



## Effet de taille et activité photocatalytique des tungstates de bismuth polycristallins $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{WO}_6$ (avec $x=0, 0,5$ et $1$ ) en milieu aqueux. (Size effect and photocatalytic activity of the bismuth tungstates $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{WO}_6$ (with $x = 0, 0.5$ and $1$ ) in aqueous medium)

A. Taoufyq<sup>1,2,3,4</sup>, D.V. Chokouadeu<sup>1</sup>, B. Bakiz<sup>2,\*</sup>, H. Ait Ahsaine<sup>2</sup>, L. Patout<sup>1</sup>,  
A. Benlhachemi<sup>2</sup>, M. Ezahri<sup>2</sup>, F. Guinneton<sup>1</sup>, A. Lyoussi<sup>3</sup>, G. Nolibe<sup>4</sup>, J-R Gavarrri<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut Matériaux Microélectronique et Nanosciences de Provence, IM2NP, UMR CNRS 7334, Université de Toulon, BP 20132, 83957, La Garde Cedex, France.

<sup>2</sup> Laboratoire Matériaux et Environnement LME, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, BP 8106, Cité Dakhla,

<sup>3</sup> Département d'Études des Réacteurs, Laboratoire Dosimétrie Capteurs Instrumentation, CEA, 13108, Cadarache, France.

<sup>4</sup> Société CESIGMA- signals & systems, 1576 Chemin de La Planquette, 83130, La Garde, France.

Received 14 September, Revised 15 October 2014, Accepted 23 October 2014

\*Corresponding Author. E-mail: [Bakiz.lahcen@hotmail.fr](mailto:Bakiz.lahcen@hotmail.fr); Tel: (+212 661 218 741)

### Résumé

Le but de ce travail était d'étudier l'activité photocatalytique de phases polycristallines de tungstates de bismuth de formule  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{WO}_6$  avec  $x = 0, 0,5$  et  $1$ . La synthèse du matériau  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{WO}_6$  a été effectuée par la méthode de coprécipitation. Les précurseurs obtenus ont été soumis à des calcinations à différentes températures, ( $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$ ). L'analyse par diffraction de rayons X confirme la structure orthorhombique de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  dans le cas d'échantillons non substitués ( $x=0$ ), et la présence d'un système biphasé avec une phase monoclinique de type  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{WO}_6$  ( $x$  voisin de  $1$ ) coexistant avec une phase de cérium  $\text{CeO}_2$ , dans le cas d'échantillons substitués. L'étude de l'activité photocatalytique des échantillons ainsi élaborés a été conduite en irradiant des solutions aqueuses de Rhodamine B associée à des additifs photocatalytiques de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  présentant des tailles de cristallites variables. Ces échantillons ont une activité photocatalytique qui augmente lorsque la taille des cristallites diminue. Les échantillons substitués au cérium  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{WO}_6$  ont été testés dans les mêmes conditions expérimentales : l'activité photocatalytique reste cependant très faible.

*Mots clés:* tungstate de bismuth, activité photocatalytique, taille des cristallites.

### Abstract

The aim of this study was to investigate the photocatalytic activity of polycrystalline phases of bismuth tungstates of formula  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{WO}_6$  with  $x = 0, 0.5$  and  $1$ . The doped or pure bismuth tungstate phases were prepared by coprecipitation method and the obtained precursors were submitted to different calcination temperatures  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  and  $900^\circ\text{C}$ . The  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{WO}_6$  powders were characterized by X-ray diffraction, and the orthorhombic structure of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  was confirmed. The presence of a two-phase system in the case of substituted samples ( $x=0.5$  and  $1$ ) was observed. All doped or substituted samples  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{WO}_6$  presented a monoclinic phase, coexisting with a ceria phase  $\text{CeO}_2$ . The photocatalytic activity of the as-prepared samples was studied by irradiating aqueous solutions of Rhodamine B, associated with  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  additives having variable crystallite sizes. The photocatalytic activity of such bismuth tungstates increased as the crystallite sizes decreased. The bismuth tungstates  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{WO}_6$  ( $x=0.5$  and  $1$ ) were studied in the same experimental conditions: the photocatalytic activity appeared as being very low.

*Keywords:* bismuth tungstate, photocatalytic activity, crystallite sizes.

### Introduction

Récemment, le recours à des méthodes de traitements des eaux usées s'avère une nécessité. Les chercheurs à travers le monde entier développent de plus en plus des matériaux pour la photocatalyse. Le procédé  $\text{TiO}_2/\text{UV}$

est une technologie émergente qui semble apporter une solution efficace et économique au traitement des eaux un milieu aqueux. Fatimah *et al* ont préparé une membrane à la base du  $\text{TiO}_2/\text{Kaolinite}$  pour la photodégradation des bactéries en fonction du débit de l'eau [1]. Dans ce sens Fatimah a examiné aussi l'effet du composite  $\text{TiO}_2/\text{montmorillonite}$  sur la dégradation du bleu de Mythylène et l'Escherichia Coli [2]. Fassi, quant à lui, il a étudié l'effet de plusieurs paramètres sur la photodégradation du vert de bromocrésolsous rayonnement UV [3]. Le fameux dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est photocatalytique dans le domaine UVA (~365nm) d'où l'importance de chercher et de synthétiser des matériaux actifs dans le domaine visible. Récemment, le tungstate de bismuth  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  a attiré beaucoup d'attentions en raison de ses excellentes propriétés physiques et chimiques telles que la piézoélectricité, ferroélectricité, la luminescence et la photocatalyse [4]. Récemment nous avons étudié la conductivité électrique et montré que cette phase présentait une conduction ionique majeure à haute température [5]. Le gap de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  vaut 2,7 eV ce qui permet de déplacer l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde (donc vers des applications liées au solaire). Le but de ce travail est, d'une part, d'étudier l'effet de taille sur l'activité photocatalytique du tungstate de bismuth et, d'autre part, de synthétiser un nouveau matériau le tungstate de bismuth substitué au cérium  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{WO}_6$  (x voisin de 1), afin d'en étudier les capacités photocatalytiques vis-à-vis de la Rhodamine (colorant industriel).

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1. Synthèse

Dans le cadre de notre étude, la synthèse du tungstate de bismuth pur ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) et de la phase substituée au cérium  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{WO}_6$  (x voisin de 1) a été inspirée de travaux antérieurs [6] et effectuée suivant le procédé de coprécipitation élaboré par Alfaro *et al.* [5, 7]. Les précurseurs utilisés sont les nitrates de bismuth ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 98%) et de cérium ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Sigmaaldrich, 99%), et le tungstate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_{10}(\text{W}_{12}\text{O}_{41}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Fluka, 99%)) en solution aqueuse. Les nitrates de bismuth sont dissous dans 0,1L  $\text{HNO}_3$  (10%, v/v) Fischer Chemicals, 70%) à 25°C sous agitation. Ensuite, la solution de nitrate de bismuth est ajoutée lentement ( $5\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) à 0.1 L d'une solution aqueuse contenant des tungstates d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_{10}(\text{W}_{12}\text{O}_{41}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Fluka, 99%)) sous agitation vigoureuse. La suspension obtenue est maintenue sous agitation et le pH est ajusté entre 5.5 et 6.5, par ajout de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Analyticals, 30%). Après avoir ajusté le pH, le mélange est maintenu sous agitation et chauffé à 80°C dans un bain-marie, jusqu'à la formation du gel blanc « précurseur ». Les différents échantillons de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  sont obtenus par décomposition du précurseur à l'air, pendant 6 h, à 300, 400, 600, 700 et 900°C. La substitution au cérium a été effectuée par la même méthode (échantillons notés BCWO pour x=1 et  $\text{B}_{1,5}\text{C}_{0,5}\text{WO}$  pour x=0,5).

### 2.2. Techniques de caractérisation

**Diffraction de rayons X (DRX) :** L'appareil utilisé est un diffractomètre PANALYTICAL EMPYREAN, muni d'une anticathode de cuivre bombardée par des électrons accélérés sous une tension de 45 kV, le courant filament étant de 35 mA, et d'un détecteur Pixel 1D. Les diagrammes de diffraction sont enregistrés en mode continu dans un domaine angulaire en  $2\theta$  variant de 5° à 80° avec un pas de 0,0130°. L'identification des phases présentes s'effectue en comparant les diagrammes expérimentaux obtenus aux données de référence du fichier JCPDS. Le logiciel X'Pert HighScore permet de déterminer les positions angulaires et les largeurs à mi-hauteur relatives à chaque pic de diffraction. Le programme d'affinement de paramètres de maille PARAM quant à lui, nous a permis de déterminer les paramètres de maille des différents échantillons.

**Photocatalyse :** Une masse de 0.1149 g de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  a été ajoutée à 200 ml de la solution de Rhodamine B (1,2 10<sup>-5</sup> M), ce qui correspond à 100 équivalents  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  pour 1 équivalent RhB, selon les auteurs He et al [6]. Le système a été placé ensuite dans l'obscurité sous agitation magnétique, pendant 1 heure, pour atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption à la surface du photocatalyseur. Puis le système a été irradié (lampe xénon 190 W) et des prélèvements de 5 ml ont été effectués chaque 15 min. Ces derniers sont pris via un dispositif de filtration constitué d'une seringue et d'un filtre micropore (3µm). Les absorbances du filtrat sont ensuite mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible-1800 SHIMADZU, en mode balayage (250-700 nm).

## 3. Résultats et discussion

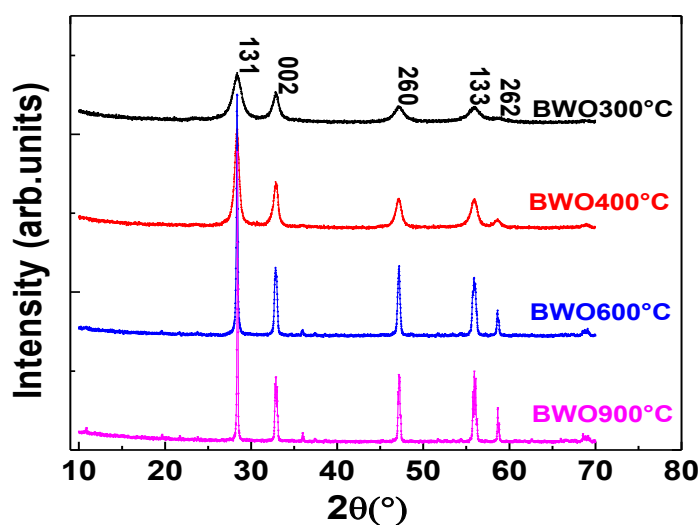
### 3.1. Étude structurale

Chaque échantillon de BWO a fait l'objet d'une analyse structurale complète par la méthode Rietveld (programme Fullprof [8]). Nous n'en rapportons ici que les résultats essentiels. Le groupe spatial  $\text{Pca2}_1$  (N°29) proposé antérieurement est confirmé. L'étude structurale (Figure 1) en fonction des températures de traitement thermique révèle une évolution des largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction, ainsi que des paramètres cristallins (a, b, c) et du volume de maille. Lorsque la température de traitement thermique augmente, on constate une diminution des largeurs de raies de diffraction et une augmentation du volume de maille. L'effet de taille déjà observé dans des études antérieures [9, 10] est donc fortement corrélé à une

modification des paramètres cristallins. Le Tableau 1 récapitule les évolutions de paramètres et de tailles de cristallites D (évaluées selon l'approche de Scherrer [11 - 13]).

Les tailles D ne sont pas forcément corrélées aux tailles de grains mais sont reliées aux longueurs de cohérence pour la diffraction de rayons X (zones cristallines ordonnées). Les surfaces spécifiques  $A_s$  sont calculées à partir d'une approximation de grains cubiques :  $A_s = S/\mu V$  où S et V désignent successivement la surface et le volume d'un grain moyen cubique et  $\mu$  la masse volumique théorique.

Les positions  $2\theta$  précédemment mentionnées, montrent qu'il s'agit des pics caractéristiques du tungstate de bismuth par rapport aux modèles de référence précédemment cités par plusieurs auteurs [5, 14]. Ceci confirme le début de cristallisation du précurseur, dans la bonne phase, à partir de 300°C, une température plus basse que celle mentionnée dans la littérature, est qui est 400°C et 450°C [7]. En effet, hormis la synthèse du tungstate de bismuth par la méthode hydrothermale à faible température 120°C [15], la littérature montre qu'il est possible de l'obtenir à partir de 330°C [10].



**Figure 1** :Diagrammes de diffraction de BWO traité à différentes températures

**Tableau 1** : Paramètres de maille, volumes, tailles de cristallites (selon le modèle de Scherrer) en fonction des traitements thermiques des échantillons BWO.

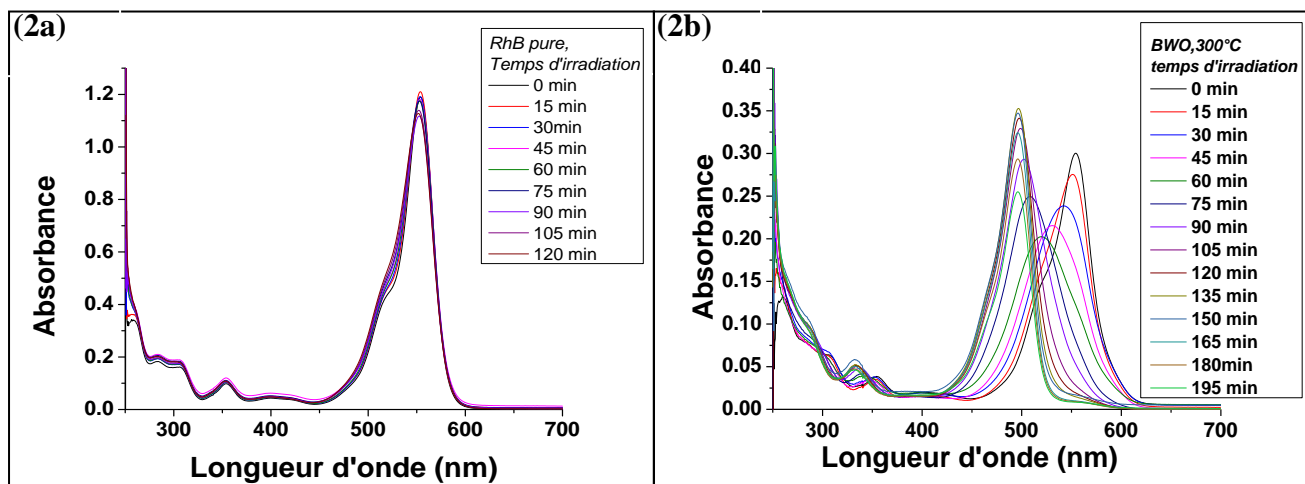
	BWO-300°C	BWO-400°C	BWO-600°C	BWO-900°C
<b>a(Å)</b>	5,39(3)	5,41(3)	5,433(4)	5,434(3)
<b>b(Å)</b>	16,27(6)	16,34(9)	16,41(1)	16,424(8)
<b>c(Å)</b>	5,41(6)	5,46(2)	5,457(5)	5,456(4)
<b>V(Å<sup>3</sup>)</b>	475 (3)	482(4)	486,7(7)	487,0(5)
<b>D (nm)</b>	14 (3)	17 (4)	35 (6)	136 (25)
<b>Surface spécifique calculée :</b> <b><math>A_s = S/\mu V</math> (m<sup>2</sup>/g)</b>	45 (9)	37 (7)	18 (4)	4.6 (0.8)

Des études analogues ont également été entreprises lors de tentatives de substitution du bismuth par du cérium  $Ce^{3+}$ , en vue de l'obtention de phases  $Bi_{2-x}Ce_xWO_6$ . Les échantillons obtenus après recuit à 1000°C sont en fait biphasés, avec une proportion de dioxyde de cérium  $CeO_2$ , croissante en fonction de x (x= 0,5 et 1). Cependant, La phase substituée n'est plus orthorhombique mais monoclinique, et la valeur de x reste à déterminer avec précision. Des études complémentaires sont donc nécessaires afin de préciser la composition et la structure effective de ces phases monocliniques.

### 3.2. Photocatalyse de la RhB

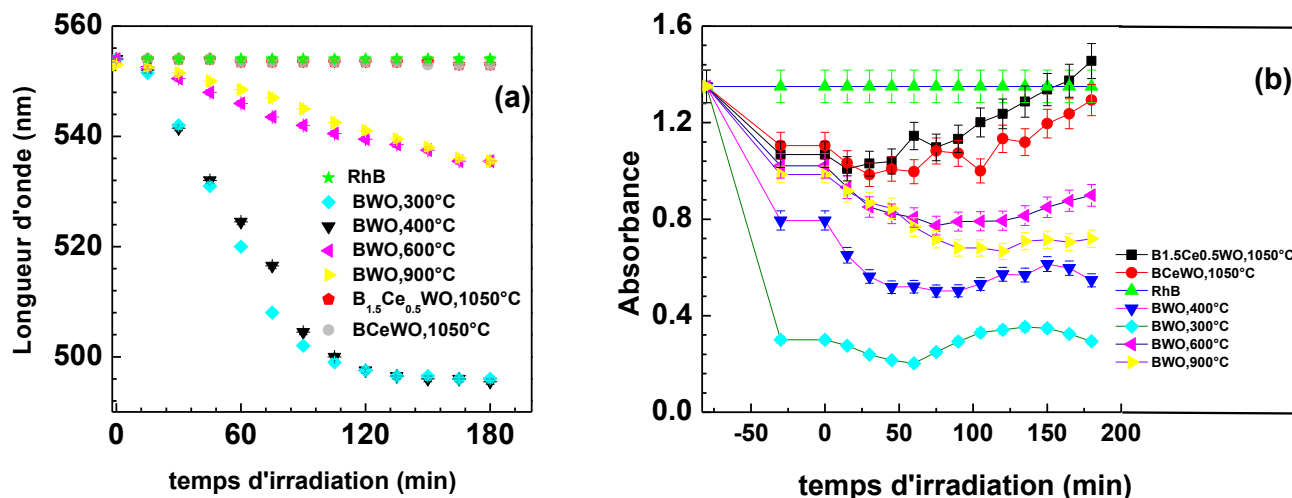
La dégradation de la rhodamine B, en présence ou en l'absence de photocatalyseur BWO, a été déterminée en suivant l'évolution, en fonction du temps, de la bande d'absorption caractéristique de la RhB, dont le maximum est localisé à la longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 554$  nm. Des tests ont de même été effectués sur les échantillons substitués au cérium.

La Figure 2 rassemble les résultats pour une solution de RhB sans catalyseur (2a) puis avec catalyseur BWO traité à 300°C (2b). Les résultats concernant les deux échantillons substitués y sont reportés. On y observe clairement l'absence de dégradation pour une solution sans catalyseur.



**Figure 2 :** Évolution des bandes d'absorption de solutions de RhB ayant subi irradiation en fonction du temps, en présence ou non de catalyseurs BWO traités à 300°C.

La Figure 3a montre les variations de longueurs d'onde ( $\lambda_{\max}$ ) en fonction du temps pour deux échantillons substitués et quatre échantillons de BWO à granulométrie variable (traités entre 300°C et 900°C). La dégradation pour la solution avec le catalyseur traité à 300°C (taille de cristallites D de 14 nm et donc grande surface spécifique) est caractérisée par un glissement de longueur d'onde de 554 à 496 nm, associé à une variation d'intensité et de forme de la bande. La dégradation pour la solution avec catalyseur BWO traité à 400°C est similaire à la précédente mais moins prononcée (du fait de la taille D de 17 nm). La dégradation associée au catalyseur BWO traité à 600°C (taille D de 35 nm) est moins prononcée, avec une variation de  $\lambda_{\max}$  moins forte. Enfin, la dégradation associée au catalyseur BWO traité à 900°C (taille D de 136 nm) est faible.



**Figure 3 :** (a) Variation des longueurs d'onde d'une solution de RhB+Bi<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>WO<sub>6</sub> sous irradiation et (b) Évolution de l'absorbance du système.

La Rhodamine ne subit pas de dégradation en présence du tungstate de bismuth substitué au cérium lorsque  $x=0.5$  ou 1. Ce résultat peut s'interpréter par des tailles de grains plus élevée ( $D>100$  nm). En plus, contrairement à nos attentes, une analyse minutieuse du spectre révèle une augmentation dans le temps des absorbances de rhodamine sous l'effet de l'irradiation. Dans le cas des échantillons BWO non substitués, une forte variation de  $\lambda_{\max}$  est observée avec une diminution d'autant plus rapide que la taille des domaines diffractants est faible. Il y a donc, dans ces derniers cas, une modification progressive de la structure moléculaire de la RhB avec formation des intermédiaires moléculaire déjà décrits dans la littérature [4]. La Figure 3b représente la variation du maximum d'absorbance  $A_{\max}$  en fonction du temps, pour les divers substitués ou non. Pour les catalyseurs BWO purs, il y a une chute d'absorbance  $A_{\max}$  corrélée à la diminution du  $\lambda_{\max}$  témoignant quantitativement de la transformation progressive de la molécule initiale de RhB.

## Conclusion

En jouant sur la température de calcination des précurseurs nous avons pu toutefois établir une bonne corrélation entre tailles de cristallites et efficacité catalytique. L'observation la plus marquante réside dans l'évolution continue de la dégradation de la RhB en fonction du temps. En utilisant les résultats d'autres auteurs ayant procédé de manière différente, nous montrons que l'évolution observée pour le photocatalyseur BWO obtenu à 300°C peut s'interpréter par la décomposition progressive de la RhB en molécules intermédiaires. Enfin, il reste actuellement à préciser les structures exactes des phases substituées au cérium et d'essayer de synthétiser des phases monocliniques nanostructurées afin de déterminer l'efficacité photocatalytique éventuelle de ces phases.

**Remerciements**-Nous remercions le Conseil Régional PACA, le Fonds européen de développement régional, le Conseil Général du Var et Toulon Provence Méditerranée pour leur soutien financier dans le cadre ARCUS CERES (2010-2013) et dans le cadre du projet NANOGAMMA (Numéro 2010-16028/42169) (2011-2015). Cette étude a aussi été réalisée dans le cadre du projet CNRS-CNRS 2014. Les mesures de spectroscopie UV-visible ont été effectuées grâce à l'appui du laboratoire PROTEE de l'Université de Toulon.

## Références

1. Is Fatimah, Uun Ayyil Hasanah, Hijrah Purnama Putra, *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (6) (2014) 1976-1981
2. Is Fatimah, *J. Mater. Environ. Sci.* 3 (5) (2012) 983-992
3. Fassi S., Djebbar K., Sehili T., *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (4) (2014) 1093-1098
4. Dumrongrojthanath P., Thongtem T., Phuruangrat A., Thongtem S., *Superlattices and Microstruc.t* 54 (2013) 71-77.
5. Taoufyq A., Ait Ahsaine H., Patout L., Benlhachemi A., Ezahri M., Guinneton F., Lyoussi A., Nolibé G., Gavarri J-R, *J. Solid State Chem.* 203 (2013) 8-18.
6. He Z., Sun C., Yang S., Ding Y., He H., Wang Z., *hazard. Mater.* 162 (2009) 1477-1486.
7. Obregon Alfaro S., Martinez-De La Cruz A., *Appl. Catal., A* 383 (2010) 128-133.
8. Roisnel, T., Rodríguez-Carvajal, J., Delhez, R., Mittenmeijer, E.J., *Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference* (2000) 118-123 Spain.
9. Zhang S., Zhang C., Man Y., Zhu Y., *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 62-69.
10. Maćzka M., Fuentes A.F., Hermanowicz K., Macalik L., Tomaszewski P.E, Kępiniski L., Lisiecki R., *Nanoscience and Nanotechnology* 10 (2010) 5746-5754.
11. Cullity B.D, *edition Addison-Wesley Publishing Co* (1956) 98-99.
12. Pullar, R.C., Taylor M.D., Bhattacharya, A.K., *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1988) 1759-1764.
13. Azàroff L.V., *McGraw-Hill, New-York* (1968) 331-568.
14. Cui Z., Zeng D., Tang T., Liu J., Xie C., *hazard. mater.* 183 (2010) 211-217.
15. Fu H., Zhang L., Yao W., Zhu Y., *J. Appl. Catal., B Environ.* 66 (2006), 100-110.

(2014) ; <http://www.jmaterenvironsci.com>