



## **Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>/BiFeO<sub>3</sub> Hétérostructures : Synthèse et étude des propriétés photocatalytiques (Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>/BiFeO<sub>3</sub> Heterostructures : Synthesis and study of photocatalytic properties)**

**R. Skiker, A. Ammuri, K. Ziat, M. Saidi\***

*Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux, Substances Naturelles et Environnement, Faculté des Sciences et Techniques de Tanger, Maroc.*

Received 22 February 2015, Revised 22 July 2015, Accepted 02 August 2015

\*Corresponding author: [mohamedsaidi@hotmail.com](mailto:mohamedsaidi@hotmail.com)

### **Résumé**

Les hétérostructures Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>/BiFeO<sub>3</sub> ont été synthétisées avec succès par la méthode de coprécipitation. Elles ont été caractérisées par diffraction des rayons X, spectroscopie IRTF et microscopie électronique à transmission. Ces hétérostructures présentent une meilleure efficacité photocatalytique pour la décomposition de l'orange de méthyle (OM) dans l'eau, sous irradiation UV, en comparaison avec celle de BiFeO<sub>3</sub>. L'efficacité photocatalytique pourrait être attribuée à la construction de l'hétérostructure entre Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> et BiFeO<sub>3</sub> qui évite la recombinaison des charges électron-trou et/ou à la taille des particules.

*Mots clés* : Hétérostructure, Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>/BiFeO<sub>3</sub>, Photocatalyse, Irradiation UV, Dégradation, Orange de Méthyle.

### **Abstract**

Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>/BiFeO<sub>3</sub> heterostructures were successfully synthesized using coprecipitation method. The obtained powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform infrared (FTIR) and transmission electron microscopy (TEM). The prepared Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>/BiFeO<sub>3</sub> heterostructures showed high photocatalytic activity for the degradation of methyl orange (MO) in water under UV irradiation, compared to BiFeO<sub>3</sub>. The enhanced photocatalytic activity can be attributed to the formation of the heterostructure and to the efficient separation of electron-hole pairs and/or to the particle size.

Keywords: Heterostructure, Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>/BiFeO<sub>3</sub>, photocatalysis, UV irradiation, *Dégradation*, Methyl Orange.

### **1. Introduction**

La photocatalyse hétérogène est l'une des technologies modernes utilisée dans la purification de l'eau [1], la production de l'hydrogène [2] et la dégradation des colorants [3]. En effet, elle constitue une technique prometteuse pour la dégradation de différents polluants [4]. Economiquement, c'est le moyen le plus adéquat pour la protection de l'environnement contre les problèmes causés par le développement industriel. Elle permet la dégradation totale, par minéralisation à température ambiante des polluants en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O sans aucun apport d'énergie thermique [5,6].

A ce jour, plusieurs photocatalyseurs ont été explorés afin d'évaluer leur efficacité photocatalytique envers les polluants nocifs dans l'eau et dans l'air. L'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> qui est un semi-conducteur ayant une bande interdite d'environ 3,2 eV [7] de largeur, est actuellement le plus étudié. Ce dernier ne peut être activé que sous irradiation UV ( $\lambda < 388$  nm), qui représente moins de 5 % de l'énergie de la lumière solaire [8].

Récemment, les photocatalyseurs d'oxydes à base de Bi ont attiré l'attention des chercheurs grâce à leur bande interdite qui est inférieure à 3,0 eV. A titre d'exemple, on peut citer BiFeO<sub>3</sub>[9], Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10], Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> [11], Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> [12], Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> [13] etc ... actifs dans le domaine des UV et du visible [14].

L'hétérojonction entre semi-conducteurs est l'une des approches attractives permettant une meilleure photodégradation des matières organiques nocives [15, 16].

L'objectif de cette étude est la synthèse des hétérostructures de type Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>/BiFeO<sub>3</sub> par la méthode de coprécipitation, en vue d'une application dans la dégradation photocatalytique de l'orange de méthyle (OM) en milieu aqueux sous irradiation UV. Le test de leur activité photocatalytique révèle des résultats très encourageants mettant en évidence l'effet de la structure et de la taille des particules.

## 2. Matériel et méthodes de synthèse

### 2.1 Synthèse

Les échantillons  $\text{BiFeO}_3$  pur et les hétérostructures  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/\text{BiFeO}_3$  ont été préparés par la méthode de coprécipitation en dissolvant des quantités stoechiométriques de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Fluka),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich) et  $\text{TiCl}_3$  (Riedel-deHaën) dans 100 ml d'eau bi-distillée. Des gouttes d'acide nitrique ont été ajoutées à la solution pour solubiliser le nitrate de bismuth. On ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque à la solution mixte pour ajuster le pH à des valeurs supérieures à 10. Le précipité est centrifugé, lavé plusieurs fois, puis séché dans l'étuve durant 24 h à une température de 100 °C. Il est ensuite finement broyé pendant 10 minutes. La poudre obtenue est calcinée à 600°C durant 6 heures sous air.

Les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X sur un diffractomètre (Panalytical, X'Pert, Philips) en utilisant la radiation  $\text{CuK}\alpha$ , par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) sur pastille de KBr en utilisant un spectromètre infrarouge JASCO FT/IR-450 dans l'intervalle des nombres d'onde 400-1000  $\text{cm}^{-1}$  et par microscopie électronique à transmission (Tecnai) avec une tension d'accélération de 120 kV.

### 2.2 Réacteur photochimique

Le réacteur photocatalytique est composé d'un bûcher en pyrex (250 ml), placé dans un bain thermostaté à 25°C. Les rayonnements UV non plongeants proviennent d'une ampoule à vapeur de mercure 125W, placée dans un tube de refroidissement en acier inoxydable. L'agitation de la suspension est réalisée par un agitateur magnétique supportant le réacteur.

### 2.3 Dégradation photocatalytique de l'orange de méthyle

Le test photocatalytique de trois catalyseurs  $\text{BiFeO}_3$ ,  $0,75\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/0,25\text{BiFeO}_3$  et  $0,78\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/0,22\text{BiFeO}_3$  a été évalué par la dégradation d'une solution de l'OM sous irradiation UV. On ajoute 100 mg de poudre d'un catalyseur dans 100 ml de la solution de l'OM de concentration ( $C_0 = 8 \text{ mg/l}$ ) sous agitation. La suspension a été mise dans l'obscurité durant 60 minutes afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption [3]. Après chaque intervalle de temps, une petite quantité a été prise de la solution, celle-ci est centrifugée pendant 10 min à une vitesse de 5000 tours/min pour séparer la poudre de la solution. Ensuite, la concentration de l'OM a été déterminée en mesurant l'absorbance à 464 nm (l'absorption maximale de l'OM) par un spectrophotomètre UV-Visible de type JASCO V-630. Le taux de dégradation photocatalytique a été calculé en utilisant la relation suivante :

$(A_0 - A/A_0) = (C_0 - C/C_0)$ , où  $A_0$  et  $A$  sont respectivement l'absorbance maximale de l'OM initiale et à l'instant  $t$ ,  $C_0$  la concentration initiale de l'OM et  $C$  la concentration de l'OM au temps  $t$ .

## 3. Résultats et discussion

### 3.1 Caractérisation

#### 3.1.1 Analyses par diffraction des rayons X

La figure 1 représente les diffractogrammes obtenus pour les différents composés. L'analyse de ces diffractogrammes montre l'existence d'une phase pure  $\text{BiFeO}_3$  et l'existence des hétérostructures  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/\text{BiFeO}_3$ .

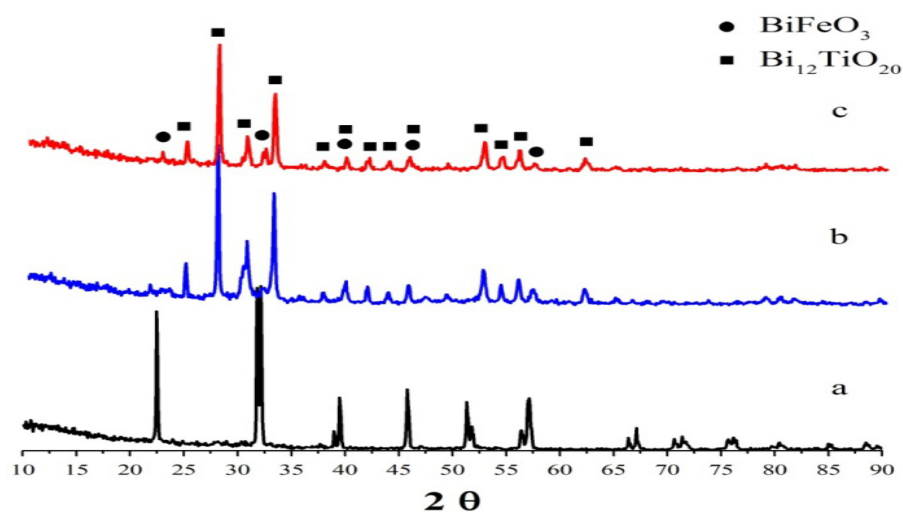


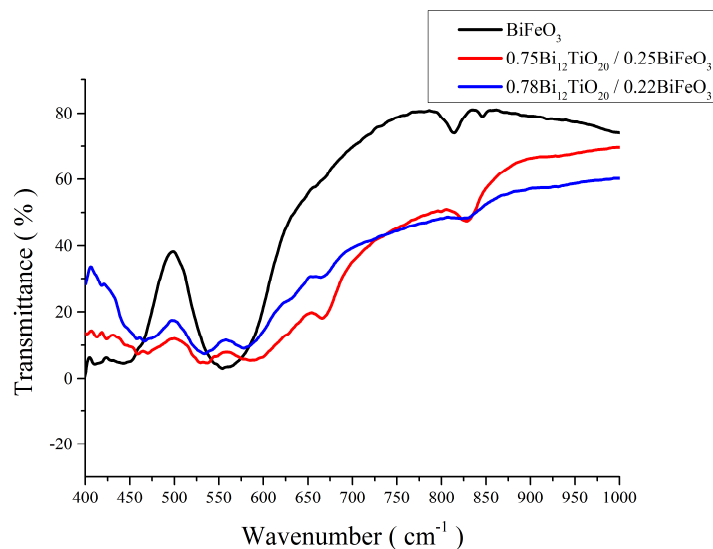
Figure1: Diffractogrammes de (a)  $\text{BiFeO}_3$ , (b)  $0,75\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/0,25\text{BiFeO}_3$  et (c)  $0,78\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/0,22 \text{BiFeO}_3$

En effet, les pics observés sur le diffractogramme (a) correspondent bien à la phase rhomboédrique  $\text{BiFeO}_3$  selon la fiche JCPDS 01-072-2035; et ceux observés sur les diffractogrammes (b) et (c) peuvent être indexés dans la phase  $\text{BiFeO}_3$  et la phase cubique  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  (JCPDS 01-089-1379). De plus, la comparaison des intensités relatives des pics entre les diffractogrammes (b) et (c) est en accord avec les proportions nominales des composés.

### 3.1.2 Spectroscopie infrarouge

La figure 2 présente les spectres IRTF de  $\text{BiFeO}_3$  et des hétérostructures  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/\text{BiFeO}_3$ . On observe des bandes d'absorption à  $810\text{ cm}^{-1}$  et  $560\text{ cm}^{-1}$  de la phase pure  $\text{BiFeO}_3$ , qui sont attribuées aux modes de vibration de valence de la liaison Fe-O caractéristiques des groupes octaédriques  $\text{FeO}_6$  dans la pérovskite [17]. Une autre bande de cette même phase, apparaissant vers  $850\text{ cm}^{-1}$ , est associée à l'élongation symétrique des liaisons Bi-O dans la pyramide  $\text{BiO}_3$  [18].

Dans le cas des hétérostructures  $0,75\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/0,25\text{BiFeO}_3$  et  $0,78\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/0,22\text{BiFeO}_3$ , les bandes apparaissant à  $460\text{ cm}^{-1}$ ,  $535\text{ cm}^{-1}$ ,  $590\text{ cm}^{-1}$  et  $670\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux modes de vibration Bi-O, caractéristiques de sillénites  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  [19] et la bande située à  $830\text{ cm}^{-1}$  correspond aux modes de vibration de valence de la liaison Fe-O dans  $\text{BiFeO}_3$ .



**Figure2** : Spectres IRTF de  $\text{BiFeO}_3$ ,  $0,75\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/0,25\text{BiFeO}_3$  et  $0,78\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/0,22\text{BiFeO}_3$

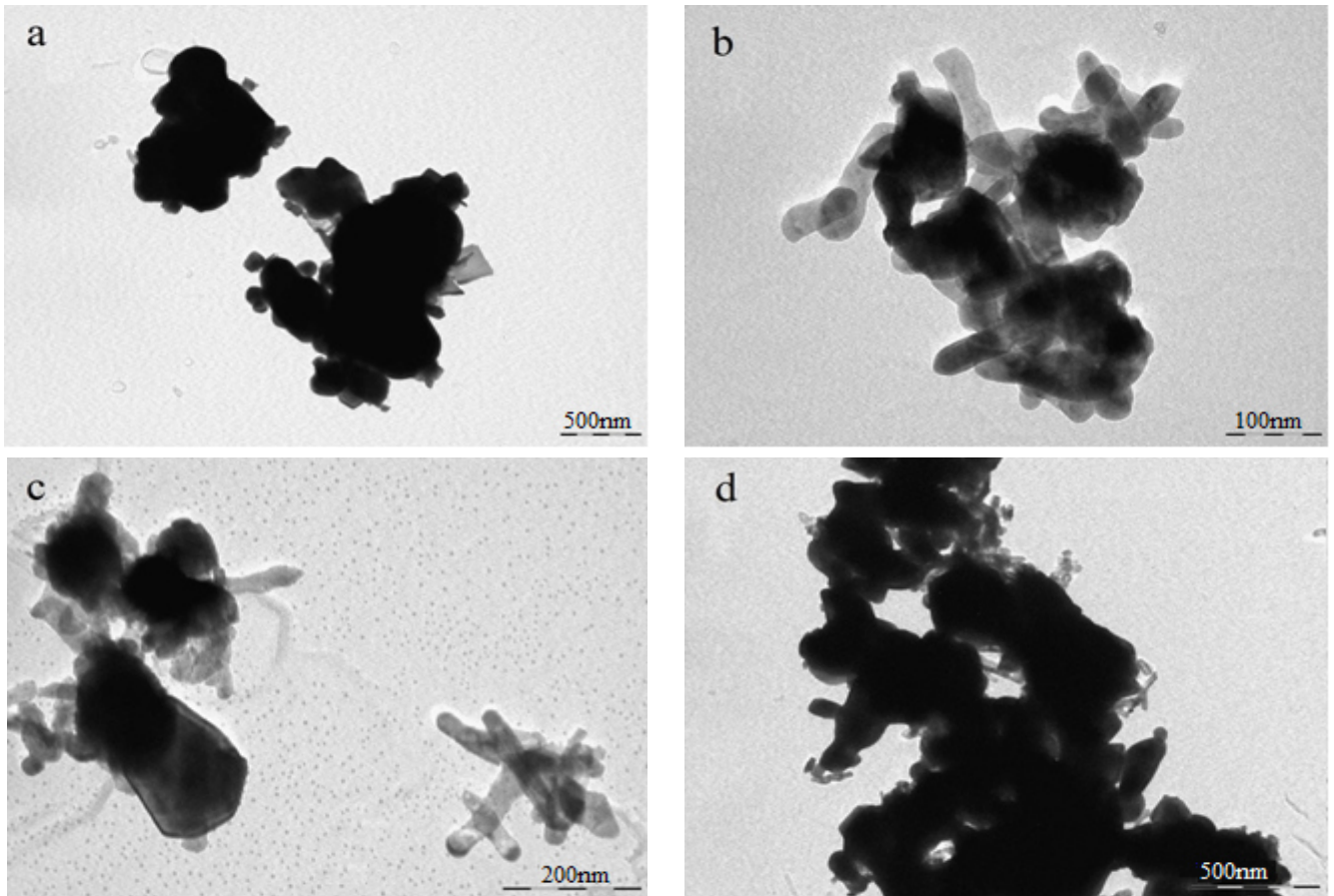
### 3.1.3 Microscopie électronique à transmission

L'analyse des échantillons étudiés par microscopie électronique à transmission est donnée sur la figure 3. Le composé  $\text{BiFeO}_3$  présente des nanoparticules de taille variable allant de 53 à 226 nm comme on peut le voir sur la figure 3-a. La figure 3-b illustre l'image obtenue pour l'hétérostructure  $0,75\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/0,25\text{BiFeO}_3$ , on y observe des nanofils de longueur 148-163 nm et d'environ 34 nm de largeur, ainsi que des nanoparticules de taille variant entre 18 nm et 42 nm. Les images concernant l'hétérostructure  $0,78\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/0,22\text{BiFeO}_3$ , représentées sur les figures 3-c et 3-d, présentent des nanofils d'une longueur de 163 nm et d'une largeur de 40 nm en plus des nanoparticules de taille comprise entre 30 nm et 70 nm.

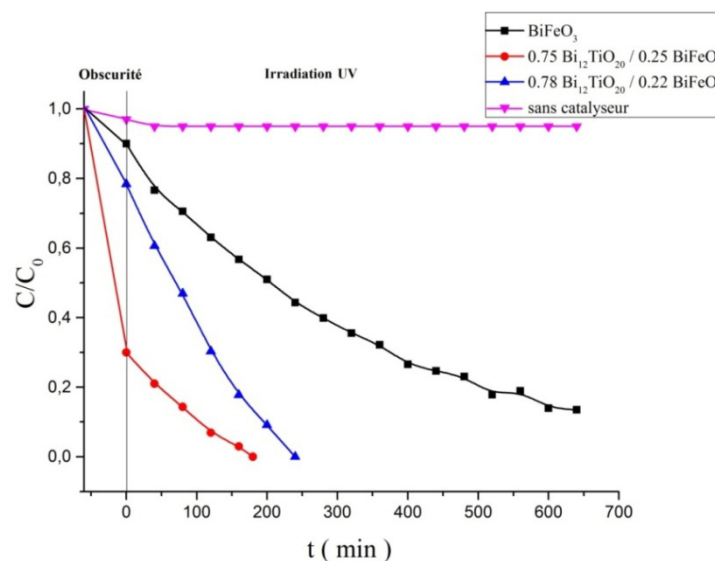
### 3.2 Photodégradation

Nous avons représenté sur la figure 4, la dégradation photocatalytique de l'OM en présence et en absence des photocatalyseurs élaborés par coprécipitation. En absence du catalyseur la photodégradation de l'OM ne dépasse pas 7% de la quantité initiale ( $C_0 = 8\text{ mg/l}$ ) du colorant. Cependant, en présence des catalyseurs  $\text{BiFeO}_3$ ,  $0,75\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/0,25\text{BiFeO}_3$  et  $0,78\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/0,22\text{BiFeO}_3$  et sous irradiation UV, la dégradation photocatalytique de l'OM par les deux hétérostructures est plus importante que celle obtenue en présence de  $\text{BiFeO}_3$  pur. En effet, la dégradation d'une quantité de 80% du colorant nécessite une durée de 650 min en présence de  $\text{BiFeO}_3$ , et seulement 240 minutes pour dégrader sa totalité dans le cas de  $0,78\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/0,22\text{BiFeO}_3$  et 180 minutes en présence de  $0,75\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/0,25\text{BiFeO}_3$ . Les deux hétérostructures présentent donc une importante efficacité

photocatalytique par rapport à celle de  $\text{BiFeO}_3$ . Ce résultat pourrait être dû à la formation des hétérostructures et/ou à la taille des nanoparticules obtenues par la méthode de coprécipitation. En effet ceci s'avère évident, si on compare la taille des particules de ces 3 échantillons, dont la plus petite (entre 18 et 42 nm) est observée dans le cas de l'hétérostructure  $0,75\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/0,25\text{BiFeO}_3$ . D'autre part, l'efficacité photocatalytique pourrait être due à la séparation effective électron-trou induite par un potentiel généré au niveau de l'interface de la jonction de l'hétérostructure entre  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  et  $\text{BiFeO}_3$ .



**Figure3** : Images par MET de (a)  $\text{BiFeO}_3$  (b)  $0,75\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/0,25\text{BiFeO}_3$  (c) et (d)  $0,78\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/0,22\text{BiFeO}_3$



**Figure4** : Cinétique de photodégradation de l'OM

### 3.2.1 Cinétique de la photodégradation

La cinétique de dégradation de l'OM en présence ou en absence des photocatalyseurs est donnée sur la figure 5. Elle est illustrée par le tracé de  $\ln(C/C_0) = -k_{app}t$  [15], avec  $C_0$  et  $C$ , respectivement, la concentration initiale et la concentration de l'OM au temps  $t$  d'irradiation et  $k_{app}$  est la première constante cinétique apparente. Les courbes obtenues sont linéaires avec des coefficients de corrélation respectivement de 0,97 pour  $\text{BiFeO}_3$ , 0,996 pour  $0,78\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/0,22\text{BiFeO}_3$  et 0,997 pour  $0,75\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/0,25\text{BiFeO}_3$ . Ces droites montrent clairement que la réaction de photodégradation obéit à une cinétique du premier ordre.

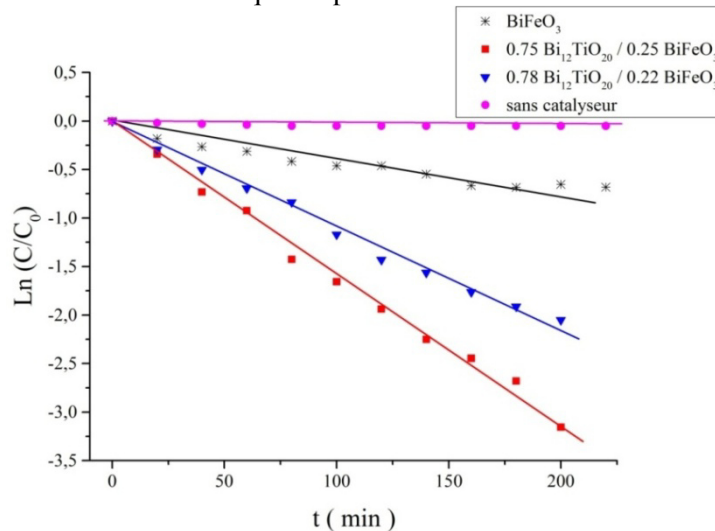


Figure 5 :  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps d'irradiation

La constante de vitesse apparente ( $k_{app}$ ) déterminée est de  $0,0039\text{min}^{-1}$  pour  $\text{BiFeO}_3$ ,  $0,010\text{min}^{-1}$  pour  $0,78\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/0,22\text{BiFeO}_3$  et  $0,0157\text{min}^{-1}$  pour  $0,75\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/0,25\text{BiFeO}_3$ . Ce résultat montre que la dégradation photocatalytique de l'OM est plus importante et plus rapide pour l'hétérostructure  $0,75\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/0,25\text{BiFeO}_3$ .

### 3.2.2 Efficacité photocatalytique de l'hétérostructure $0,75\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/0,25\text{BiFeO}_3$

L'application industrielle d'un photocatalyseur et sa rentabilité résident dans sa stabilité. Le test d'efficacité par recyclage, montre que l'hétérostructure  $0,75\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/0,25\text{BiFeO}_3$  maintient toujours son efficacité photocatalytique même au cours d'une utilisation après le troisième recyclage (figure 6).

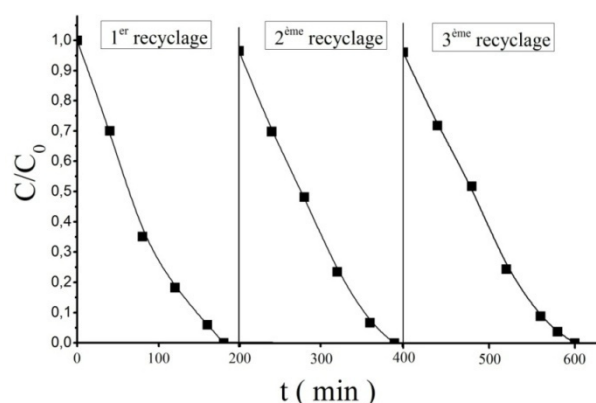


Figure 6 : Efficacité du photocatalyseur

### 3.3 Influence du pH initial sur la photodégradation de l'OM

Pour évaluer l'influence du pH sur la dégradation de l'OM en présence de l'hétérostructure  $0,75\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/0,25\text{BiFeO}_3$ , on a préparé quatre solutions de pH 3, 6, 8 et 10 par l'addition de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (1N) ou de la soude  $\text{NaOH}$  (1N). La figure 7 montre que le taux de décoloration est plus important lorsque le pH diminue. Ainsi, la dégradation photocatalytique de l'OM par l'hétérostructure  $0,75\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/0,25\text{BiFeO}_3$  est maximale pour une valeur du pH égale à 3.



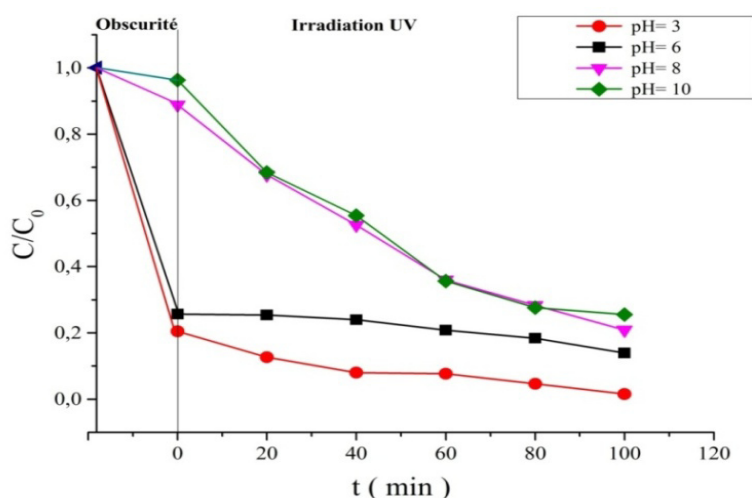


Figure 7 : Influence du pH sur la photodégradation de l'OM

## Conclusion

1. Les hétérostructures  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/\text{BiFeO}_3$  sont synthétisées avec succès par la méthode de coprécipitation.
2. Elles sont constituées de nanofils d'une longueur de 148-163 nm et de largeur variant entre 34 et 40 nm et des nanoparticules de taille variable, allant de 18 nm à 70 nm.
3. Ces hétérostructures montrent une dégradation photocatalytique importante de l'OM dans l'eau sous irradiation UV avec un temps de dégradation de 180 min pour  $0,75\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/0,25\text{BiFeO}_3$ .
4. L'acidité accélère la dégradation de l'OM.
5. Le taux important de l'activité photocatalytique de ces hétérostructures pourrait être attribué d'une part à la non recombinaison des charges électron-trou favorisée par ces hétérostructures et d'autre part à la taille nanométrique et à la forme des particules permettant d'avoir une grande surface spécifique.
6. Cette étude a mis en valeur non seulement la synthèse des hétérostructures, mais également leur efficacité photocatalytique dans la purification de l'eau par la décomposition des polluants organiques.

## Références

1. Di Paola A., Garcia-Lopez E., Marci G., Palmisano L., *J. Hazard. Mater.* 211–212 (2012) 3.
2. Ni M., Leung K. H., Leung D. Y. C., Sumathy K., *Renew. Sustain. Energy Rev.* 11 (3) (2007) 401.
3. Huo Y., Xie Z., Wang X., Li H., Hoang M., Caruso R. A., *Dyes Pigments* 98 (1) (2013) 106.
4. Nakata K., Fujishima A., *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 13 (3) (2012) 169.
5. Rajeshwar K., Osugi M. E., Chanmanee W., Chenthamarakshan C. R., Zannoni M. V. B., Kajitvichyanukul P., Krishnan-Ayer R., *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 9 (4) (2008) 171.
6. Gaya U. I., Abdullah A. H., *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 9 (1) (2008) 1.
7. Pelaez M., Nolan N. T., Pillai S. C., Seery M. K., Falaras P., Kontos A. G., Dunlop P. S. M., Hamilton J. W. J., Byrne J. A., O'Shea K., Entezari M. H., Dionysiou D. D., *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012) 331.
8. Xu S., Shanguan W., Yuan J., Shi J., Chen M., *Mater. Sci. Eng. B* 137 (1–3) (2007) 108.
9. Soram S., Ngangom B. S., Sharma H. B., *Thin Solid Films* 524 (2012) 57.
10. Ammuri A., Hejiouej S., Ziat K., Saidi M., *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (S1) (2014) 2067.
11. Zhu X., Zhang J., Chen F., *Chemosphere* 78 (11) (2010) 1350.
12. Lin X., Lv P., Guan Q., Li H., Zhai H., Liu C., *Appl. Surf. Sci.* 258 (18) (2012) 7146.
13. Dumrongrojthanath P., Thongtem T., Phuruangrat A., Thongtem Z., *Superlattices Microstruct.* 54 (2013) 71.
14. He R., Cao S., Zhou P., Yu J., *Chin. J. Catal.* 35 (7) (2014) 989.
15. Hou J., Wang Z., Jiao S., Zhu H., *J. Hazard. Mater.* 192 (3) (2011) 1772.
16. Chen K., Hu R., Feng X., Xie K., Li Y., Gu H., *Ceram. Int.* 39 (8) (2013) 9109.
17. Sakar M., Balakumar S., Saravanan P., Jaisankar S. N., *Mater. Res. Bull.* 48 (8) (2013) 2878.
18. Lotey G. S., Verma N. K., *Mater. Sci. Semicond. Process.* 21 (1) (2014) 206.
19. Zhu X., Zhang J., Chen F., *Appl. Catal. B Environ.* 102 (1–2) (2011) 316.