons enregistré les CVs respectives avec 20 cycles consécutifs avec un potentiel allant de -500 à 1500 mV à une vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>. Les graphiques des densités de courant redox du système  $I_3^-/I^-$  en fonction du nombre de cycles sont représentés sur la [figure A. III. 8](#). Comme le montre la [figure A. III. 8](#), les densités de courant de pic cathodique et anodique des CEs élaborées sont restées presque constantes même après 20 balayages successifs, ce qui dénote l'excellente stabilité électrochimique des CEs et l'adhérence forte de Pt et d'au déposés sur le substrat FTO, comparant avec Pt/FTO.

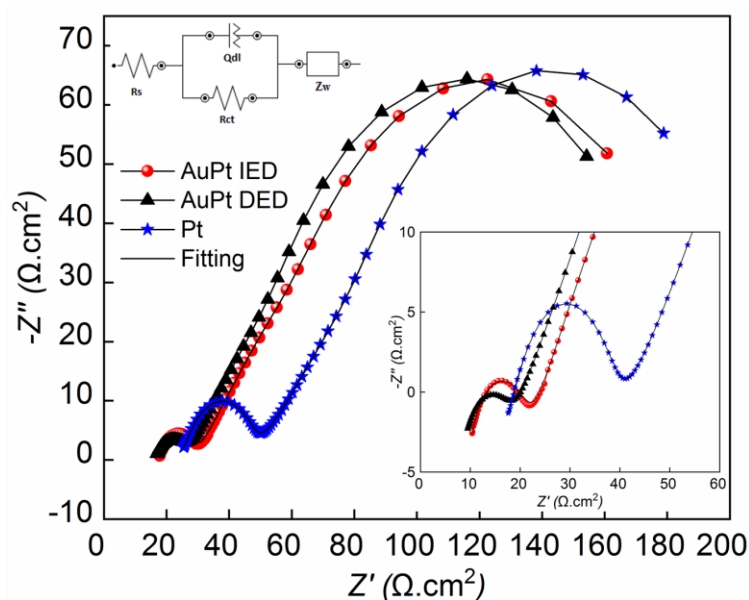


**Figure A. III. 8.**  $J_{red/ox}$  vs. Nombre de cycle des électrodes Pt/FTO, AuPt IED/FTO et AuPt DED/FTO

### A.III.6.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Afin de clarifier le mécanisme des CEs pour la réduction des ions triiodure ( $I_3^-$ ), des mesures EIS ont été effectuées à l'aide d'une cellule comprenant les CEs élaborées et le même électrolyte que celui utilisé dans les dispositifs (10 mM LiI, 1 mM  $I_2$  et 0.1M  $LiClO_4$  dans l'acétonitrile), dans des conditions de circuit ouvert, avec une gamme de fréquences appliquée de  $10^{-2}$  à  $1.5 \times 10^5$  Hz, et avec une amplitude de 0.05 V. La Figure A. III. 9 présente les diagrammes de Nyquist des électrodes Pt, AuPt IED et AuPt DED, ainsi que le circuit équivalent utilisé pour ajuster les spectres EIS à l'aide du logiciel EC lab, représenté en encart. Les diagrammes présentent trois parties de l'impédance [67]. Dans la partie haute fréquence, on peut déterminer le  $R_s$  à phase nulle qui est lié à la résistance du substrat FTO et de la couche catalytique déposée. Le demi-cercle apparaissant dans la gamme de fréquences moyennes correspond à la résistance du transfert de charge pour la réduction de  $I_3^-$  à l'interface électrode/électrolyte ( $R_{ct}$ ). Tandis que le second demi-cercle dans la région des basses fréquences est attribué à la résistance de la diffusion de Warburg des espèces redox dans l'électrolyte ( $Z_w$ ). Les valeurs des paramètres d'impédance évaluées à partir des données EIS ajustées, à savoir  $R_s$ ,  $R_{ct}$ ,  $Z_w$  et  $Q_{dl}$  représentant la capacité de la double couche électrique, sont résumées dans le tableau A. III. 2. On peut constater que la valeur de  $R_s$  des CEs diminue lorsque Au est incorporé dans les électrodes. La diminution de la résistance effective des électrodes contenant de l'or s'explique par la faible résistivité d'au. Il convient de noter que

la valeur de  $R_s$  de l'AuPt DED est inférieure à celle de la couche AuPt IED. La valeur de  $R_{ct}$  est directement liée à l'activité électrocatalytique des électrodes, et elle doit être aussi petite que possible pour de meilleures performances des cellules. D'après le [tableau A. III. 2](#), les valeurs de  $R_{ct}$  des électrodes sont de l'ordre de Pt ( $24.4 \Omega.cm^2$ ) > AuPt IED ( $11.6 \Omega.cm^2$ ) > AuPt DED ( $9.2 \Omega.cm^2$ ), ce qui implique que le processus de transfert de charge pour la réduction de  $I_3^-$  sur les électrodes contenant AuPt est plus rapide que sur la CE Pt pure. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs de  $\Delta E_p$  de ces CE; l'augmentation de  $R_{ct}$  est cohérente avec l'augmentation de  $\Delta E_p$ . De plus, l'électrode de Pt a une résistance à la diffusion plus élevée que les électrodes AuPt DED et AuPt IED, ce qui indique que l'Au a contribué à favoriser le transport des espèces redox dans les films catalytiques déposés. D'autre part, l'électrode AuPt DED présente la meilleure diffusivité des ions en raison de sa morphologie de surface avec de petites particules dispersées, contrairement à la morphologie plus empilée de la CE AuPt IED ou de la CE Pt. De plus, l'électrode AuPt DED possède la valeur  $Q_{dl}$  la plus élevée, fournie par sa grande surface active, comme le suggère à juste titre sa morphologie de petites particules. Cette constatation confirme l'amélioration de la capacité électrocatalytique de la CE Pt suite à l'ajout d'Au dans sa composition. Cependant, nous notons une meilleure activité pour la CE AuPt DED que pour la CE AuPt IED, ce qui est en accord avec les résultats des CV précédents.



**Figure A. III. 9.** Diagrammes de Nyquist des électrodes Pt, AuPt IED, AuPt DED, avec en insertion un circuit équivalent

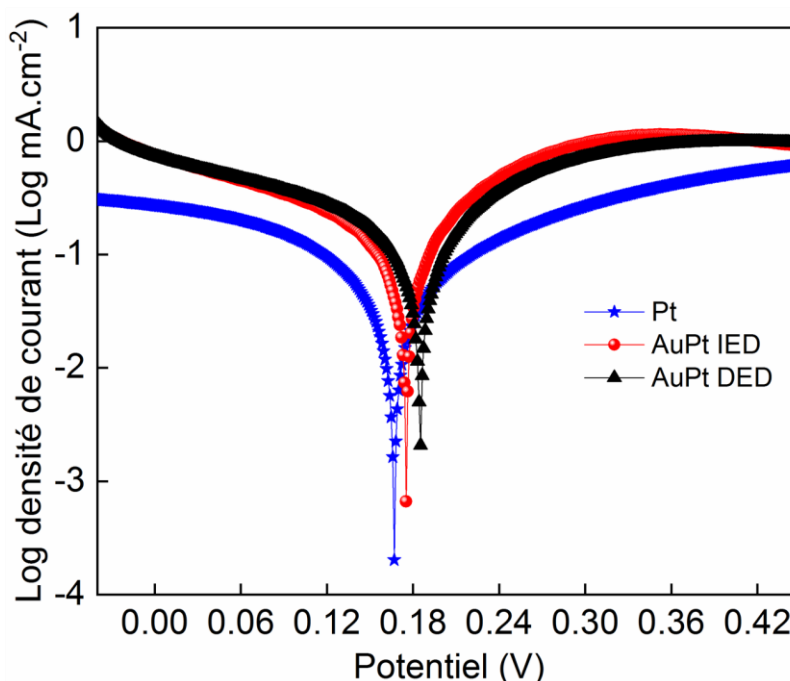
### A.III.6.3. Polarisation de Tafel (PA)

Afin de confirmer les propriétés électrocatalytiques des électrodes élaborées, une analyse de polarisation de Tafel a été réalisée dans l'électrolyte contenant 10 mM LiI, 1 mM I<sub>2</sub> et 0.1M LiClO<sub>4</sub> dans l'acétonitrile, dans une fenêtre de potentiel allant de -40 à 450 mV, à une vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>. Les courbes de Tafel obtenues dans la [figure A. III. 10](#). présentent la densité de courant logarithmique en fonction du potentiel. Les branches anodique et cathodique des tracés de Tafel montrent une pente plus importante pour l'électrode AuPt DED par rapport aux pentes correspondantes des électrodes AuPt IED et Pt, ce qui indique un taux de réaction plus élevé sur cette électrode [68]. De plus, la valeur de la densité de courant d'échange (J<sub>0</sub>), qui est étroitement liée à la capacité des électrodes à catalyser la réaction redox I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> [69], a été estimée à partir des points d'intersection extrapolés des parties linéaires des branches anodique et cathodique dans la zone de Tafel. Les valeurs de J<sub>0</sub> obtenues sont listées dans le [tableau A. III. 2](#). La CE AuPt DED possède un J<sub>0</sub> de 0.19 mA.cm<sup>-2</sup>, qui est supérieur au J<sub>0</sub> de la CE AuPt IED (0.17 mA.cm<sup>-2</sup>), et à celui de la CE Pt (0.09 mA.cm<sup>-2</sup>). Cela signifie que l'activité électrocatalytique pour la réduction du triiodure est la plus efficace avec la CE AuPt DED. De plus, on peut voir dans le [tableau A. III. 2](#) qu'une valeur de J<sub>0</sub> plus élevée implique un R<sub>ct</sub> plus faible selon l'équation ([Eq A. II. 1](#)), où J<sub>0</sub> varie inversement avec R<sub>ct</sub> [69].

$$J_0 = \frac{RT}{nFR_{ct}} \quad \text{Eq.A.II.1}$$

R est la constante des gaz, T est la température absolue, n est le nombre d'électrons transférés lors de la réduction de I<sub>3</sub><sup>-</sup> en I<sup>-</sup>, F est la constante de Faraday.

De plus, comme on peut le voir dans le [tableau A. III. 2](#), les densités de courant de diffusion limite (J<sub>lim</sub>) étaient de 1.56 mA.cm<sup>-2</sup>, 1.45 mA.cm<sup>-2</sup> et 0.33 mA.cm<sup>-2</sup> pour les CE AuPt DED, AuPt IED et Pt, respectivement, ce qui suggère que les électrodes AuPt DED et AuPt IED ont une plus grande activité catalytique pour la réduction de I<sub>3</sub><sup>-</sup> [68].



**Figure A. III. 10.** Courbes de polarisation de Tafel des contre électrodes Pt, AuPt IED et AuPt DED à  $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

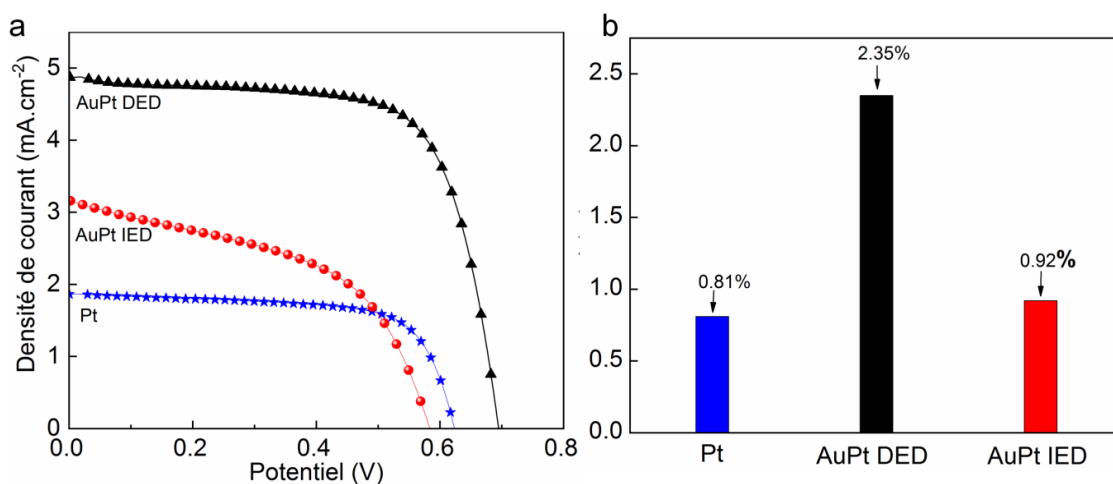
**Tableau A. III. 2.** Paramètres électrochimiques des CEs Pt, AuPt IED, AuPt DED

CEs	$J_{\text{red}}$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$\Delta E_p$ (mV)	$R_s$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	$R_{\text{ct}}$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	$Q_{\text{dl}}$ ( $\text{mF}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$Z_w$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	$J_0$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$J_{\text{lim}}$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
Pt	0.89	510	24.8	24.4	0.4	39.5	0.09	0.33
AuPt IED	0.90	466	17.5	11.6	1.2	37.2	0.17	1.45
AuPt DED	1.01	330	16.2	9.2	2.4	34.6	0.19	1.56

### A.III.7. Performances photovoltaïques des DSSCs

La figure A. III. 11a présente les courbes de densité de courant en fonction de la tension (J-V) pour des DSSCs utilisant différentes CEs : Pt, AuPt IED et AuPt DED, le tout sous un éclairage de  $100\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Le tableau A. III. 3 résume les paramètres photovoltaïques clés : tension en circuit ouvert ( $V_{\text{oc}}$ ), densité de courant de court-circuit ( $J_{\text{sc}}$ ), facteur de remplissage (FF) et efficacité de conversion ( $\eta$ ). Comme le montre la figure A. III. 11b, les DSSCs avec les CEs AuPt DED, AuPt IED et Pt atteignent des efficacités de conversion de 2.35%, 0.92% et 0.81% respectivement, et ceci est en concordance avec les valeurs de  $J_0$  et  $J_{\text{red}}$ . L'utilisation

des CEs bimétalliques AuPt conduit à une efficacité supérieure par rapport à l'utilisation de Pt seule, principalement en raison d'une  $J_{sc}$  plus élevée. Etant donné que la même photoanode a été utilisée dans chaque configuration, les variations de performances observées sont directement attribuables aux propriétés des CEs. L'ajout d'au à la CE de platine contribue donc significativement à l'augmentation de  $J_{sc}$ . La CE AuPt DED offre de meilleures performances que la CE AuPt IED. La diminution des performances cette dernière est reliée par le décalage du pic cathodique vers la partie négative comme indiqué dans les résultats de CVs ci-dessus. De plus, l'électrode AuPt DED présente le  $J_{red}$  le plus élevé et le  $\Delta E_p$  le plus faible, et par conséquent, les paramètres photovoltaïques les plus élevés (tableau A. III. 3). Les résultats de la CV sont parfaitement compatibles avec les valeurs d'efficacité des DSSCs correspondantes. Les études antérieures de [Noh et al.] ont montré qu'une CE bicouche Au/Pt présente une efficacité supérieure à celle du Pt seul [70]. L'introduction d'une couche d'au sous le platine crée une contrainte de compression dans la couche de Pt, améliorant ainsi sa fonctionnalité catalytique. Dans cette étude, nous avons optimisé la capacité catalytique en mélangeant des particules d'au et de Pt en une seule couche, en utilisant des techniques de dépôt électrochimique directe (DED) et indirecte (IED). L'interconnexion entre les particules d'au et de Pt semble plus efficace dans la structure AuPt DED que dans la AuPt IED, renforçant ainsi l'effet de contrainte de compression sur le Pt. De plus, l'analyse MEB suggère que l'augmentation  $J_{sc}$  est due à la grande surface de la CE AuPt DED, avec des nanoparticules de Pt/Au petites et homogènement distribuées, offrant une plus grande quantité de sites actifs pour la réduction de  $I_3^-$  [71]. En revanche, la CE AuPt IED présente des valeurs de  $V_{oc}$  et FF plus faibles que les CEs AuPt DED et Pt. L'analyse XPS révèle que la CE AuPt IED contient du platine sous forme d'oxydes Pt (II) et Pt (IV), mais pas de platine métallique Pt (0). Or, la réduction des ions  $I_3^-$  est plus efficace sur une surface de Pt (0) [28]. Par conséquent, une surtension supplémentaire est nécessaire pour la réduction du triiodure sur la CE AuPt IED dépourvue de Pt (0). Puisque la différence de potentiel entre le niveau de Fermi de la photoanode et le potentiel redox  $I_3^-/I^-$  détermine  $V_{oc}$  [72], l'augmentation de la surtension de réduction entraîne une diminution de  $V_{oc}$  et, par conséquent, une réduction du FF, comme observé pour la cellule utilisant la CE AuPt IED. Cependant, la présence d'au améliore la  $J_{sc}$ , ce qui permet à la DSSC basée sur AuPt IED de maintenir une efficacité relativement supérieure à celle de la cellule basée sur Pt. En conclusion, l'ajout d'au au Pt favorise l'activité électrochimique des CEs, augmentant ainsi  $J_{sc}$  et, par conséquent, l'efficacité globale ( $\eta$ ).



**Figure A. III. 11.** (a) Densité de courant vs. la tension (J-V) pour des DSSCs avec des CE de Pt, AuPt IED et AuPt DED sous un éclairage de 100 mW.cm<sup>-2</sup>, (b) Histogramme de l'efficacité photovoltaïque pour les CE

**Tableau A. III. 3.** Paramètres photovoltaïques des DSSCs avec les CE de Pt, AuPt IED et AuPt DED

CEs	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF	η (%)
Pt	1.86	0.62	0.69	0.81
AuPt IED	3.16	0.58	0.49	0.92
AuPt DED	4.87	0.69	0.69	2.35

### A.III.8. Conclusion

Des CE pour les DSSCs à base de nanostructures d'AuPt ont été élaborées sur des substrats FTO par des méthodes d'électrodéposition directe et indirecte : la voltammétrie cyclique pour la CE AuPt DED et la chronoampérométrie suivi par la chronopotentiométrie pour la CE AuPt IED, respectivement. Différentes morphologies ont été obtenues : un chargement de petites nanoparticules d'AuPt très dispersées pour la CE AuPt DED et une morphologie dendritique compacte pour la CE AuPt IED. Il a été révélé que la CE AuPt DED comprend un pourcentage plus élevé d'Au et Pt métalliques, alors qu'aucun Pt métallique n'a été détecté dans la CE AuPt IED. L'utilisation des matériaux AuPt DED et AuPt IED comme contre électrodes dans les DSSCs a entraîné une amélioration marquée de leurs paramètres photovoltaïques par rapport à la DSSC d'une CE en Pt. Cette amélioration de l'efficacité a été clarifiée par l'analyse CV, EIS et PA qui a montré une capacité électrocatalytique supérieure,

une vitesse de transfert de charge accrue et une résistance interne réduite des CEs bimétalliques AuPt par rapport à la CE en Pt seule, confirmant l'effet promotionnel de l'or sur les propriétés électroniques des CEs AuPt. Cependant, la CE AuPt DED a fourni des performances supérieures à la CE AuPt IED en raison de sa surface avec de petites particules d'AuPt à l'échelle nanométrique ainsi que sa teneur plus élevée en Pt et Au métalliques. De plus, l'AuPt DED favorise une connexion plus intime entre l'or et le platine que l'AuPt IED, favorisant l'effet bénéfique d'Au sur le Pt.

L'analyse électrochimique démontre la performance considérable de l'électrode AuPt DED envers la réduction de  $I_3^-$  et les perspectives prometteuses pour l'application photovoltaïque « DSSC ».

Partie B : Synthèse et caractérisation  
d'un matériau quaternaire hybride  
« BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> » pour  
la dégradation de Rhodamine B et du  
Furfural sous irradiation visible:  
application photocatalytique.

---

## Introduction

---

Les méthodes classiques de traitement des eaux usées peinent souvent à éliminer efficacement les polluants présents à faibles concentrations. Les procédés d'oxydation avancés (POA), notamment la photocatalyse hétérogène, offrent des solutions prometteuses pour la dépollution environnementale. Cette technique utilise des semi-conducteurs activés par lumière pour générer des espèces radicalaires hautement réactives capables de dégrader les polluants organiques. Si des semi-conducteurs comme le TiO<sub>2</sub> et le ZnO nécessitent une activation par lumière UV [42, 43], d'autres tels que le Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [44, 45], le Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [46, 47], le WO<sub>3</sub> [48, 49], et le Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [50–52] présentent une activité sous lumière visible. Les photocatalyseurs à base de bismuth, y compris l'oxyde de bismuth, le sulfure de bismuth, les oxyhalogénures de bismuth (BiOX ; X = Cl, Br et I) [53–55], la pérovskite comme BiVO<sub>4</sub> [56–58], Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> [59, 60] et l'oxyde d'Aurivillius comme Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> [61–63], ont été largement étudiés pour leurs applications dans la dégradation des polluants, la production d'hydrogène et la photoréduction du CO<sub>2</sub> et des métaux lourds tels que le chrome hexavalent. Un photocatalyseur idéal doit être non toxique, recyclable et chimiquement stable, possédant une surface élevée et présentant un faible taux de recombinaison des paires électron-trou photo-générées. L'obtention de ces propriétés peut être facilitée par le dopage métallique ou non métallique et par la combinaison de différents semi-conducteurs pour former des composés hétérostructurés. La sélection de semi-conducteurs spécifiques ou leur combinaison avec d'autres semi-conducteurs possédant une énergie de bande interdite ( $E_g$ ) étroite et présentant des bandes de conduction (BC) et de valence (BV) correctement positionnées est essentielle pour des applications telles que la dégradation des polluants persistants, la production d'hydrogène ou la facilitation de la réduction photocatalytique du CO<sub>2</sub>. Bien que le Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> pur ait une bande interdite relativement étroite (2,3-2,9 eV), il est confronté à deux limitations importantes : une recombinaison électron-trou rapide et une faible surface spécifique (5-12 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) [64–66]. Pour surmonter ces limitations, diverses stratégies ont été explorées, notamment le dopage avec des métaux nobles [67–69], des métaux [70–75] et des non-métaux [76–78], ainsi que le développement de photocatalyseurs hétérostructurés qui offrent un faible taux de recombinaison électron-trous et une surface spécifique plus élevée. Les progrès récents dans la formation d'hétérojonctions en combinant des semi-conducteurs sont apparus comme une approche prometteuse pour améliorer les performances

photocatalytiques sous la lumière visible, afin de relever les défis environnementaux et énergétiques urgents. Ces combinaisons suppriment efficacement la recombinaison électron-trou, augmentent la surface spécifique et optimisent l'énergie de la bande interdite. L'intégration de deux ou plusieurs semi-conducteurs distincts permet d'améliorer le transfert d'électrons entre eux, à condition que les positions de leurs bandes soient étroitement alignées. Cela facilite la séparation des paires électron-trou photogénérées tout en minimisant la recombinaison, améliorant ainsi de manière significative l'efficacité photocatalytique des composites hétérostructurés. Notamment, la plupart des recherches se sont concentrées sur les hétérojonctions impliquant deux semi-conducteurs, avec un accent particulier sur celles basées sur  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , y compris des combinaisons telles que  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$  [79, 80],  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{ZnO}$  [81, 82],  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_3$  [83, 84],  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{S}_3$  [85–87],  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{WO}_3$  [88, 89],  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{BiOBr}$  [88–90],  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{BiOI}$  [91, 92],  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{BiOCl}$  [124],  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgI}$  [125] et  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$  [95–97]. Le développement de systèmes semi-conducteurs ternaires basés sur  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  est relativement rare dans la littérature. Par exemple, Zhang et al. [129] ont développé un photocatalyseur ternaire  $\text{CuInS}_2/\text{BiOI}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  pour la dégradation du 2,4-dichlorophénol (DCP). De même, Hasija et al [130] ont préparé une hétérojonction  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  pour la dégradation photocatalytique du sulfaméthoxazole (SMX). Par ailleurs, Wu et al [131] ont synthétisé une hétérojonction  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{MnWO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ , qui s'est révélée efficace pour dégrader l'iodohydrine. D'autre part, Beirami et al [132] ont synthétisé un nano-photocatalyseur hétérogène  $\text{CdSe}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$  pour l'élimination de la bétaméthasone sous lumière visible. Cependant, à notre connaissance, aucune étude n'a encore exploré les systèmes quaternaires basés sur  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ . En outre, la combinaison de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  avec  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{BiOBr}$  et  $\text{BiOI}$  n'a pas encore été étudiée.

Dans ce travail et pour la première fois, nous avons synthétisé avec succès une hétérojonction quaternaire composée de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{BiOBr}$  et  $\text{BiOI}$ . Ce composite a montré une excellente efficacité photocatalytique sous lumière visible pour la dégradation de la Rhodamine B (RhB) et le Furfural, à des concentrations plus élevées que celles rapportées dans des études antérieures portant sur la photodégradation à faible concentration de ces deux polluants. Les performances photocatalytiques du photocatalyseur quaternaire synthétisé ont été évaluées en comparaison avec celles du  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et d'une série de photocatalyseurs préparés sur la base des contributions individuelles des composants semi-conducteurs majeurs, binaires et ternaires hétérostructurés.

La recherche présentée s'articule autour d'une triple approche méthodologique développée dans trois chapitres complémentaires.

Le Chapitre I présente une revue de la littérature qui établit les fondements théoriques du travail de recherche. Il débute par des définitions essentielles, puis propose une comparaison entre les méthodes traditionnelles et modernes de traitement des eaux usées, avec un accent particulier sur les procédés d'oxydation avancée (POA). La photocatalyse hétérogène y est abordée en détail, tant au niveau de ses principes que de ses avantages et limites, ainsi que la classification des semi-conducteurs impliqués dans ces réactions. Le chapitre explore également les matériaux de type pérovskite, en décrivant leur structure, leurs différentes formes (hybrides, inorganiques, à double cation), leurs méthodes de synthèse, ainsi que les modifications possibles par dopage ou hétérostructuration. Enfin, il met en lumière les applications environnementales des pérovskites, notamment dans la dépollution de l'eau.

Le deuxième chapitre décrit de manière approfondie les techniques de fabrication des catalyseurs ainsi que les protocoles expérimentaux et les conditions opératoires mis en œuvre pour chaque étape des analyses de caractérisation, des tests photocatalytiques, et des études de photodégradation de RhB et de Furfural.

Dans le troisième chapitre sont exposés les propriétés structurales, texturales, morphologiques, et optiques ainsi que les résultats de l'étude de la photodégradation du RhB et le furfural en présence des catalyseurs actifs dans le visible. Une analyse des paramètres expérimentaux a permis de sélectionner le meilleur catalyseur de cette série et de déterminer les conditions expérimentales optimales. Le processus de photodégradation est ensuite modélisé, la réutilisation et la stabilité du photocatalyseur quaternaire ont été évaluées. Pour mieux comprendre les voies de dégradation et le mécanisme photocatalytique impliqué, des expériences d'extinction des piègeurs de radicaux ont également été réalisées.

Enfin, la conclusion résume l'ensemble des résultats et propose quelques perspectives à ce travail.

## Chapitre B.I : Revues de la littérature

---

### B.I.1. Méthodes classiques de traitement des eaux usées

Le traitement des effluents est primordial pour la durabilité environnementale, la préservation de la santé collective et la gestion efficace des approvisionnements en eau. Les eaux usées non traitées contiennent divers contaminants (bactéries, virus, agents pathogènes, polluants chimiques) qui peuvent causer des maladies hydriques graves et nuire aux écosystèmes aquatiques en provoquant l'eutrophisation et l'accumulation de substances toxiques.

Un traitement adéquat permet de réutiliser l'eau pour l'irrigation, l'industrie et la recharge des nappes phréatiques, contribuant ainsi à la conservation des ressources en eau. Les technologies conventionnelles d'épuration constituent l'épine dorsale des systèmes d'épuration des eaux usées industrielles et municipales [133]. Ces procédés sont élaborés pour retirer une majorité des impuretés des substances polluantes des effluents avant leur restitution au milieu naturel.

- 1. Traitement primaire** : Cette première phase de l'épuration des eaux usées a pour principal objectif d'éliminer les gros solides et les débris flottants [134]. Les principaux processus impliqués dans le traitement primaire comprennent le dégrillage et le dessablage. Les eaux usées passent à travers des grilles pour éliminer les gros objets tels que les bâtons, les plastiques et les chiffons [135]. Les dessableurs ou les bassins de sédimentation sont utilisés pour décanter les particules inorganiques lourdes, telles que le sable et le gravier, qui peuvent endommager les équipements en aval [136].
- 2. Traitement secondaire** : Les processus de cette phase se concentrent sur l'élimination des composés biodégradables et des solides en suspension des effluents [137]. Ces procédés s'appuient sur les activités des micro-organismes pour décomposer les contaminants organiques. Les eaux usées sont mélangées à une culture microbienne (boues activées) dans des bassins d'aération, ce qui facilite la dégradation biologique des polluants organiques [138]. Ils sont ensuite répartis sur une couche de graviers ou

un support synthétique recouvert d'un biofilm microbien, où la matière organique est oxydée biologiquement [139].

Les boues activées, un sous-produit du traitement secondaire des eaux usées, sont converties en une ressource précieuse pour l'agriculture grâce à une série d'étapes soigneusement planifiées dans la production de bio-engrais [140]. Le traitement secondaire est suivi de procédures de déshydratation afin de réduire le taux d'humidité des boues activées. Ensuite, des méthodes de stabilisation telles que la digestion aérobie ou anaérobie sont utilisées pour se débarrasser des agents pathogènes et réduire la quantité de matière organique [141]. Une fois stabilisées, les boues peuvent être compostées pour améliorer leur profil nutritionnel et garantir l'élimination de tout contaminant éventuel. La composition du bio-engrais peut être optimisée en ajoutant davantage d'additifs organiques ou minéraux [142]. Des protocoles rigoureux de contrôle de la qualité sont appliqués afin de répondre aux exigences légales et garantir l'efficacité et la sécurité du produit fini. Après la production de biofertilisants, ces engrais sont testés sur différentes plantes pour vérifier le taux de croissance et la production.

**3. Traitement tertiaire** est une phase avancée qui vise à optimiser qualité des eaux usées traitées, en particulier à des fins spécifiques telles que la réutilisation de l'eau ou le rejet dans des environnements sensibles [143]. Les méthodes de traitement tertiaire comprennent la filtration, la désinfection et l'élimination des nutriments en éliminant les excès de nutriments comme l'azote et le phosphore. Des techniques telles que les filtres à sable, les filtres multimédias ou la filtration membranaire (microfiltration, ultrafiltration) sont utilisées afin de retirer les matières en suspension restants et les particules fines [144]. La désinfection chimique (chloration, ozonation) ou physique (irradiation UV) est appliquée pour éliminer les agents pathogènes et les nutriments indésirables et garantir la sécurité microbienne des eaux usées traitées. Le traitement tertiaire est principalement utilisé pour l'épuration de l'eau dans le but de la rendre consommable en utilisant différentes techniques.

### **B.I.2. Procédés d'oxydation avancés**

Les procédés avancés de l'épuration des effluents vont au-delà des processus conventionnels pour assurer une élimination plus efficace des polluants, notamment les contaminants difficiles à traiter ou dans le cadre d'usages spécifiques de recyclage de l'eau

[145]. Parmi ces technologies, on retrouve les bioréacteurs à membrane, les procédés d'oxydation avancés (POA), les piles à combustible microbiennes, l'élimination biologique améliorée du phosphore et les zones humides artificielles et systèmes de traitement naturels.

Les POA reposent sur la production de radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ), des agents oxydants hautement réactifs responsable sur la dégradation des polluants organiques récalcitrants dans les effluents [146]. Ces procédés sont particulièrement efficaces pour éliminer les micropolluants persistants tels que les résidus pharmaceutiques, les pesticides, les perturbateurs endocriniens et autres substances toxiques.

Les POA les plus fréquemment employés pour l'épuration avancée des effluents comprennent:

- **L'oxydation à l'ozone ( $\text{O}_3$ )** : Injection d'ozone dans les eaux usées permet d'oxyder les contaminants organiques, d'éliminer la couleur et de détruire les agents pathogènes [116,117]. Ce procédé est efficace contre un large éventail de polluants, mais il peut générer des sous-produits indésirables [149].
- **L'irradiation UV** : La lumière ultraviolette (UV), associée à des composés oxydants comme le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ou à des catalyseurs, génère des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) qui accélèrent l'oxydation des polluants organiques [150].
- **Le procédé Fenton et photo-Fenton** : Ce procédé s'appuie sur l'interaction entre le fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) afin de produire des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ). Elle est particulièrement efficace dans l'épuration des effluents industriels et peut être optimisée par irradiation UV pour améliorer l'élimination des polluants organiques [151].
- **L'oxydation électrochimique** : L'application d'un courant électrique dans une solution d'eau usée permet de générer des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) à partir de l'eau elle-même, favorisant la dégradation des polluants. Cette méthode est efficace, bien que son coût énergétique puisse être un inconvénient.
- **La photocatalyse hétérogène** : Utilise des catalyseurs comme le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) activé par une source d'irradiation pour produire des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) qui oxydent les polluants. Cette technique est prometteuse pour la dégradation des contaminants émergents.

### B.I.3. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène constitue une méthode innovante pour traiter la pollution environnementale. Grâce à l'utilisation de semi-conducteurs tels que le TiO<sub>2</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub> et CdS, elle permet la dégradation de polluants organiques persistants sous l'action de la lumière solaire ou ultraviolette. Ce procédé présente de nombreux atouts, notamment pour sa facilité d'application, sa faible consommation énergétique et l'absence de sous-produits toxiques [152].

#### B.I.3.1. Principe

La photocatalyse hétérogène, comme de nombreux autres procédés chimiques, se développe suivant un mécanisme divisé en plusieurs étapes :

- **Absorption de photons** : Pour que la photocatalyse hétérogène ait lieu, le catalyseur doit d'abord être activé. Cette activation est induite sur l'absorption de photons possédant une énergie au moins équivalente à celle du gap énergétique (E<sub>g</sub>). Lorsqu'un photon est absorbé, un électron de la BV est stimulé et franchit l'écart d'énergie pour atteindre la BC, laissant derrière lui une vacance électronique. Ce phénomène donne ainsi naissance à une paire électron-trou.
- **Formation de radicaux** : Les trous présents dans la BV peuvent réagir avec les molécules d'eau (H<sub>2</sub>O) pour produire des radicaux hydroxyles (OH<sup>•</sup>), de puissants agents oxydants. Parallèlement, les électrons situés dans la BC peuvent interagir avec le dioxygène (O<sub>2</sub>) pour générer des radicaux superoxydes (O<sub>2</sub><sup>-</sup>).
- **Réactions d'oxydation et de réduction** : Ces radicaux réagissent avec les contaminants présents, entraînant leur oxydation ou leur réduction. Dans le cadre de la dépollution environnementale, les polluants organiques peuvent ainsi être dégradés en produits inoffensifs tels que le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et l'eau (H<sub>2</sub>O).
- **Recombinaison des porteurs de charge** : Une fraction des électrons et des trous peut se recombiner, ce qui diminue l'efficacité du processus photocatalytiques. La réduction de cette recombinaison constitue cependant un défi majeur pour améliorer les performances du procédé.

### B.I.3.2. Applications

La photocatalyse hétérogène est bien connue pour un éventail d'applications environnementales, y compris les suivantes :

- **Traitement de l'eau** : Élimination des polluants organiques et inorganiques pour rendre l'eau potable.
- **Purification de l'air** : Destruction des composés organiques volatils et des gaz toxiques.
- **Décomposition des polluants industriels** : Teintures, pesticides, solvants, etc.
- **Désinfection de surfaces** : domaine biomédical.

### B.I.4. Semi-conducteurs « SC »

Ce sont des matériaux dont les caractéristiques électriques se situent entre celles des conducteurs et des isolants. Leur capacité à conduire l'électricité dépend de certaines conditions.

#### B.I.4.1. Classification

Les semi-conducteurs (SC) peuvent être classés dans les catégories suivantes [153]:

- **Semi-conducteur intrinsèque** :

C'est un matériau extrêmement pur, ne contenant pratiquement aucune impureté. Dans ce type de SC, le nombre d'électrons dans la bande de conduction (BC) est égal au nombre de trous dans la bande de valence (BV). Le gap énergétique est très faible, le déplacement de certains électrons de la BV vers la BC devient possible suite à une excitation, même à température ambiante. Cette transition génère une paire électron-trou, ce qui permet au matériau de conduire partiellement le courant.

- **Semi-conducteur extrinsèque** :

Les semi-conducteurs dont il est question ici sont dits extrinsèques, car leur état pur est modifié intentionnellement par l'ajout de très faibles quantités d'impuretés. Ces impuretés,

appelées dopants ou agents dopants, sont introduites en proportions infimes - typiquement de l'ordre de 0.01 ppm, soit une part pour cent millions. Le choix des dopants n'est pas aléatoire : ils possèdent soit cinq électrons de valence (dopants pentavalents), soit seulement trois (dopants trivalents). Ces deux types de dopage permettent de créer deux catégories de semi-conducteurs extrinsèques : les SCs de type N et ceux de type P.

Les dopants pentavalents, comme l'antimoine, sont appelés impuretés donneuses. En effet, leur cinquième électron, qui n'est pas requis pour former des liaisons covalentes, reste libre et peut facilement rejoindre la BC sans créer de trou dans la BV, puisqu'il est en excès. Ainsi, après dopage, le matériau initial contient un plus grand nombre d'électrons comparé au nombre de trous, ce qui caractérise un SC de type N. À l'inverse, l'introduction d'un dopant trivalent comme le bore, qui ne dispose que de trois électrons de valence, entraîne une carence électronique dans la structure cristalline. Ce manque crée un trou, autrement dit une lacune électronique dans la BV. Ces dopants « accepteurs » donnent naissance à des SCs de type P. Dans le cas des SCs de type N, les électrons représentent les porteurs de charge dominantes, tandis que les trous jouent un rôle secondaire. La situation est inversée dans les SCs de type P.

### **B.I.5. Les pérovskites**

Le nom "pérovskite" vient du minéral naturel CaTiO<sub>3</sub>, découvert en 1839 par le minéralogiste Gustav Rose et nommé en l'honneur du minéralogiste russe Lev Perovski. Depuis leur découverte, les pérovskites sont devenues un domaine clé dans plusieurs technologies avancées, notamment les cellules solaires, les catalyseurs et l'électronique.

Les pérovskites sont une classe de matériaux cristallins ayant une structure générale de type ABX<sub>3</sub>, où A et B sont des cations de tailles différentes (grandes et petites tailles, respectivement), et X est un anion, souvent un oxygène ou un halogène.

#### **B.I.5.1. Types de pérovskites**

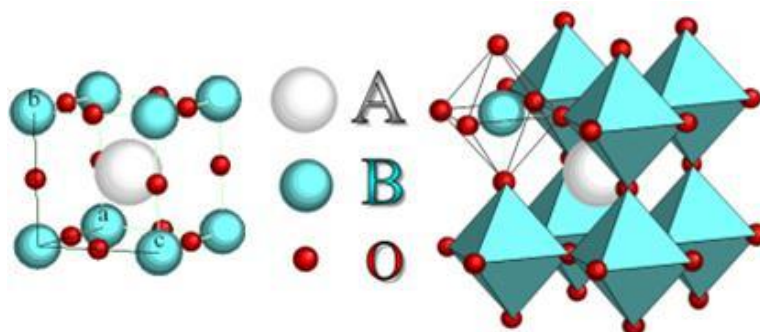
Les pérovskites sont classées en fonction de leur composition chimique :

##### **B.I.5.1.1. Pérovskites oxydes**

Les oxydes de type pérovskite constituent une classe de matériaux caractérisés par la formule générale ABO<sub>3</sub>, dans laquelle le site A est généralement occupé par un cation de grande taille, tel qu'un élément alcalino-terreux « strontium, Magnésium.....etc.) ou une

terre rare (Lanthane, Cérium.....etc.) tandis que le site B est réservé à un cation plus petit, souvent un métal de transition (Ti<sup>4+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>.....etc.). Ces composés adoptent une structure cristalline cubique ou quasi-cubique, où les cations A se trouvent dans des sites à coordination 12, et les cations B sont situés au centre des octaèdres BO<sub>6</sub> [154]. Cette configuration offre une grande flexibilité en matière de substitution chimique, permettant d'ajuster les propriétés physiques et chimiques des matériaux en fonction des besoins spécifiques des applications.

Les pérovskites oxydes sont largement exploitées dans de multiples domaines, notamment la ferroélectricité, la catalyse, l'électronique ou encore le stockage d'énergie. Parmi ces composés, certains comme le BiFeO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> et le Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> font l'objet de nombreuses recherches pour des applications en photocatalyse hétérogène [124–126]. Ces matériaux présentent plusieurs atouts, notamment une absorption étendue du spectre lumineux visible ainsi qu'une bonne stabilité chimique. Toutefois, leur performance photocatalytique est limitée par une séparation incomplète des charges photo-induites, ce qui nécessite souvent la création d'hétérostructures associant ces pérovskites à d'autres semi-conducteurs afin d'en améliorer l'efficacité.

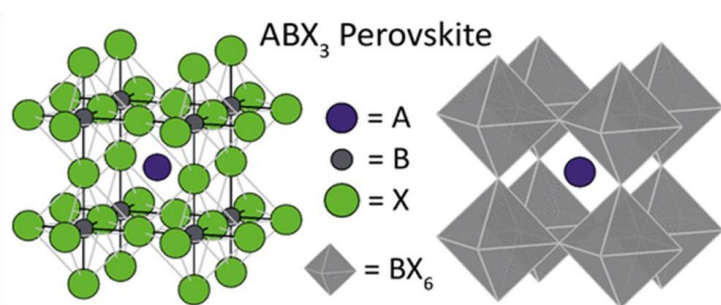


**Figure B. I. 1.** Représentation d'une structure pérovskite oxyde ABO<sub>3</sub> [158]

#### **B.I.5.1.2. Pérovskites halogénées**

Les pérovskites halogénées de formule ABX<sub>3</sub> sont des composés cristallins qui partagent une structure similaire à celle des pérovskites oxydes ABO<sub>3</sub>, à la différence près que les anions oxygène sont ici remplacés par des halogènes tels que le chlore Cl<sup>-</sup>, le brome Br<sup>-</sup> ou l'iode I<sup>-</sup> [159]. Leur structure est généralement cubique ou pseudo-cubique, dans laquelle le cation A, de grande taille, occupe les cavités du réseau, tandis que le cation B, plus petit, est entouré par six anions halogénés pour former des octaèdres BX<sub>6</sub>. Ces matériaux ont suscité un

intérêt croissant dans le domaine des cellules solaires photovoltaïques, notamment avec les pérovskites halogénées organométalliques telles que MAPbI<sub>3</sub> (méthylammonium plomb iodé) ou FAPbI<sub>3</sub> (formamidinium plomb iodé) [160]. Ces composés se distinguent par leur fort pouvoir d'absorption optique, une mobilité élevée des porteurs de charge, et des rendements de conversion énergétique très élevés, comparables à ceux des cellules au silicium, tout en étant plus simples et moins coûteux à produire. Outre le photovoltaïque, les pérovskites halogénées présentent un potentiel notable dans le domaine de l'optoélectronique, avec des applications dans la fabrication de diodes électroluminescentes (LEDs), de lasers et d'autres dispositifs à base de lumière. Leur flexibilité chimique permet d'ajuster facilement leurs propriétés électroniques et optiques par substitution ou modification de leur composition. De plus, leur flexibilité mécanique les rend particulièrement intéressantes pour la conception de cellules solaires souples, compatibles avec des surfaces courbes ou portables. Cependant, malgré leurs nombreux avantages, ces matériaux présentent aussi plusieurs limitations importantes. Leur stabilité reste un défi majeur : ils sont sensibles à l'humidité, à la lumière et à la chaleur, ce qui compromet leur durabilité à long terme dans des conditions environnementales réelles. Par ailleurs, la toxicité de certains éléments, en particulier le plomb, soulève des enjeux sanitaires et environnementaux. Enfin, bien que la synthèse à petite échelle soit relativement accessible, la mise à l'échelle industrielle se heurte à des contraintes liées à la qualité du matériau et à sa stabilité, ce qui freine leur commercialisation à grande échelle.

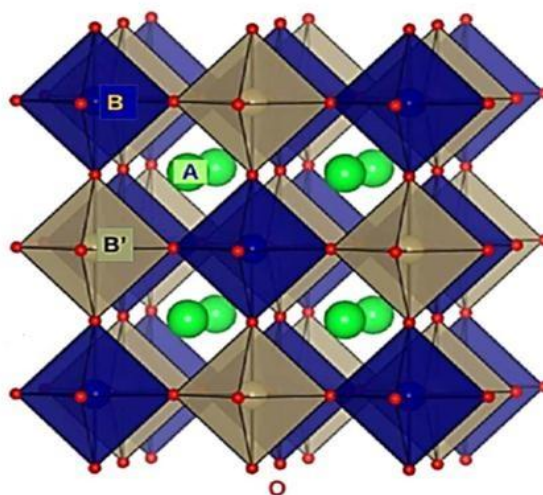


**Figure B. I. 2.** Représentation d'une structure pérovskite halogénée [160]

### **B.I.5.1.3. Pérovskites double cations**

Les pérovskites à double cations sont des matériaux dont la structure cristalline intègre deux types de cations sur le site A, selon une formule générale de type A<sub>2</sub>BB'O<sub>6</sub>. Cette double occupation du site A permet de moduler les propriétés physico-chimiques du matériau,

comme en témoignent des composés tels que (PbSr)TiO<sub>3</sub> ou (BaCa)TiO<sub>3</sub> [161]. En ajustant la composition en cations, on peut améliorer des caractéristiques essentielles comme la sensibilité piézoélectrique, la transition ferroélectrique, ou encore la stabilité thermique. Ces matériaux trouvent des applications variées dans les capteurs, les condensateurs, les mémoires ferroélectriques ou encore les céramiques fonctionnelles, grâce à leur adaptabilité chimique et leur résistance mécanique. Ils représentent aussi une solution potentielle pour réduire la toxicité de certains composés, en substituant les éléments lourds par des alternatives plus sûres [162]. Cependant, leur synthèse reste complexe, nécessitant un contrôle rigoureux de la composition et de la distribution des cations pour assurer des performances homogènes. Des défauts structuraux ou des sensibilités environnementales peuvent apparaître, et leur production à grande échelle demeure un défi technologique important.

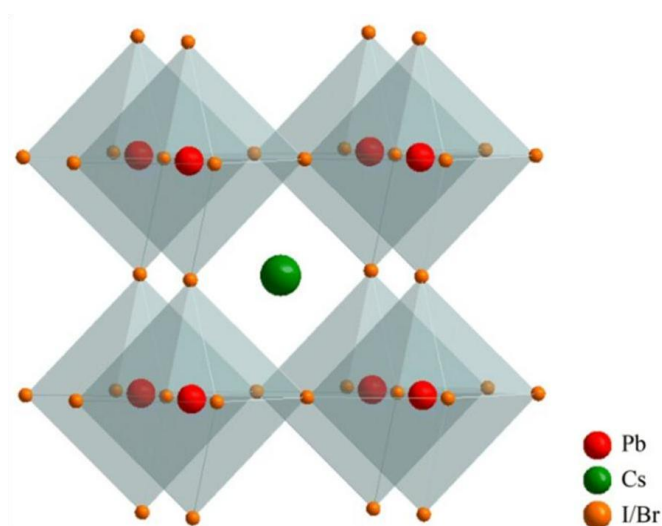


**Figure B. I. 3.** Représentation d'une structure pérovskite double cations [161]

#### **B.I.5.1.4. Pérovskites à cations inorganiques**

Les pérovskites à cations inorganiques, telles que CsPbX<sub>3</sub> (où X est un anion halogénure comme I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> ou Cl<sup>-</sup>), se distinguent des pérovskites hybrides organométalliques par l'absence de composés organiques dans leur structure. Elles adoptent une structure cristalline de type ABX<sub>3</sub>, dans laquelle le cation inorganique A (comme Cs<sup>+</sup>) et le cation métallique B (souvent Pb<sup>2+</sup>) sont associés à des anions halogénures [132,133]. Cette architecture confère aux CsPbX<sub>3</sub> des propriétés optiques et électroniques remarquables, notamment une forte absorption de la lumière et une mobilité électronique élevée. Ces matériaux trouvent des applications dans plusieurs domaines technologiques. Dans les cellules solaires, les CsPbX<sub>3</sub> servent de matériaux actifs pour convertir l'énergie lumineuse en

électricité. Bien que leur efficacité soit généralement inférieure à celle des pérovskites hybrides, leur stabilité thermique et chimique est meilleure, ce qui les rend attractifs pour des dispositifs exposés à des conditions environnementales sévères. Par ailleurs, ils sont utilisés dans les détecteurs de lumière pour leur haute sensibilité, et dans les diodes électroluminescentes (LEDs) en raison de leur capacité à émettre de la lumière efficacement. Les pérovskites à cations inorganiques présentent plusieurs avantages importants. Leur stabilité face à l'humidité, à la lumière et à la chaleur est nettement supérieure à celle des pérovskites hybrides, ce qui prolonge leur durée de vie en utilisation réelle. De plus, l'absence de composés organiques volatils dans leur structure réduit les risques de dégradation et les problèmes de toxicité liés à certains solvants. Leur synthèse peut être réalisée par des méthodes simples et peu coûteuses, ce qui en facilite la production à grande échelle [165]. Cependant, ces matériaux comportent aussi des limites. Leur principal inconvénient réside dans la présence de plomb, un métal toxique qui soulève des préoccupations environnementales et sanitaires. Bien que des alternatives sans plomb soient en cours de développement, elles n'offrent pas encore des performances équivalentes. En outre, les performances photovoltaïques des pérovskites inorganiques, bien que prometteuses, restent en général inférieures à celles des matériaux hybrides. La qualité des matériaux dépend fortement des conditions de synthèse, et la reproductibilité à grande échelle demeure un défi. Enfin, les interfaces entre les couches de CsPbX<sub>3</sub> et les autres matériaux utilisés dans les dispositifs doivent être soigneusement optimisées pour éviter les pertes de performance.



**Figure B. I. 4.** Représentation d'une structure pérovskite à cation inorganique [163]

## B.I.5.2. Pérovskite oxydes à base de bismuth

Les pérovskites contenant du bismuth sont intéressantes en raison de leurs propriétés optiques et catalytiques. Elles ont attiré l'attention comme alternatives aux pérovskites au plomb, qui posent des problèmes environnementaux. Les oxydes mixtes de bismuth avec la structure d'Aurivillius représentée par  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ , avec « A = Bi, Pb, Ba ...etc » et « B = W, Mo, Ti, Nb...etc ». possèdent des structures en couches uniques avec des plaques pérovskites d'octaèdres  $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$  prises en sandwich entre des couches  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ . Jusqu'à présent, divers oxydes de bismuth Aurivillius, dont le tungstate de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ), le molybdate de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ), le titanate de bismuth ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ), et le vanadate de bismuth ( $\text{BiVO}_4$ ) ont été synthétisés avec succès, et sont des candidats idéaux avec une activité photocatalytique élevée pour la dégradation des polluants organiques et la séparation photo-induite de l'eau.

Le  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , un composé important de la famille des oxydes d'Aurivillius à structure pérovskite, dans laquelle des couches  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  entourent une structure d'octaèdres  $\text{MoO}_6$  partageant leurs sommets, ce qui conduit à une bande interdite relativement étroite, comprise entre 2.5 et 2.8 eV. Le  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  se forme généralement à partir de  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$  ( $n = 3, 2, 1$ ), soit  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  et  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  [123, 124], parmi lesquels  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  attire une attention importante dans le secteur de la photocatalyse en vue de ses meilleures performances photocatalytiques. De plus, le seuil de réponse à la lumière visible du  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  peut être étendu jusqu'à environ 500 nm [125, 126]. Sa BC est constituée des orbitales Mo 4p et Bi 6p, tandis que la BV est composée d'orbitales O 2p [170].

### B.I.5.2.1. Méthodes de synthèse de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

La synthèse du  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  peut être réalisée par différentes méthodes, chacune influençant la morphologie, la taille des particules, la cristallinité, et donc les performances photocatalytiques du matériau. Voici un aperçu des principales méthodes de synthèse utilisées pour obtenir du  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  :

#### B.I.5.2.1.1. Méthode hydrothermale

C'est une technique de synthèse douce qui se déroule en milieu aqueux. Elle consiste à dissoudre des précurseurs tel que (le nitrate de bismuth ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) et l'ammonium molybdate ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )) dans de l'eau distillée, puis à soumettre le mélange à une

température élevée (généralement entre 100 et 250 °C) pendant plusieurs heures dans un autoclave fermé [68, 140, 141]. Cette méthode présente plusieurs avantages notables : elle limite les risques d'oxydation ou de décomposition des composés sensibles, permet d'obtenir une bonne cristallinité, et offre un bon contrôle de la morphologie des particules formées. Elle est écologique et économique, par rapport à l'utilisation de l'eau comme solvant, et elle s'adapte à un large éventail de matériaux, y compris les oxydes métalliques, les zéolithes ou encore certains composés hybrides. Toutefois, son principal inconvénient réside dans la durée relativement longue des réactions et la difficulté à transposer ce procédé à grande échelle pour des applications industrielles.

#### B.I.5.2.1.2. Méthode solvothermale

Est similaire à la méthode hydrothermale, à la différence près que l'eau y est remplacée par des solvants organiques (éthanol, éthylène glycol, DMF, DMSO.....etc), ou des mélanges de solvants (mélange eau + solvant organique). Elle se déroule généralement à des températures comprises entre 100 et 180°C [80, 142, 143]. Cette technique est particulièrement adaptée à la synthèse de composés organométalliques, de matériaux hybrides et d'oxydes complexes. Elle offre plusieurs avantages significatifs, notamment un excellent contrôle de la morphologie des matériaux grâce au choix ciblé des solvants, une meilleure solubilité des précurseurs, la possibilité de former des structures complexes, ainsi qu'une synthèse réalisable à des températures relativement basses. Cependant, la méthode solvothermale présente également des inconvénients : elle est très sensible aux conditions expérimentales, le choix du solvant, de la température ou du pH pouvant grandement influencer le résultat de la réaction, ce qui nécessite une optimisation rigoureuse. De plus, l'utilisation de solvants organiques peut introduire un risque de contamination des produits finaux.

#### B.I.5.2.1.3. Méthode de sol-gel

Cette technique est souvent utilisée pour la synthèse des oxydes métalliques, en raison de sa capacité à produire des matériaux avec une bonne homogénéité et une structure fine. Le processus de synthèse de Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> par la méthode sol-gel commence par la préparation des solutions des précurseurs. Les sels de bismuth, tels que le nitrate de bismuth (Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O), et le molybdate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O) sont dissous dans de l'eau déminéralisée ou un solvant organique comme l'éthanol. Les solutions des deux précurseurs

sont préparées séparément avant d'être mélangées sous agitation pour obtenir une solution homogène, avec un rapport précis des précurseurs afin de garantir la stœchiométrie correcte du Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>. Une fois les précurseurs mélangés, un agent gélifiant, comme l'acide citrique ou l'alcool polyvinylique (PVA), est ajouté à la solution. L'acide citrique est fréquemment utilisé, car il est capable de chélater les ions métalliques et d'initier la formation du gel. Ce gel se forme grâce à un processus de condensation des molécules du précurseur, généralement sous agitation et chauffage à une température modérée (environ 60 à 80°C) pendant un certain temps, ou parfois même à température ambiante. Le gel obtenu est ensuite séché à basse température, généralement entre 80 et 120°C, afin d'éliminer l'excès de solvant et de transformer le gel en une forme solide, appelée xerogel. Après le séchage, le xerogel est soumis à un traitement de calcination à une température plus élevée, typiquement entre 400°C et 600°C. Cette étape est cruciale pour décomposer les résidus organiques, éliminer les solvants restants et favoriser la cristallisation du Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> [144 – 146]. La durée et la température de calcination doivent être soigneusement ajustées, car elles influencent directement la taille des cristaux et la pureté du matériau final. Il est également possible d'effectuer une calcination en deux étapes pour optimiser la cristallisation et la qualité du produit final.

Cette méthode de synthèse offrant une précision sur la composition et la structure des matériaux. Bien qu'elle présente certains défis, comme le temps de traitement et le contrôle des paramètres, elle reste une méthode privilégiée pour sa simplicité, son faible coût.

#### B.I.5.2.1.4. Méthode co-précipitation

Cette méthode vise à mélanger des solutions contenant les ions précurseurs du bismuth (Bi<sup>3+</sup>) et du molybdate (MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) dans un milieu aqueux, souvent sous agitation, ce qui permet la précipitation d'un solide formé des deux espèces. Le précipité est ensuite filtré, lavé, séché, et parfois calciné pour obtenir le matériau final (BMO) [147– 149]. Parmi les avantages de cette méthode, on trouve sa simplicité, son faible coût, ainsi que sa capacité à produire des matériaux homogènes avec une distribution uniforme des particules. Toutefois, ses inconvénients incluent un contrôle moins précis de la morphologie des matériaux et, parfois, une mauvaise dispersion des phases.

### **B.I.5.2.2. Modifications de Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>**

La modification du Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> regroupe l'ensemble des approches visant à optimiser ses performances, notamment en matière de photocatalyse, de stabilité chimique, de capacité d'absorption de la lumière ou de séparation des charges. Ces améliorations sont obtenues en modifiant sa composition chimique, sa structure cristalline, sa surface spécifique ou encore sa morphologie. Parmi les stratégies les plus répandues, on retrouve le dopage avec des ions métalliques ou non métalliques, la combinaison avec d'autres semi-conducteurs pour former des hétérostructures, ainsi que le couplage avec des matériaux conducteurs afin d'améliorer la mobilité des charges ou la réactivité en surface. Le [tableau B. I. 1](#) résume pour chaque approche de modification du Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, les avantages qu'elle offre, les inconvénients qu'elle peut présenter, ainsi que l'objectif principal visé par son application.

#### B.I.5.2.2.1. Dopage

Il s'agit d'introduire une petite quantité d'un élément (métallique ou non-métallique) dans la structure du Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>. Le dopage avec des métaux « Fe, Cu ou Mn » peut améliorer l'absorption de la lumière du domaine visible, ou réduire la recombinaison des paires électron-trou générés au cours de la photocatalyse. Le dopage non-métallique avec « N, S ou C » peut également modifier la bande interdite pour une meilleure réponse à la lumière visible.

#### B.I.5.2.2.2. Combinaison avec des semi-conducteurs « C.S.C »

Cela consiste à former des hétérostructures ou des composites entre Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> et d'autres matériaux (comme TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ZnO...). L'enjeu consiste à améliorer la séparation des charges photo-générées et d'élargir la plage d'absorption lumineuse, ce qui améliore l'efficacité photocatalytique.

##### ***B.I.5.2.2.2.1. Types d'hétérojonctions formées***

Le type de jonction dépend du niveau de bande des deux semi-conducteurs :

- **Type I (straddling gap)**

Ce type d'hétérojonction se forme lorsque les BCs et BVs d'un semi-conducteur A sont entièrement situées à l'intérieur de celles d'un semi-conducteur B. Les électrons et les trous migrent alors vers le même matériau, généralement celui possédant une bande interdite plus

étroite. Ce type de configuration favorise une forte recombinaison des paires électron-trou. En raison de cette recombinaison élevée, il est moins adapté à la photocatalyse, mais reste utile pour confiner les porteurs de charge dans des zones précises.

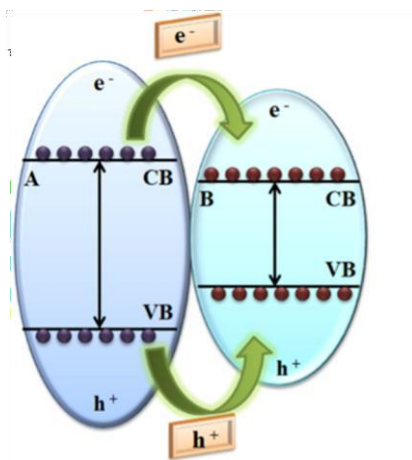


Figure B. I. 5. Modèle d'une hétérostructure de type I [181]

- **Type II (staggered gap)**

Dans ce cas, les BCs et BVs des deux semi-conducteurs sont décalées. Cette configuration crée un alignement propice au transfert de charges. Les électrons se déplacent vers le matériau dont la CB est plus basse, tandis que les trous se dirigent vers celui ayant une VB plus haute. Cette séparation spatiale des porteurs de charge limite leur recombinaison. Ce type est particulièrement apprécié en photocatalyse, notamment pour la dégradation de polluants ou la production d'hydrogène.

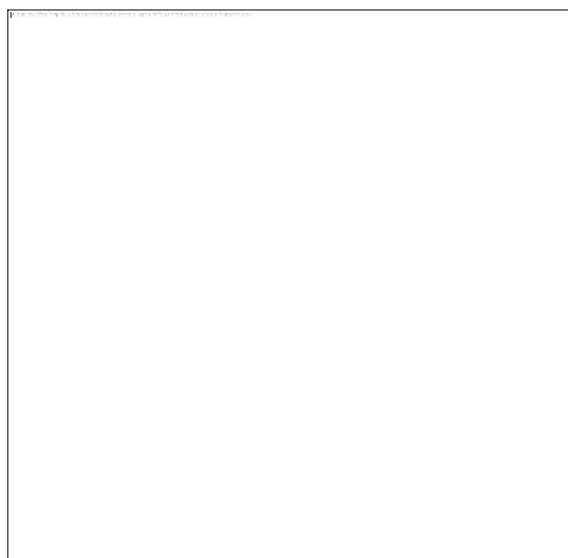


Figure B. I. 6. Modèle d'une hétérostructure de type II [182]

- **Z-scheme (système en Z)**

Inspiré de la photosynthèse naturelle, ce mécanisme repose sur une recombinaison contrôlée entre les électrons de conduction et les trous de valence issus de deux semi-conducteurs différents. Les électrons situés dans la CB d'un semi-conducteur réagissent avec les trous présents dans la VB de l'autre. Il en résulte une séparation de charges efficace, laissant des électrons très réducteurs et des trous hautement oxydants. Ce système offre un excellent potentiel redox, idéal pour des réactions comme la photodégradation ou la réduction du CO<sub>2</sub>.

Deux variantes existent :

- **Z-scheme direct** : les deux matériaux sont en contact direct.
- **Z-scheme indirect** : la recombinaison est assurée par un médiateur, tel que Ag ou le couple I<sup>-</sup>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

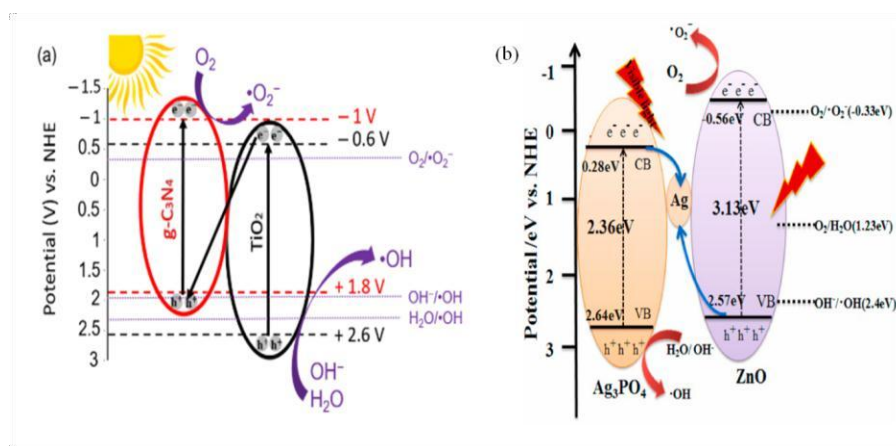


Figure B. I. 7. Modèle des hétérostructures de Z-scheme (a) direct, (b) indirect [183]

- **S-scheme (Step-scheme)**

Proposé vers 2019, ce schéma a été introduit pour expliquer certains comportements photocatalytiques non décrits par les autres types de jonctions. Le S-scheme repose sur des semi-conducteurs de type N/N ou N/P, avec un champ électrique interne généré par la différence de niveau de Fermi. Ce champ favorise la séparation des charges. Contrairement au Z-scheme classique, la séparation des porteurs ne résulte pas d'une recombinaison contrôlée mais d'une courbure des bandes, guidée par les potentiels internes des matériaux.

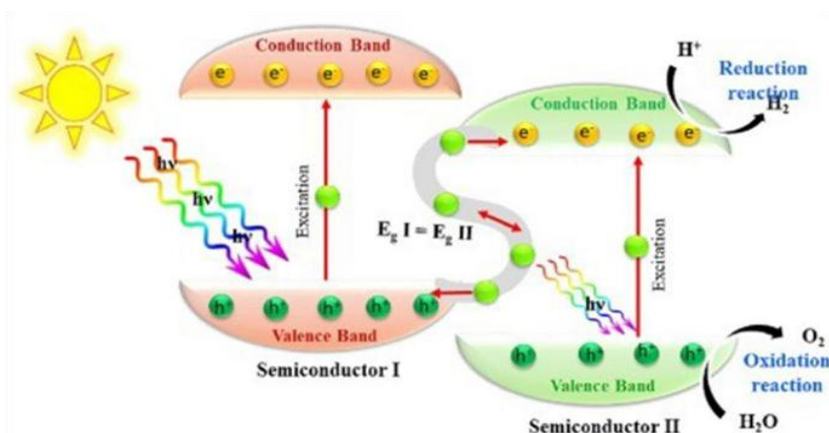


Figure B. I. 8. Modèle d'une hétérostructures de S-scheme [184]

B.I.5.2.2.3. Couplage avec des matériaux conducteurs « C.C »

Cette approche consiste à incorporer de matériaux conducteurs, comme les métaux nobles (Ag, Au) ou de carbone (graphene, carbone activé ...), dans la structure du Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>. L'objectif est d'améliorer la conductivité électronique et de favoriser le transfert des charges, tout en augmentant la surface spécifique du matériau, ce qui renforce son efficacité photocatalytique.

Tableau B. I. 1. Avantage, inconvénients, objectifs des approches de modifications de Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>

Approche	Avantages	Inconvénients	Objectif	Réf
Dopage	Amélioration de l'absorption visible, Ajustement de la structure électronique.	Risque de distorsion structurale, recombinaison des charges (dopage excessif).	Réduction d'Eg, Meilleure efficacité.	[98, 100, 103, 105, 106, 108, 173]
C.S.C	Meilleure séparation des charges, Synergie des propriétés optiques.	Complexité de la synthèse, Compatibilité des bandes nécessaire.	Améliorer la séparation et le transport des charges.	[111, 112, 130 – 132, 156, 171, 174, 185 – 188, 113, 189, 190, 115, 116, 119 – 121, 25, 129]
C.C	Facilite le transfert des électrons, ralentit la recombinaison des paires e <sup>-</sup> /h <sup>+</sup>	Coût élevé (métaux nobles), instabilité possible avec certains supports.	Accroître la conductivité et la réactivité en surface.	[98, 103, 106, 173, 191]

### **B.I.5.2.3. Domaine d'application des hétérostructures de Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>**

Les hétérostructures à base de Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> trouvent des applications variées, principalement dans le secteur énergétique et de l'environnement, du fait de leurs propriétés photocatalytiques améliorées. Voici les principaux domaines d'application :

#### B.I.5.2.3.1. Dépollution de l'eau

Les hétérostructures de Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> sont largement utilisées en vue de la dégradation des polluants d'origine organique présents dans les eaux résiduaires, tels que les colorants (RhB, MB), les composés pharmaceutiques, ou encore les pesticides. Leur capacité à générer des espèces réactives sous irradiation lumineuse permet de minéraliser les contaminants de manière efficace [61, 67, 94, 142, 148–151, 153, 154].

#### B.I.5.2.3.2. Traitement de l'air

Dans le secteur de la purification de l'air, ces hétérostructures sont employées pour la photodégradation des composés organiques volatils (COV) et des gaz toxiques (formaldéhyde, NO<sub>x</sub>), permettant une amélioration de la pureté de l'air, tant intérieur qu'extérieur [75, 143].

#### B.I.5.2.3.3. Photoproduction d'hydrogène

Certaines hétérostructures de Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, lorsqu'elles sont couplées à des semi-conducteurs à bande étroite, peuvent participer à la photolyse de l'eau en vue de la production d'hydrogène, une source d'énergie propre et renouvelable [125, 142, 155–157].

#### B.I.5.2.3.4. Réduction photocatalytique du CO<sub>2</sub>

Elles peuvent également être appliquées à la conversion du dioxyde de carbone en carburants (comme le méthane ou le méthanol) sous lumière visible, contribuant ainsi à des solutions potentielles de valorisation du CO<sub>2</sub> [128].

#### B.I.5.2.3.5. Capteurs chimiques et dispositifs optoélectroniques

Grâce à leurs propriétés électroniques et de transport de charge, certaines hétérostructures basées sur Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> sont explorées pour la fabrication de capteurs chimiques, ou pour des dispositifs optoélectroniques sensibles à la lumière visible [68, 124, 146].



# Chapitre B.II : Synthèse et caractérisations

---

## B.II.1. Réactifs chimiques

Tous les produits chimiques ont été utilisés tels quels, sans purification supplémentaire. Le bromure de potassium (KBr), l'iodure de potassium (KI), l'heptamolybdate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>5</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O), l'acide chlorhydrique (HCl), l'hydroxyde de sodium (NaOH) et le furfural (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) ont été fournis par Merck (Allemagne). Le nitrate de bismuth (III) pentahydraté (Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O), l'éthylène glycol (EG, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>), l'éthanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH), l'acide citrique (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>), la polyvinylpyrrolidone (PVP, (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>n</sub>, poids moléculaire 350.000), le chlorure de sodium (NaCl), le méthanol (CH<sub>3</sub>OH), le sel disodium de l'acide éthylènediaminetétraacétique dihydraté (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·2H<sub>2</sub>O), le nitrate d'argent (AgNO<sub>3</sub>), l'acide ascorbique (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>), oxyde de titane (IV) commercial (TiO<sub>2</sub>-P25) et le chlorure de diéthylammonium (C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ont été obtenus de Sigma-Aldrich. La mélamine (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>) a été fournie par Biochem.

## B.II.2. Equipements de caractérisation

Les caractéristiques structurales des catalyseurs ont été analysées à l'aide d'un diffractomètre X-ray Empyrean PANalytical (XRD) fonctionnant à 45 kV et 40 mA avec des radiations Cu K $\alpha_1$  ( $\lambda = 1.5405980 \text{ \AA}$ ) et Cu K $\alpha_2$  ( $\lambda = 1.5444250 \text{ \AA}$ ). Les mesures de réflectance totale atténuée (ATR) ont été effectuées dans la plage de longueurs d'onde de 570-4000 nm à l'aide d'un instrument Thermo Nicolet Nexus 570. Les caractéristiques morphologiques et les distributions élémentaires des catalyseurs ont été examinées à l'aide d'un microscope électronique à balayage Joël-JSM-7510FPlus équipé d'une spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS-mapping). L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K a été réalisée à l'aide d'un analyseur ASAP 2010 (Micromeritics, USA). Avant l'analyse, les échantillons ont été dégazés sous vide à 100°C pendant 5 heures. Les aires de surface spécifiques ont été calculées en utilisant le modèle BET appliqué à l'isotherme d'adsorption, tandis que la taille et le volume des pores ont été déterminés à partir de l'isotherme de désorption en utilisant la méthode BJH. La composition chimique et les états de

valence ont été déterminés à l'aide d'un spectromètre à photoélectrons X (XPS) Thermo Scientific Escalab 250Xi+ System, qui utilise une radiation Al K $\alpha$  monochromatique (1485.5 eV). Les spectres de réflectance diffuse (DRS) ont été enregistrés dans la plage de longueurs d'onde de 350-2500 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible Cary 500. Les spectres de photoluminescence (PL) ont été collectés dans la plage de 200-800 nm à l'aide d'un système de photoluminescence FL3-DFX-iHR320 avec une source laser He-Cd émettant à 325 nm. Le suivi des résultats d'adsorption et de photodégradation des deux polluants RhB et furfural a été effectué en mesurant leurs concentrations dans les surnageant à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible JASCO V-730.

### **B.II.3. Synthèse des catalyseurs**

La plupart des catalyseurs ont été synthétisés par la méthode solvothermal, à l'exception du g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et du BMO/x%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Les détails de la préparation des catalyseurs sont résumés dans le [tableau B. II. 1](#).

#### **B.II.3.1. Pérovskite « BMO »**

La synthèse du Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> (BMO) a été réalisée avec un rapport molaire Bi/Mo de 5.5:1. Les précurseurs Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O et (NH<sub>4</sub>)<sub>5</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O ont été dissous séparément par les ultrasons dans des mélanges d'EG/eau distillée (ED) et de l'ED froide/EG, respectivement, selon un rapport volumétrique de 4:1, respectivement. Après avoir mélangé ces solutions, 10 mL d'acide citrique (AC) (10 mmol) ont été ajoutés lentement sous ultrason. La solution obtenue a été placée dans un autoclave en acier inoxydable doublé de Teflon et chauffée à 150°C pendant 15 heures. Une fois refroidie à température ambiante, la précipitation a été collectée et lavée 3 fois avec de l'eau distillée et une seule fois avec de l'éthanol par centrifugation à 4000 tr/min pendant 15 minutes. Le produit lavé a été séché à 80°C pendant 12 heures, puis calciné à 500°C pendant 5 heures après broyage dans un mortier ([Figure B. II. 1](#)).

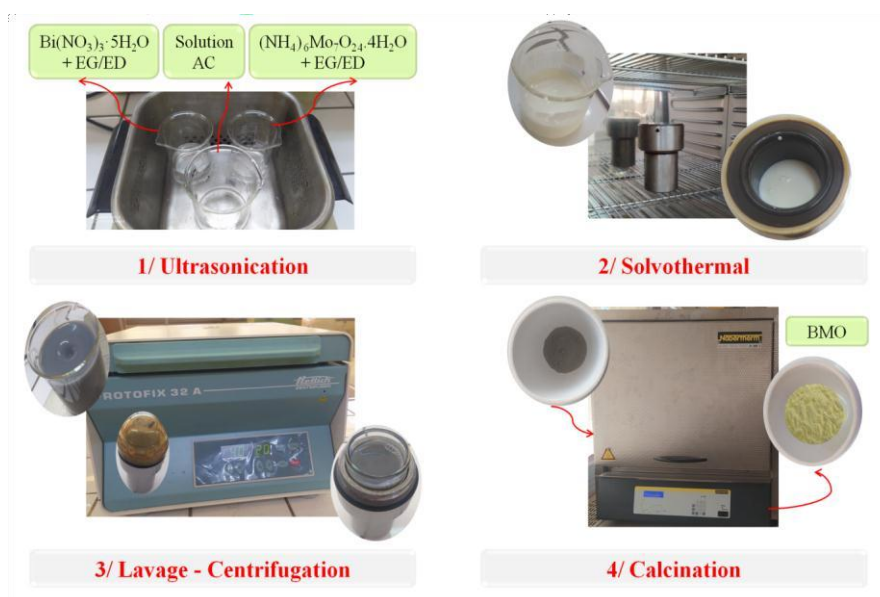


Figure B. II. 1. Synthèse de BMO par solvothérmal

### B.II.3.2. Nitrure de carbone graphitique « g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> »

La préparation du g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a consisté à broyer la poudre de mélamine calcinée à 500°C pendant 2 heures dans un four à muflle (Figure B. II. 2). Au cours de cette calcination, une perte de masse de 40 % a été observée par rapport à la masse initiale.



Figure B. II. 2. Synthèse de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

### B.II.3.3. Le matériau binaire BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>

Dans une étude antérieure [197], nous avons élaboré un composite ternaire Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BiOI-BiOBr sur laine de verre en ajustant le rapport molaire Br/I. La meilleure efficacité photocatalytique a été atteinte avec un rapport Br/I de 1:3. En nous appuyant sur ces résultats, nous avons utilisé le même rapport pour synthétiser un composite quaternaire.

La préparation de composite BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> a nécessité plusieurs étapes. La solution 1 a été préparée en dissolvant KBr et KI dans un rapport molaire de 1:3 dans un rapport

## Partie B : Synthèse et caractérisation d'un matériau quaternaire hybride BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> » pour la dégradation photocatalytique de Rhodamine B et Furfural sous irradiation visible

volumique de 1:1 d'EG et d'ED. La solution 2 a été obtenue en dissolvant 0.144 mmol de Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O dans 5 mL d'EG. La solution 3 consistait à dissoudre 50 mg de PVP dans un mélange égal d'eau distillée et d'EG. Les solutions ont été mélangées sous agitation ultrasonique pour avoir un mélange homogène. Le mélange a été placé dans un autoclave en acier inoxydable doublé de Teflon et chauffé à 150°C pendant 20 heures. Après refroidissement, le précipité a été lavé trois fois avec de l'eau distillée puis de l'éthanol par centrifugation à 4000 tr/min pendant 15 minutes. Le produit a été séché à 80°C pendant 12 heures et broyé en poudre fine à l'aide d'un mortier.

### B.II.3.4. Les matériaux binaires BMO/x%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Les composites binaires BMO/x%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ont été élaborés en combinant les masses appropriées de BMO et de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> selon des rapports massiques de 0.2, 0.25 et 0.3. Après avoir brassé ces mélanges dans un mélange eau-éthanol (1:1) pendant 5 heures, le composite a été obtenu en les séchant sur un bain de sable à 70°C pendant la nuit, puis en les broyant en poudre fine à l'aide d'un mortier (Figure B. II. 3).

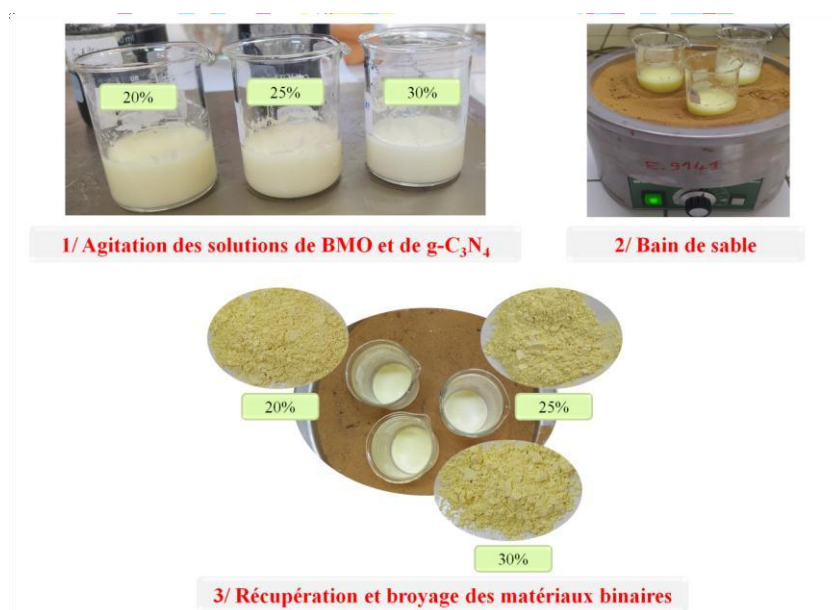


Figure B. II. 3. Synthèse des matériaux binaires de BMO/x%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

### B.II.3.5. Le matériau tertiaire BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>

La synthèse du composite BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> a été réalisée en suivant le même protocole que celui utilisé pour la préparation de BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>, avec une modification cruciale : l'ajout de 0.33 mmol de BMO à la solution 3 (Figure B. II. 4). Ce processus a été mené sans altérer les autres étapes de synthèse, permettant ainsi de maintenir une cohérence dans la méthodologie tout en introduisant la modification souhaitée.

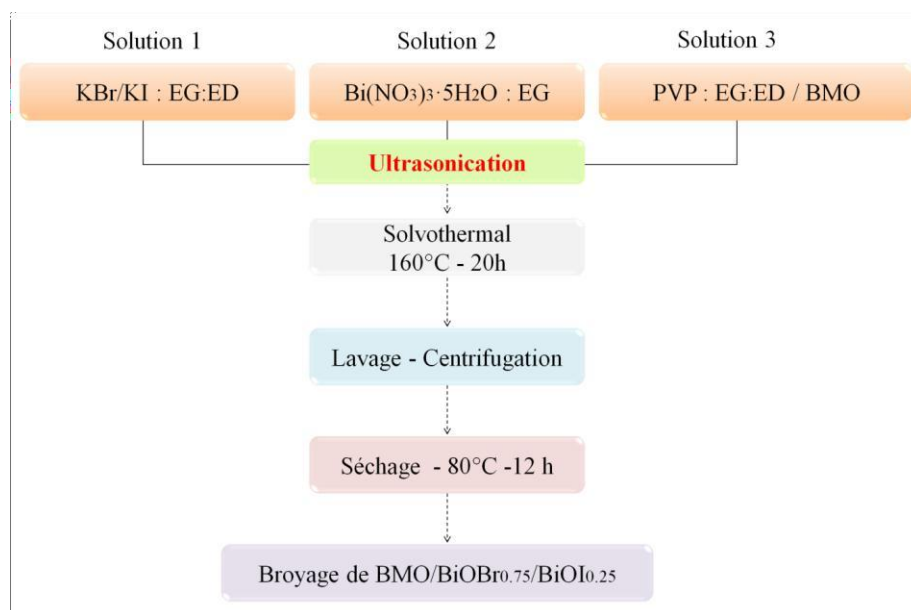


Figure B. II. 4. Synthèse de BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>

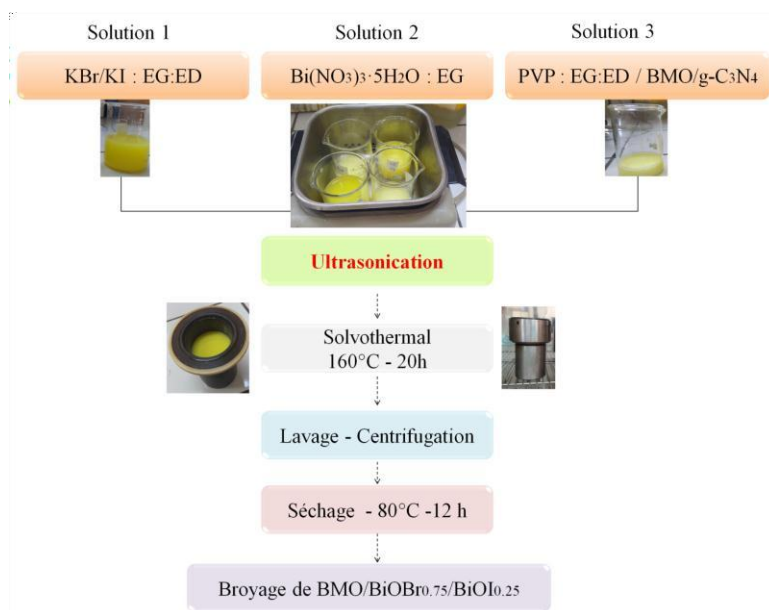
### B.II.3.6. Le matériau tertiaire BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

La synthèse du composite BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a été effectuée en suivant le même protocole que celui employé pour BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>, avec une modification importante : l'incorporation de 40 mg de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dans la solution 3.

### B.II.3.7. Les Composites quaternaire hybrides de BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> /x%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

La même procédure de synthèse du BiOBr<sub>x</sub>/BiOI<sub>y</sub> mentionné précédemment a été utilisée pour élaborer les composites BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/x%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, en ajustant les rapports massiques BMO/x%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à 0.2, 0.25 et 0.30 (Figure B. II. 5).

**Partie B : Synthèse et caractérisation d'un matériau quaternaire hybride BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> » pour la dégradation photocatalytique de Rhodamine B et Furfural sous irradiation visible**



**Figure B. II. 5.** Synthèse de BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/x%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

**Tableau B. II. 1.** Nom, méthode de synthèse, composition et température de calcination des catalyseurs

Catalyseurs	Méthode de synthèse	Avec/sans g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Température/Temps de calcination
BMO	Solvothermal	Sans	500°C / 5 h
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Thermique	Avec	500°C / 2 h
BMO/20%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	E.S.M.B*	Avec	-
BMO/25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	E.S.M.B*	Avec	-
BMO/30%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	E.S.M.B*	Avec	-
BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> / BiOI <sub>0.25</sub>	Solvothermal	Sans	-
BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> / BiOI <sub>0.25</sub> /20%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Solvothermal	Avec	-
BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> / BiOI <sub>0.25</sub> /25%- g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Solvothermal	Avec	-
BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> / BiOI <sub>0.25</sub> /30%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Solvothermal	Avec	-
BiOBr <sub>0.75</sub> / BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Solvothermal	Avec	-

(\*) : Évaporation du solvant après mélange et broyage

#### **B.II.4. Tests d'activité photocatalytiques des catalyseurs**

Avant d'évaluer la performance photocatalytique des matériaux synthétisés, des expériences témoins ont été menées sans catalyseurs. Pour cela, 50 mL de solutions de RhB et de Furfural, à des concentrations initiales de 20 mg.L<sup>-1</sup> et 100 mg.L<sup>-1</sup> respectivement, ont été agités sous lumière visible pendant 2 heures dans des béchers en Pyrex à double paroi connectés à un système de circulation d'eau de refroidissement. Des échantillons ont été prélevés à intervalles réguliers pour mesurer la concentration résiduelle de chaque polluant.

Les premiers tests photocatalytiques ont ensuite été réalisés pour identifier le composite optimal en évaluant l'efficacité de la dégradation de RhB et de Furfural. La performance photocatalytique des composites synthétisés a été évaluée à l'aide de solutions aqueuses de RhB et de Furfural, avec des concentrations initiales de 15 mg.L<sup>-1</sup> et 100 mg.L<sup>-1</sup>, respectivement. Les tests ont été effectués au pH naturel des polluants sans pré-oxygéner les solutions. L'équilibre d'adsorption-désorption entre les catalyseurs et les polluants a été atteint en agitant la suspension dans un bécher en Pyrex à double paroi de 250 mL, connecté à un système de circulation d'eau de refroidissement, à température ambiante. Un rapport solide-solution de 1 g.L<sup>-1</sup> a été maintenu, et la suspension a été agitée dans le noir pendant 30 minutes. Une fois l'équilibre établi, la suspension a été exposée à une irradiation lumineuse visible en utilisant une lampe à filament de tungstène de 500 W. La lampe émet un spectre électromagnétique allant de 420 nm à 950 nm, avec une irradiation maximale de 114.8 μW.cm<sup>2</sup> à 559.9 nm. Les spécifications détaillées de la lampe sont fournies dans notre travail précédent [198]. La distance entre la lampe et la surface de la solution dans le bécher a été maintenue à 17 cm. Des échantillons ont été prélevés à intervalles réguliers et centrifugés pour séparer les surnageant. Les concentrations de RhB et de Furfural dans les surnageant ont été mesurées à 553 nm et 277 nm, respectivement, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible JASCO V750.

#### **B.II.5. Etude d'adsorption à l'obscurité**

La cinétique d'adsorption du catalyseur optimal a été étudiée en suivant la procédure décrite précédemment. Les expériences ont été menées sur une période de 2 heures en utilisant des concentrations initiales de 15 mg.L<sup>-1</sup> pour RhB et 50 mg.L<sup>-1</sup> pour Furfural. Des échantillons ont été prélevés à intervalles réguliers tout au long des 2 heures pour surveiller le comportement d'adsorption. Les concentrations des polluants dans les surnageants ont été déterminées comme indiqué précédemment.

### B.II.6. Etude de l'activité photocatalytique

Les études cinétiques du processus de photodégradation en utilisant le composite optimal ont été menées avec des concentrations initiales allant de 10 à 70 mg.L<sup>-1</sup> pour RhB et de 100 à 550 mg.L<sup>-1</sup> pour Furfural, dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées lors des tests précédents d'activité photocatalytique. Des échantillons ont été prélevés à intervalles réguliers pendant l'irradiation, séparés par centrifugation, et les concentrations des polluants dans les surnageant ont été mesurées en utilisant les méthodes analytiques décrites précédemment.

### B.II.7. Identification des espèces actives

Pour élucider le mécanisme de la photodégradation du composite quaternaire (CQ), une étude de piégeage de radicaux a été menée en utilisant des piègeurs spécifiques pour différentes espèces réactives. Les piègeurs utilisés comprenaient le méthanol (CH<sub>3</sub>OH : 2 mmol.L<sup>-1</sup>) pour les radicaux hydroxyles ( $\bullet$ OH), l'acide ascorbique (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub> : 2 mmol.L<sup>-1</sup>) pour les anions superoxyde (O<sub>2</sub><sup>-</sup>), le Na<sub>2</sub>EDTA (1 mmol.L<sup>-1</sup>) pour les trous (h<sup>+</sup>), et le nitrate d'argent (AgNO<sub>3</sub> : 1 mmol.L<sup>-1</sup>) pour les électrons (e<sup>-</sup>).

### B.II.8. Etude de réutilisation et de stabilité

La stabilité et la durabilité du catalyseur optimal ont été évaluées en utilisant des concentrations initiales de 15 mg.L<sup>-1</sup> pour RhB et 100 mg.L<sup>-1</sup> pour Furfural, au pH naturel des polluants, avec un rapport solide-solution de 1 g.L<sup>-1</sup>. Les mélanges ont été agités magnétiquement dans le noir pendant 30 minutes pour atteindre l'équilibre d'adsorption, suivi d'une irradiation sous lumière visible pendant 2 heures. Les concentrations de RhB et de Furfural dans les surnageant collectés ont été surveillées à intervalles réguliers. Après 2 heures de photodégradation, le catalyseur a été récupéré par centrifugation, lavé trois fois avec de l'eau distillée, et séché à 50 °C pendant 12 heures sans broyage. Le catalyseur recyclé a ensuite été réutilisé dans des solutions fraîches avec les mêmes concentrations initiales de RhB ou de Furfural. Ce processus a été répété cinq fois pour évaluer la réutilisabilité du catalyseur.

# Chapitre B.III : Résultats et discussion

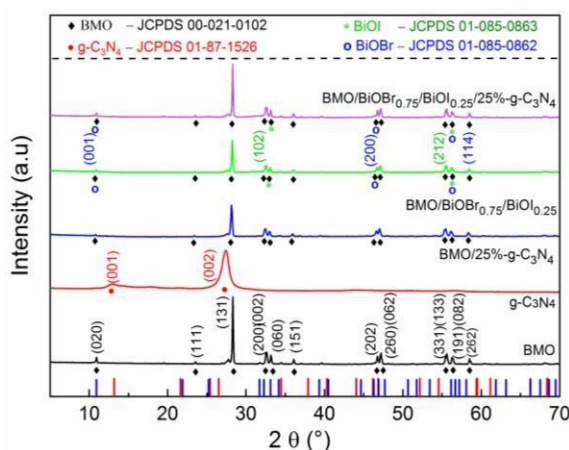
---

## B.III.1. Diffraction des rayons X (DRX) des catalyseurs

Les spectres DRX des matériaux synthétisés pertinents ont été analysés pour évaluer leur cristallinité et leur composition de phase, comme illustré dans la [Figure B. III. 1](#). Le spectre de BMO montre 15 pics distincts aux valeurs  $2\theta$  de  $10.94^\circ$ ,  $23.55^\circ$ ,  $28.30^\circ$ ,  $32.54^\circ$ ,  $32.54^\circ$ ,  $33.15^\circ$ ,  $35.09^\circ$ ,  $45.75^\circ$ ,  $47.13^\circ$ ,  $47.21^\circ$ ,  $55.45^\circ$ ,  $55.51^\circ$ ,  $55.28^\circ$ ,  $55.41^\circ$  et  $58.50^\circ$ . Ces pics correspondent aux plans cristallins (020), (111), (131), (200), (002), (050), (151), (202), (250), (052), (331), (133), (191), (082) et (252) de Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> orthorhombique, conformément à la norme JCPDS 00-021-0102 [44, 45]. Cela confirme la synthèse réussie de Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> avec une haute cristallinité et une structure orthorhombique bien définie. Le spectre XRD de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> révèle deux pics caractéristiques : un pic plus faible à  $2\theta = 12.87^\circ$  et un plus intense à  $27.40^\circ$ , correspondant respectivement aux plans (001) et (002) de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tétragonal (JCPDS 01-87-1525). Le pic (001) est attribué à l'empilement inter-couche des segments aromatiques conjugués, tandis que le pic (002) provient de l'arrangement structurel dans le plan des unités tris-triazine [45, 47]. Ces caractéristiques confirment la formation réussie de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avec sa structure en couches typique. Dans le composite BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, le diffractogramme montre principalement des pics correspondant à la phase BMO, avec une représentation minimale de la phase g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Cela est probablement dû à la forte dispersion de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à la surface de Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> et au fait que la masse de BMO est trois fois supérieure à celle de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. En conséquence, l'intensité du pic caractéristique (002) de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est diminuée par rapport à son intensité dans le diffractogramme de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pur. Ce résultat est similaire à des rapports précédents [48, 49]. Les spectres DRX du composite BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> s'alignent étroitement avec les plans cristallins de BMO, bien que les intensités soient réduites par rapport à la phase Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> pure. De plus, les pics à  $2\theta = 33.15^\circ$  et  $55.25^\circ$  correspondent aux plans tétragonales (102) et (212) de BiOI (JCPDS 01-085-0853) [42, 50, 51], tandis que les pics à  $10.92^\circ$ ,  $45.35^\circ$  et  $55.25^\circ$  sont attribués aux plans (001), (200) et (114) de BiOBr (JCPDS 01-085-0852) [42, 50, 51]. Ces résultats confirment l'incorporation réussie des phases BiOI et BiOBr dans Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, formant un composite ternaire hétérostructuré. Des spectres de

diffraction similaires dans le composite quaternaire BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> confirment une intégrité de phase cohérente. D'autre part, nous avons observé des pics DRX similaires liés à Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, BiOI et BiOBr dans le composite BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, comme mentionné ci-dessus.

Nous notons que les intensités des pics de Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> sont similaires à celles du matériau pur; tandis que l'absence des phases g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dans le composite BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pourrait être attribuée à la petite quantité de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> utilisée lors de la synthèse, ainsi qu'à son mélange exhaustif avec le composite BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>. De plus, les spectres DRX du composite BMO/ BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> montrent des pics correspondant aux phases Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, BiOI et BiOBr, cohérents avec les observations pour le composite ternaire. Les intensités des pics de Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> dans le composite quaternaire restent comparables à celles du matériau pur. Cependant, les pics de phase g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont invisibles, probablement en raison de la petite quantité de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> utilisée lors de la synthèse et de son intégration exhaustive dans la matrice BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>, indiquant un mélange efficace et une formation de composite hétérostructuré. Ce résultat s'aligne sur les résultats de la littérature [45, 52, 53], confirmant la synthèse réussie de BMO, de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> purs et des composites BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> via une voie solvothermale. Cependant, l'absence de pics distincts de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dans les composites BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est notée. Cela pourrait être attribué à son faible contenu et à son intégration exhaustive. Néanmoins, les analyses EDS et XPS pourraient fournir des preuves directes de la présence de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dans ces matériaux, confirmant ainsi son incorporation réussie.



**Figure B. III. 1.** Les spectres DRX de BMO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>, et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

La taille moyenne des cristallites (D), la micro-déformation du réseau ( $\mu\epsilon$ ), la déformation du réseau ( $\epsilon$ ) et la densité de dislocation ( $\rho_d$ ) de BMO et de ses composites, BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>, et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ont été calculés en utilisant la formule de Scherrer-Wilson (Eq B. III. 1), la formule de Williamson-Hall (Eq B. III. 2) et l'équation de Bragg (Eq B. III. 3). Les calculs étaient basés sur les pics de diffraction des plans tels que (020), (131), (200), (002), (151), (202), (260), (331), (191) et (262). Les valeurs D,  $\epsilon$  et  $\rho_d$  obtenues sont détaillées dans le tableau B. III. 1. On peut noter que la taille des cristallites augmente progressivement avec la modification de BMO. Cette augmentation suggère que l'ajout des phases BiOBr, BiOI et g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> favorise la croissance des cristallites et améliore l'organisation cristalline. En outre, les valeurs  $\epsilon$  varient légèrement entre des valeurs négligeables, ce qui suggère une meilleure relaxation des contraintes cristallines pour tous les matériaux. D'autre part, les valeurs  $\rho_d$  diminuent avec l'augmentation de D, ce qui est attendu. Le BMO pur présente une densité de dislocations plus élevée, tandis que le composite BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> affiche la valeur la plus faible. Ces résultats nous permettent d'améliorer la qualité cristalline et de réduire les défauts du composite BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta_B \quad \text{Eq B. III. 1}$$

$$\beta \cos \theta = 4\epsilon \sin \theta + \frac{K\lambda}{D} \quad \text{Eq B. III. 2}$$

$$\rho_d = \frac{1}{D^2} \quad \text{Eq B. III. 3}$$

La formule utilise la constante de Scherrer (0.9), la longueur d'onde des rayons X ( $\lambda = 1.5408 \text{ \AA}$ ), la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du pic ( $\beta$ ), et l'angle de Bragg ( $\theta$ ).

**Tableau B. III. 1.** La taille moyenne des cristallites (D), la micro-déformation du réseau ( $\mu\epsilon$ ), la déformation du réseau ( $\epsilon$ ) et la densité de dislocation ( $\rho_d$ )

Materials	$2\theta$ (°)	hkl	$\beta$ (°)	D (nm)	$\rho_d$ (m <sup>-2</sup> )	$\mu\epsilon$ *10 <sup>-3</sup>	$\epsilon$ *10 <sup>-3</sup>
BMO	10.73	020	0.20	40.43	$5.12 \times 10^{14}$	9.18	0.95
	28.12	131	0.22	35.80	$7.38 \times 10^{14}$	3.88	
	32.43	200	0.32	25.03	$0.148 \times 10^{14}$	4.77	
	32.90	002	0.25	33.25	$9.05 \times 10^{14}$	3.58	
	35.91	151	0.19	42.87	$0.54 \times 10^{14}$	2.52	
	45.59	202	0.34	25.10	$0.15 \times 10^{14}$	3.50	
	47.00	260	0.28	31.35	$0.10 \times 10^{14}$	2.77	
	55.39	331	0.38	23.59	$0.18 \times 10^{14}$	3.15	
	55.15	191	0.32	28.33	$0.12 \times 10^{14}$	2.50	
58.35	262	0.25	35.38	$7.99 \times 10^{14}$	2.01		
BMO/25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	10.73	020	0.20	40.89	$5.98 \times 10^{14}$	2.50	0.97
	28.12	131	0.22	37.02	$7.30 \times 10^{14}$	2.01	

**Partie B : Synthèse et caractérisation d'un matériau quaternaire hybride BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> » pour la dégradation photocatalytique de Rhodamine B et Furfural sous irradiation visible**

	32.43	200	0.32	25.98	0.15 x 10 <sup>14</sup>	9.07	
	32.99	002	0.25	33.21	9.05 x 10 <sup>14</sup>	3.85	
	35.92	151	0.19	44.49	5.05 x 10 <sup>14</sup>	4.78	
	45.59	202	0.35	24.85	0.15 x 10 <sup>14</sup>	3.58	
	47.00	260	0.27	31.78	9.90 x 10 <sup>14</sup>	2.53	
	55.39	331	0.38	23.55	0.18 x 10 <sup>14</sup>	3.53	
	55.15	191	0.31	28.54	0.12 x 10 <sup>14</sup>	2.57	
	58.35	262	0.25	35.87	7.77 x 10 <sup>14</sup>	1.98	
BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub>	10.83	020	0.24	33.52	8.90 x 10 <sup>14</sup>	10.95	0.85
	28.20	131	0.17	49.57	4.05 x 10 <sup>14</sup>	2.87	
	32.50	200	0.32	25.08	0.15 x 10 <sup>14</sup>	4.75	
	33.05	002	0.19	44.54	5.04 x 10 <sup>14</sup>	2.74	
	35.01	151	0.10	85.21	1.35 x 10 <sup>14</sup>	1.30	
	45.70	202	0.32	27.03	0.14 x 10 <sup>14</sup>	3.24	
	47.11	260	0.24	35.79	7.39 x 10 <sup>14</sup>	2.35	
	55.48	331	0.37	24.51	0.17 x 10 <sup>14</sup>	3.04	
	55.23	191	0.32	28.01	0.13 x 10 <sup>14</sup>	2.53	
58.44	262	0.25	37.05	7.29 x 10 <sup>14</sup>	1.92		
BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	10.85	020	0.20	39.45	5.42 x 10 <sup>14</sup>	9.29	1.25
	28.25	131	0.14	57.75	3.00 x 10 <sup>14</sup>	2.45	
	32.55	200	0.31	25.97	0.14 x 10 <sup>14</sup>	4.59	
	33.13	002	0.15	52.02	3.59 x 10 <sup>14</sup>	2.34	
	35.04	151	0.07	120.13	59.30 x 10 <sup>14</sup>	0.93	
	45.72	202	0.25	32.84	9.27 x 10 <sup>14</sup>	2.55	
	47.15	260	0.25	35.34	8.00 x 10 <sup>14</sup>	2.45	
	55.52	331	0.38	23.38	0.18 x 10 <sup>14</sup>	3.19	
	55.29	191	0.32	28.48	0.12 x 10 <sup>14</sup>	2.58	
	58.48	262	0.24	37.47	7.12 x 10 <sup>14</sup>	1.90	

### B.III.2. Réflectance totale atténuée (ATR) de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Le spectre ATR du g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pur, comme illustré dans la [Figure B. III. 2](#), présente des pics importants entre 1231 et 1531 cm<sup>-1</sup>. Ces pics incluent ceux à 1231, 1390 et 1535 cm<sup>-1</sup>, qui correspondent aux vibrations d'étirement des liaisons C-N dans les structures aromatiques, et un pic à 1531 cm<sup>-1</sup> attribué aux vibrations d'étirement C=N [190]. De plus, la bande à 803 cm<sup>-1</sup> représente le mode de respiration hors plan de l'anneau s-triazine [206]. La large bande s'étendant de 3000-3400 cm<sup>-1</sup> indique des vibrations d'étirement N-H ou O-H [174], suggérant des liaisons hydrogène et l'adsorption de molécules d'eau sur la surface du g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [51, 55]. Cela confirme la synthèse fructueuse de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

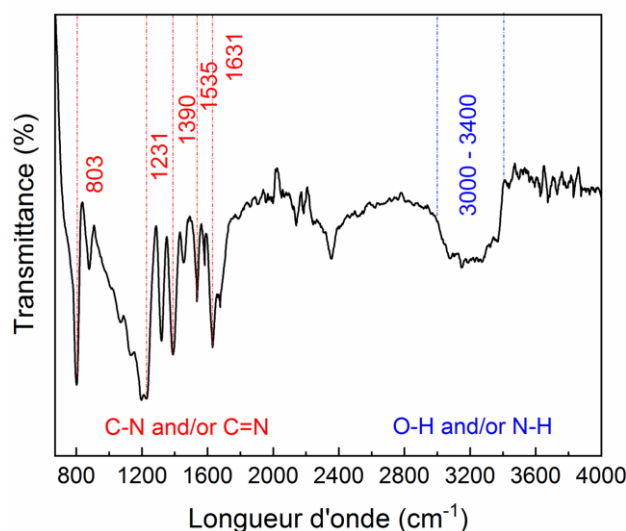
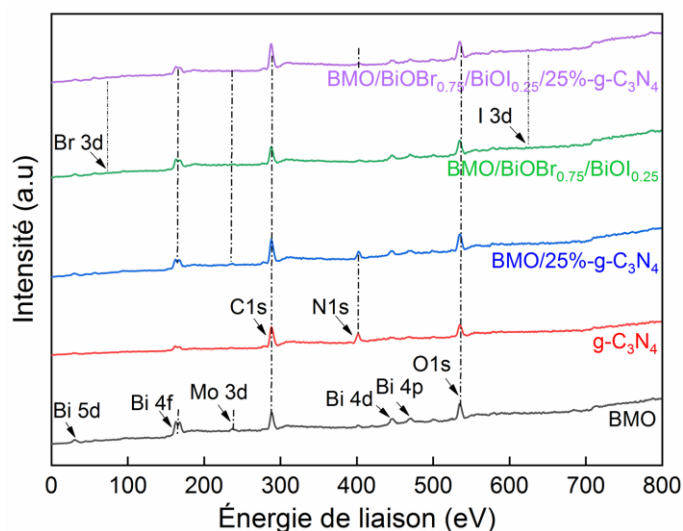


Figure B. III. 2. Spectre ATR de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

### B.III.3. Spectroscopie de photoélectrons (XPS) des catalyseurs

#### B.III.3.1. XPS Survey des catalyseurs

Les spectres XPS ont été utilisés pour analyser la composition chimique des catalyseurs BMO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ainsi que pour vérifier la liaison entre les composites BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> et/ou 25% -g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avec le support BMO. Comme le montre la figure B. III. 3, les survey XPS des catalyseurs élaborés révèle différents pics correspondant à leurs compositions chimiques, tels que Bi 4f, Mo 3d, O 1s, C1s, N 1s, I 3d et Br 3d. Notamment, la présence d'un pic C 1s dans BMO et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> pourrait être attribuée aux précurseurs utilisés lors de la synthèse ou à une contamination environnementale, comme démontré par l'analyse EDS [51, 57, 58]. La présence du pic O 1s dans g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pourrait être induite par l'adsorption d'oxygène sur sa surface due à l'exposition à l'air ambiant, comme rapporté dans les analyses ATR et EDS [51, 59]. Ces résultats indiquent que la pureté chimique des catalyseurs BMO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> peut démontrer que l'approche solvothermale peut être utilisée pour contrôler la composition des catalyseurs.



**Figure B. III. 3.** Spectres XPS survey de BMO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>, et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

### B.III.3.2. Spectres XPS de Bi 4f

Les spectres XPS haute résolution dans la région Bi 4f pour les échantillons BMO, BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Figure B. III. 4) montrent des pics doublets. Les pics avec des énergies de liaison (ELs) à 152.79, 152.04, 152.73 et 152.49 eV correspondent à Bi 4f<sub>7/2</sub>, tandis que ceux à 158.11, 157.37, 158.03 et 157.85 eV sont attribués à Bi 4f<sub>5/2</sub> [58, 50, 51]. La séparation constante d'environ 5.30 eV entre les pics Bi 4f<sub>7/2</sub> et Bi 4f<sub>5/2</sub> dans les spectres XPS des catalyseurs indique que les atomes de bismuth sont dans un environnement chimique uniforme et un état d'oxydation tout au long du matériau [210]. La séparation spin-orbitale des pics Bi 4f<sub>7/2</sub> et Bi 4f<sub>5/2</sub> confirme la présence d'ions Bi<sup>3+</sup> [54, 53]. Les pourcentages de Bi<sup>3+</sup> ont été calculés sur la base des aires des pics ajustés, comme présenté dans le tableau B. III. 2 accompagnant.

Les rapports d'aire des pics Bi 4f<sub>5/2</sub> : Bi 4f<sub>7/2</sub> pour BMO, BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont respectivement de 0.75, 0.73, 0.75 et 0.75. Ces rapports presque identiques reflètent les populations relatives d'électrons dans ces états énergétiques, avec l'état Bi 4f<sub>7/2</sub> contenant plus d'électrons que l'état Bi 4f<sub>5/2</sub> en raison de la décroissance de l'état de spin [54, 55].

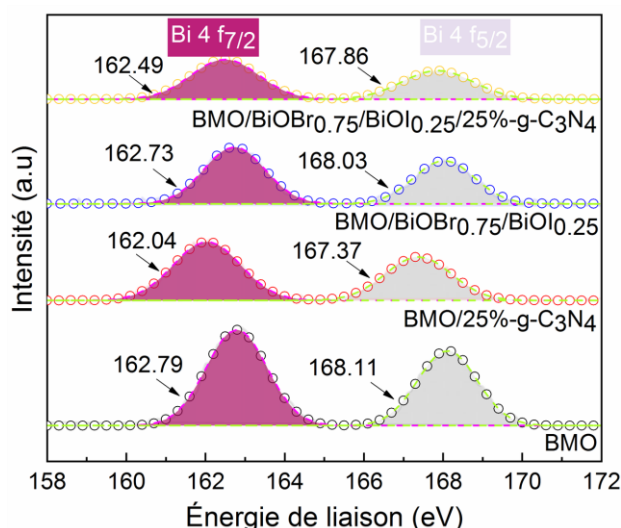


Figure B. III. 4. Spectres XPS des catalyseurs dans la région Bi 4f

### B.III.3.3. Spectres XPS de Mo 3d

La figure B. III. 5 présente des spectres de doublets supplémentaires pour BMO, BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>, et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Les énergies de liaison (ELs) à 235.12, 235.24, 235.44 et 235.53 eV correspondent à Mo 3d<sub>5/2</sub>, tandis que celles à 239.12, 239.18, 239.75 et 239.50 eV sont attribuées à Mo 3d<sub>3/2</sub> [57, 58, 53]. La séparation des pics Mo 3d<sub>5/2</sub> et Mo 3d<sub>3/2</sub> des catalyseurs varie de 3 à 4.31 eV. Ces valeurs confirment la présence du molybdène (Mo) dans l'état d'oxydation +VI (Mo<sup>5+</sup>) [54, 50, 51].

Les rapports d'aire des pics Mo 3d<sub>3/2</sub> : Mo 3d<sub>5/2</sub> pour BMO, BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>, et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont respectivement de 0.47, 0.35, 0.50 et 0.35. Notamment, les rapports de surface similaires pour BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> suggèrent un nombre égal d'électrons dans les états d'oxydation Mo 3d. En revanche, ces rapports diffèrent pour BMO et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>.

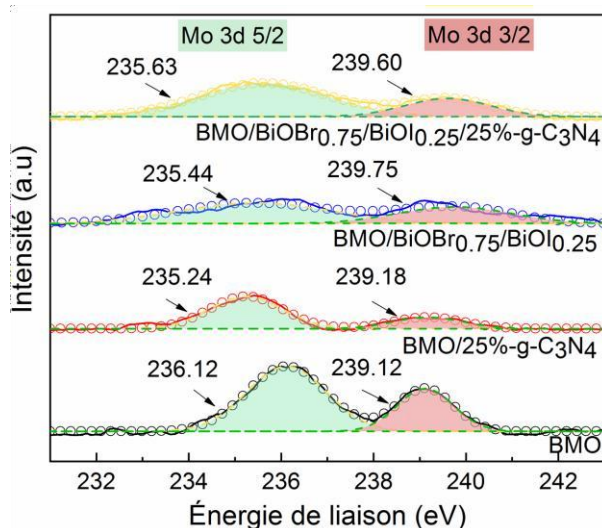


Figure B. III. 5. Spectres XPS des catalyseurs dans la région Mo 3d

### B.III.3.4. Spectres XPS de O 1s

Les pics larges O 1s des matériaux BMO, BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> peuvent être déconvolués en trois pics composants figure B. III. 6. Les pics à 532.57, 532.23, 531.52 et 531.85 eV correspondent à l'oxygène de réseau (O<sup>2-</sup>) ; ceux à 534.40, 534.43, 533.98 et 534.70 eV sont attribués aux lacunes d'oxygène (OH<sup>-</sup>) ; et les pics à 535.32, 535.40, 535.17 et 535.58 eV représentent l'eau adsorbée (H<sub>2</sub>O) [55, 57]. La séparation entre les pics ajustés de O<sup>2-</sup> et OH<sup>-</sup> pour BMO, BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont respectivement de 1.73, 2.20, 2.45 et 2.84 eV, tandis que la séparation entre les pics OH<sup>-</sup> et H<sub>2</sub>O sont de 1.92, 1.97, 2.19 et 1.98 eV. Ces variations dans l'énergie de liaison dans les spectres XPS sont attribuées aux fortes interactions entre BMO, BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> et 25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, suggérant que le transfert de porteurs et la formation de liaisons chimiques se produisent aux interfaces hétérostructurées [54, 58]. Les pourcentages d'aires de O<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup> et H<sub>2</sub>O dans les catalyseurs sont détaillés dans le tableau B. III. 2, ces pourcentages montrent des tendances distinctes. Pour BMO, BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>, les rapports d'aire de O<sup>2-</sup> : OH<sup>-</sup> : H<sub>2</sub>O suivent la tendance O<sup>2-</sup> < H<sub>2</sub>O < OH<sup>-</sup>. Cependant, pour BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, la tendance change en H<sub>2</sub>O < O<sup>2-</sup> < OH<sup>-</sup>.

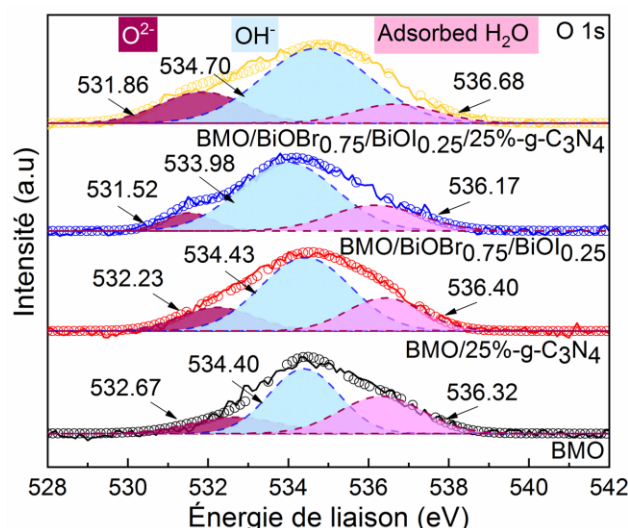


Figure B. III. 6. Spectres XPS des catalyseurs dans la région O 1s

### B.III.3.5. Spectres XPS de C 1s

Les spectres XPS de C 1s de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ont été déconvolués en quatre pics (Figure B. III. 7). Les pics situés à 285.45, 285.23, et 285.17 eV sont attribués aux liaisons C-C, tandis que ceux à 287.55, 287.52, et 287.83 eV correspondent aux liaisons C-O. Les énergies de liaison à 289.44, 289.25, et 289.55 eV sont associées aux anneaux aromatiques N=C-N de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, qui sont caractéristiques de sa structure chimique. Enfin, les pics à 291.51, 291.51, et 291.53 eV sont liés aux liaisons C-NH<sub>2</sub> [214], indiquant la présence de groupes aminés dans ces matériaux. L'écart entre les pics C-C et C-O est respectivement de 1.20, 1.39, et 1.55 eV pour g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. De même, l'écart entre les pics C-O et N=C-N est de 1.78, 1.54, et 1.82 eV pour ces mêmes catalyseurs. Enfin, l'écart entre les pics N=C-N et C-NH<sub>2</sub> est de 2.09, 2.25, et 1.95 eV. La répartition des aires des pics pour les liaisons C-C, C-O, N=C-N, et C-NH<sub>2</sub> dans les catalyseurs montre des tendances intéressantes. Pour g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, la tendance est C-C ≤ C-NH<sub>2</sub> < N=C-N < C-O, indiquant que les liaisons C-O sont les plus abondantes dans ces matériaux. En revanche, pour BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, la tendance est N=C-N = C-NH<sub>2</sub> < C-C < C-O.

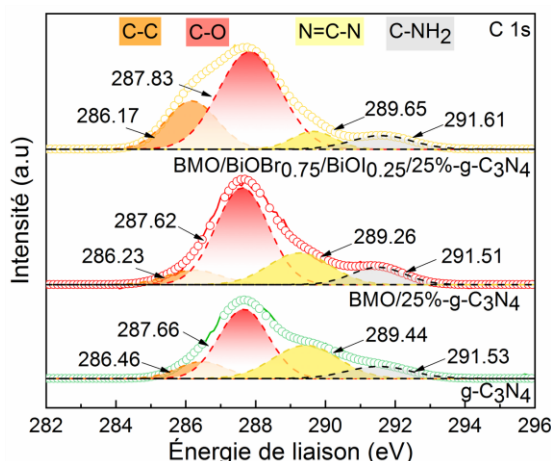


Figure B. III. 7. Spectres XPS des catalyseurs dans la région C 1s

### B.III.3.6. Spectres XPS de N 1s

La Figure B. III. 8 montre les spectres N 1s pour g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> qui présentent un pic large avec un épaulement à plus haute EL, centré autour de 400 eV. La déconvolution du pic N 1s révèle trois pics distincts. Les pics correspondant à l'azote hybride-sp<sup>2</sup> (C=N-C) sont situés à 400.85, 401.57 et 401.55 eV ; l'azote tertiaire (C-N-C) est représenté par des pics à 402.51, 403.59 et 403.58 eV ; et les groupes fonctionnels amino avec un atome d'hydrogène (C-N-H) sont associés à des pics à 403.91, 404.89 et 405.77 eV respectivement [52, 51, 70, 71]. La séparation entre les liaisons C=N-C et C-N-C pour g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est d'environ 1.75, 2.02 et 2.02 eV, tandis que celle entre les liaisons C-N-C et C-N-H est de 1.30, 1.20 et 3.09 eV respectivement. Le tableau B. III. 2 résume les pourcentages d'aires des liaisons C=N-C, C-N-C et C-N-H formées dans les catalyseurs synthétisés. Les rapports d'aire des liaisons C-N-H : C-N-C : C=N-C pour g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> présentent une tendance similaire de C-N-H < C-N-C < C=N-C, tandis que pour BMO-25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, l'ordre est C-N-C < C-N-H < C=N-C. En outre, un décalage modéré dans les séparations et les rapports d'aire des pics déconvolus C 1s et N 1s est observé pour g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par rapport aux composites binaires et quaternaires. Ce décalage peut être attribué à la formation de structures composites stables et aux fortes interactions interfaciales présentes dans ces matériaux [190]. En comparant les spectres C 1s et N 1s de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pur avec ceux de BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, on peut conclure que les bandes de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> n'ont pas été affectées par la méthode solvothermale utilisée lors du dopage de BMO et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>. Cependant, cette méthode a facilité la formation des composites hétérostructurés BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

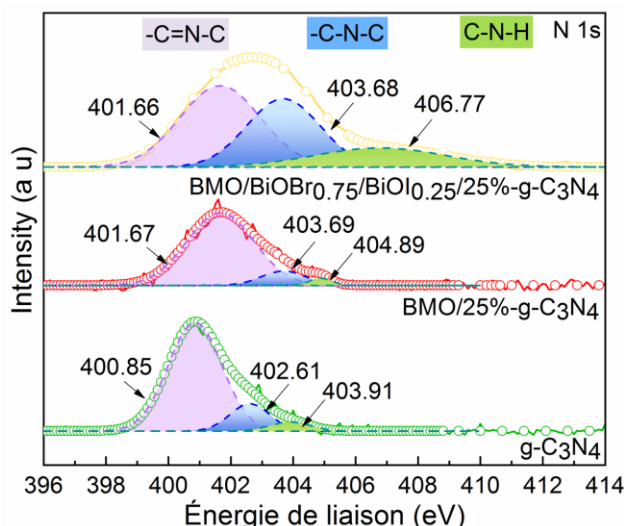


Figure B. III. 8. Spectres XPS des catalyseurs dans la région N 1s

### B.III.3.7. Spectres XPS de I 3d

Dans la région I 3d (Figure B. III. 9), deux pics ont été détectés. Les pics I 3d<sub>5/2</sub> correspondaient à des ELs de 513.50 eV et 514.23 eV, tandis que le pic I 3d<sub>3/2</sub> était observé à 523.00 eV et 522.85 eV pour les catalyseurs BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, respectivement [197]. Les séparations entre I 3d<sub>5/2</sub> et I 3d<sub>3/2</sub> étaient de 9.40 eV et 8.58 eV, avec des rapports de surface I 3d<sub>3/2</sub> : I 3d<sub>5/2</sub> de 5.1 et 7.33 pour ces mêmes catalyseurs.

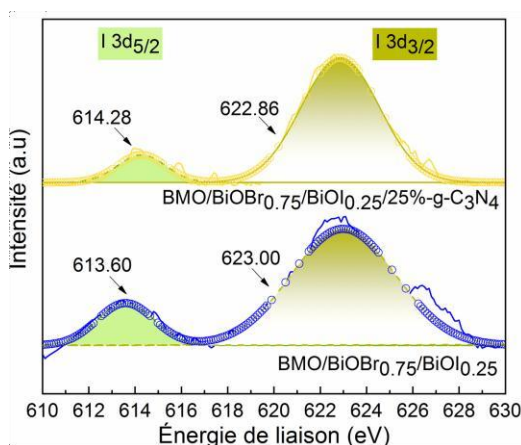
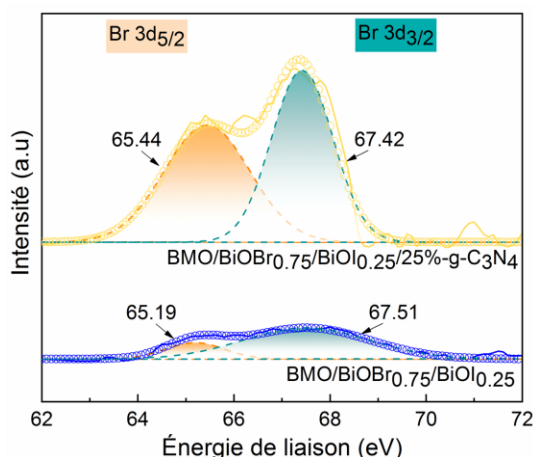


Figure B. III. 9. Spectres XPS des catalyseurs dans la région I 3d

### B.III.3.8. Spectres XPS de Br 3d

Dans la région Br 3d (Figure B. III. 10), les composites présentent un doublet de pics : Br 3d<sub>5/2</sub> à 55.19 eV et 55.44 eV, et Br 3d<sub>3/2</sub> à 57.51 eV et 57.42 eV [72, 73]. Les écarts énergétiques entre ces pics pour les composites BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> et

BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> étaient de 2.32 eV et 1.02 eV respectivement, avec des rapports de surface Br 3d<sub>3/2</sub> : Br 3d<sub>5/2</sub> de 4.10 et 1.05. Ces résultats confirment la formation réussie d'une hétérostructure via des interactions fortes, indiquant des modifications de la densité électronique et des environnements de liaison [218]. Les résultats des analyses XPS concordent avec les études XRD, SEM et EDS précédentes.



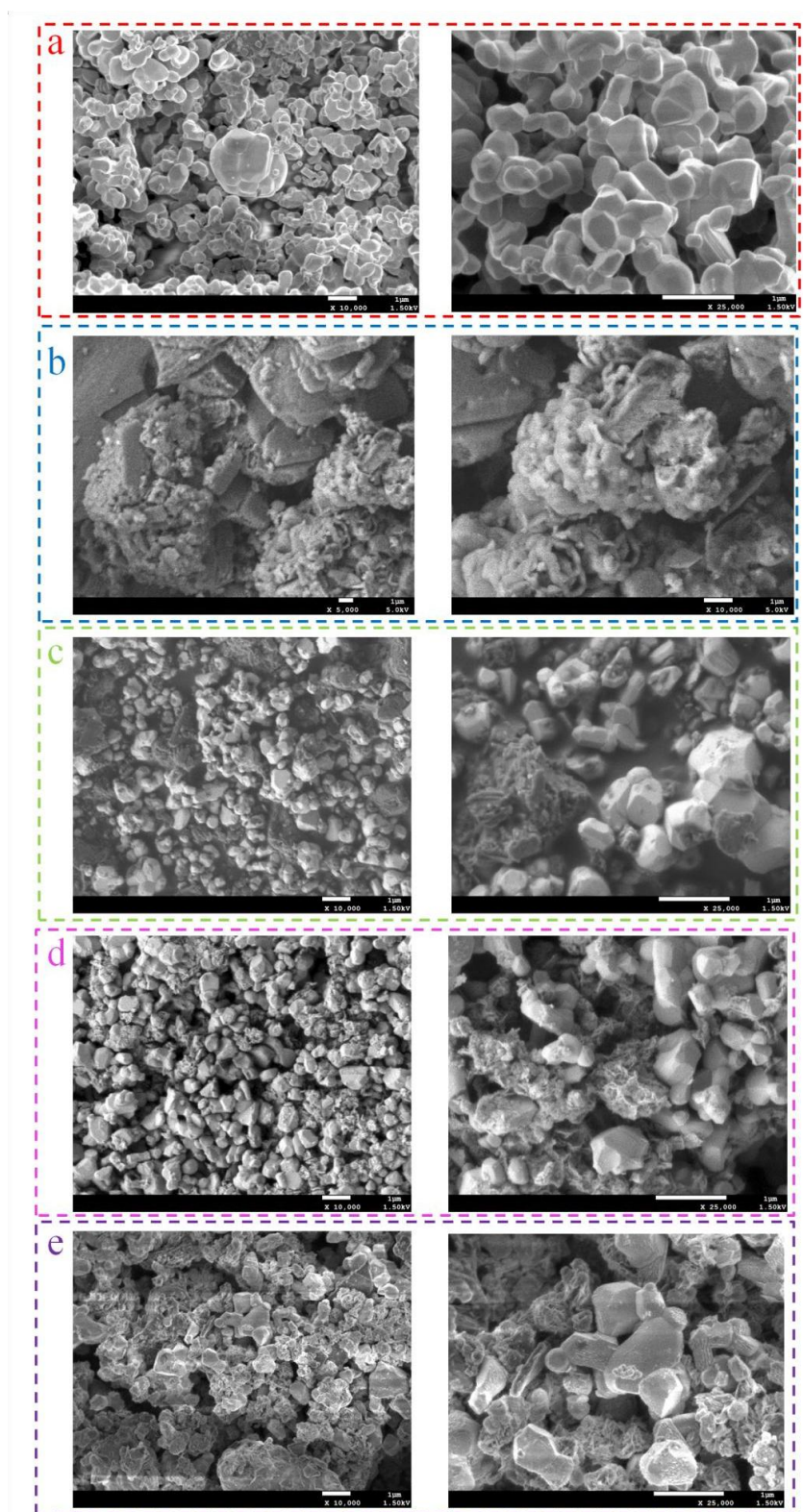
**Figure B. III. 10.** Spectres XPS des catalyseurs dans la région Br 3d

**Tableau B. III. 2.** Les pourcentages des surfaces de pic de Bi 4f, Mo 3d, O 1s, C 1s, I 3d et Br 3d de la composition des catalyseurs avec 1 (BMO) ; 2 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) ; 3 (BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) ; 4 (BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>) et 5 (BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

Catalyseurs		1	2	3	4	5
Bi 4f	4f <sub>7/2</sub>	55,7	-	57,7	57,0	55,9
	4f <sub>5/2</sub>	43,3	-	42,3	43,0	43,1
Mo 3d	3d <sub>5/2</sub>	58,2	-	74,9	52,5	73,5
	3d <sub>3/2</sub>	31,8	-	25,1	37,5	25,5
O 1s	O <sup>2-</sup>	15,4	-	15,4	8,9	21,4
	OH	49,5	-	50,8	57,5	55,9
	H <sub>2</sub> O	34,0	-	22,8	23,5	12,7
C 1s	C-C	-	11,4	9,0	-	24,2
	C-O	-	47,8	58,1	-	50,0
	N=C-N	-	30,0	22,3	-	7,5
	C-NH <sub>2</sub>	-	10,8	10,5	-	8,2
N 1s	-C=N-C	-	80,1	85,1	-	45,7
	-C-N-C	-	14,9	11,2	-	35,5
	C-N-H	-	5,0	2,7	-	17,8
I 3d	3d <sub>5/2</sub>	-	-	-	15,5	12,0
	3d <sub>3/2</sub>	-	-	-	83,5	88,0
Br 3d	3d <sub>5/2</sub>	-	-	-	19,5	48,8
	3d <sub>3/2</sub>	-	-	-	80,4	51,2

#### B.III.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) des catalyseurs

L'analyse MEB a été utilisée pour étudier la morphologie de surface des catalyseurs, comme le montre la [figure B. III. 11](#). Le catalyseur BMO ([Figure B. III. 11a](#)) présente une structure micro-topaze agglomérée de tailles variables, potentiellement influencée par la température de calcination, ce qui est cohérent avec les résultats de S. Baskar et al [219]. La [figure B. III. 11b](#) met en évidence la vue en plan de micro-feuilles de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, qui consistent en un empilement de micro-feuilles non poreuses de tailles irrégulières et de surfaces rugueuses. L'absence de micro-trous sur la surface de ces feuilles suggère que les gaz, y compris NH<sub>3</sub>, n'ont probablement pas été libérés pendant la calcination à 500°C de la mélamine, comme décrit par Matias et al [145]. Les images MEB du matériau hétérostructuré BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont présentées dans la [figure B. III. 11c](#). Les structures observées dans l'échantillon BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont similaires en taille et en forme à celles de Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> et de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, comme montré précédemment dans les [figures B. III. 11a-b](#). Dans la [figure B. III. 11d](#), le composite BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> préparé présente une structure micro-topaze, probablement associée à la phase BMO illustrée dans la [figure B. III. 11a](#), ainsi qu'une structure en fleur de sable qui peut être attribuée au composite BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>, comme rapporté dans des études précédentes [42, 48, 59]. La morphologie de surface du matériau hybride quaternaire BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ([figure B. III. 11e](#)) intègre les caractéristiques de tous les composants : les structures micro-topaze de BMO, les micro-feuilles de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, et les structures en fleur de sable de BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>. Cela confirme l'incorporation réussie de tous les composants dans le matériau hybride.

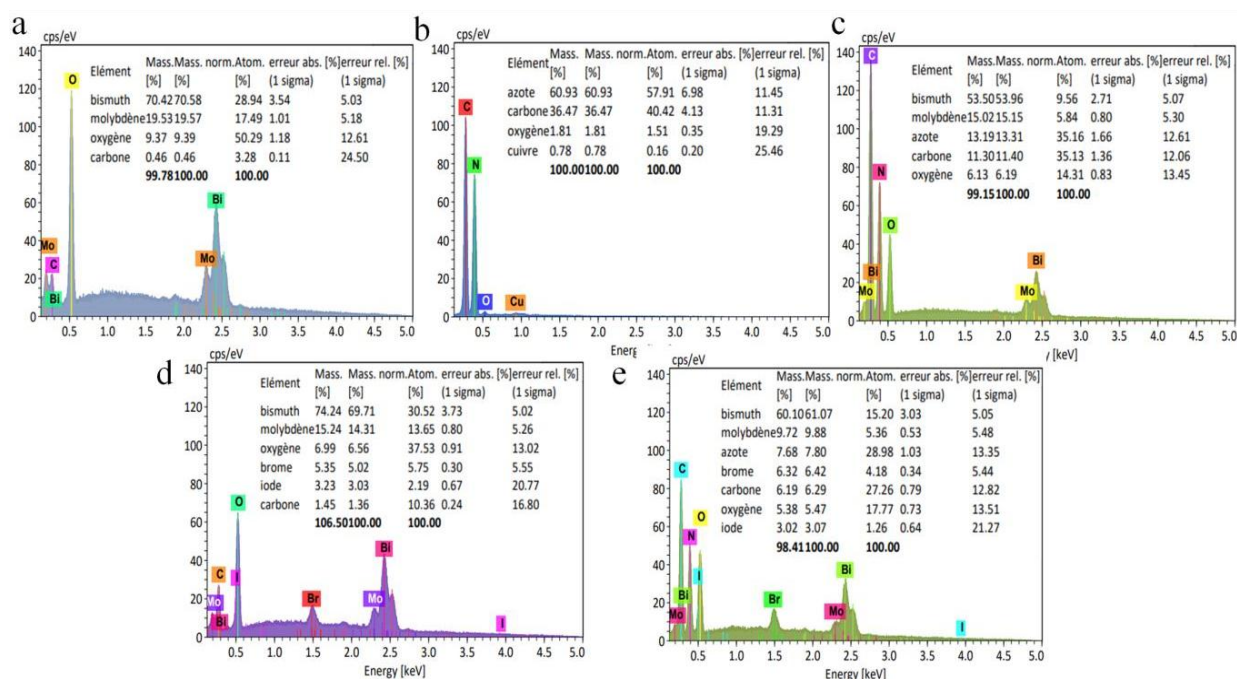


**Figure B. III. 11.** MEB images de (a) BMO, (b)  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , (c)  $\text{BMO}/25\%-\text{g-C}_3\text{N}_4$ , (d)  $\text{BMO}/\text{BiOBr}_{0.75}/\text{BiOI}_{0.25}$ , et (e)  $\text{BMO}/\text{BiOBr}_{0.75}/\text{BiOI}_{0.25}/25\%-\text{g-C}_3\text{N}_4$

### B.III.5. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) des catalyseurs

Afin d'identifier la composition chimique des surfaces des catalyseurs synthétisés on a opté l'analyse EDS (Figure B. III. 12). Le spectre EDS de BMO (Figure B. III. 12a) confirme la présence de Bi, Mo et O, indiquant la formation de Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, tandis qu'un pic de carbone provient probablement des réactifs de synthèse ou de la contamination environnementale. La figure B. III. 12b montre clairement la présence de pics d'azote (N) et de carbone (C) dans le spectre EDS de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ainsi qu'un pic d'oxygène (O), qui peut être attribué à l'adsorption d'oxygène sur la surface de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, comme soutenu par les résultats ATR. Le pic de cuivre (Cu) dans le spectre correspond au porte-échantillon utilisé lors de l'analyse MEB/EDS. La formation de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pur est confirmée par les données EDS. La composition chimique du composite BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a été confirmée par analyse EDS, qui a identifié des pics correspondant à Bi, Mo, O, C et N dans le spectre (Figure B. III. 12c). Le spectre EDS de la figure B. III. 12d relève des pics pour Bi, Mo, O, I et Br, confirmant la formation du composite BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>. La présence du pic de carbone est attribuée à la phase BMO, comme discuté précédemment. En plus des pics de Bi, Mo, O, C, N, I et Br observés dans le spectre EDS de la figure B. III. 12e, ce qui confirme la synthèse réussie du composite quaternaire BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Les résultats EDS indiquent une synergie notable entre les quantités de précurseurs utilisées lors de la synthèse et le poids proportionnel de chaque élément dans la composition du catalyseur. De plus, les constatations MEB et EDS fournissent un soutien solide aux résultats obtenus à partir de l'analyse DRX.

**Partie B : Synthèse et caractérisation d'un matériau quaternaire hybride BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> » pour la dégradation photocatalytique de Rhodamine B et Furfural sous irradiation visible**



**Figure B. III. 12.** Spectres d'EDS (a) BMO, (b) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (c) BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (d) BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>, et (e) BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

**B.III.6. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS-mapping)**

Les résultats de la cartographie EDS de BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Figure B. III. 13) confirment la présence de tous les éléments attendus, y compris Bi, Mo, O, Br, I, C et N, validant la synthèse réussie du composite quaternaire BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. La distribution uniforme de Bi, Mo, Br et I suggère une hétérostructure bien intégrée, assurant un transfert de charge efficace entre les différents composants. Cependant, une légère agglomération de C, N et O a été observée, ce qui peut être attribué à la structure en couches du g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et à l'interaction avec les espèces contenant de l'oxygène. Ce schéma de distribution confirme la formation d'un contact interfacial fort au sein du composite, ce qui est essentiel pour améliorer la séparation des charges. L'interaction intime entre ces éléments contribue à l'amélioration des performances photocatalytiques du matériau. En outre, les résultats des analyses MEB, EDS et de cartographie EDS confirment les résultats obtenus par l'analyse XRD.

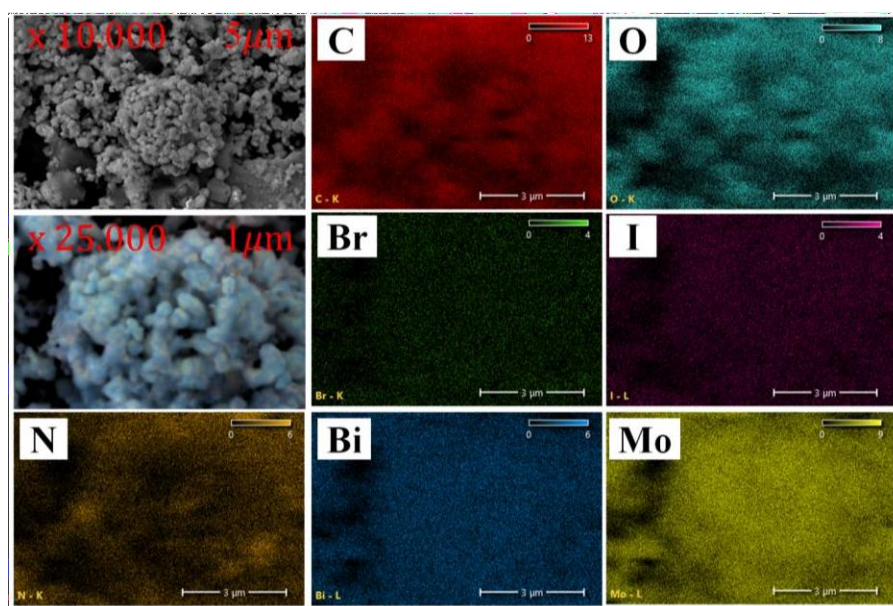
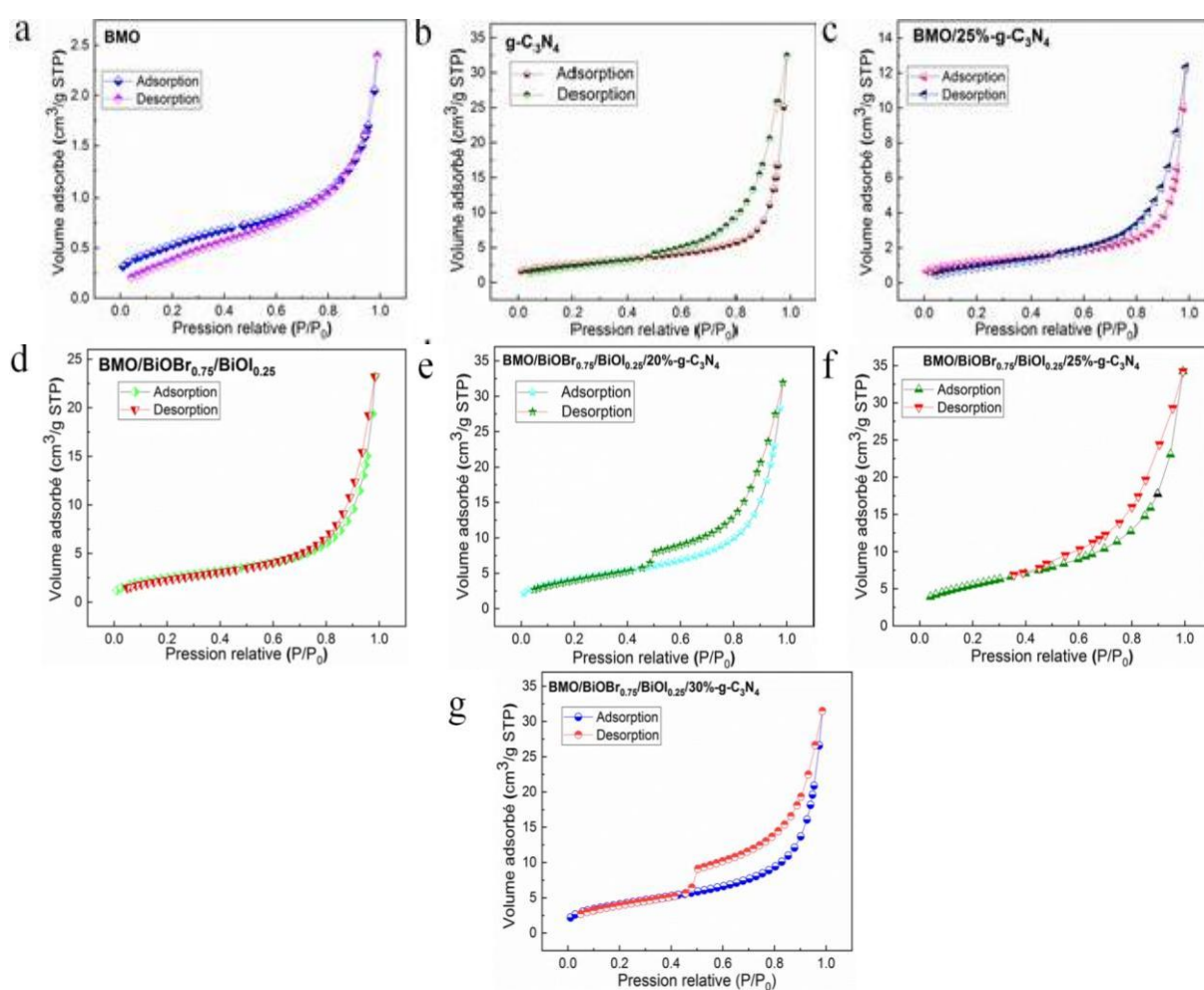


Figure B. III. 13. Analyse de la cartographie EDS de BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

### B.III.7. Adsorption-désorption d'azote (BET)

Les isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> des composites BMO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>, BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/20%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/30%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont illustrées dans les figures B. III. 14a-g. L'isotherme est classé comme de type IV, ce qui est généralement associé à la condensation capillaire dans les matériaux mésoporeux. La présence de boucles d'hystérèse de type H<sub>3</sub> à des pressions relatives élevées (P/P<sub>0</sub>) suggère l'existence de pores en forme de fente, probablement résultant de l'agrégation des particules [50, 51], comme le montre les images MEB figures B. III. 11a-e. Parmi les matériaux synthétisés, le composite BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> présente la surface spécifique BET la plus élevée de 19.44 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, qui dépasse de manière significative les valeurs rapportées pour ses contreparties individuelles et hybridées (Tableau B. III. 3). Une analyse comparative avec les valeurs de la littérature met encore plus en évidence cette amélioration, dépassant les surfaces scientifiques rapportées de Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> (12.55 [155], 12.1 [174], 8.8 [219], 5.47 [185] et 5.38 [157] m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), BiOI (15.05 [155] m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), BiOBr (15.04 [155], 10.93 [155] et 5.24 [157] m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), et g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (17.4 [174], 15.21 [188], 11.5 [216], 9 [215] et 8 [201] m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Cette amélioration de la surface peut être attribuée à la formation d'hétérojonctions entre Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, BiOI, BiOBr et g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, qui ont contribué à l'amélioration des caractéristiques structurales et de la porosité.

En outre, les catalyseurs présentent une taille moyenne des pores (D) comprise entre 5.54 et 16.59 nm, ce qui confirme leur nature mésoporeuse, qui facilite un transfert de masse efficace. Le volume des pores (V) augmente progressivement avec l'incorporation de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, atteignant un maximum de 0.050 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> pour le composite BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Cette augmentation de la porosité suggère une plus grande disponibilité des sites d'adsorption, ce qui devrait améliorer l'activité photocatalytique en favorisant une meilleure diffusion des réactifs et en facilitant le transfert de charge interfacial. Par conséquent, la surface et la porosité optimisées du composite BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> devraient contribuer de manière significative à sa performance photocatalytique supérieure [224].



**Figure B. III. 14.** Sorption-désorption de N<sub>2</sub> sur les matériaux synthétisés

**Tableau B. III. 3.** Caractéristiques texturales des catalyseurs dérivées de l'adsorption et de la désorption de N<sub>2</sub> à 77°K

Photocatalyseurs	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	D (nm)	V (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
BMO	1,94	6,54	0,003
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	9,36	16,59	0,039
BMO/25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	4,19	14,74	0,015
BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub>	9,02	13,30	0,030
BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /20%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	15,02	11,67	0,044
BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	<b>19,44</b>	<b>10,71</b>	<b>0,050</b>
BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /30%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	14,54	11,32	0,041

### B.III.8. UV-Visible Réflectance diffuse (DRS) des photocatalyseurs

#### B.III.8.1. Energie de bande de gap (E<sub>g</sub>)

Le type de transition électronique et l'énergie de la bande interdite ont été déterminés en utilisant la spectroscopie de réflectance diffuse (UV-vis DRS), en appliquant le modèle Kubelka-Munk (K-M) tel que exprimé dans l'Eq.B.III.4.

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

Où R est la réflectance diffuse des catalyseurs, S est le coefficient de diffusion de Kubelka-Munk (K-M) et α est le coefficient d'absorption.

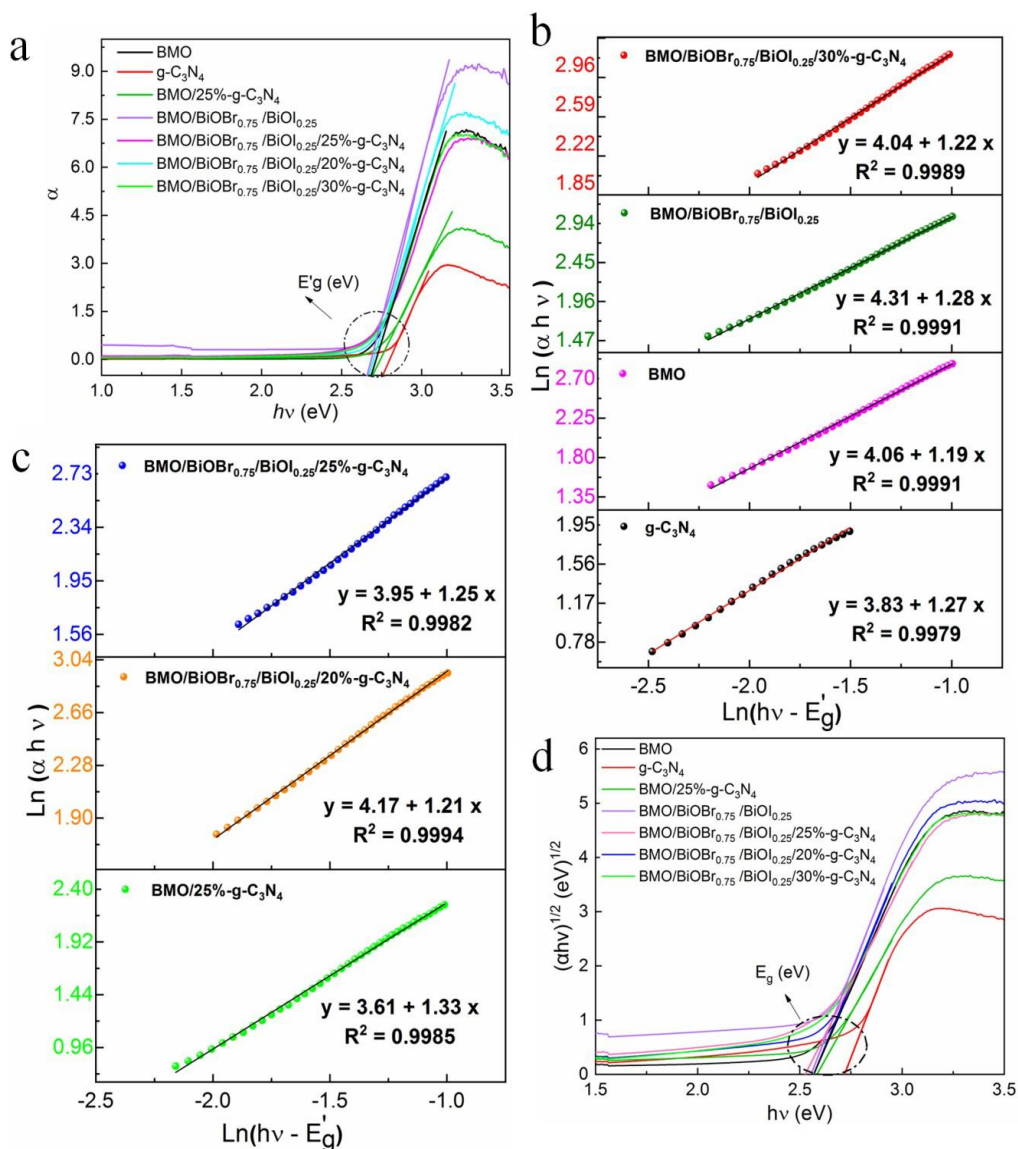
$$(\alpha h \nu) = (h \nu - E_g)^n \quad \text{Eq.B.III.5}$$

$$L(\alpha h \nu) = L n \beta + n L n (h \nu - E_g') \quad \text{Eq.B.III.6}$$

h est la constante de Planck (J/s), ν est la fréquence lumineuse (s<sup>-1</sup>), β est le coefficient de proportionnalité, et la valeur n'est (1/2 pour une transition directe ou 2 pour une transition indirecte).

Le traçage du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie hv (Figure B. III. 15a) permet d'estimer l'énergie supposée du gap (E'<sub>g</sub>) en extrapolant la partie linéaire de la courbe sur l'axe des x. Les valeurs de (E'<sub>g</sub>) sont regroupées dans le tableau B. III. 4. Les valeurs de E<sub>g</sub>' ont été utilisées pour tracer Ln(αhv) en fonction de ln(hv- E'<sub>g</sub>) (Figures B. III. 15b-c). Chaque tracé présente une région linéaire, où la pente correspond à n, indiquant le type de transition électronique. Les valeurs de pente obtenues vont de 1.19 à 1.35, qui sont proches de

2, ce qui suggère que la transition électronique est indirecte. Sur la base de ces résultats, les valeurs de la bande interdite des matériaux ( $E_g$ ) ont été déterminées en traçant  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$  (Figure B. III. 15d). D'après les résultats d'UV-Vis DRS (tableau B. III. 4), l'énergie du gap optique du BMO est restée inchangée et a montré une stabilité remarquable, même avec l'incorporation de composites BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> et/ou x%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dans le support Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>.



**Figure B. III. 15.** Les tracés de (a)  $\alpha$  versus.  $h\nu$ , (b-c)  $\text{Ln}(\alpha h\nu)$  versus.  $\text{Ln}(h\nu - E_g)$ , (c)  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus.  $h\nu$  pour BMO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO-25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>, et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/ x%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

### B.III.8.2. Energie d'Urbach (E<sub>u</sub>)

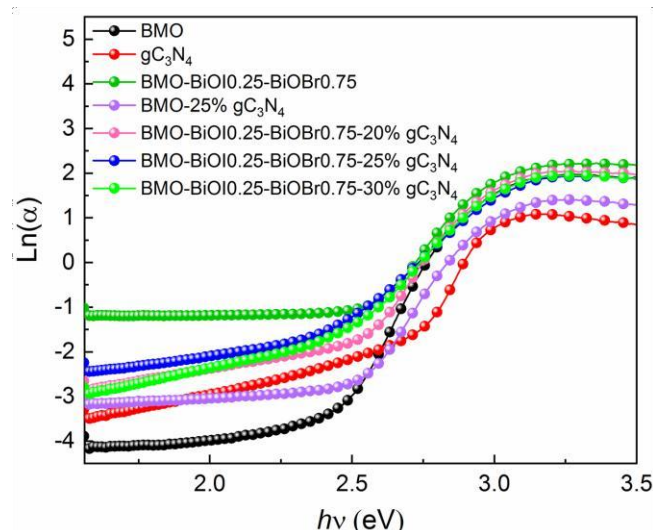
L'énergie d'Urbach (E<sub>u</sub>) est un paramètre optique critique qui donne un aperçu des niveaux de défauts et du degré de désordre dans la bande interdite des catalyseurs, a également été déterminée. Le calcul d'E<sub>u</sub> est décrit par l'équation suivante Eq B. III. 7 [83, 84]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad \text{Eq B. III. 7}$$

$\alpha$  représente le coefficient d'absorption,  $\alpha_0$  est une constante,  $hv$  (eV) est l'énergie du photon calculée comme suit ( $1240/\lambda$ ), où  $\lambda$  est la longueur d'onde (nm), et  $E_u$  représente l'énergie d'Urbach (eV). La figure B. III. 16 illustre le tracé de  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $hv$  pour le BMO et le g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> purs, ainsi que pour les hétérostructures BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>, et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/x%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Les valeurs E<sub>u</sub> sont dérivées de la pente inverse de la partie linéaire près du bord d'absorption, comme décrit dans [152]. Ces valeurs calculées de l'énergie d'Urbach, présentées dans le tableau B. III. 4, révèlent que l'E<sub>u</sub> de tous les catalyseurs ne dépasse pas 0.17 eV. Cela indique un minimum de défauts et de désordre dans les catalyseurs, attribués aux impuretés générées pendant la synthèse, comme le confirment les analyses EDS et XPS.

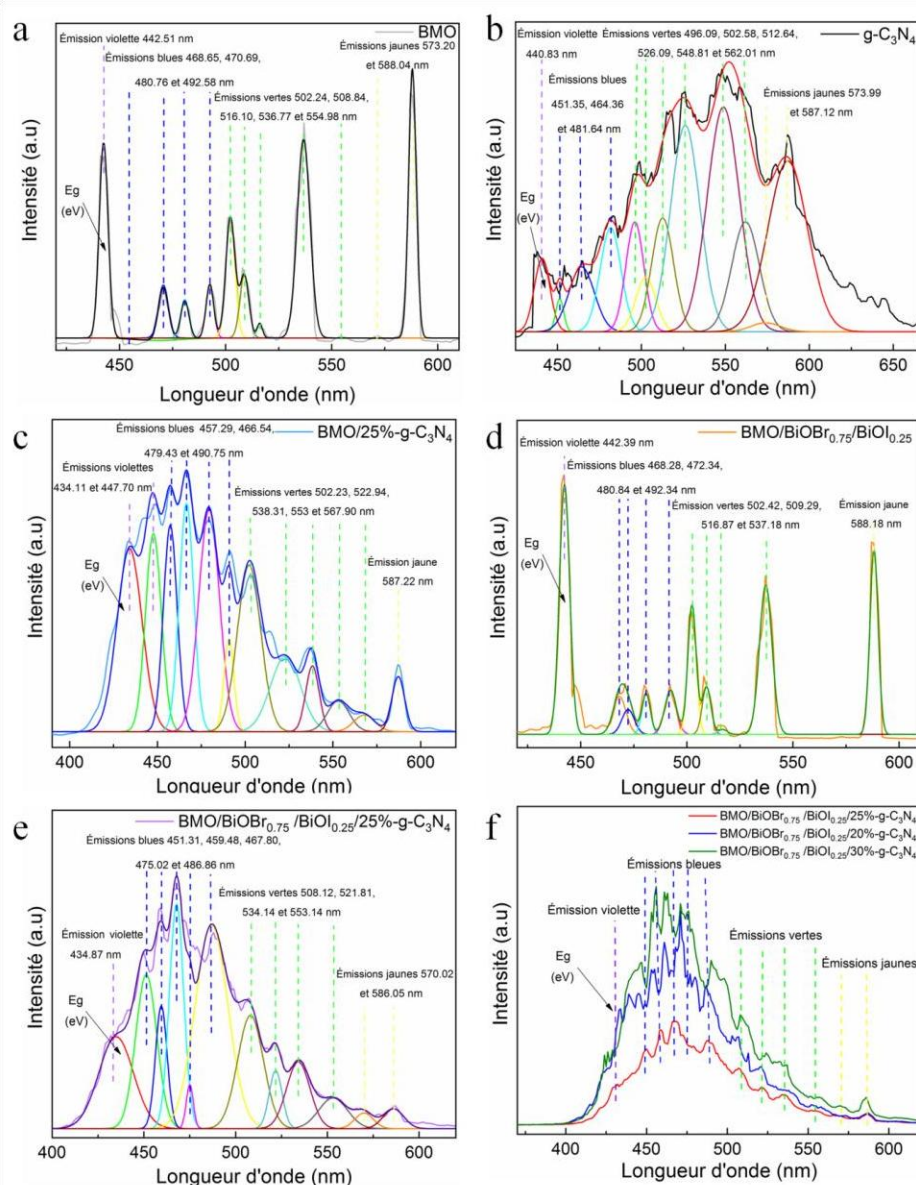
D. Kandi [153] a noté que des valeurs d'énergie d'Urbach plus faibles sont associées à une recombinaison réduite des porteurs de charge, ce qui améliore l'activité photocatalytique. Dans notre étude, les faibles valeurs d'E<sub>u</sub>, avec  $\Delta E_u$  allant de 0.01 à 0.08 eV, suggèrent que tous les catalyseurs présentent une faible recombinaison des porteurs de charge, ce qui contribue à leur performance photocatalytique efficace. Pour étayer ces résultats et identifier le photocatalyseur présentant le taux de recombinaison des porteurs de charge le plus faible, une analyse de la photoluminescence (PL) a été réalisée.



**Figure B. III. 16.** Le tracé  $\text{Ln}(\alpha)$  versus.  $h\nu$  pour BMO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO-25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>, et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/x%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

### B.III.9. Spectroscopie de photoluminescence (PL)

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une technique précieuse pour évaluer le degré de recombinaison et de transfert des porteurs de charge photo-excités dans les semi-conducteurs. Comme le montre la [figure B. III. 17](#), les spectres PL des semi-conducteurs ont été déconvolués pour identifier les pics individuels, les affecter à des régions d'émission spécifiques et estimer l'énergie de la bande interdite à partir du premier pic déconvolué. Chaque échantillon présentait un pic d'émission visible, avec des émissions violettes observées entre 434 et 443 nm, des émissions bleues entre 451 et 493 nm, des émissions vertes entre 495 et 558 nm et des émissions jaunes entre 570 et 589 nm. Ces émissions mettent en évidence l'efficacité des photocatalyseurs dans l'absorption de la lumière visible. Les valeurs estimées de la bande interdite ( $E_g$ ) pour les différents échantillons sont les suivantes : BMO (~442.51 nm, 2.80 eV, [figure B. III. 17a](#)), g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (~440.83 nm, 2.81 eV, [figure B. III. 17b](#)), BMO-25% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (~434.11 nm, 2.85 eV, [figure B. III. 17c](#)), BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> (~442.39 nm, 2.80 eV, [figure B. III. 17d](#)), et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (~434.87 nm, 2.85 eV, [figure B. III. 17e](#)). Comme le montre la [figure B. III. 17f](#), le composite BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> présente l'intensité PL la plus faible par rapport aux composites BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/x%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Cela indique que le composite en question présente un taux de recombinaison électron-trou plus faible, ce qui permet d'améliorer l'activité photocatalytique.



**Figure B. III. 17.** Les spectres PL déconvolués du (a) BMO, (b) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (c) BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (d) BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> (e) BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, et (f) Spectres d'émission PL de BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/x%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Le **tableau B. III. 4** montre que les valeurs de FWHM suivent cet ordre : BMO < BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> < BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> < BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> < BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/30%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> < BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/20%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> < g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Cette tendance indique que l'ajout de x% de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et/ou de BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> introduit un désordre structural dans les hétérostructures. Notamment, le composite BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> présente la valeur FWHM la plus basse de 9.22 nm par rapport aux autres matériaux BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/x%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Cela suggère que le BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> présente un désordre structural minimal, une

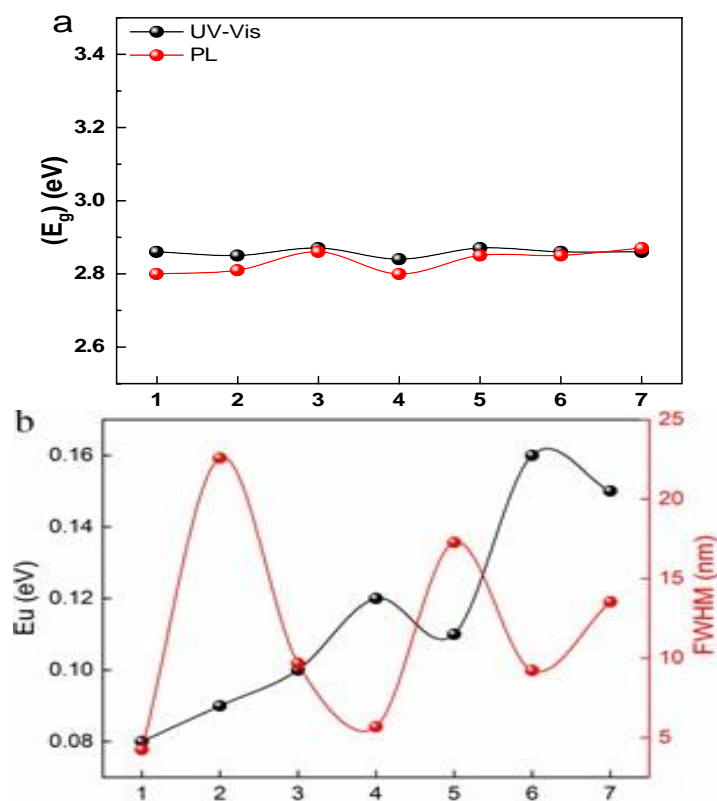
recombinaison réduite des porteurs de charge, ce qui confirme les résultats précédents, et présente une activité photocatalytique supérieure sous la lumière visible.

**Tableau B. III. 4.** Eg', Eg, pente d'Eu de l'analyse UV-Vis; Eg et FWHM de l'analyse PL des catalyseurs

Photocatalyseurs	UV-Vis				PL	
	Eg'(eV)	Slope	Eg (eV)	Eu (eV)	Eg (eV)	FWHM (nm)
BMO	2.70	1.20	2.50	0.08	2.80	4.24
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2.79	1.15	2.70	0.09	2.81	22.58
BMO/25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2.69	1.35	2.58	0.10	2.86	9.66
BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub>	2.69	1.19	2.56	0.12	2.80	5.68
BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2.69	1.24	<b>2.47</b>	<b>0.16</b>	<b>2.85</b>	<b><u>9.22</u></b>
BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /20%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2.70	1.21	2.50	0.11	2.85	17.28
BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /30%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2.69	1.22	2.48	0.15	2.87	13.54

Une comparaison des valeurs de bande interdite obtenues à partir de l'analyse PL et de la spectroscopie UV-Vis est présentée à la [figure B. III. 18a](#), indiquant un accord acceptable entre les deux méthodes, avec un décalage allant de 0.11 à 0.38 eV. Ce léger décalage pourrait être acceptable en raison des principes différents de chaque technique. Cette cohérence souligne la fiabilité de l'estimation de la bande interdite et confirme la capacité des photocatalyseurs à être utilisés en lumière visible.

La [figure B. III. 18b](#) présente également une analyse comparative des valeurs de l'énergie d'Urbach (E<sub>u</sub>) déterminées précédemment et de la largeur complète à mi-maximum (FWHM) des pics d'émission PL, calculée à partir des pics déconvolués les plus intenses. Les deux paramètres affichent une tendance similaire pour le BMO et le BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ce qui suggère que les origines de l'absorption et de l'émission proviennent d'états identiques dans ces matériaux, contrairement au comportement observé dans d'autres composites [85, 85].



**Figure B. III. 18.** Comparaison de (a)  $E_g$ /UV-Vis et  $E_g$ /PL, (b) FWHM du pic d'émission PL et Eu. Les nombres sur les axes des x de correspondent à : (1) BMO, (2) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (3) BMO/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (4) BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>, (5) BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/20%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (5) BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/20%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (5) BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, et (7) BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/30%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

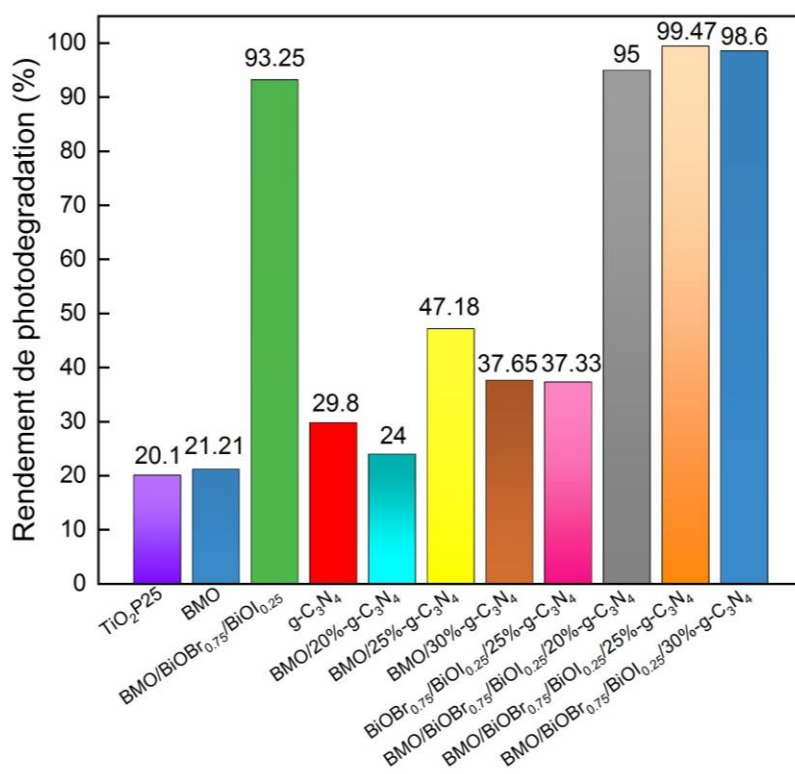
## B.III.10. Etudes photocatalytiques

### B.III.10.1. Photodégradation de Rhodamine B

#### B.III. 10.1.1. Sélection de catalyseur optimal

Les paramètres de synthèse optimaux des catalyseurs, y compris le rapport molaire Br/I et le rapport de masse entre g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, ont été identifiés par des tests d'évaluation photocatalytique. Le rapport molaire Br/I avait été optimisé dans une étude antérieure [197]. La performance photocatalytique a été évaluée pour TiO<sub>2</sub>, BMO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/x%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>, BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/x%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (x% = 20, 25, et 30) sur la dégradation du RhB (Figure B. III. 19). Les résultats préliminaires ont révélé que TiO<sub>2</sub>-P25 présente une faible efficacité photocatalytique pour la dégradation des polluants par rapport à tous les autres catalyseurs. Cependant, une

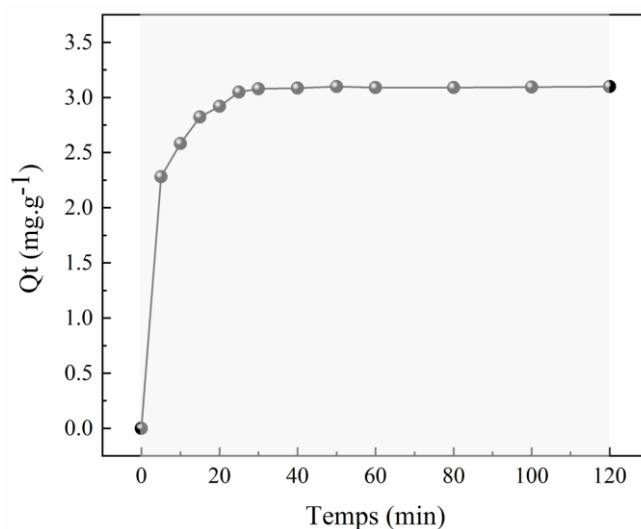
amélioration significative de l'efficacité photocatalytique est observée après l'incorporation de BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> dans le BMO. Plus précisément, l'efficacité de BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> était 4.40 fois plus élevée pour le RhB par rapport à BMO seul. L'ajout de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à différentes proportions (x = 20 %, 25 %, 30 %) dans le support Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> a entraîné des améliorations modérées. L'efficacité a augmenté de 1.13, 2.22 et 1.78 fois pour les valeurs x 20 %, 25 % et 30 %, respectivement. D'autres efforts d'optimisation ont conduit au développement de matériaux quaternaires hybrides, BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/x%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, avec des valeurs x de 20, 25 et 30%. Les résultats montrent que la teneur optimale en g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dans le composite ternaire BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> est de 25%, ce qui fait du composite quaternaire BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> le photocatalyseur le plus performant. Ce dernier a enregistré une augmentation de l'efficacité de 1.07 fois pour le RhB, par rapport au composite ternaire. Les efficacités de BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> confirment que le support BMO suggère un effet synergique entre les composants du matériau hybride quaternaire, et la présence de BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> et 25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a contribué à l'amélioration de ses performances en matière de photodégradation.



**Figure B. III. 19.** Efficacité de la photodégradation de 100 mg.L<sup>-1</sup> de RhB par les catalyseurs testés sous lumière visible

### B.III. 10.1.2. Étude d'adsorption dans l'obscurité

La cinétique d'adsorption du RhB, représentée par la quantité adsorbée ( $Q_t$ ) par gramme de solide en fonction du temps de contact, est décrite dans la [figure B. III. 20](#). On observe que l'équilibre d'adsorption pour le RhB sur BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est atteint en 30 minutes. La capacité d'adsorption à l'équilibre est de 3.08 mg.g<sup>-1</sup> pour le RhB. La taille moyenne des pores de BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (10.71 nm) joue probablement un rôle important dans ce comportement d'adsorption rapide en favorisant la diffusion et la rétention des molécules polluantes dans la structure de l'adsorbant.

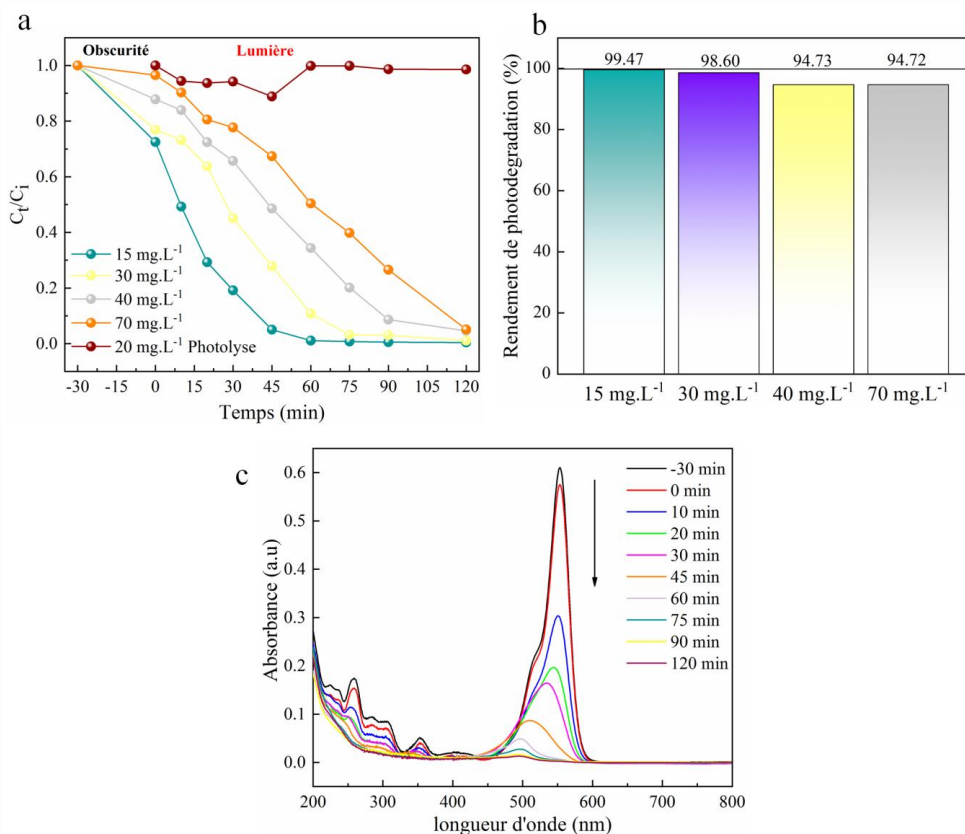


**Figure B. III. 20.** Cinétique d'adsorption du [RhB] = 15 mg.L<sup>-1</sup> sur BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, solide/solution = 1 g.L<sup>-1</sup>

### B.III. 10.1.3. Études photocatalytiques de BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

La cinétique de la photodégradation du RhB représentée par le rapport  $C_t/C_i$  en fonction du temps d'irradiation, est illustrée dans la [figure B. III. 21a](#), pour diverses concentrations initiales sous irradiation de lumière visible en présence du composite BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Les graphiques révèlent qu'en l'absence de photocatalyseur, le colorant RhB présente une stabilité significative sous la lumière visible. En présence du composite, la photodégradation quasi complète du RhB (environ 100 %) a été obtenue en 120 minutes pour une concentration initiale de 15 mg.L<sup>-1</sup>. Cependant, cette efficacité diminue avec l'augmentation des concentrations initiales de RhB. Pour comparaison, les efficacités de photodégradation du composite pour différentes concentrations de RhB sont présentées sous forme d'histogrammes dans la [figure B. III. 21b](#). Pour confirmer que les effets observés sont dus à la dégradation plutôt qu'à l'adsorption,

l'évolution spectrale UV-visible du RhB à 15 mg.L<sup>-1</sup> a été enregistrée dans la gamme 200-800 nm, comme le montre la figure B. III. 21c. La courbe spectrale indiquent que le pic d'absorption à 553 nm pour le RhB diminue progressivement, se déplace vers 495 nm (décalage bleu) et finit par disparaître après 120 minutes. En outre, les pics de la région UV diminuent également en intensité avant de disparaître complètement.



**Figure B. III. 21.** (a) Cinétique de photodégradation, (b) Histogrammes de taux de photodégradation du RhB à différentes concentrations initiales et sous lumière visible par BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, et (c) spectre d'absorption de BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pendant 120 min d'évolution de la photodégradation du RhB à 15 mg.L<sup>-1</sup>

Le tableau B. III. 5 présente une brève étude comparative des performances de photodégradation du RhB entre BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et d'autres photocatalyseurs à base de Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et BiOBr tirés de la littérature.

**Tableau B. III. 5.** Analyse comparative de l'efficacité photocatalytique dans la dégradation du RhB entre BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et d'autres photocatalyseurs à base de Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et BiOBr de la littérature

Polluant	Matériaux	[C <sub>i</sub> ] mg/L	[PhotCat] (g/L)	Dégrad (%)	t (min)	Type D'irradiation	Réf
RhB	BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	15	1	99.47	120	Visible	Ce travail
	Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> /x%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	10	0.4	98	70		[174]
	BiOBr/x%-Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	4.79	0.5	99	30		[217]
	WO <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	40	0.5	91.3	150		[201]
	Bi/Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> /TiO <sub>2</sub> NTs	9.58	-	93	180		[173]
	x%-2D-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub>	10	0.4	75	120		[206]
	x%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / BiOBr	10	0.1	87	90		[205]

#### B.III. 10.1.4. Modélisation cinétique

La cinétique de photodégradation des polluants à l'aide du composite quaternaire peut être modélisée par l'équation du pseudo-premier ordre, exprimée sous forme linéaire (Eq.B.III.8) comme suit :

$$\ln(C_{i,corr}/C_t) = K_{app}t \quad \text{Eq.B.III.8}$$

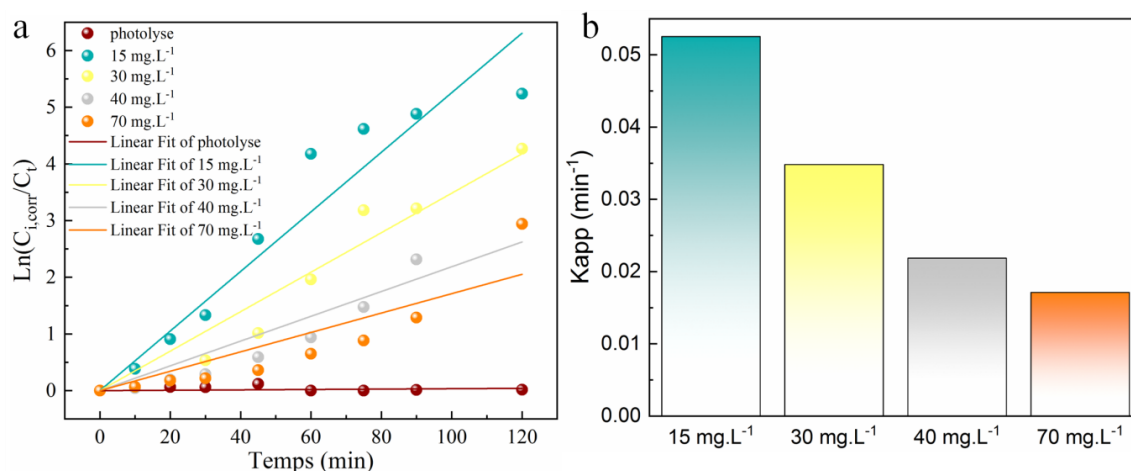
Où :  $K_{app}$  est la constante de vitesse apparente ( $\text{min}^{-1}$ );

$C_{i,corr}$  est la concentration initiale du polluant après l'adsorption à l'obscurité ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$C_t$  est la concentration au temps  $t$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

La figure B. III. 22a montre un tracé linéaire de  $\ln(C_{i,corr}/C_t)$  en fonction du temps de réaction pour le RhB. Les données cinétiques montrent une forte adéquation au modèle du pseudo-premier ordre, comme l'indiquent les valeurs élevées du coefficient de corrélation ( $R^2$ ) (Tableau B. III. 6) :  $0.8755 \leq R^2 \leq 0.9714$  pour le RhB ( $15\text{-}70 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Les constantes de vitesse apparentes ( $K_{app}$ ) déterminées à partir des tracés linéaires pour le RhB à différentes concentrations initiales sont illustrées sous forme d'histogrammes dans la figure B. III. 22b. En outre, le tableau B. III. 6 résume les paramètres cinétiques, y compris les constantes de vitesse ( $K_{app}$ ), les temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ), les taux initiaux ( $r_0$ ) et les coefficients de corrélation ( $R^2$ ), correspondant à différentes concentrations initiales de RhB. On peut noter

que les vitesses de dégradation maximales ( $K_{app}$ ) et les demi-vies les plus courtes ( $t_{1/2}$ ) ont été observées à une faible concentration (15 mg.L<sup>-1</sup>) de RhB.



**Figure B. III. 22.** Cinétique linéaire de pseudo-premier ordre de la dégradation du RhB à plusieurs concentrations initiales et (b) Histogrammes de  $k_{app}$  en fonction de [RhB]

Les propriétés de surface du catalyseur, qui influencent l'adsorption, jouent un rôle crucial dans la détermination de la cinétique et des mécanismes de réaction en photocatalyse hétérogène. Le modèle Langmuir-Hinshelwood (L-H) fournit un cadre cinétique qui relie la vitesse de réaction à la concentration, en combinant la constante d'adsorption avec la constante cinétique. La forme linéarisée de ce modèle est exprimée par l'équation suivante (Eq B. III. 9) :

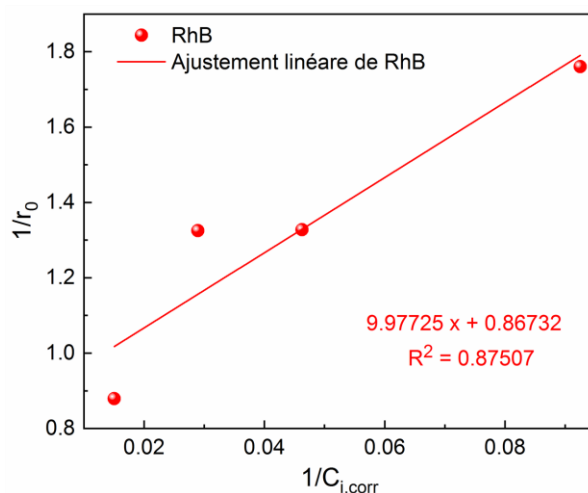
$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{K_{L-H}} + \frac{1}{K_{L-H}K_{ads}} \frac{1}{C_{i,orr}} \quad \text{Eq B. III. 9}$$

Où :  $r_0$  est le taux initial de dégradation photocatalytique (mg.L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>);

$K_{L-H}$  est la constante de vitesse de Langmuir-Hinshelwood (mg.L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>);

$K_{ads}$  est la constante d'équilibre de l'adsorption sur le photocatalyseur (mg.L<sup>-1</sup>).

La figure B. III. 23 représente le tracé linéaire de  $1/r_0$  en fonction de  $1/C_{i,corr}$  pour le RhB, confirmant la validité du modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Les valeurs  $K_{L-H}$  et  $K_{ads}$  dérivées de ce tracé sont résumées dans le tableau B. III. 6. Pour le RhB, la valeur  $K_{L-H}$  est de 1,1530 mg.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> (2,41 mmol.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>). Ces résultats suggèrent que le composite BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> présente une bonne activité photocatalytique contre le RhB sous lumière visible.



**Figure B. III. 23.** Paramètres cinétiques de Langmuir-Hinshelwood pour la dégradation photocatalytique du RhB par BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sous irradiation de lumière visible

**Tableau B. III. 6.** Paramètres cinétiques de la photodégradation et de Langmuir-Hinshelwood du RhB par BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sous irradiation de lumière visible

Polluant	$C_i$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$C_{i,corr}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$K_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$r_0$ (mg.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_{L-H}$ (mg.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$K_{ads}$ (mg.L <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup>	$R^2$
RhB	15	10,8110	<b>0,0525</b>	<b>13,19</b>	<b>0,5581</b>	0,9714			
	30	21,5219	0,0348	19,90	0,7531	0,9711			
	40	34,5192	0,0219	31,71	0,7545	0,9552	1,1530	0,0859	0,8751
	70	55,4555	0,0171	40,51	1,1371	0,8755			

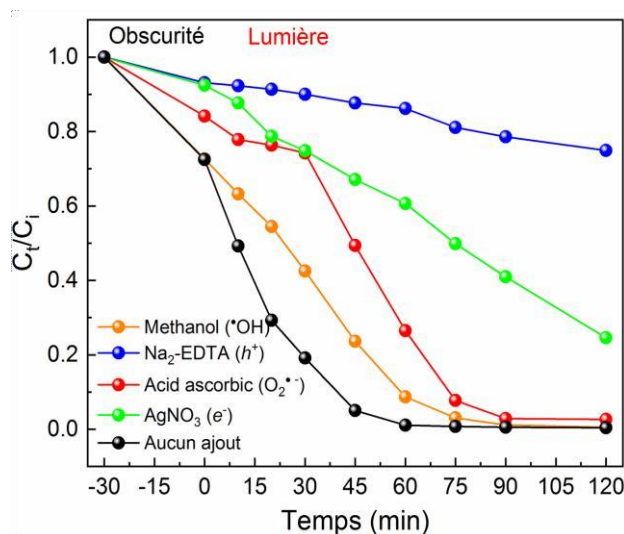
### B.III. 10.1.5. Identification des espèces actives

Les espèces actives clés dans les réactions photocatalytiques hétérogènes comprennent les radicaux anions superoxydes ( $O_2^{\cdot-}$ ), les radicaux hydroxyles ( $\cdot OH$ ), les trous photogénérés ( $h^+$ ) et les électrons ( $e^-$ ), qui peuvent être identifiés de manière sélective en introduisant des piègeurs spécifiques. La figure B. III. 24 illustre les effets de divers inhibiteurs sur l'efficacité photocatalytique du RhB pendant 120 minutes sous irradiation de lumière visible en utilisant le composite BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> comme catalyseur.

L'efficacité de la photodégradation du RhB en présence de méthanol (piégeur de  $\cdot OH$ ) est restée élevée à 99,22 %. Lorsque de l'acide ascorbique (piégeur d' $O_2^{\cdot-}$ ) a été ajouté, le taux de dégradation a légèrement diminué pour atteindre 95,87 %. En revanche, l'ajout d'AgNO<sub>3</sub> (piégeur d' $e^-$ ) a considérablement réduit l'efficacité de la dégradation du RhB à 73,44 %.

L'effet le plus prononcé a été observé avec Na<sub>2</sub>-EDTA (capteur de h<sup>+</sup>), qui a considérablement réduit l'efficacité de la photodégradation du RhB à 19,55 %.

Ces résultats suggèrent que les trous photogénérés (h<sup>+</sup>) sont les principales espèces responsables de la dégradation du RhB. les électrons photogénérés (e<sup>-</sup>) y contribuant dans une moindre mesure. L'influence négligeable du méthanol et de l'acide ascorbique indique que les radicaux hydroxyles et les anions superoxydes jouent un rôle mineur dans le mécanisme de photodégradation du RhB.



**Figure B. III. 24.** Identification des espèces actives lors la photodégradation de RhB par BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

### B.III. 10.1.6. Analyse des mécanismes réactionnels

D'après les résultats de la caractérisation, le composite quaternaire (QC) se compose de quatre semi-conducteurs en proportions variables (Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, BiOBr, BiOI et g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), chacun possédant une valeur d'énergie de bande interdite distincte. Un mécanisme de transfert de charge impliquant des électrons (e<sup>-</sup>) et des trous (h<sup>+</sup>) et une succession de réactions peuvent être proposés en considérant les niveaux d'énergie de la bande de valence (VB) et de la bande de conduction (CB) pour chaque semi-conducteur, déterminés à l'aide des équations suivantes : [154]

$$E_{VB} = E_g + E_{CB} \quad \text{Eq B. III. 10}$$

$$E_{CB} = X - E_C - 0,5 E_g \quad \text{Eq B. III. 11}$$

Où, E<sub>C</sub> représente l'énergie des électrons libres sur l'échelle de l'hydrogène, soit environ 4,5 eV, X représente l'électronégativité absolue de chaque photocatalyseur. Cette

électronégativité est calculée comme la moyenne géométrique des valeurs d'électronégativité des atomes constitutifs en utilisant l'échelle de Mulliken [51, 88].

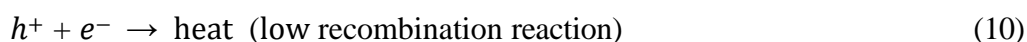
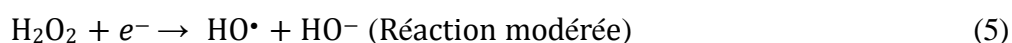
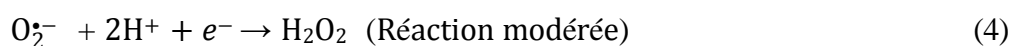
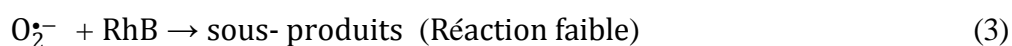
Les valeurs  $X$  et  $E_g$  pour les semi-conducteurs sont les suivantes : 5,17 et 2,37 eV pour BiOBr, 5,94 [155] et 2,52 eV pour BiOI, 5,08 [155] et 2,50 eV pour Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, et 4,72 [157] et 2,70 eV pour g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ces valeurs sont cohérentes avec celles rapportées dans la littérature [86], [219]. En utilisant (Eq.B.III.10) et (Eq.B.III.11), les niveaux d'énergie  $E_{VB}$  et  $E_{CB}$  sont 2,85 et 0,49 pour BiOBr ; 2,75 et 0,13 pour BiOI ; 1,81 et -0,69 eV pour Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> et finalement 1,57 et -1,13 eV pour g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ces résultats sont proches des valeurs rapportées dans la littérature [89, 92– 95].

Lorsque le composite quaternaire est irradié par la lumière visible, des paires électron-trou sont générées (réaction (1)), les électrons passant dans la bande de conduction (BC) et les trous restant dans la bande de valence (BV) de chaque semi-conducteur du composite. Étant donné que le potentiel redox du couple  $O_2/O_2^-$  (-0,33 eV vs. NHE) [234] est inférieur aux niveaux d'énergie BCs du BMO et du g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, l'oxygène dissous réagit avec les électrons dans les BCs du BMO et du g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, générant des radicaux anions superoxydes ( $O_2^{\cdot-}$ ) (réaction (2)). Ces radicaux oxydent les molécules de RhB ou de furfural (réaction (3)), mais avec une efficacité limitée, comme l'ont démontré des expériences avec des piègeurs des espèces actives. Ce rendement limité peut être attribué à l'anion superoxyde qui réagit avec les protons ( $H^+$ ) et les électrons des BCs pour former un probable peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) (réaction (4)), qui produit ensuite des radicaux hydroxyles ( $HO^{\cdot}$ ) tout en consommant des électrons des BCs supplémentaires (réaction (5)). Cui et al [235] ont démontré dans leur étude, analyse à l'appui, que  $H_2O_2$  est produit lorsque le g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est exposé à la lumière visible dans une solution aqueuse. De plus, les électrons des BCs de BMO et de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> peuvent migrer vers les BCs de BiOBr et de BiOI, ce qui corrobore la faible recombinaison électron-trou observée, comme le montre la photoluminescence (PL). En outre, des radicaux hydroxyles ( $HO^{\cdot}$ ) sont générés par l'oxydation de  $H_2O$  (réaction(5)) par des trous ( $h^+$ ) dans les BV de BiOBr et BiOI. Ces radicaux peuvent également être formés par l'oxydation des ions hydroxyle ( $HO^-$ ) (réaction (7)) par les trous dans les BV de BiOBr et BiOI. L'oxydation des ( $HO^-$ ) est facilitée par les niveaux d'énergie des BVs de BiOBr (2,85 eV) et de BiOI (2,75 eV), qui sont nettement plus élevés que les potentiels du couple  $HO^{\cdot}/HO^-$  (1,99 eV par rapport à NHE). En outre, l'oxydation de  $H_2O$  n'est activée que par l'énergie BVs de BiOBr et BiOI, car leurs niveaux d'énergie dépassent les potentiels du couple  $HO^{\cdot}/H_2O$  (2,68 eV par rapport à NHE). En revanche, la formation du radical hydroxyle via des trous ( $h^+$ ) dans le BV de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et de

BMO n'est pas possible car son énergie est inférieure aux potentiels des couples redox HO•/H<sub>2</sub>O et HO•/HO<sup>-</sup>. Une observation similaire a été faite par Dong et al [236] dans un de leurs travaux sur le g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Comme le souligne la littérature [237], les niveaux d'énergie LUMO et HOMO du RhB, calculés à -1,42 eV et 0,95 eV respectivement, sont essentiels pour comprendre le mécanisme de dégradation. Ainsi, le RhB peut subir une forte oxydation pour générer des sous-produits à travers les trous des VBs de chaque semi-conducteur (réaction (8)), car la valeur de l'HOMO (0.95 eV) est inférieure aux niveaux d'énergie des VBs de tous les semi-conducteurs, comme le démontre l'étude des scavengers (les trous qui sont les principales espèces responsables de la dégradation). Une contribution modérée des radicaux hydroxyles dans la dégradation du RhB a été observée (réaction (9)).

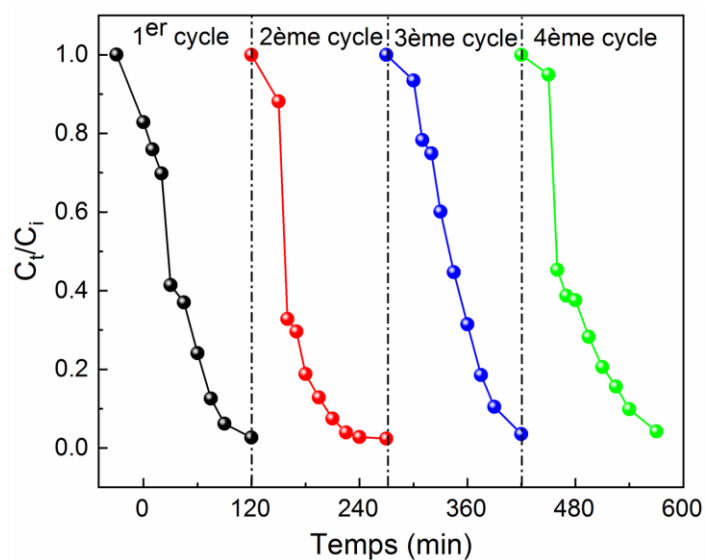
Le composite quaternaire présente un faible taux de recombinaison électron-trou par rapport à ceux de chaque composé séparément (réaction (10)) comme observé dans l'analyse PL. Sur la base de ces observations, le mécanisme de photodégradation du RhB sur le composite quaternaire (QC) peut être expliqué par la séquence de réactions suivante :



### **B.III.10.1.7. Étude de réutilisabilité**

La stabilité de BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a été évaluée en examinant son efficacité photocatalytique sur plusieurs cycles de réutilisation pour la dégradation des polluants. Les expériences ont été menées dans des conditions identiques, chaque cycle durant

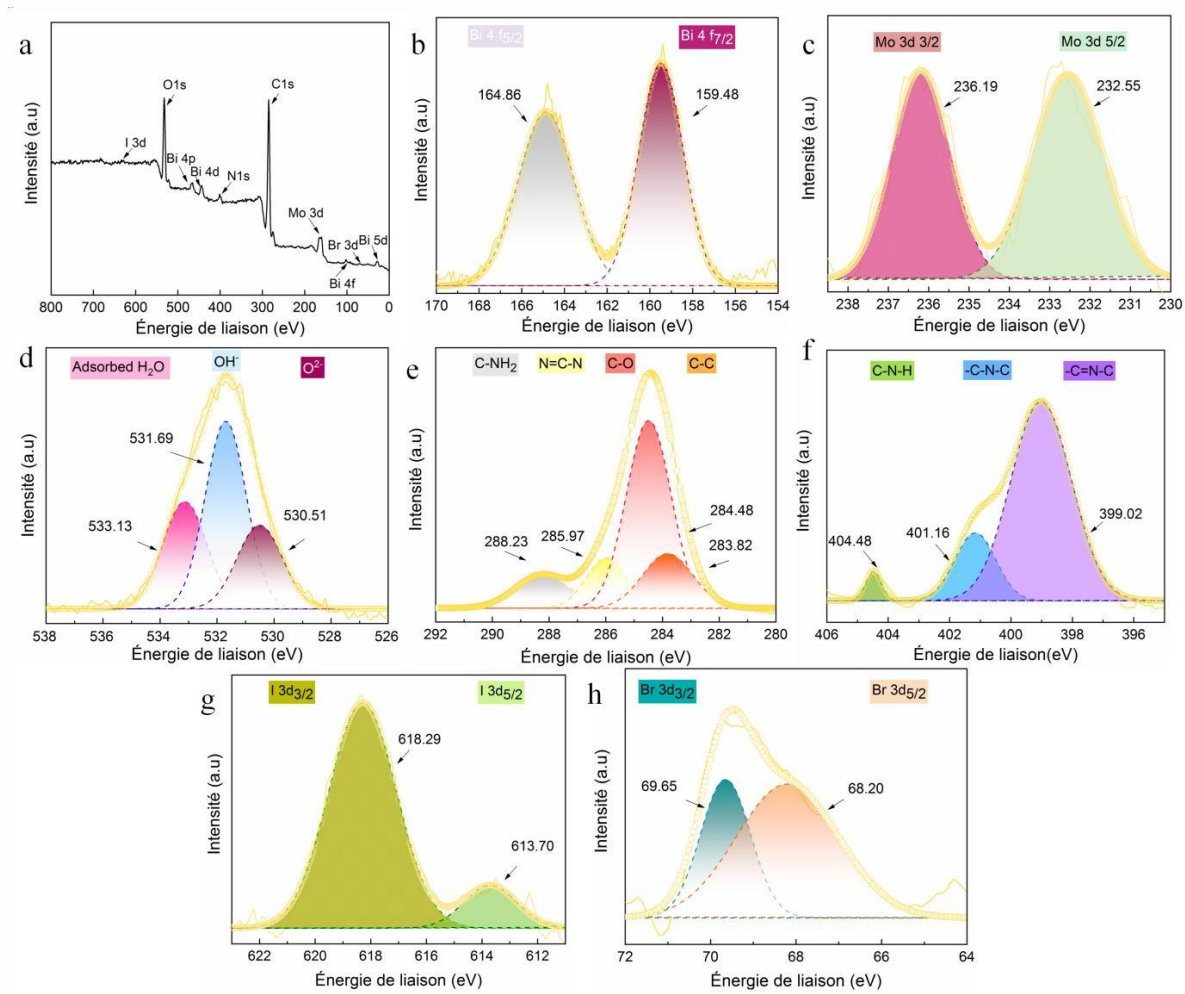
120 minutes. Comme l'illustre la [figure B. III. 25](#), le composite n'a présenté qu'une légère baisse d'efficacité lors d'une utilisation répétée. Pour le RhB, l'efficacité de dégradation est restée presque constante, atteignant 98, 97, 97 et 95 % au cours des 1<sup>er</sup>, 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> cycles, respectivement. Ces résultats mettent en évidence la grande stabilité et la réutilisation du photocatalyseur, en particulier pour la dégradation du RhB.



**Figure B. III. 25.** Étude de réutilisation de BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pendant la photodégradation du RhB

#### **B.III.10.1.8. Étude de stabilité par l'analyse XPS**

Une analyse XPS a été réalisée sur le matériau après le quatrième cycle de photodégradation du RhB. La [figure B. III. 26a](#) montre l'étude XPS, confirmant la présence des éléments constitutifs (Bi, Mo, I, Br, N, C et O) dans le composite BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Par ailleurs, les [figures B. III. 26 b-h](#) révèlent un léger déplacement des positions de l'énergie de liaison des pics, probablement dû à des changements dans l'environnement chimique des éléments causés par les interactions avec le polluant au cours de la photodégradation.



**Figure B. III. 26.** Spectre XPS de BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après la quatrième utilisation de la photodégradation du RhB (a) survey, dans les régions (b) Bi 4f, (c) Mo 3d, (d) O 1s, (e) C 1s, (f) N 1s, (g) I 3d, et (h) Br 3d

Les concentrations en éléments ont été déterminées à partir des surfaces des pics des spectres déconvolués (Tableau B. III. 7) et comparées à la composition du matériau avant son utilisation dans la photodégradation du RhB (Tableau B. III. 2). Les variations de concentration observées sont minimales, ce qui suggère des interactions mineures entre le matériau et le polluant au cours du processus de photodégradation. Dans l'ensemble, ces résultats confirment la stabilité du composite BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Figure B. III. 25) après une utilisation répétée.

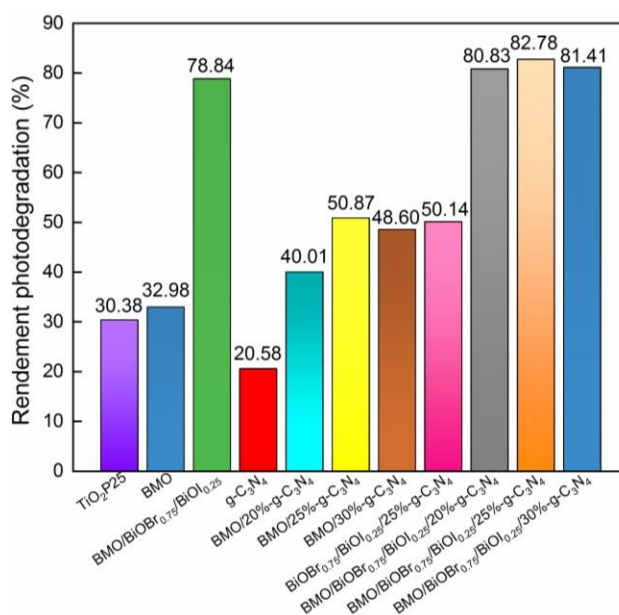
**Tableau B. III. 7.** Les pourcentages des surfaces de pic de Bi 4f, Mo 3d, O 1s, C 1s, I 3d et Br 3d du BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après le 4ème cycle de photodégradation du RhB

Bi 4f		Mo 3d		O 1s		C 1s		N 1s		I 3d		Br 3d	
4f <sub>7/2</sub>	50.5	3d <sub>5/2</sub>	54.1	O <sup>2-</sup>	23.5	C-C	18.3	-C=N-C	78.8	3d <sub>5/2</sub>	12.9	3d <sub>5/2</sub>	66.4
4f <sub>5/2</sub>	49.5	3d <sub>3/2</sub>	45.9	OH	47.4	C-O	56.0	-C-N-C	18.1	3d <sub>3/2</sub>	87.1	3d <sub>3/2</sub>	33.6
				H <sub>2</sub> O	29.1	N=C-N	13.7	C-N-H	3.1				
						C-NH <sub>2</sub>	12.0						

### B.III.10.2. Photodégradation de Furfural

#### B.III.10.2.1. Sélection de catalyseur optimal

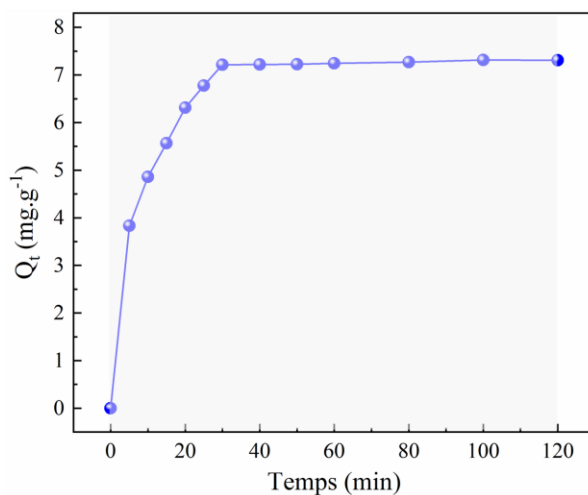
La figure B. III. 27 illustre la performance photocatalytique de plusieurs systèmes, notamment TiO<sub>2</sub>, BMO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BMO couplé à différentes proportions de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (20%, 25%, et 30%), ainsi que les combinaisons BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>, BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et BMO/BiOBr<sub>0.75</sub> /BiOI<sub>0.25</sub>/x%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (x% = 20, 25, et 30), lors de la dégradation du furfural. Les premières analyses ont mis en évidence un gain notable de l'activité photocatalytique suite à l'intégration de BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> dans la matrice de BMO. Concrètement, le système composite BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub> a démontré une efficacité accrue de 2.39 fois dans l'élimination du furfural par rapport au catalyseur BMO pur. En revanche, l'introduction de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à des concentrations variables (20 %, 25 %, 30 %) au sein du BMO n'a engendré que des améliorations plus limitées, soulignant ainsi l'impact moindre de cet ajout sur les performances globales. L'efficacité s'est améliorée de 1.21, 1.54 et 1.47 fois respectivement. Le matériau composite quaternaire BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se positionne également comme le catalyseur optimal pour la dégradation du furfural, affichant une hausse d'efficacité de 1.05 fois par rapport au composite ternaire BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>.



**Figure B. III. 27.** Efficacité de la photodégradation de 15 mg.L<sup>-1</sup> de Furfural par les catalyseurs testés sous lumière visible

### B.III.10.2.2. Étude d'adsorption dans l'obscurité

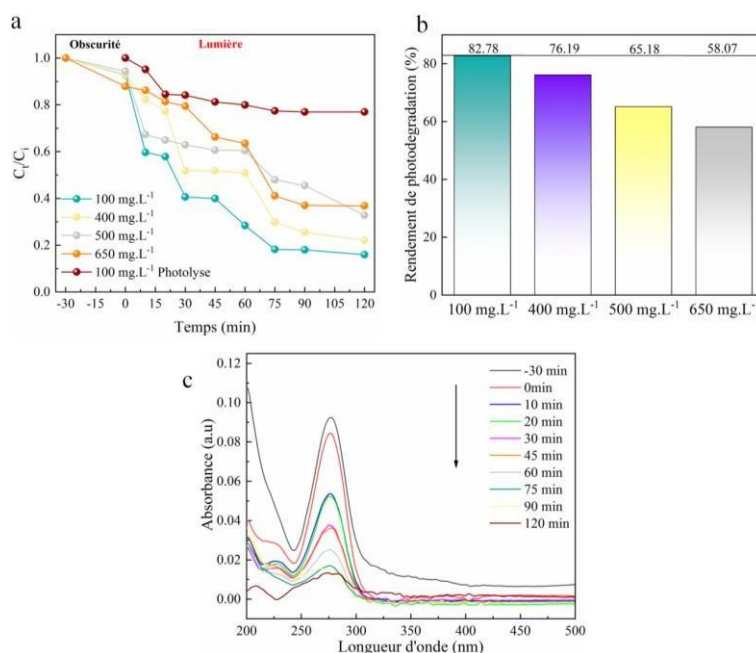
La cinétique d'adsorption du Furfural sur BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> atteint l'équilibre en 30 minutes, avec une capacité d'adsorption de 7.21 mg.g<sup>-1</sup> (Figure B. III. 28).



**Figure B. III. 28.** Cinétique d'adsorption du [Furfural] = 50 mg.L<sup>-1</sup> sur BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, solide/solution = 1 g.L<sup>-1</sup>

### B.III.10.2.3. Études photocatalytiques de BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

La dynamique de dégradation photocatalytique du furfural sous irradiation visible est analysée pour différentes concentrations initiales en présence du composite BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Les résultats montrent une dégradation négligeable du polluant en l'absence de catalyseur ou sous lumière visible seule (Figure B. III. 29a). En revanche, l'ajout du composite permet d'atteindre une efficacité de 82.78 % après 120 minutes pour une concentration initiale de 100 mg.L<sup>-1</sup>, mettant en évidence l'activité catalytique du matériau. Une comparaison visuelle par histogrammes (Figure B. III. 29b) révèle les variations d'efficacité en fonction de la concentration du polluant. Pour écarter tout rôle prédominant de l'adsorption, des analyses spectroscopiques UV-Vis (Figure B. III. 29c) ont été réalisées sur le furfural à 100 mg.L<sup>-1</sup> dans la plage 200-500 nm, confirmant que la réduction observée est bien attribuable à un processus de dégradation photocatalytique. Il n'existe qu'un nombre limité d'études sur l'élimination du furfural par photocatalyse hétérogène à comparer avec notre étude (Tableau B. III. 8).



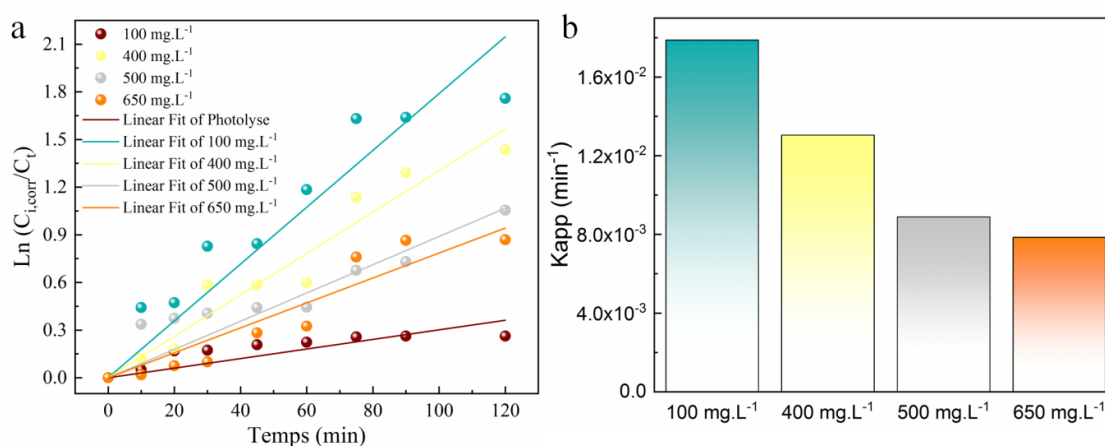
**Figure B. III. 29.** (a) Cinétique de photodégradation, (b) Histogrammes de taux de photodégradation du Furfural à différentes concentrations initiales et sous lumière visible par BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, et (c) spectre d'absorption de BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pendant 120 min d'évolution de la photodégradation du Furfural à 100 mg.L<sup>-1</sup>

**Tableau B. III. 8.** Analyse comparative de l'efficacité photocatalytique dans la dégradation du furfural entre BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et d'autres photocatalyseurs

Polluant	Matériaux	[C <sub>i</sub> ] mg/L	Dosage de catalyseur (g/L)	Dégrad (%)	t (min)	Type D'irr	Réf
Furfural	BMO/BiOBr <sub>0.75</sub> /BiOI <sub>0.25</sub> /25%-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	100	1	82.78	120	Visible	Ce travail
	TiO <sub>2</sub> /ZnO/Biochar/persulfate	10	1	96	15	UV	[238]
	ZnO/Mg	10	0.1	89	60	UV	[239]
	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	10	1	70	120	UV	[240]

### B.III.10.2.4. Modélisation cinétique

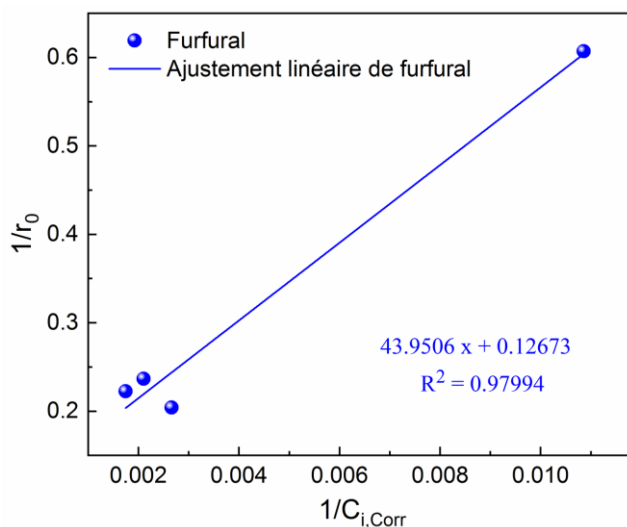
La figure B. III. 30a présente le tracé linéaire  $\ln(C_{i,corr}/C_t)$  de la dégradation du furfural en fonction du temps de réaction. Les données cinétiques révèlent une excellente adéquation au modèle de pseudo-premier ordre, comme en témoignent les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) élevés ( $0.9498 \leq R^2 \leq 0.9784$ ) pour des concentrations de furfural comprises entre 100 et 550 mg.L<sup>-1</sup>. Les  $K_{app}$  déterminées à partir de ces tracés pour différentes concentrations initiales, sont illustrées sous forme d'histogrammes dans la figure B. III. 30b. Le tableau B. III. 9 associé synthétise les paramètres cinétiques, incluant  $K_{app}$ ,  $t_{1/2}$ ,  $r_0$  et  $R^2$ . Les résultats mettent en évidence que  $K_{app}$  et  $t_{1/2}$  maximaux sont observées à la concentration initiale la plus faible de furfural (100 mg.L<sup>-1</sup>).



**Figure B. III. 30.** (a) Cinétique linéaire de pseudo-premier ordre de la dégradation du Furfural à plusieurs concentrations initiales et (b) Histogrammes de  $K_{app}$  en fonction de [Furfural]

En outre,  $K_{L-H}$  est atteint 7.8908 mg.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> (82.12 mmol.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>), indiquant une activité photocatalytique supérieure du composite BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sous lumière

visible, comparé au Rhodamine B (RhB) Figure B. III. 22b. Cette différence s'explique par la structure moléculaire simplifiée du furfural (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, un seul cycle furanique), contrastant avec la complexité du RhB (C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quatre cycles aromatiques), qui entrave sa dégradation.



**Figure B. III. 31.** Paramètres cinétiques de Langmuir-Hinshelwood pour la dégradation photocatalytique du furfural par BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sous irradiation de lumière visible

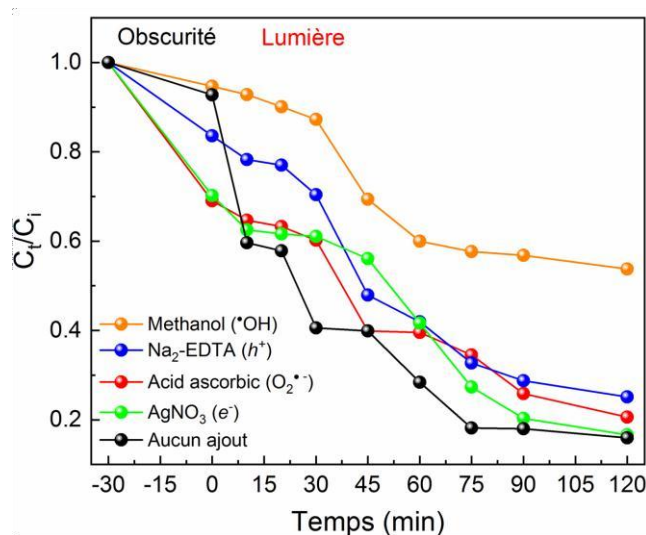
**Tableau B. III. 9.** Paramètres cinétiques de la photodégradation et de Langmuir-Hinshelwood du furfural par BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sous irradiation de lumière visible

Polluant	$C_i$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$C_{i,corr}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$K_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$r_0$ (mg.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_{L-H}$ (mg.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$K_{ads}$ (mg.L <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup>	$R^2$
Furfural	100	92.1	<b>0.0179</b>	<b>38.77</b>	<b>1.5459</b>	0.9544	7.8908	0.0029	0.9799
	400	375.5	0.0131	53.11	4.9022	0.9784			
	500	475.3	0.0089	77.97	4.2253	0.9540			
	550	572.7	0.0079	88.30	4.4959	0.9498			

### B.III.10.2.5. Identification des espèces actives

La figure B. III. 32, présente l'influence de différents inhibiteurs sur l'efficacité photocatalytique de la dégradation du furfural pendant 120 minutes sous irradiation lumineuse visible, en utilisant le composite BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. L'ajout de méthanol (piégeur de radicaux •OH) a entraîné une réduction marquée de l'efficacité à 43.19 %, indiquant le rôle prépondérant de ces radicaux dans le processus. L'acide ascorbique (piégeur d'O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) a provoqué une diminution plus modérée, avec un taux de dégradation atteignant 70.17

%. L'effet minimal de l'AgNO<sub>3</sub> (piégeur d'e<sup>-</sup>) a maintenu l'efficacité à 75.27%, tandis que le Na<sub>2</sub>-EDTA (capteur de trous h<sup>+</sup>) a réduit la dégradation à 59.95 %. Ces résultats mettent en évidence que les radicaux •OH constituent les espèces réactives dominantes, avec une contribution secondaire des trous photogénérés (h<sup>+</sup>). L'impact limité des pièges à O<sub>2</sub><sup>-</sup> et à électrons suggère une implication marginale des radicaux superoxyde et des électrons dans le mécanisme de photodégradation. Cette hiérarchie des espèces actives guide l'optimisation des catalyseurs pour cibler les voies réactionnelles les plus efficaces.



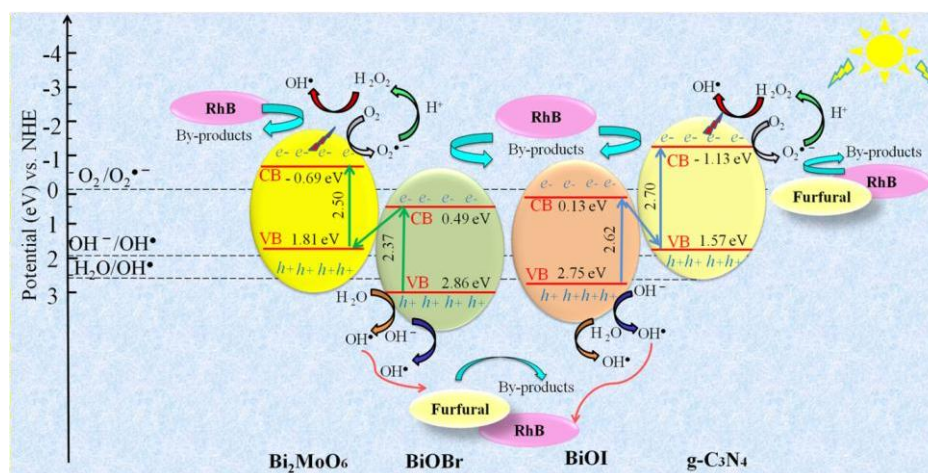
**Figure B. III. 32.** Identification des espèces actives lors la photodégradation de Furfural par BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

### B.III.10.2.6. Analyse des mécanismes réactionnels

En plus de ce qui a été expliqué dans la partie du rhodamine, Le furfural est dégradé principalement par les radicaux HO• (réaction (11)), contrairement au RhB. Cette différence peut probablement être attribuée à la variation des niveaux d'énergie HOMO-LUMO entre les deux polluants. En outre, il a été observé que les trous (h<sup>+</sup>) et les radicaux anions superoxydes O<sub>2</sub><sup>-</sup> contribuent de manière similaire et modérée à la dégradation du Furfural. Cette observation est cohérente avec les résultats de l'étude sur les piègeurs des espèces actives indiquant que la dégradation du furfural par les trous (h<sup>+</sup>) et O<sub>2</sub><sup>-</sup> est modérée (réaction (12) et (13)).



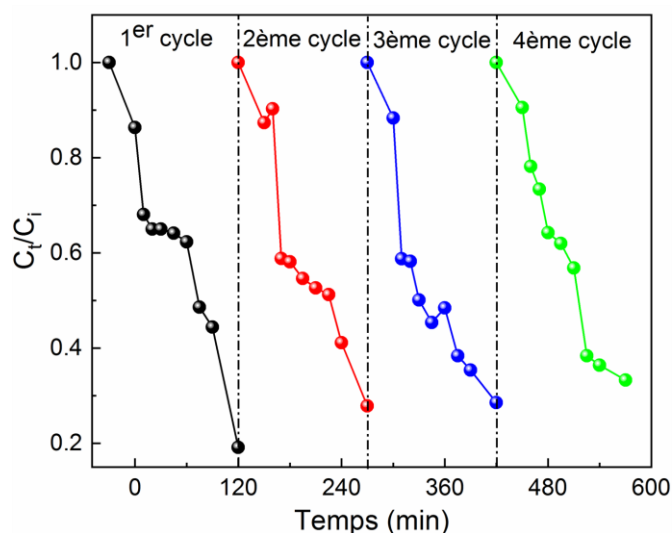
Un mécanisme de réaction à plusieurs schémas est proposé (Figure B. III. 33) pour comprendre le transfert de charge, la formation d'espèces radicales et la dégradation des deux polluants RhB et furfural par les espèces principales. Dans ce composite quaternaire, lors de l'excitation par la lumière visible, les composants Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, BiOBr, BiOI et g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> absorbent efficacement les photons, générant des paires électron-trou. Le transfert de charge suit un mécanisme selon un schéma Z, où les électrons (e<sup>-</sup>) du BC du BiOBr se recombinent avec les trous (h<sup>+</sup>) dans la BV du Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> par contact direct. De la même façon, les e<sup>-</sup> du BC de BiOI se recombinent avec les h<sup>+</sup> dans la BV de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> également par contact direct. Comme le montre la Figure B. III. 33 (diagramme du mécanisme de réaction), cette voie de transfert de charge garantit que les électrons CB restants dans Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> et g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ainsi que les trous VB dans BiOBr et BiOI, conservent un potentiel redox élevé, ce qui renforce l'activité photocatalytique.



**Figure B. III. 33.** Diagramme du mécanisme de réaction

### B.III.10.2.7. Étude de réutilisabilité

La figure B. III. 34 démontre une diminution progressive de l'efficacité de dégradation du furfural au cours de quatre cycles successifs, avec des taux passant de 98 % (1er cycle) à 87 %, 85 % et 81 % lors des cycles suivants. Bien que cette réduction d'efficacité soit marquée, le BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> conserve une activité significative même après quatre cycles d'utilisation, confirmant sa capacité à maintenir une performance opérationnelle substantielle malgré une dégradation progressive.



**Figure B. III. 34.** Étude de réutilisation de BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pendant la photodégradation du Furfural

### B.III.11. Conclusion

Cette étude met en évidence le potentiel d'amélioration de l'efficacité des matériaux photocatalytiques connus en combinant, pour la première fois, la pérovskite (Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>), les oxyhalogénures de bismuth (BiOBr et BiOI) et le nitrure de carbone graphitique (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) dans une nouvelle configuration. Cette approche innovante a conduit à la création d'un photocatalyseur hybride à hétérojonction quaternaire, BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, synthétisé par une méthode solvothermale sans nécessiter de traitement thermique. Les propriétés du photocatalyseur, telles que la cristallinité, la structure de phase, la composition chimique et la morphologie, ont confirmé la composition, la pureté et l'efficacité du photocatalyseur, indiquant l'efficacité et la fiabilité de la méthode de synthèse solvothermale. Le photocatalyseur BMO/BiOBr<sub>0.75</sub>/BiOI<sub>0.25</sub>/25%-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a présenté une activité photocatalytique supérieure sous la lumière visible, par rapport à d'autres catalyseurs formés à partir de structures semi-conductrices individuelles, binaires et ternaires. Cette activité accrue est attribuée à sa surface spécifique optimisée et à la réduction de la recombinaison électron-trou. En conclusion, le perfectionnement de ce composite hybride quaternaire pourrait ouvrir la voie à des applications pratiques dans les processus photocatalytiques, notamment la dégradation des polluants organiques dans l'eau et dans l'air, la production d'hydrogène et d'oxygène, et l'utilisation potentielle comme photo-anodes dans les cellules photovoltaïques.

# Conclusion Générale

---

Les travaux menés ont mis en lumière deux approches complémentaires visant à améliorer l'efficacité des dispositifs utilisant des matériaux fonctionnels avancés dans les domaines du photovoltaïque et de la photocatalyse. D'une part, l'élaboration de contre-électrodes nanostructurées bimétalliques AuPt par électrodéposition directe (DED) et indirecte (IED) a permis d'optimiser les performances des cellules solaires à colorant (DSSCs), avec une supériorité marquée pour la CE AuPt DED en termes de structure, composition métallique, activité électrocatalytique et rendement photovoltaïque. D'autre part, la conception d'un photocatalyseur hybride innovant à base de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{BiOBr}$ ,  $\text{BiOI}$  et  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  a abouti à une hétérojonction quaternaire présentant une activité photocatalytique exceptionnelle sous lumière visible, grâce à une architecture favorisant la séparation des charges et la synergie entre les composants.

Ces deux approches illustrent l'intérêt des matériaux composites nanostructurés pour la conversion d'énergie solaire, que ce soit via l'optimisation des électrodes dans les cellules solaires ou la conception de photocatalyseurs hautement actifs. L'exploitation de l'ingénierie de surface, de la structuration à l'échelle nanométrique et de la combinaison judicieuse de matériaux fonctionnels ouvre ainsi de nouvelles perspectives pour des systèmes énergétiques durables et performants.

---

# Références

---

- [1] S. Farooq, A. A. Tahir, U. Krewer, A. ul H. A. Shah, and S. Bilal, —Efficient photocatalysis through conductive polymer coated FTO counter electrode in platinum free dye sensitized solar cells,|| *Electrochim. Acta*, vol. 320, pp. 134544–134554, 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.07.055.
- [2] C. Giuseppe, C. Pietro, I. Alessia, S. Alessandro, C. Ilaria, and D. M. Gaetano, —A new type of transparent and low cost counter-electrode based on platinum nanoparticles for dye-sensitized solar cells,|| *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, pp. 1838–1844, 2011, doi: 10.1039/c0ee00463d.
- [3] J. Wu, Z. Tang, Y. Huang, M. Huang, H. Yu, and J. Lin, —A dye-sensitized solar cell based on platinum nanotube counter electrode with efficiency of 9.05 %,|| *J. Power Sources*, vol. 257, pp. 84–89, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.090.
- [4] E. Ramasamy and J. Lee, —Ferrocene-derivatized ordered mesoporous carbon as high performance counter electrodes for dye-sensitized solar cells,|| *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 13, pp. 3715–3720, 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2010.06.033.
- [5] Z. Huang *et al.*, —Application of carbon materials as counter electrodes of dye-sensitized solar cells,|| *Electrochem. commun.*, vol. 9, pp. 596–598, 2007, doi: 10.1016/j.elecom.2006.10.028.
- [6] E. Ramasamy, W. J. Lee, D. Y. Lee, and J. S. Song, —Nanocarbon counterelectrode for dye sensitized solar cells,|| *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, pp. 173103-1-173103-3, 2007, doi: 10.1063/1.2731495.
- [7] F. Z. Tighilt *et al.*, —Influence of the electropolymerization time on polypyrrole-based counter electrode properties in dye-sensitized solar cell,|| *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 34, no. 20, pp. 1–10, 2023, doi: 10.1007/s10854-023-10902-z.
- [8] S. Belhousse *et al.*, —Electrochemically deposited poly(3,4-propylenedioxythiophene) for dye-sensitized solar cell,|| *J. Appl. Electrochem.*, vol. 52, no. 5, pp. 793–800, May 2022, doi: 10.1007/s10800-022-01674-1.
- [9] W. K. Keothongkham, S. Pimanpang, S. Maiaugree, W. Saekow, V. Jareenboon, and Amornkitbamrung, —Electrochemically Deposited Polypyrrole for Dye-Sensitized Solar Cell Counter Electrodes,|| *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, pp. 1–7, 2011, doi: 10.1155/2012/671326.

- [10] K. Shimada and T. Toyoda, —Gold leaf counter electrodes for dye-sensitized solar cells,|| *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 57, no. SD, pp. 03EJ04-1-03EJ04-4, 2018, doi: <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.03EJ04>.
- [11] E. Singh, K. Kim, G. Yeom, and H. Nalwa, —Two-dimensional transition metal dichalcogenide based counter electrodes for dye-sensitized solar cells,|| *RSC Adv.*, vol. 7, pp. 28234–28249, 2017, doi: 10.1039/C7RA03599C.
- [12] G. Yue, J. Wu, Y. Xiao, M. Huang, J. Lin, and J. Y. Lin, —High performance platinum-free counter electrode of molybdenum sulfide-carbon used in dye-sensitized solar cells,|| *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 4, pp. 1495–1501, 2013, doi: 10.1039/c2ta00860b.
- [13] N. N. Zhang *et al.*, —In situ growth of mirror-like platinum as highly-efficient counter electrode with light harvesting function for dye-sensitized solar cells,|| *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 6, pp. 1641–1646, 2014, doi: 10.1039/c3ta13979d.
- [14] S. Kinge, M. Crego-Calama, and D. N. Reinhoudt, —Self-assembling nanoparticles at surfaces and interfaces,|| *ChemPhysChem*, vol. 9, no. 1, pp. 20–42, 2008, doi: 10.1002/cphc.200700475.
- [15] A. N. Shipway, E. Katz, and I. Willner, —Nanoparticle arrays on surfaces for electronic, optical, and sensor applications,|| *CHEMPHYSCHEM*, vol. 1, pp. 18–52, 2000, doi: 10.1002/1439-7641(20000804)1:1<18::aid-cphc18>3.3.co;2-c.
- [16] S. Ghani *et al.*, —Dye-sensitized solar cells with high-performance electrodeposited gold/polyaniline composite counter electrodes,|| *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 31, pp. 588–592, 2015, doi: 10.1016/j.mssp.2014.12.060.
- [17] S. Shakir *et al.*, —Electro-catalytic and structural studies of DNA templated gold wires on platinum/ITO as modified counter electrode in dye sensitized solar cells,|| *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 6, pp. 4602–4611, 2017, doi: 10.1007/s10854-017-8411-3.
- [18] A. Safavi and F. Farjami, —Electrodeposition of gold- platinum alloy nanoparticles on ionic liquid-chitosan composite film and its application in fabricating an amperometric cholesterol biosensor,|| *Biosens. Bioelectron.*, vol. 26, no. 5, pp. 2547–2552, 2011, doi: 10.1016/j.bios.2010.11.002.
- [19] J. Jia, L. Cao, and Z. Wang, —Platinum-Coated Gold Nanoporous Film Surface : Electrodeposition and Enhanced Electrocatalytic Activity for Methanol Oxidation,|| *Langmuir*, vol. 24, pp. 5932–5936, 2008, doi: DOI: 10.1021/la800163f.

- [20] I. Gurrappa and L. Binder, —Electrodeposition of nanostructured coatings and their characterization - a review, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 9, pp. 043001–043011, 2008, doi: 10.1088/1468-6996/9/4/043001.
- [21] A. Labouret, P. Cumunel, J.-P. Braun, and B. Faraggi, —Cellules solaires : Les bases de l'énergie photovoltaïque, 2010.
- [22] F. Bakouche and D. Yakoub, —Réalisation et caractérisation d'une cellule Grätzel, 2018.
- [23] M. Belarbi, —Contribution à la modélisation des paramètres électriques des cellules solaires sensibilisées par colorant, 2016.
- [24] N. Hourri, —Mise en oeuvre d'une cellule solaire de type Grätzel à partir de l'optimisation des couches minces TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO et du colorant, Université d'Oran des sciences et technologies, 2014.
- [25] V. Mafféïs, —Caractérisation et intégration de nouveaux systèmes donneur-accepteur dans des cellules photovoltaïques, Université Paris Saclay, 2018.
- [26] G. Syrokostas, A. Siokou, G. Leftheriotis, and P. Yianoulis, —Degradation mechanisms of Pt counter electrodes for dye sensitized solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 103, pp. 119–127, 2012, doi: 10.1016/j.solmat.2012.04.021.
- [27] S. Yun *et al.*, —Pt-like behavior of high-performance counter electrodes prepared from binary tantalum compounds showing high electrocatalytic activity for dye-sensitized solar cells, *ChemSusChem*, vol. 6, no. 3, pp. 411–416, 2013, doi: 10.1002/cssc.201200845.
- [28] N. Fu, X. Xiao, X. Zhou, J. Zhang, and Y. Lin, —Electrodeposition of platinum on plastic substrates as counter electrodes for flexible dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 4, pp. 2850–2857, 2012, doi: 10.1021/jp206676s.
- [29] S. Gnanasekar, P. Kollu, S. K. Jeong, and A. N. Grace, —Pt-free, low-cost and efficient counter electrode with carbon wrapped VO<sub>2</sub> (M) nanofiber for dye-sensitized solar cells, *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 5177–5188, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-41693-1.
- [30] D. Dodoo-Arhin, M. Fabiane, A. Bello, and N. Manyala, —Graphene: synthesis, transfer, and characterization for dye-sensitized solar cells applications, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 39, pp. 14160–14168, 2013, doi: 10.1021/ie4017489.
- [31] C. T. T. Thuy, J. H. Jung, S. Thogiti, W.-S. Jung, K.-S. Ahn, and J. H. Kim, —Graphene coated alumina-modified polypyrrole composite films as an efficient Pt-free counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta*, vol. 205, pp. 170–177, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.04.099.

- [32] J. Huo, M. Zheng, Y. Tu, and J. Wu, —High-performance and transparent counter electrodes based on polypyrrole and ferrous sulfide nanoparticles for dye-sensitized solar cells, *J Mater Sci Mater Electron*, pp. 1–6, 2016, doi: 10.1007/s10854-016-4478-5.
- [33] K. Saranya, M. Rameez, and A. Subramania, —Developments in conducting polymer based counter electrodes for dye-sensitized solar cells - An overview, *Eur. Polym. J.*, vol. 66, pp. 207–227, 2015, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2015.01.049.
- [34] X. Xia *et al.*, —Antimony tin oxide porous layers improve the poly(3,4-ethylenedioxythiophene) counter electrode fabricated by vapor deposition for dye-sensitized solar cells, *RSC Adv.*, vol. 5, no. 21, pp. 15772–15777, 2015, doi: 10.1039/c4ra13591a.
- [35] S. Huang *et al.*, —Improving the catalytic performance of Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub>-PtCo heteronanorods via Mott-Schottky effect toward the reduction of iodine couples in dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta*, vol. 241, pp. 89–97, 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.04.116.
- [36] H. T. Huu *et al.*, —One-pot synthesis of S-scheme MoS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction as effective visible light photocatalyst, *Sci. Rep.*, vol. 11, p. 14787, 2021.
- [37] Z. Zeng *et al.*, —Self-assembly synthesis of the MoS<sub>2</sub>/PtCo alloy counter electrodes for high-Efficiency and stable low-cost dye-sensitized solar cells, *nanomaterials*, vol. 10, no. 9, pp. 1725–1739, 2020, doi: doi:10.3390/nano10091725.
- [38] M. Y. Yen *et al.*, —Platinum nanoparticles/graphene composite catalyst as a novel composite counter electrode for high performance dye-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 34, pp. 12880–12888, 2011, doi: 10.1039/c1jm11850a.
- [39] N. Shahzad *et al.*, —Counter electrode materials based on carbon nanotubes for dyesensitized solar cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 159, p. 112196, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112196>.
- [40] M. Hosseinneshad, M. Ghahari, G. Mobarhan, S. Rouhani, and M. Fathi, —Towards low cost and green photovoltaic devices: Using natural photosensitizers and MoS<sub>2</sub>/Graphene oxide composite counter electrodes, *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 139, p. 113775, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113775>.
- [41] D. Krishnamoorthy and A. Prakasam, —Preparation of MoS<sub>2</sub>/graphene nanocomposite-based photoanode for dye-sensitized solar cells (DSSCs), *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 118, p. 108016, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108016>.
- [42] P. Sudhagar *et al.*, —Synergistic Catalytic Effect of a Composite (CoS/PEDOT:PSS) Counter Electrode on Triiodide Reduction in Dye-Sensitized Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 6, 2011.

- [43] V. D. Jović, B. M. Jović, and M. G. Pavlović, —Electrodeposition of Ni, Co and Ni-Co alloy powders,|| *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 25, pp. 5468–5477, 2006.
- [44] A. Brenner, —Electrodeposition of Alloys, Principles and Practice,|| *Aca.Press*, vol. 1, p. 620, 1963.
- [45] D. S. Domínguez, J. A. Pardilla, Á. B. Murcia, E. Morallón, and D. C. Amorós, —Electrochemical deposition of platinum nanoparticles on different carbon supports and conducting polymers,|| *J. Appl. Electrochem.*, vol. 38, no. 2, pp. 259–268, 2008.
- [46] D. Tonelli, E. Scavetta, and I. Gualandi, —Electrochemical deposition of nanomaterials for electrochemical sensing,|| *Sensors (Switzerland)*, vol. 19, no. 5, p. 1186, 2019.
- [47] V. Yann and L. Frédéric, *De l'oxydoréduction à l'électrochimie*, Ellipses. 2006.
- [48] S. A. M. Al-Bat'hi, —Electrodeposition of Nanostructure Materials,|| *Intech*, pp. 3–26, 2015.
- [49] C. Léger, —Thèse de doctorat,|| *Univ. Bordeaux I*, 1999.
- [50] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, vol. 800. 1944.
- [51] J. O. Bockris, A. K. N. Reddy, and M. Gamboa-Aldeco, —Modern electrochemistry 2A, Fundamentals of electrochemistry,|| pp. 53–75, 2010.
- [52] H. . Harrison and J. . Thirsk, —The Fundamentals of Metal Deposition. in *Electroanalytical Chemistry*,|| p. 89, 1971.
- [53] M. Paunovic and M. Schlesinger, —Fundamentals of electrochemical deposition,|| *Wiley Intersci. Publ.*, 1998.
- [54] M. Paunovic, —Chronopotentiometry review,|| *Electroanal. Chem. interfacial Electrochem.*, vol. 14, pp. 447–474, 1967.
- [55] J. E. Baur, —Handbook of Electrochemistry,|| *Handb. Electrochem.*, pp. 829–848, 2007.
- [56] O. BAKA, —Thèse de doctorat,|| *Univ. Sétif 1*, 2014.
- [57] A. H. Khaled Hamdani, Mohamed Adnane, Sabrina Sam, Denis Chaumont, S amia Belhousse, Fatma Zohra Tighilt, Kahina Lasmi, —Deep insight into electron transport and photovoltaic parameters in DSSCs,|| *Emerg. Mater. Res.*, pp. 11800088–11800097, 2019, doi: 10.1680/jemmr.18.00088.
- [58] M. Peuckert and H. P. Bonzel, —Characterization of oxidized platinum surfaces by X-ray photoelectron spectroscopy,|| *Surf. Sci.*, vol. 145, no. 1, pp. 239–259, 1984, doi: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(84\)90778-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(84)90778-7).

- [59] S. Peng *et al.*, —Ni<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub> (x =0-0.08) Films as the Photocathode of Dye-Sensitized Solar Cells with High Efficiency,|| *Nano Res.*, vol. 2, no. 6, pp. 484–492, 2009, doi: 10.1007/s12274-009-9044-5.
- [60] X. Duan *et al.*, —Size controllable redispersion of sintered Au nanoparticles by using iodohydrocarbon and its implications,|| *Chem. Sci.*, vol. 7, pp. 3181–3187, 2016, doi: 10.1039/C5SC04283F.
- [61] J. Sylvestre, S. Poulin, A. V Kabashin, E. Sacher, M. Meunier, and J. H. T. Luong, —Surface Chemistry of Gold Nanoparticles Produced by Laser Ablation in Aqueous Media,|| *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 43, pp. 16864–16869, 2004, doi: 10.1021/jp047134.
- [62] J. Liu *et al.*, —Electrochemical preparation and characterization of Pt particles on ITO substrate: Morphological effect on ammonia oxidation,|| *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 11, pp. 8981–8987, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.03.015.
- [63] A. I. Popov and D. H. Geske, —Studies on the Chemistry of Halogen and of Polyhalides. XIII. Voltammetry of Iodine Species in Acetonitrile,|| *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, pp. 1340–1352, 1958, doi: 10.1021/ja01539a018.
- [64] N. Fu, X. Xiao, X. Zhou, J. Zhang, and Y. Lin, —Electrodeposition of platinum on plastic substrates as counter electrodes for flexible dye-densitized solar cells,|| *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 2850–2857, 2012, doi: <https://doi.org/10.1021/jp206676s>.
- [65] N. R. S., —Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics,|| *Anal. Chem.*, vol. 37, no. 11, pp. 1351–1355, 1965, doi: 10.1021/ac60230a016.
- [66] M. Mavrikakis, B. Hammer, and J. K. Norskov, —Effect of strain on the reactivity of metal surfaces,|| *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, pp. 2819–2822, 1998, doi: 10.1016/j.jcat.2020.07.030.
- [67] S. Biallozor and A. Kupniewska, —Study on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) behaviour in I-/I<sub>2</sub> solution,|| *Electrochem. commun.*, vol. 2, no. 7, pp. 480–486, 2000, doi: 10.1016/S1388-2481(00)00068-0.
- [68] A. Hauch and A. Georg, —Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells,|| *Electrochim. Acta*, vol. 46, no. 22, pp. 3457–3466, 2001, doi: 10.1016/S0013-4686(01)00540-0.
- [69] M. Wang *et al.*, —CoS supersedes Pt as efficient electrocatalyst for triiodide reduction in dye-sensitized solar cells,|| *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 44, pp. 15976–15977, 2009, doi: 10.1021/ja905970y.

- [70] Y. Noh and O. Song, —Properties of an Au/Pt bilayered counter electrode in dye sensitized solar cells,|| *Electron. Mater. Lett.*, vol. 10, no. 5, pp. 981–984, 2014, doi: 10.1007/s13391-014-4019-4.
- [71] M. Yeh *et al.*, —Size effects of platinum nanoparticles on the electrocatalytic ability of the counter electrode in dye-sensitized solar cells,|| *Nano Energy*, pp. 1–13, 2015, doi: 10.1016/j.nanoen.2015.08.008.
- [72] E. Meyer, A. Bede, N. Zingwe, and R. Taziwa, —Metal Sulphides and Their Carbon Supported Composites as Platinum-Free Counter Electrodes in Dye-sensitized Solar Cells: A Review,|| *Materials (Basel)*., vol. 12, pp. 1980–2001, 2019, doi: 10.3390/ma12121980.
- [73] M. Samy, S. Tang, Y. Zhang, and D. Y. C. Leung, —Understanding the variations in degradation pathways and generated by-products of antibiotics in modified TiO<sub>2</sub> and ZnO photodegradation systems: A comprehensive review,|| *J. Environ. Manage.*, vol. 370, p. 122402, 2024, doi: doi: 10.1016/j.jenvman.2024.122402.
- [74] F. Yousefi, S. B. Mousavi, S. Z. Heris, and S. Naghash-Hamed, —UV-shielding properties of a cost-effective hybrid PMMA-based thin film coatings using TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles: a comprehensive evaluation,|| *Sci. Rep.*, vol. 13, p. 7116, 2023.
- [75] V. Mane, D. Dake, N. Raskar, R. Sonpir, E. Stathatos, and B. Dole, —A review on Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanomaterial for photocatalytic and antibacterial applications,|| *Chem. Phys. Impact*, p. 100517, 2024.
- [76] K. B. Kusuma *et al.*, —Probe sonicated synthesis of bismuth oxide (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): photocatalytic application and electrochemical sensing of ascorbic acid and lead,|| *J. Nanomater.*, p. 3256611, 2022, doi: <https://doi.org/10.1155/2022/3256611>.
- [77] S. Shaheen *et al.*, —Recent advances in modulating charge separation of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based photocatalysts,|| *Surfaces and Interfaces*, vol. 44, p. 103623, 2024.
- [78] R. Araujo *et al.*, — $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers: An efficient photocatalyst for dye degradation under visible light,|| *J. Alloys Compd.*, vol. 882, p. 160683, 2021, doi: DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.160683.
- [79] J. L. G.-M. J.C. Murillo-Sierra, A. Hernández-Ramírez, L. Hinojosa-Reyes, —A review on the development of visible light-responsive WO<sub>3</sub>-based photocatalysts for environmental applications,|| *Chem. Eng. J. Adv.*, vol. 5, p. 100070, 2021.
- [80] P. Shandilya, S. Sambyal, R. Sharma, P. Mandyal, and B. Fang, —Properties, optimized morphologies, and advanced strategies for photocatalytic applications of WO<sub>3</sub> based photocatalysts,|| *J. Hazard. Mater.*, vol. 428, p. 128218, 2022.

- [81] G. ZHAO *et al.*, —Synthesis of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> microsphere and its efficient photocatalytic activity under visible-light irradiation, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 28, pp. 2002–2010, 2018, doi: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64844-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64844-7).
- [82] T. Wu, X. Zhou, H. Zhang, and X. Zhong, —Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Nanostructures: A New Photocatalyst, *Nano Res.*, vol. 3, pp. 379–386, 2010, doi: DOI: 10.1007/s12274-010-1042-0.
- [83] Y.-C. Liang, ChouBo-Yue, Yu-Hsun, and W.-Y. Sun, —Controllable Crystal Growth and Improved Photocatalytic Activity of Porous Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Composite Sheets, *ACS Omega*, vol. 8, pp. 26055–26064, 2023.
- [84] Y. Sun, S. A. Younis, K.-H. Kim, and V. Kumar, —Potential utility of BiOX photocatalysts and their design/modification strategies for the optimum reduction of CO<sub>2</sub>, *Sci. Total Environ.*, vol. 863, p. 160923, 2023.
- [85] H. Cheng, B. Huang, and Y. Dai, —Engineering BiOX (X= Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, pp. 2009–2026, 2014.
- [86] G. L. A. Raza, Z. Qin, S.O.A. Ahmad, M. Ikram, —Recent advances in structural tailoring of BiOX-based 2D composites for solar energy harvesting, *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, p. 106569, 2021.
- [87] S. Lotfi, M. E. Ouardi, H. A. Ahsaine, and A. Assani, —Recent progress on the synthesis, morphology and photocatalytic dye degradation of BiVO<sub>4</sub> photocatalysts: A review, *Catal. Rev.*, vol. 66, pp. 214–258, 2024.
- [88] Y. Liu *et al.*, —Selective ethanol formation from photocatalytic reduction of carbon dioxide in water with BiVO<sub>4</sub> photocatalyst, *Catal. Commun.*, vol. 11, pp. 210–213, 2009.
- [89] A. Malathi, J. Madhavan, M. Ashokkumar, and P. Arunachalam, —A review on BiVO<sub>4</sub> photocatalyst: activity enhancement methods for solar photocatalytic applications, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 555, pp. 47–74, 2018.
- [90] T. Chen, L. Liu, C. Hu, and H. Huang, —Recent advances on Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-based photocatalysts for environmental and energy applications, *Chinese J. Catal.*, vol. 42, pp. 1413–1438, 2021.
- [91] T. Saison *et al.*, —New insights into Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> properties as a visible-light photocatalyst, *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp. 22656–22666, 2013.
- [92] F. Stelo, N. Kublik, S. Ullah, and H. Wender, —Recent advances in Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> based Z-scheme heterojunctions for photocatalytic degradation of pollutants, *J. Alloys Compd.*, vol. 829, p. 154591, 2020.

- [93] X. Liu, S. Gu, Y. Zhao, G. Zhou, and W. Li, —BiVO<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> and Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> photocatalysis: A brief review, *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 56, pp. 45–68, 2020.
- [94] H. Yu *et al.*, —Modulation of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>-based materials for photocatalytic water splitting and environmental application: a critical review, *Small*, vol. 15, p. 1901008, 2019.
- [95] E. Luévano-Hipólito, A. M. la Cruz, and E. L. Cuéllar, —Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> prepared by co-precipitation assisted with ultrasound irradiation, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, pp. 2749–2754, 2014.
- [96] Y. Huang, K. Li, S. Li, Y. Lin, H. Liu, and Y. Tong, —Ultrathin Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanosheets for photocatalysis: performance enhancement by atomic interfacial engineering, *ChemistrySelect*, vol. 3, pp. 7423–7428, 2018.
- [97] L. Zhang, Y. Man, and Y. Zhu, —Effects of Mo Replacement on the Structure and Visible Light-Induced Photocatalytic Performances of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Photocatalyst, *acs Catal.*, vol. 1, pp. 841–848, 2011.
- [98] S. Pinchujit, A. Phuruangrat, S. Wannapop, T. Thongtem, and S. Thongtem, —Sonochemical-assisted synthesis of Pt/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanocomposites for efficient photodegradation of rhodamine B, *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 135, p. 113265, 2023.
- [99] J. Li *et al.*, —Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Ag/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/ZnO heterojunction with nano Ag as electronic accelerator pump for high-efficiency photocatalytic degradation of levofloxacin, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 678, p. 161143, 2024.
- [100] S. Liu, Y. Qin, and J. Xie, —Tuning reactivity of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanosheets sensors toward NH<sub>3</sub> via Ag doping and nanoparticle modification, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 625, pp. 879–889, 2022.
- [101] J. Yang *et al.*, —High-efficiency V-Mediated Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> photocatalyst for PMS activation: Modulation of energy band structure and enhancement of surface reaction, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 339, p. 123149, 2023.
- [102] Z. Dai, F. Qin, H. Zhao, J. Ding, Y. Liu, and R. Chen, —Crystal defect engineering of aurivillius Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> by Ce doping for increased reactive species production in photocatalysis, *ACS Catal.*, vol. 6, pp. 3180–3192, 2016.
- [103] Q. Wang *et al.*, —Zn-doped Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> supported on reduced graphene oxide with increased surface active sites for degradation of ciprofloxacin, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, pp. 1–12, 2022.

- [104] ] S. Khatun, K. Shimizu, S. Singha, R. Saha, S. Watanabe, and P. Roy, —Defect enriched hierarchical iron promoted Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> hollow spheres as efficient electrocatalyst for water oxidation,|| *Chem. Eng. J.*, vol. 426, p. 131884, 2021.
- [105] L. Yang *et al.*, —Improved photocatalytic properties of Fe (III) ion doped Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> for the oxidation of organic pollutants,|| *Ceram. Int.*, vol. 47, pp. 5786–5794, 2021.
- [106] J. Wang *et al.*, —One-step fabrication of Cu-doped Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> microflower for enhancing performance in photocatalytic nitrogen fixation,|| *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 638, pp. 427–438, 2023.
- [107] Z. Khazaei, A. H. C. Khavar, A. R. Mahjoub, A. Motaee, V. Srivastava, and M. Sillanpää, —Template-confined growth of X-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> (X: F, Cl, Br, I) nanoplates with open surfaces for photocatalytic oxidation; experimental and DFT insights of the halogen doping,|| *Sol. Energy*, vol. 196, pp. 567–581, 2020.
- [108] R. Rangel *et al.*, —Tailoring structural and photocatalytic features of nitrogen-doped Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> structures under different nitrogen sources,|| *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 169, p. 110837, 2022.
- [109] M. Singh, H. Gupta, P. Bedi, and C. P. Pradeep, —Transformation of a Polyoxometalate Precursor into Carbon Doped Bismuth Molybdate Nanosheets for the Visible Light Photocatalytic Degradation of Aqueous Pollutants,|| *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 7, pp. 17596–17610, 2024.
- [110] X. Gao *et al.*, —Novel Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> Nanosheets/Vertical TiO<sub>2</sub> Nanorods Arrays Heterojunction with Enhanced Photoelectrochemical Performance under Visible Light Irradiation,|| *Chinese J. Chem. Phys.*, vol. 30, pp. 576–580, 2017.
- [111] Z. Liu *et al.*, —Solvothermal fabrication and construction of highly photoelectrocatalytic TiO<sub>2</sub> NTs/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> heterojunction based on titanium mesh,|| *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 556, pp. 92–101, 2019.
- [112] X. Shi *et al.*, —Understanding the synergistic adsorption-photocatalytic degradation of EE2 using ZnO/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> {0 1 0}, *Journal of Alloys and Compounds*,|| vol. 968, p. 172118, 2023.
- [113] M. Kasinathan, S. Thiripuranthagan, and A. Sivakumar, —Fabrication of sphere-like Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/ZnO composite catalyst with strong photocatalytic behavior for the detoxification of harmful organic dyes,|| *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 109, p. 110218, 2020.
- [114] L. Zhang, Q. Shen, R. Zhan, S. Zheng, J. Sheng, and H. Yang, —Oxygen-vacancy-mediated photocatalytic degradation of tetracycline under weak visible-light irradiation over

- hierarchical Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>@ Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell fibers,|| *Catal. Sci. Technol.*, vol. 12, pp. 1685–1696, 2022.
- [115] K. Sun, H. Zhou, X. Li, X. Ma, D. Zhang, and M. Li, —The novel 2-dimensional Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ternary photocatalyst with nnp heterojunction for enhanced degradation performance,|| *J. Alloys Compd.*, vol. 913, p. 165119, 2022.
- [116] P. Peng *et al.*, —Biomass-derived carbon quantum dots modified Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heterojunction for efficient photocatalytic removal of organic pollutants and Cr (VI),|| *Sep. Purif. Technol.*, vol. 291, p. 120901, 2022.
- [117] X. Wu, Q. Zhang, and C. Su, —Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> S-scheme heterojunction for efficient photocatalytic oxygen evolution,|| *FlatChem*, vol. 27, p. 100244, 2021.
- [118] C. Xi *et al.*, —Ferroelectric heterostructure nanocomposites based on Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanosheets and Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorods for rapid piezocatalysis of organic dyes and antibiotics,|| *Mater. Des.*, vol. 241, p. 112942, 2024.
- [119] M. Su *et al.*, —A Z-scheme WO<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> heterostructure with improved photocatalytic activity: The synergistic effect of heterojunction and oxygen vacancy defects,|| *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 188, p. 111947, 2024.
- [120] Z. Zhang, C. Zhao, S. Lin, H. Li, Y. Feng, and X. Gao, —Oxygen vacancy modified Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/WO<sub>3</sub> electrode with enhanced photoelectrocatalytic degradation activity toward RhB,|| *Fuel*, vol. 285, p. 119171, 2021.
- [121] T. Hu, Y. Yang, K. Dai, J. Zhang, and C. Liang, —A novel Z-scheme Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/BiOBr photocatalyst for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation,|| *Appl. Surf. Sci.*, vol. 456, pp. 473–481, 2018.
- [122] D. Kandi, A. Behera, S. Sahoo, and K. Parida, —CdS QDs modified BiOI/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanocomposite for degradation of quinolone and tetracycline types of antibiotics towards environmental remediation,|| *Sep. Purif. Technol.*, vol. 253, p. 117523, 2020.
- [123] Y. a. Wang *et al.*, —BiOI/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> pn junction to enhance visible light photocatalytic activity toward environmental remediation,|| *Inorg. Chem.*, vol. 62, pp. 9158–9167, 2023.
- [124] J. Xue, W. Xiao, L. Shi, Y. Liu, P. Wang, and Q. Bi, —Efficient degradation of ciprofloxacin by a flower-spherical Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/BiOCl Z-type heterojunction photocatalyst enriched with oxygen vacancies,|| *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 11, p. 111235, 2023.
- [125] J. Liu, G. Wang, B. Li, X. Ma, Y. Hu, and H. Cheng, —A high-efficiency mediator-free Z-scheme Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgI heterojunction with enhanced photocatalytic performance,|| *Sci. Total Environ.*, vol. 784, p. 147227, 2021.

- [126] S. Wu, B. Yi, and D. Lan, —Fabrication of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> visible-light driven photocatalyst for enhanced tetracycline degradation,|| *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 444, p. 115013, 2023.
- [127] F. Ding *et al.*, —Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> of 0D/2D heterostructure as efficient photocatalyst for selective oxidation of aromatic alkanes,|| *Appl. Surf. Sci.*, vol. 490, pp. 102–108, 2019.
- [128] R. Chen, L. Wang, J. Ding, J. Zhang, H. Wan, and G. Guan, —Microwave-assisted construction of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterostructure for boosting photocatalytic CO<sub>2</sub> conversion,|| *J. Alloys Compd.*, vol. 960, p. 170605, 2023.
- [129] H. Zhang *et al.*, —Innovative synthesis of ternary heterojunction CuInS<sub>2</sub>/BiOI/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> for 2,4-DCP degradation and its dechlorination performance,|| *Sep. Purif. Technol.*, vol. 357, p. 130165, 2025.
- [130] V. Hasija *et al.*, —Dual S-scheme Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> ternary heterojunction: Interfacial charge transfer, broadband spectrum, enhanced redox ability,|| *Solid State Sci.*, vol. 157, p. 107693, 2024.
- [131] J. Wu, J. Xu, and M. Chen, —Interfacial oxygen vacancy engineering of double Z-scheme heterojunction Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/MnWO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for efficient photocatalytic degradation of iodohydrin,|| *Sep. Purif. Technol.*, vol. 354, p. 128759, 2025.
- [132] P. Beirami, F. Derakhshanfard, P. Gharbani, and L. Amirkhani, —Visible-light photocatalytic removal of betamethasone using heterogeneous CdSe/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>5</sub> nanophotocatalyst: Synthesis, characterization, Thermodynamic and kinetics analysis,|| *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 444, p. 114910, 2023.
- [133] S. P. Bera, M. Godhaniya, and C. Kothari, —Emerging and advanced membrane technology for wastewater treatment: A review,|| *J. Basic Microbiol.*, vol. 62, pp. 3–4, 2021, doi: DOI: 10.1002/jobm.202100259.
- [134] M. O. Awaleh and Y. D. Soubaneh, —Waste Water Treatment in Chemical Industries: The Concept and Current Technologies,|| *Hydrol. Curr. Res.*, vol. 5, no. 1, p. 164, 2014, doi: <http://dx.doi.org/10.4172/2157-7587.1000164>.
- [135] A. A. Markin, A. V. Lepikhin, and S. V. Ulianov, —INNOVATIKA-2020,|| in *SEWAGE TREATMENT*, 2020, pp. 504–507.
- [136] N. A. Jasim and H. A. Aziz, —The Design of Wastewater Treatment Plant (WWTP) with GPSX Modelling,|| *Cogent Eng.*, vol. 7, 2020, doi: <https://doi.org/10.1080/23311916.2020.1723782>.

- [137] A. Sonune and R. Gh, —Developments in Wastewater Treatment Methods,|| *Desalination*, vol. 167, pp. 55–63, 2004, doi: DOI: 10.1016/j.desal.2004.06.113.
- [138] F. Cai and Y. Lu, —Population Change and Resulting Slowdown in Potential GDP Growth in China,|| *China World Econ.*, 2013, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1749-124X.2013.12012.x>.
- [139] S. Malakar, P. Das Saha, D. Baskaran, and R. Rajamanickam, —Comparative study of biofiltration process for treatment of VOCs emission from petroleum refinery wastewater—A review,|| *Environ. Technol. Innov.*, vol. 17, 2017, doi: DOI: 10.1016/j.eti.2017.09.007.
- [140] T. Engida, T. Alemu, J. Wu, D. Xu, Q. Zhou, and Z. Wu, —Analysis of constructed wetlands technology performance efficiency for the treatment of floriculture industry wastewater, in Ethiopia,|| *J. Water Process Eng.*, vol. 38, p. 101586, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101586>.
- [141] P. Seruga, M. Krzywonos, and M. Wilk, —Treatment of by-products generated from anaerobic digestion of municipal solid waste,|| *Waste Biomass Valorization*, vol. 11, pp. 4933–4940, 2020, doi: 10.1007/s12649-019-00831-6.
- [142] K. Chojnacka, K. Moustakas, and W.-K. Anna, —Bio-based fertilizers: A practical approach towards circular economy,|| *Bioresour. Technol.*, vol. 295, p. 122223, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122223>.
- [143] L. Pintilie, C. M. T. Costa, C. Teodosiu, and F. Castells, —Urban wastewater reclamation for industrial reuse: An LCA case study,|| *J. Clean. Prod.*, vol. 139, no. 1, pp. 1–14, 2016, doi: DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.07.209.
- [144] S. Bairagia and S. Wazed Ali, —Investigating the role of carbon nanotubes (CNTs) in the piezoelectric performance of a PVDF/KNN-based electrospun nanogenerator,|| *Soft Matter*, vol. 16, no. 20, pp. 4876–4886, 2020, doi: <https://doi.org/10.1039/D0SM00438C>.
- [145] S. M. Ruel *et al.*, —On-site evaluation of the removal of 100 micro-pollutants through advanced wastewater treatment processes for reuse applications,|| *Water Sci. Technol.*, vol. 63, no. 11, 2011, doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2011.470>.
- [146] Y. Deng and R. Zhao, —Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment,|| *Curr. Pollut. Reports*, vol. 1, no. 3, pp. 167–176, 2015, doi: DOI: 10.1007/s40726-015-0015-z.
- [147] M. Malakootian, J. Smith, M. Gharaghani, H. Mahdizadeh, A. Nasiri, and G. Yazdanpanah, —Decoloration of textile Acid Red 18 dye by hybrid UV/COP advanced

oxidation process using ZnO as a catalyst immobilized on a stone surface,|| *Desalin. Water Treat.*, vol. 182, pp. 385–394, 2020.

[148] H. Mahdizadeh, A. Nasiri, M. A. Gharaghani, and G. Yazdanpanah, —Hybrid UV/COP advanced oxidation process using ZnO as a catalyst immobilized on a stone surface for degradation of acid red 18 dye,|| *MethodsX*, vol. 7, p. 101118, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mex.2020.101118>.

[149] R. G. Rice, —Applications of ozone for industrial wastewater treatment - A review,|| *J. Int. Ozone Assoc.*, vol. 18, no. 6, pp. 477–515, 1996, doi: <https://doi.org/10.1080/01919512.1997.10382859>.

[150] F. Ghanbari and M. Moradi, —Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review,|| *Chem. Eng. J.*, vol. 310, no. 1, pp. 41–62, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.064>.

[151] H. Kusic, A. loncaric Bozic, and N. Koprivanac, —Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization,|| *Dye. Pigment.*, vol. 74, no. 2, pp. 380–387, 2007, doi: DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.02.022.

[152] V. Goetz, J. P. Cambon, D. Sacco, and G. Plantard, —Photocatalytic Reaction Engineering for Solar Water Detoxification,|| in *International Water Resources Association*,

[153] Md. Atikur Rahman, —A Review on Semiconductors Including Applications and Temperature Effects in Semiconductors,|| *Am. Sci. Res. J. Eng. Technol. Sci.*, vol. 7, pp. 50–70, 2014.

[154] P. Muhammed Shaf, *Perovskite Oxides as Advanced Energy Materials for Solid Oxide Fuel Cell and Supercapacitor Applications*. 2020. doi: DOI: 10.1007/978-3-030-50108-2\_8.

[155] F. E. Oropeza, I. J. Villar-Garcia, R. G. Palgrave, and D. J. Payne, —A Solution Chemistry Approach to Epitaxial Growth and Stabilisation of Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Films,|| *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, pp. 7584–7591, 2013.

[156] T. Hu, Y. Yang, K. Dai, J. Zhang, and C. Liang, —A novel Z-scheme Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/BiOBr photocatalyst for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation,|| *Appl. Surf. Sci.*, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.06.186.

[157] S. Wang *et al.*, *A Plate-on-Plate Sandwiched Z-scheme Heterojunction Photocatalyst : BiOBr-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> with Enhanced Photocatalytic Performance*. Elsevier B.V., 2016. doi: 10.1016/j.apsusc.2016.07.070.

[158] C. Girardot, —Structure et Propriétés Physiques de Films Minces RENiO<sub>3</sub> (RE = Sm, Nd) élaborés par MOCVD,|| 2009.

- [159] X. Song, G. Hodes, K. Zhao, and Shengzhong (Frank) Liu, —Metal-Free Organic Halide Perovskite: A New Class for Next Optoelectronic Generation Devices, *Adv Energy Mater*, vol. 11, p. 2003331, 2021.
- [160] Q. A. Akkerman and Liberato Manna, —What Defines a Halide Perovskite?, *ACS Energy Lett.*, vol. 5, no. 2, pp. 604–610, 2020, doi: <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.0c00039>.
- [161] M. U. Rehman, Q. Wang, and Yunfei Yu, —Electronic, Magnetic and Optical Properties of Double Perovskite Compounds: A First Principle Approach, *Optoelectron. Photonics Cryst.*, vol. 12, no. 11, p. 1597, 2022, doi: <https://doi.org/10.3390/cryst12111597>.
- [162] F. Sunny, L. M. Varghese, N. Kalarikkal, and K. B. Subila, *Metal Halide Hybrid Perovskites*. 2022. doi: DOI: 10.5772/intechopen.106410.
- [163] I. Ma, S. Wang, Y. Zhang, K. Zhang, and L. Yi, —The development of all-inorganic CsPbX<sub>3</sub> perovskite solar cells, *J. Mater. Sci.*, vol. 55, no. 8, pp. 464–479, 2020, doi: DOI: 10.1007/s10853-019-03974-y.
- [164] R. Syah, M. K. M. N. Afshin Davarpanah, Q. Wali, D. Ramdan, M. D. Albaqami, and S. M. N. Mohamed Ouladsmane, —The Effect of Structural Phase Transitions on Electronic and Optical Properties of CsPbI<sub>3</sub> Pure Inorganic Perovskites, *Coatings*, vol. 11, no. 10, p. 1173, 2021, doi: DOI: 10.3390/coatings11101173.
- [165] L. Protesescu *et al.*, —Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut, *Nano Lett.*, vol. 15, no. 6, pp. 3692–3696, 2015, doi: <https://doi.org/10.1021/nl5048779>.
- [166] O. A. S. Martínez-de la Cruz A, L. C. E, and O. M. U, —Photocatalytic properties of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanoparticles prepared by an amorphous complex precursor, *Catal Today*, vol. 129, no. 1–2, pp. 194–199, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.08.004>.
- [167] L. MT, V. C. J, V. D. I, and H. S, —Bismuth molybdate catalysts synthesized using spray drying for the selective oxidation of propylene, *Appl CatalGen*, vol. 249, no. 2, pp. 355–364, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00222-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00222-9).
- [168] Q. Y. Ma Y, Jia Y, Wang L, Yang M, Bi Y, —Exfoliated thin Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanosheets supported on WO<sub>3</sub> electrode for enhanced photoelectrochemical water splitting, *Appl Surf Sci*, vol. 390, pp. 399–405, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.116>.

- [169] H. B. Lai K, Wei W, Zhu Y, Guo M, Dai Y, —Effects of oxygen vacancy and Ndoping on the electronic and photocatalytic properties of Bi<sub>2</sub>MO<sub>6</sub> (M<sup>1/4</sup>Mo, W),|| *J Solid State Chem*, vol. 187, pp. 103–108, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.01.004>.
- [170] K. A. Shimodaira Y, Kato H, Kobayashi H, —Photophysical properties and photocatalytic activities of bismuth molybdates under visible light irradiation,|| *J Phys Chem B*, vol. 110, no. 36, pp. 17790–17797, 2006, doi: <https://doi.org/10.1021/jp0622482>.
- [171] Z. Jia *et al.*, —Pt nanoparticles decorated heterostructured g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> microplates with highly enhanced photocatalytic activities under visible light,|| *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–13, 2019, doi: [10.1038/s41598-019-42973-6](https://doi.org/10.1038/s41598-019-42973-6).
- [172] T. Ma, J. Wu, Y. Mi, Q. Chen, D. Ma, and C. Chai, —Novel Z-Scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C@Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> composite with enhanced visible-light photocatalytic activity for B-naphthol degradation,|| *Sep. Purif. Technol.*, vol. 183, pp. 54–65, 2017, doi: [10.1016/j.seppur.2017.04.005](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.04.005).
- [173] D. Cao, Q. Wang, Y. Wu, S. Zhu, Y. Jia, and R. Wang, —Solvothermal synthesis and enhanced photocatalytic hydrogen production of Bi/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> co-sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays,|| *Sep. Purif. Technol.*, vol. 250, no. May, p. 117132, 2020, doi: [10.1016/j.seppur.2020.117132](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117132).
- [174] H. Li, J. Liu, W. Hou, N. Du, R. Zhang, and X. Tao, —Synthesis and characterization of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic activity,|| *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 160–161, no. 1, pp. 89–97, 2014, doi: [10.1016/j.apcatb.2014.05.019](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.05.019).
- [175] V. Umapathy, A. Manikandan, S. A. Antony, P. Ramu, and P. Neeraja, —Structure, morphology and opto-magnetic properties of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nano-photocatalyst synthesized by sol–gel method,|| *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 25, p. 3271–3278, 2015.
- [176] Z. Yu, C. Zhang, X. Lou, R. Zuo, Y. Yang, and G. Jia, —Rare earth ions doped Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> luminescent materials: Pechini sol-gel synthesis, down-conversion and up-conversion multicolor emissions, and potential applications,|| *Ceram. Int.*, vol. 49, no. 15, pp. 25987–25997, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.05.149>.
- [177] M. D. Wildberger, J.-D. Grunwaldt, M. Maciejewski, T. Mallat, and A. Baiker, —Sol–gel bismuth–molybdenum–titanium mixed oxides I. Preparation and structural properties,|| *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 175, no. 1–2, pp. 11–19, 1998.
- [178] E. Luevano-Hipolito, A. Martinez-de la Cruz, and E. Lopez Cuellar, —Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of g-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> prepared by co-precipitation

- assisted with ultrasound irradiation,|| *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, pp. 2749–2754, 2014.
- [179] Y. Peng, Y. Zhang, F. Tian, J. Zhang, and J. Yu, —Structure Tuning of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> and Their Enhanced Visible Light Photocatalytic Performances,|| *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 0, pp. 1–26, 2017.
- [180] L. Banavatu, D. S. Rao, and K. Basavaiah, —Synthesis of  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> by Coprecipitation Method and Evaluation for Photocatalytic Degradation of Rhodamine B, Crystal Violet and Orange II Dyes Under Visible Light Irradiation,|| *Asian J. Chem.*, vol. 30, no. 1, pp. 97–102, 2018.
- [181] P. Dhiman, G. Rana, A. Kumar, G. Sharma, D.-V. N. Vo, and M. Naushad, —ZnO-based heterostructures as photocatalysts for hydrogen generation and depollution: a review,|| *Environ. Chem. Lett.*, vol. 20, pp. 1047–1081, 2022.
- [182] J. Low, B. Cheng, and J. Yu, —Enhanced, Surface modification and enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction performance of TiO<sub>2</sub>: a review,|| *Appl. Surf. Sci.*, vol. 392, pp. 658–686, 2017.
- [183] C. Du *et al.*, —Facile synthesis of Z-scheme ZnO/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> composite photocatalysts with enhanced performance for the degradation of ciprofloxacin,|| *Mater. Chem. Phys.*, vol. 260, p. 124136, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124136>.
- [184] G. K. Roopashree B N, N. Kottam, and M. S, —Recent Review On S-Scheme Photocatalysis,|| *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 235, 2024.
- [185] R. K. Dharman and T. H. Oh, —Fabrication of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> @ N-doped Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> heterostructure for enhanced visible-light-driven photocatalytic degradation of tetracycline pollutant,|| *Chemosphere*, vol. 338, no. July, p. 139513, 2023, doi: [10.1016/j.chemosphere.2023.139513](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139513).
- [186] N. Naeinian, M. Imani, and A. Tadjarodi, —Mechanochemical synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> mixed metal oxide and study of its photocatalytic behavior,|| *Mater. Lett.*, vol. 355, no. July 2023, p. 135512, 2024, doi: [10.1016/j.matlet.2023.135512](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135512).
- [187] H. Li, J. Liu, W. Hou, N. Du, R.-J. Zhang, and X. Tao, —Synthesis and characterization of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic activity,|| *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 160–161, pp. 89–97, 2014, doi: [DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.05.019](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.05.019).

- [188] S. Wu, B. Yi, and D. Lan, —Fabrication of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> /g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> visible-light driven photocatalyst for enhanced tetracycline degradation, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 444, no. June, p. 115013, 2023, doi: 10.1016/j.jphotochem.2023.115013.
- [189] Z. Yao, H. Sun, S. Xiao, Y. Hu, X. Liu, and Y. Zhang, —Synergetic piezo-photocatalytic effect in a Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/BiOBr composite for decomposing organic pollutants, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 560, no. March, p. 150037, 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150037.
- [190] X. Zhang, S. Chen, X. Lian, S. Dong, H. Li, and K. Xu, —Efficient activation of peroxydisulfate by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanocomposite for enhanced organic pollutants degradation through non-radical dominated oxidation processes, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 607, pp. 684–697, 2022, doi: 10.1016/j.jcis.2021.08.198.
- [191] J. Wang *et al.*, —One-step fabrication of Cu-doped Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> microflower for enhancing performance in photocatalytic nitrogen fixation, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 638, pp. 427–438, 2023, doi: 10.1016/j.jcis.2023.02.005.
- [192] M. Selvamani, S. Balachandran, A. Varman, and V. Vinoth, —Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nano-flowers for Bi-functional application : Anticancer activity against B16F10 ( Mice melanoma ) and photocatalytic dye degradation, *Surfaces and Interfaces*, vol. 42, no. PA, p. 103340, 2023, doi: 10.1016/j.surfin.2023.103340.
- [193] F. Stelo, N. Kublik, S. Ullah, and Heberton Wender, —Recent advances in Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> based Z-scheme heterojunctions for photocatalytic degradation of pollutants, *J. Alloys Compd.*, vol. 829, p. 154591, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154591>.
- [194] D. Kandi, S. Martha, A. Thirumurugan, and K. M. Parida, —CdS QDs-Decorated Self-Doped  $\gamma$  - Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> : A Sustainable and Versatile Photocatalyst toward Photoreduction of Cr ( VI ) and Degradation of Phenol, *ACS Omega*, vol. 2, p. 9040–9056 Article, 2017, doi: 10.1021/acsomega.7b01250.
- [195] D. Wang, H. Shen, L. Guo, C. Wang, F. Fu, and Y. Liang, —Ag/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>-x with enhanced visible-light-responsive photocatalytic activities via the synergistic effect of surface oxygen vacancies and surface plasmon, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 436, pp. 536–547, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.12.002.
- [196] D. Tang, O. Mabayoje, Y. Lai, Y. Liu, and C. B. Mullins, —Enhanced Photoelectrochemical Performance of Porous Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> Photoanode by an Electrochemical Treatment, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 6, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1149/2.0271706jes.
- [197] M. Mansour *et al.*, —Combined effect between PVP and glass wool for improvement of the photocatalytic activity under visible light of bismuth (III) oxyhalide and access to  $\alpha$ -

- Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BiOI-BiOBr, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 534, no. July, p. 147577, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147577.
- [198] B. Benalioua, M. Mansour, A. Bentouami, B. Boury, and E. H. Elandaloussi, —The layered double hydroxide route to Bi-Zn co-doped TiO<sub>2</sub> with high photocatalytic activity under visible light, *J. Hazard. Mater.*, vol. 288, pp. 158–167, 2015, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.02.013.
- [199] P. Beirami, F. Derakhshanfard, P. Gharbani, and L. Amirkhani, —Visible-light photocatalytic removal of betamethasone using heterogeneous Thermodynamic and kinetics analysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 444, no. February, p. 114910, 2023, doi: 10.1016/j.jphotochem.2023.114910.
- [200] D. Yuan *et al.*, —Synthesis and photocatalytic activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ BiOI/BiOBr ternary composites, *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 41204–41213, 2016, doi: 10.1039/C6RA05565F.
- [201] F. Chang, J. Zheng, F. Wu, X. Wang, and B. Deng, —Binary composites WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in porous morphology : Facile construction , characterization , and reinforced visible light photocatalytic activity, *Colloids Surfaces A*, vol. 563, no. November 2018, pp. 11–21, 2019, doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.11.058.
- [202] B. Liu *et al.*, —Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOI/ BiOBr heterostructures for efficient visible-light-induced photocatalytic and antibacterial activity, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2018, doi: 10.1007/s10854-018-9564-4.
- [203] S. M. Aghdam, M. Haghghi, S. Allahyari, and L. Yosefi, —Precipitation Dispersion of Various Ratios of BiOI/BiOCl Nanocomposite over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for Promoted Visible Light Nanophotocatalyst Used in Removal of Acid Orange 7 from Water, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2017, doi: 10.1016/j.jphotochem.2017.02.013.
- [204] Y. Wang *et al.*, —Enhanced photocatalytic bacteriostatic activity towards: Escherichia coli using 3D hierarchical microsphere BiOI/BiOBr under visible light irradiation, *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 15, no. 5, pp. 666–672, 2016, doi: 10.1039/c5pp00406c.
- [205] J. Di *et al.*, —g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOBr visible-light-driven composite: synthesis via a reactable ionic liquid and the improving photocatalytic activity, *RSC Adv.*, no. 207890, 2013, doi: 10.1039/C3RA42269K.
- [206] K. Xia, H. Chen, M. Mao, Z. Chen, F. Xu, and J. Yi, —Designing Visible-Light-Driven Z-Scheme Catalyst 2D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub> MoO<sub>6</sub> : Enhanced Photodegradation Activity of Organic Pollutants, *vol. 1800520*, pp. 2–9, 2018, doi: 10.1002/pssa.201800520.

- [207] M. Inagaki, T. Tsumura, T. Kinumoto, and M. Toyoda, —Graphitic carbon nitrides (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) with comparative discussion to carbon materials,|| *Carbon N. Y.*, 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2018.09.082.
- [208] S. Martha, A. Nashim, and K. M. Parida, —Facile synthesis of highly active g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for efficient hydrogen production under visible light,|| *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 26, pp. 7816–7824, 2013, doi: 10.1039/c3ta10851a.
- [209] S. Samanta, S. Khilari, and R. Srivastava, —Stimulating the Visible-Light Catalytic Activity of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> Nanoplates by Embedding Carbon Dots for the Efficient Oxidation, Cascade Reaction, and Photoelectrochemical O<sub>2</sub> Evolution,|| *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 426–441, 2018, doi: 10.1021/acsanm.7b00282.
- [210] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, —Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy,|| *Perkin-Elmer Corp. Phys. Electron. Div.*, pp. 1–261, 1992, doi: 10.1002/0470014229.ch22.
- [211] J. Osaki, M. Yoda, T. Takashima, and H. Irie, —Selective loading of platinum or silver cocatalyst onto a hydrogen-evolution photocatalyst in a silver-mediated all solid-state Z-scheme system for enhanced overall water splitting,|| *RSC Adv.*, vol. 9, no. 71, pp. 41913–41917, 2019, doi: 10.1039/c9ra09421k.
- [212] M. Hinojosa, R. Roberto, C. Solis, R. Zanella, and V. Rodríguez, —Gold Nanoparticle : Enhanced CO Oxidation at Low Temperatures by Using Fe-Doped - TiO<sub>2</sub> as Support,|| *Catal. Letters*, vol. 148, no. 1, pp. 383–396, 2018, doi: 10.1007/s10562-017-2260-9.
- [213] J. Jia *et al.*, —Inter-plane heterojunctions within 2D/2D FeSe<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheet semiconductors for photocatalytic hydrogen generation,|| *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 261, no. September 2019, 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118249.
- [214] M. L. Matias *et al.*, —Microwave Synthesis of Visible-Light-Activated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> Photocatalysts,|| *nanomaterials*, vol. 13, p. 1090, 2023, doi: doi.org/10.3390/nano13061090.
- [215] J. Zhang, M. Zhang, C. Yang, and X. Wang, —Nanospherical Carbon Nitride Frameworks with Sharp Edges Accelerating Charge Collection and Separation at a Soft Photocatalytic Interface,|| *Adv. Mater.*, vol. 26, pp. 4121–4126, 2014, doi: 10.1002/adma.201400573.
- [216] Q. Xiang, J. Yu, and M. Jaroniec, —Preparation and Enhanced Visible-Light Photocatalytic H<sub>2</sub> -Production Activity of Graphene/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composites,|| *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 7355–7363, 2011, doi: dx.doi.org/10.1021/jp200953k.

- [217] J. Yan, M. Xu, B. Chai, H. Wang, C. Wang, and Z. Ren, —In situ construction of BiOBr / Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> composites with enhanced visible light photocatalytic performances In situ construction of BiOBr / Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> composites with enhanced visible light photocatalytic performances,|| no. March, 2017, doi: 10.1557/jmr.2017.89.
- [218] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger, and N. S. McIntyre, —Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds,|| no. October, pp. 1564–1574, 2004, doi: 10.1002/sia.1984.
- [219] S. Baskar, R. K. Selvan, L. Vasylechko, and M. Minakshi, *Synthesis, crystal structure and pseudocapacitor electrode properties of  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanoplates*, vol. 35. 2014. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.06.004.
- [220] J. Cao, B. Xu, B. Luo, H. Lin, and S. Chen, —Novel BiOI/BiOBr heterojunction photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic properties,|| *CATCOM*, vol. 13, no. 1, pp. 63–68, 2011, doi: 10.1016/j.catcom.2011.06.019.
- [221] F. Dong, Z. Wang, Y. Sun, W. Ho, and H. Zhang, —Engineering the nanoarchitecture and texture of polymeric carbon nitride semiconductor for enhanced visible light photocatalytic activity,|| *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 401, pp. 70–79, 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2013.03.034.
- [222] S. Zuo *et al.*, —Molten-salt synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Cu<sub>2</sub>O heterojunctions with highly enhanced photocatalytic performance,|| *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, no. 2010, 2018, doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.03.013.
- [223] J. Cao, B. Xu, H. Lin, B. Luo, and S. Chen, —Chemical etching preparation of BiOI/BiOBr heterostructures with enhanced photocatalytic properties for organic dye removal,|| *Chem. Eng. J.*, vol. 185–186, pp. 91–99, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.01.035.
- [224] D. Yang *et al.*, —Photocatalyst Interface Engineering : Spatially Confined Growth of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> within Graphene Networks as Excellent Visible-Light-Driven photocatalysts,|| *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, pp. 7080–7087, 2015, doi: 10.1002/adfm.201502970.
- [225] O. Belahssen, H. Ben Temam, S. Lakel, B. Benhaoua, S. Benramache, and S. Gareh, —Effect of optical gap energy on the Urbach energy in the undoped ZnO thin films,|| *Optik (Stuttg.)*, vol. 126, no. 15–16, pp. 1487–1490, 2015, doi: 10.1016/j.ijleo.2015.04.010.
- [226] S. Benramache, Y. Aoun, S. Lakel, B. Benhaoua, and C. Torchi, —The calculate of optical gap energy and urbach energy of Ni 1-x CoxO thin films,|| *Sadhana - Acad. Proc. Eng. Sci.*, vol. 44, no. 1, pp. 1–6, 2019, doi: 10.1007/s12046-018-1003-y.

- [227] A. Sadhanala *et al.*, —Preparation of Single-Phase Films of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}-x)\text{Br}_3$  with Optical Band Edges, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, p. 2501–2505, 2014, doi: [dx.doi.org/10.1021/jz501332v](https://doi.org/10.1021/jz501332v).
- [228] Y. Xu and M. A. A. Schoonen, —The Absolute Energy Position of Conduction and Valence Bands of Selected Semiconducting Minerals, *Am. Mineral.*, vol. 85, pp. 543–556, 2000, doi: DOI: 10.2138/am-2000-0416.
- [229] M. Inagaki, T. Tsumura, T. Kinumoto, and M. Toyoda, —Graphitic carbon nitrides (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) with comparative discussion to carbon materials, *Carbon N. Y.*, vol. 141, pp. 580–607, 2019, doi: DOI: 10.1016/j.carbon.2018.09.082.
- [230] T. Yan *et al.*, —Fabrication of hierarchical BiOI/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> heterojunction for degradation of bisphenol A and dye under visible light irradiation, *J. Alloys Compd.*, vol. 634, pp. 223–231, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.064>.
- [231] K. N. Van *et al.*, —Facile construction of S-scheme SnO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst for improved photoactivity, *Chemosphere*, vol. 289, p. 133120, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133120>.
- [232] V. Matějka *et al.*, —Composites g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and BiOIO<sub>3</sub> for photocatalytic decomposition of N<sub>2</sub>O, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 100, pp. 113–122, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.04.036>.
- [233] N. L. M. Tri *et al.*, —Development of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub> Binary Component Heterojunction as an Advanced Visible Light-Responded Photocatalyst for Polluted Antibiotics Degradation, *Top. Catal.*, vol. 63, pp. 1206–1214, 2020, doi: DOI: 10.1007/s11244-020-01368-y.
- [234] S. P. Pattnaik, A. Behera, S. Martha, R. Acharya, and K. Parida, —Facile synthesis of exfoliated graphitic carbon nitride for photocatalytic degradation of ciprofloxacin under solar irradiation, *J. Mater. Sci.*, vol. 54, pp. 5726–5742, 2019.
- [235] Y. Cui, J. Huang, X. Fua, and X. Wang, —Metal-free photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in water by mesoporous carbon nitride semiconductors, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, pp. 1396–1402, 2012.
- [236] F. Dong, Z. Wang, Y. Li, W.-K. Ho, and S. C. Lee, —Immobilization of Polymeric g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on Structured Ceramic Foam for Efficient Visible Light Photocatalytic Air Purification with Real Indoor Illumination, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, pp. 10345–10353, 2014.

- [237] J. Li *et al.*, —Visible-light photocatalytic performance, recovery and degradation mechanism of ternary magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BiOBr/BiOI composite,|| *RSC Adv.*, pp. 23545–23553, 2019.
- [238] M. Hasanzadeh, Z. Ghaedrahmat, N. Kayedi, J. Haghghi, A. Azari, and M. Afsharizadeh, —Heliyon Persulfate-assisted heterogeneous photocatalytic degradation of furfural from aqueous solutions using TiO<sub>2</sub> – ZnO / biochar composite,|| *Heliyon*, vol. 9, no. 11, p. e21421, 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e21421.
- [239] M. Mohsennejad, Y. Rasouli, and M. Jahangiri, —Modeling and kinetic study of furfural degradation through the chemical surface modification of zinc oxide nanoparticles by magnesium,|| *Chem. Eng. J.*, vol. 393, no. March, p. 124677, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124677.
- [240] S. Soltan, H. Jafari, S. Afshar, and O. Zabihi, —Enhancement of photocatalytic degradation of furfural deposited on cementitious materials,|| *Water Sci. Technol.*, pp. 1689–1697, 2016, doi: 10.2166/wst.2016.343.