

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre:178/DS/2019

Série:20/phy/2019

THESE

Présenté pour obtenir le Diplôme de Doctorat en Physique

Option: **Rayonnement et Applications**

THEME

**Etude des Propriétés Structurales, Optiques et
Photocatalytiques de nanocomposites
ZnS/zéolithe Y synthétisés par radiolyse**

DJEBLI KAMEL

Soutenue le : 01/12 /2019

Devant le jury :

Présidente :	A. ROUSTILA	Prof.	Université Mentouri – Constantine 1
Rapporteur :	N. KEGHOUCHE	Prof.	Université Mentouri – Constantine 1
Examineurs:	L. GUERBOUS	D.R	Centre de Recherche Nucléaire- Alger
	A.H. SOUCI	M.C	Université Abderrahmane Mira- Béjaia

A mes parents et ma femme

Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur dévouement et leur soutien. Aucune dédicace ne saura leur exprimer la profondeur de mes sentiments.

*À mes chers enfants Islem et Nazime ainsi qu'à mes
frères et mes soeurs*

A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Microstructures et défauts dans les matériaux (LMDM) du département de physique de l'université de Mentouri-Constantine 1, Sous la direction du Mme N. Keghouche professeur à l'université Mentouri-Constantine 1. Il m'a été agréable de préparer cette thèse sous sa direction. Qu'elle soit assurée de ma reconnaissance et de ma profonde gratitude pour sa disponibilité tout au long de ce travail, ses critiques judicieuses, son attention inlassable et son soutien moral.

Il m'est agréable d'associer à ces remerciements Melle A. Roustila Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, d'avoir accepté d'examiner cette thèse et de présider son jury. Je lui exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance.

Monsieur Guerbous. L, Directeur de Recherche au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA)/Commissariat à l'Energie Atomique (COMENA), m'a fait l'immense plaisir d'accepter d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury. Je lui exprime toute ma reconnaissance.

Il m'est agréable d'associer à ces remerciements Monsieur A.H. Souici Maître de conférences A à l'université Abderrahmane Mira de Béjaia. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en me faisant l'honneur de participer au jury.

J'ai eu la chance de profiter des compétences de Dr S. Bouchama, Maître-Assistant au département de chimie de l'université de Constantine qui m'a initié à la préparation de la zéolithe. Je le remercie profondément pour son soutien, sa patience et sa générosité et je lui souhaite une très agréable retraite.

Je remercie vivement tous les chercheurs qui ont contribué à la réalisation de ce travail en me permettant d'accéder à leurs laboratoires, d'utiliser le matériel dont ils disposent et de m'avoir encadré au cours des expériences :

Les expériences de photoluminescences ont été effectuées au CRNA et encadrées par Dr L. Guerbous. Les tests photocatalytiques ont été réalisés au centre de recherche en biotechnologie avec la collaboration amicale de Dr Ala Abdssammd.

L'irradiation gamma des échantillons a été faite au CRNA par Dr R. yafsah. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciement.

Je remercie mes collègues du LMDM : M.L .Hioul, E.H. Boudjennad, N. Ouafek, Z. Nouicer, N. Douas, Z.Chafi, A. Aouina, A. Bilek et S. Benguedouar, pour leur gentillesse et leur soutien.

Il m'est agréable de témoigner de mon estime et ma reconnaissance à mademoiselle H.Tabani pour sa disponibilité et son aide et sa sympathie et son collaboration.

Un grand merci à mes parents et ma femme Soumia , qui m'ont toujours encouragé, soutenu et aidé et à qui je dédie ce travail. A mes chers enfants Islem, Nazime et Anis ainsi qu'à mes frères Youssef, Bilel, Chouaibe, Lotfi et mes soeurs Nadia et Amina.

Je remercie en particulier la famille Telghamti, au père Slimane et à la mère Khadidija, ainsi qu'aux enfants Hamza, Oussama et Mosaab et aux filles Imane, Meriem et Ahlem, pour leur support, leur présence ainsi que leur soutien.

Je ne saurai oublier toutes les personnes qui ont contribué de loin ou de près pour la réalisation de ce travail.

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Matériaux zéolithiques et nanoparticules semi-conductrices

I. INTRODUCTION	3
II. LES ZEOLITHES	3
II.1. Historique	3
II.2. Structure et propriétés	4
II.3. Applications.....	7
III. La FAUJASITE.....	11
III.1.Faujasite naturelle	11
III.2.Faujasite synthétique	11
III.3.Structure de la faujasite.....	12
III.4.Sites cationiques.....	14
III.5.Influence du rapport Si/Al.....	17
III.6.Méthodes de Synthèse de la Faujasite.....	18
IV. LES NANOCRISTAUX SEMI-CONDUCTEURS.....	19
IV.1. Semi-conducteurs à l'état massif	19
IV.2. Semi-conducteur à l'état divisé.....	24
IV.3. Nanoparticules semi-conductrices piégées dans les zéolithes	28
IV.4. Approches théoriques de l'effet quantique de taille.....	30
V. METHODES DE SYNTHESE DE NANOCRISTAUX.....	33
V.1. Synthèse par micelles	33
V.2. Voie sol-gel	33
V.3. Pyrolyse laser	33
V.4. Réaction en phase vapeur	34
V.5. Réaction en milieu liquide.....	34
V.6. Synthèse radiolytique	34

V. APPLICATIONS DES NANO-OBJETS SEMI-CONDUCTEURS.....	35
V. 1. Applications dans le domaine médical et biologique.....	35
V. 2. Diodes électroluminescentes LED	35
V.3. Cellules photovoltaïques	36
VI. Autres applications.....	37
VII. CONCLUSION	37

Chapitre II : Synthèse des Echantillons et Techniques Experimentales

I. PRODUITS CHIMIQUES.....	38
II. PROTOCOLE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS	38
II.1. Synthèse de la zéolithe Y par la méthode sol-gel.....	39
II.2. Préparation de complexe (Zn(NH ₃) ₄ ,Cl ₂)	40
II.3. Echange ionique entre Zn ²⁺ et Na ⁺	40
II.4. Préparation du mélange ZnY/ thiol	40
II.5. Irradiation	41
II.5.1. Source d'irradiation.....	41
II.5.2. Dose d'irradiation.....	42
II.5.3. Irradiation des echantillons.....	42
III. TECHNIQUES D'ANALYSE ET CARACTERISATION	43
III.1. Spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier	43
a) Principe	43
b) Mode opératoire.....	43
c) Appareillage.....	43
III.2. Diffraction des rayons X	44
a) Principe	44
b) Loi de Bragg	45
c) Appareillage.....	45
III.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	46
III.4. Microscopie Electronique en Transmission (MET)	47
III.5. Spectrophotométrie UV visible.....	48
III.6. Photoluminescence (P L)	50

IV. CONCLUSION.....	53
---------------------	----

Chapitre III : Etude des propriétés structurales et optiques des nanocomposés ZnS/ faujasite Y

I. INTRODUCTION	54
II. CARACTERISATIONS DES ECHANTILLONS AVANT IRRADIATION.....	54
II.1. Morphologie des échantillons par MEB.....	54
II.2. Etude Structurale par Diffraction de Rayons X.....	55
II.2.1. Zéolithe ZnY	55
II.2.2. Zéolithe ZnY en présence de RSH (ZnY-RSH).....	58
II.3. Etude par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	58
III. CARACTIRISATION DES ECHANTILLONS APRES IRRADIATION γ	62
III.1. Introduction.....	62
III.2. Principe de la radiolyse	63
III.2.1. Radiolyse du zinc.....	63
III.2.2. Radiolyse des thiols	64
III.2.3. Radiolyse d'une solution d'ions Zn^{2+} en présence d'un thiol	64
III.3. Étude Morphologique des Echantillons par MEB.....	64
III.3.1. Influence de la dose d'irradiation.....	64
III.3.2. Influence du rapport $R = [Zn^{2+}] / [RSH]$	66
III.4. Etude structurale par DRX	67
III.4.1. Influence de la dose	67
III.4.2. Influence du rapport $R = [Zn^{2+}] / [RSH]$	69
III.5. Etude structurale par MET, HRTEM et SAED.....	71
III.5.1. Influence de la dose d'irradiation.....	71
III.5.2. Influence du rapport $R = [Zn^{2+}] / [RSH]$	73
III.6. Étude par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	75
III.6.1. Influence de la dose d'irradiation.....	75
III.6.2. Influence du rapport $R = [Zn^{2+}] / [RSH]$	76
III.7. Spectres d'absorption UV-Visible	77
III.7.1. Introduction.....	77

III.7.2. Spectres d'absorptions UV-visible avant irradiation	78
III.7.3. Spectres UV-Vis pour R = 20 à différentes doses.....	78
III.7.4. Gap optique	80
III.7.5. Spectres UV-Vis pour différents rapports.....	82
III.7.6. Gap énergétique	83
III.8. Spectres d'émissions de Photoluminescence	84
III.8.1. Effet de la dose d'irradiation.....	84
III.8.2. Effet du rapport	87
IV. CONCLUSION	88

Chapitre IV : Propriétés Photocatalytique du Nanocomposite ZnS-Y

I. NTRODUCTION.....	89
II. LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE	89
II.1. Principe et mécanisme	89
III. EXPERIENCES DE PHOTOCATALYSE.....	92
IV. ETUDE PHOTOCATALYTIQUE	93
IV.1. Photolyse directe polychromatique (300 nm λ <math>< 450\text{ nm}</math>) du Rouge Congo.....	93
VI.2. Dégradation photocatalytique	94
IV.3. Etude de la cinétique de dégradation des colorants	95
IV.5. Etude de la minéralisation des colorants.....	97
V. CONCLUSION	98

CONCLUSION GENERALE

REFERENCES

Liste des Figures

CHAPITRE 1 : MATERIAUX ZEOLITIQUES ET NANOPARTICULES **SEMI-CONDUCTRICES**

Figure I.1 : Structure générale d'une zéolithe

Figure I.2 : Représentation de la structure des trois zéolithes (sodalite, zéolithe A et faujasite)

Figure I.3 : Estimation de la consommation annuelle des zéolithes dans leurs principales applications [25].

Figure I.4 : Sodalite (cavité β)

Figure I.5 : Structure de la Faujasite

Figure I. 6 : Représentation schématique de la charpente de la faujasite

Figure I.7 : Représentation des positions des sites cristallographiques le long de l'axe [111] de la faujasite

Figure I.8 : Evolution de la localisation des cations dans la faujasite en fonction du rapport Si/Al du matériau

Figure I.9 : Structure blende de ZnS

Figure I.10 : Structure würtzite de ZnS

Figure I.11: Spectres d'absorption UV-visible et d'émission pour un échantillon de nanoparticules de CdSe de 3,3 nm

Figure I.12: a) Evolution de la structure électronique entre le solide massif et des nanoparticules de taille décroissante. b) Variation théorique du gap calculé pour des nanoparticules de différents semi-conducteurs

Figure I.13 : Variation du gap suivant les différents modèles

Figure I.14 : a) Système de nanoparticules de CdSe et de particules de TiO_2 liées par la molécule HS-R-COOH. b) Transfert d'électrons vers l'électrode transparente (OTE) depuis les semi-conducteurs lors de l'illumination.

CHAPITRE 2 : SYNTHÈSE DES ÉCHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Figure II.1 : Salle de la source d'irradiation continue panoramique de ^{60}Co .

Figure. II.2 : Spectromètre infrarouge de marque Thermonicolet

Figure. II.3 : Diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'un cristal

Figure. II.4 : Schéma d'un diffractomètre à compteur

Figure. II.5 : Microscope électronique à balayage (MEB)

Figure II.6. Spectrophotomètre UV-visible à double faisceau

Figure II.7: Spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 55

Figure II.8: Schéma optique du spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 55

CHAPITRE 3 : ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET OPTIQUES DES NANOCOMPOSITES ZnS/FAUJASITE

Figure III.1 : Image MEB de a) zéolithe NaY, b) ZnY, c) ZnY-RSH.

Figure III.2: Spectre de diffraction des rayons X de la zéolithe ZnY calcinée à 550 °C.

Figure III.3 : Spectre de diffraction des rayons X de ZnY-RSHY.

Figure III.4 : Spectre FTIR de a) NaY, b) ZnY, c) ZnY – RSH.

Figure III.5 : Image MEB de ZnS pour différents doses d'irradiation.

Figure III.6 : Image MEB de ZnS pour différents rapports.

Figure III.7 : Diagramme de diffraction des rayons X des nanocomposites ZnS/Y pour les doses 5,10,15,20 et 30 kGy, le rapport $R = 20$, débit de dose 13.9 Gy min^{-1} .

Figure III.8: Diagramme de diffraction des rayons X de nanocomposites ZnS pour les rapports 10, 15, 20, 30 et 50 kGy, dose d'irradiation 30 kGy, débit de dose 13.9 Gy min^{-1} .

Figure III.9: Images de microscope électronique en transmission de RSH-ZnY après irradiation à 5 kGy pour $R=20$.

Figure III.10: Images de HRTEM et SAED pour les nanocomposites ZnS-Y obtenues par radiolyse ($R = 20$, 5 kGy).

Figure III.11 : Images de microscope électronique à transmission de nanocomposites RSH-ZnY après irradiation à 5 kGy pour R=20.

Figure III.12: Images de HRTEM et SAED des nanocomposites ZnS-Y obtenus par radiolyse pour R = 20, Dose = 5 kGy.

Figure III.13: Spectres FTIR des nanocomposites ZnS-Y obtenus par radiolyse pour les doses 5, 15 et 30 kGy, R=20.

Figure III.14 : Spectres FTIR des nanocomposites ZnS-Y obtenus par radiolyse pour les rapports R= 10, 20 et 50 ; Dose = 30 kGy.

Figure III.15: Spectre UV-Visible avant irradiation du composé ZnY-RSH, parcours optique 0,2 cm **Figure III.16:** Spectres UV-Visibles des nanocomposites ZnS-Y obtenus par radiolyse pour les doses 0, 5, 10, 15, 20 et 30 kGy ; R=20.

Figure III.17 : Gap optique pour différents doses d'irradiation, R = 20.

Figure III.18 : Spectres UV-Visible des nanocomposites ZnS/Y obtenus par radiolyse pour les rapports R=10,15, 20,30 et 50 à 30 kGy.

Figure III.19 : Gap optique pour différents rapports R = 10, 20, 30. Dose = 30 kGy

Figure III.20 : Spectres de photoluminescence des échantillons RSH-ZnY avant et après irradiation à différentes doses de 5, 10, 15, 20 et 30 kGy. le rapport de la concentration est $[Zn^{2+}] / [RSH] = 20$.

Figure III.21: Déconvolution par des gaussiennes du spectre de PL du ZnS (R=20, 30 kGy).

Figure III.22 : Spectres PL pour R=10,15, 20,30 et 50 a 30 kGy de nanocristaux ZnS/Y.

CHAPITRE 4 : PROPRIETES CATALYTIQUES DE ZnS/Y DANS LA PHOTODEGRADATION DU ROUGE CONGO (RC)

Figure IV.1 : Représentation schématique du mécanisme de dégradation.

Figure IV.2 : Photolyse directe (300 nm $<\lambda <$ 450 nm) du Rouge Congo C_0 (10 ppm) et la concentration initiale du colorant, C est sa concentration à l'instant t.

Figure IV.3 : Dégradation du colorant RC (10 ppm) en présence de ZnS-Y (R = 10, 30 kGy) à la lumière du soleil.

Figure. IV.4 : Tracé de C / C_0 en fonction du temps de dégradation: (■) RC premier test de ZnS (30 kGy; R = 10), (▲) RC premier test de ZnS (5 kGy; R = 20) et (●) RC en second test sous la lumière du soleil.

Figure. IV.5 : Cinétique de dégradation du rouge Congo en présence de ZnS/Y : premier test (▲) RC sur ZnS (30 kGy; R = 10), premier test (■) RC sur ZnS (5 kGy; R = 20) et second test (●) RC en présence de la lumière solaire.

Figure. IV.6 : Carbone organique total COT de RC ($C_0 = 10$ ppm) à $t=0$ et après 60 min d'irradiation en présence de ZnS-Y (R = 10, 30 kGy) sous la lumière du soleil.

Liste des Tableaux

CHAPITRE 1 : MATERIAUX ZEOLITIQUES ET NANOPARTICULES SEMI-CONDUCTRICES

Tableau I.1 : Principales caractéristiques structurales de zéolithes les plus utilisées.

Tableau I.2 : Caractéristiques des différents sites cristallographiques de la faujasite des espèces extracharpenes.

Tableaux I.3: Extrait du tableau périodique des éléments chimiques.

CHAPITRE 2 : SYNTHESE DES ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Tableau II.1 : Produits chimiques.

Tableau II.2 : Condition de préparation des échantillons.

CHAPITRE 3 : ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET OPTIQUES DES NANOCOMPOSITES ZnS/FAUJASITE

Tableau III.1 : Identification des pics de diffraction X de la zéolithe ZnY.

Tableau III.2 : Identification des fréquences de vibration des échantillons NaY, ZnY et ZnY-RSH.

Tableau III.3 : Identification des pics de diffraction X et taille moyenne des nanocristaux de ZnS pour les doses 5, 10, 15,20 et 30 kGy. Rapport R = 20.

Tableau III.4 : Identification des pics de diffraction X et taille moyenne des nanocristaux de ZnS pour les rapports 10, 15, 20,30 et 50, dose d'irradiation 30 kGy.

Tableau III.5 : Variation de la taille des nanoparticules de ZnS en fonction du gap optique pour R = 20 à différentes doses.

Tableau III.6 : Variation de la taille des nanoparticules de ZnS en fonction du gap optique pour différents Rapports.

CHAPITRE 4 : PROPRIETES CATALYTIQUES DE ZnS/Y DANS LA PHOTODEGRADATION DU ROUGE CONGO (RC)

Tableau IV.1 : Valeurs des constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 et des coefficients de corrélations « R^2 ».

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les progrès récents dans la synthèse de nanoparticules semi-conductrices mono-dispersées ont élargi les possibilités d'utilisation de ces matériaux comme photocatalyseurs pour la dégradation des polluants de l'eau. En effet, de grandes quantités d'eaux usées contenant des colorants sont produites par les industries textiles. Les produits colorés présentent un grave danger pour l'environnement, en particulier pour les organismes aquatiques, en raison de leur toxicité et de leurs effets cancérigènes. Ainsi, de nos jours, l'élimination de ces matières dangereuses constitue un défi environnemental.

Les processus d'oxydation avancés (AOP) permettent la minéralisation des polluants organiques de l'eau et leur transformation en produits inoffensifs (comme CO_2 , H_2O et ions inorganiques). Ces procédés constituent une alternative aux méthodes physico-chimiques, chimiques et biologiques classiques, peu efficaces pour détruire les colorants azoïques. Parmi les AOP, la photocatalyse hétérogène utilisant un semi-conducteur dispersé est économique, efficace et écologique.

L'irradiation lumineuse d'un semi-conducteur en milieu aqueux produit des électrons et des trous excités (e^- / h^+). Cela conduit ensuite à la formation de radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) qui sont de puissants agents oxydants capables de dégrader les colorants ($E^0_{\bullet\text{OH} / \text{H}_2\text{O}} = + 2,76 \text{ V}$). Cependant, ces espèces ont une durée de vie très courte et réagissent rapidement au voisinage de la surface du catalyseur. Par ailleurs, le processus naturel d'agrégation du catalyseur dans l'eau est accéléré, ce qui entrave sa stabilité.

L'utilisation d'un support nanoporeux, tel que la zéolithe, serait une solution aux deux problèmes. Premièrement, la structure microporeuse régulière et la grande surface spécifique de la zéolithe empêchent la coalescence du catalyseur et garantissent sa dispersion et sa stabilité. L'augmentation du rapport surface/volume, lorsque la taille des nanocristaux SC diminue, conduit à une augmentation du nombre de sites réactionnels et à une réduction du volume de recombinaison e^-/h^+ . Deuxièmement, il est connu que la forte intensité du champ électrique au sein de la zéolithe inhibe la recombinaison électron-trou via la distribution d'électrons photogénérés à l'intérieur du réseau zéolithique.

Les nanoparticules semi-conductrices luminescentes, surtout semi-conducteurs II–VI, ont suscité un grand intérêt dans les deux décennies passées en raison de leurs propriétés uniques, différentes de celles du massif, et leurs applications potentielles. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour synthétiser des nanocristaux semi-conducteurs : sol - gel, électrochimique, hydrothermique...

Des nanoparticules de ZnS obtenues par radiolyse dans des solutions aqueuses, dont les propriétés optiques et la taille sont contrôlables par la dose et le débit de dose du rayonnement, ont été étudiées par A.H. Souici et A. Aouina [1,2]. Comme suite à ces travaux, nous nous proposons d'étudier des nanoparticules de sulfure de zinc piégées dans les zéolithes, obtenues selon le procédé radiolytique.

La thèse est structurée en quatre chapitres :

Le Chapitre 1 comporte deux parties. La première décrit les différents types des matériaux poreux, particulièrement les zéolithes. La seconde traite les nanoparticules : propriétés, méthodes de synthèse et applications.

Le Chapitre 2 indique l'origine des produits chimiques utilisés, le protocole de préparation des échantillons ainsi que les techniques expérimentales d'étude (spectrophotomètre UV-visible, PL, FTIR, DRX, MEB, MET, SAED et HRTEM). Les quatre étapes qui nous ont permis de synthétiser des nanoparticules de ZnS incorporées dans la faujasite Na-Y seront présentées en détail.

Le Chapitre 3 sera consacré à la caractérisation des échantillons et à la discussion des résultats. Dans un premier temps, leur morphologie sera étudiée par microscopie électronique à balayage. Nous nous intéresserons, ensuite, à la détermination de leur structure par diffraction des rayons X et Microscopie Electronique en Transmission. Enfin, nous présenterons leurs propriétés vibrationnelles et optiques par spectroscopies FTIR, UV-visible et Photoluminescence.

Le Chapitre 4 porte sur la décoloration de Rouge Congo en présence du catalyseur ZnS/Y. Pour ce faire, nous présenterons successivement la photolyse directe UV et le procédé photocatalytique ZnS/UV sous rayonnement solaire naturel. L'influence de la concentration du thiol et la dose d'irradiation sur les propriétés catalytiques ZnS/Y sera étudiée par la suite.

Finalement, nous terminerons par une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats obtenus dans ce travail.

Chapitre I

Matériaux zéolithiques et nanoparticules semi-conductrices

I. INTRODUCTION

Ce chapitre bibliographique traite dans une première partie les différents types des zéolithes, particulièrement la faujasite. Dans une seconde partie, nous présentons les semi-conducteurs en général et les composés II-VI en particulier. La dernière partie est dédiée aux nanoparticules (propriétés, méthodes de synthèses et applications).

II. LES ZEOLITHES

Les zéolithes constituent une grande famille de composés minéraux silicatés répondant à un concept structural commun et possédant des propriétés particulières qui ont donné lieu à plusieurs applications industrielles importantes. Elles sont généralement obtenus par synthèse hydrothermale. Plusieurs monographies et revues très complètes traitant de la synthèse des zéolithes, de leurs propriétés et de leurs applications ont été publiées, effecrer dans la littérature [3,4].

II.1. Historique

L'histoire des zéolithes commence avec la découverte en 1756 par le minéralogiste suédois Crönstedt, d'un minéral (la stilbite) qui, conséquence de sa teneur élevée en eau, gonflait lorsqu'il était chauffé dans une flamme. Cette propriété le conduisit à attribuer le nom de zéolithe dérivant des mots grecs zeo et lithos (zéolithe : la pierre qui bout) à cette nouvelle famille de minéraux (aluminosilicates).

Pendant très longtemps, les zéolithes naturelles furent essentiellement utilisées en joaillerie pour la beauté de leurs cristaux. Ces solides ne susciteront l'intérêt que des seuls minéralogistes, avant que ne soit découvert le fait que leurs propriétés d'adsorption ne se limitaient pas à l'eau, mais concernaient également les molécules organiques [5,6] et pouvaient même être sélectives [7], d'où leur second nom de "tamis moléculaires". Cette découverte a motivé la mise en place dans les années cinquante de méthodes permettant de synthétiser des zéolithes ce qui a provoqué un intérêt majeur pour ces solides

Le développement de la synthèse hydrothermale et la découverte de larges bassins sédimentaires ont permis l'utilisation des zéolithes à grande échelle et pour de très nombreuses

applications : séparation par tamisage moléculaire, purification par adsorption, échange cationique et catalyse. La synthèse hydrothermale et les traitements post-synthèse conduisent à des zéolithes de structure et composition bien définies, ce qui a largement facilité leur utilisation industrielle.

Pour simuler la formation d'origine volcanique des zéolithes naturelles [8], plusieurs synthèses ont été effectuées à haute température (supérieure à 200°C) et sous haute pression (supérieure à 100 bar) en milieu aqueux et en présence de cations alcalins et alcalino-terreux.

L'avancement de la recherche dans ce domaine a lieu dans les années 1950 [9,10] lorsque des conditions de synthèse plus douces ont été établies et que de nouvelles zéolithes n'ayant pas d'équivalents naturels ont été synthétisées, par exemple la zéolithe A. Au début des années 60 du siècle dernier la première utilisation des zéolithes en catalyse avec le craquage des coupes pétrolières lourdes sont le point de départ d'un véritable engouement pour ces minéraux. En effet, cela a motivé la mise au point de nouveaux procédés industriels et a multiplié le nombre de structures disponibles, avec de plus, un meilleur contrôle des propriétés dues à la taille des pores et à la structure

II.2. Structure et propriétés

Les zéolithes sont des matériaux cristallins microporeux [11], caractérisés par une structure comportant, une charpente tridimensionnelle, résultant de l'enchaînement des tétraèdres TO_4 ($T = Al, Si$) liés entre eux par les atomes d'oxygène (Figure I.1). Ces liaisons doivent respecter la règle de Loëwenstein à savoir qu'un même d'oxygène ne peut être lié à deux atomes d'aluminium. Dans le cas du tétraèdre AlO_4 , l'atome d'aluminium de valence (III) est chargé positivement (+3) et est entouré par quatre atomes d'oxygène apportant chacun une charge négative (-1)

l'électroneutralité de la structure cristalline [12,13] est assurée par des cations mono (M^+) ou divalents (M^{2+}) en général des cations alcalins.

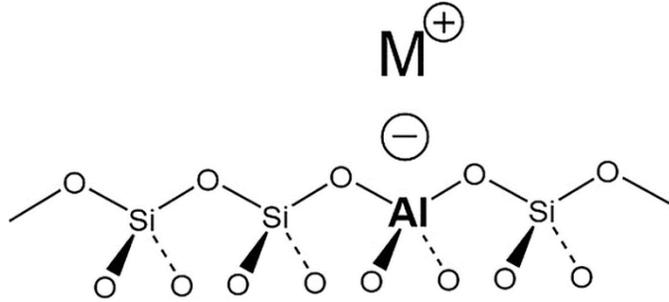


Figure I.1 : Structure générale d'une zéolithe

L'enchaînement de ces tétraèdres (SiO_4 et AlO_4^-), qui se coordonnent par les atomes d'oxygène forme des sous-unités. Ces unités de base s'assemblent ensuite en réseau tridimensionnel par répétition de blocs identiques, c'est la maille élémentaire [14]. Cette charpente renferme un réseau régulier de canaux et de cavités dont l'enchaînement, suivant les trois dimensions de l'espace, détermine un type structural donnant ainsi les propriétés poreuses au cristal. La figure I-2 représente quelques structures de zéolithes (Sodalite, zéolithe A et faujasite). Les cages se situent à l'intersection des canaux. Ceux-ci ont un diamètre variable selon la zéolithe (0,4 à 0,8 nm) alors que la dimension des cages peut être supérieure au nanomètre.

La taille des pores, proches de celles des molécules organiques expliquent pourquoi les zéolithes sont mises en œuvre dans de nombreux procédés industriels. Ces dimensions rangent les zéolithes des solides microporeux selon les conventions de l'IUPAC.

La formule générale des zéolithes s'écrit de la façon suivante : $\text{M}_{x/n} [(\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y] z \text{H}_2\text{O}$

Où M: désigne un cation échangeable de valence n,

x : est le nombre d'atomes d'aluminium, responsable du nombre de cations M,

y : est le nombre d'atomes de silicium,

x + y : représente le nombre de tétraèdres par maille élémentaire,

y/x : représente le rapport Si/Al,

z : représente le nombre de molécules d'eau adsorbées, éliminées après activation thermique du solide.

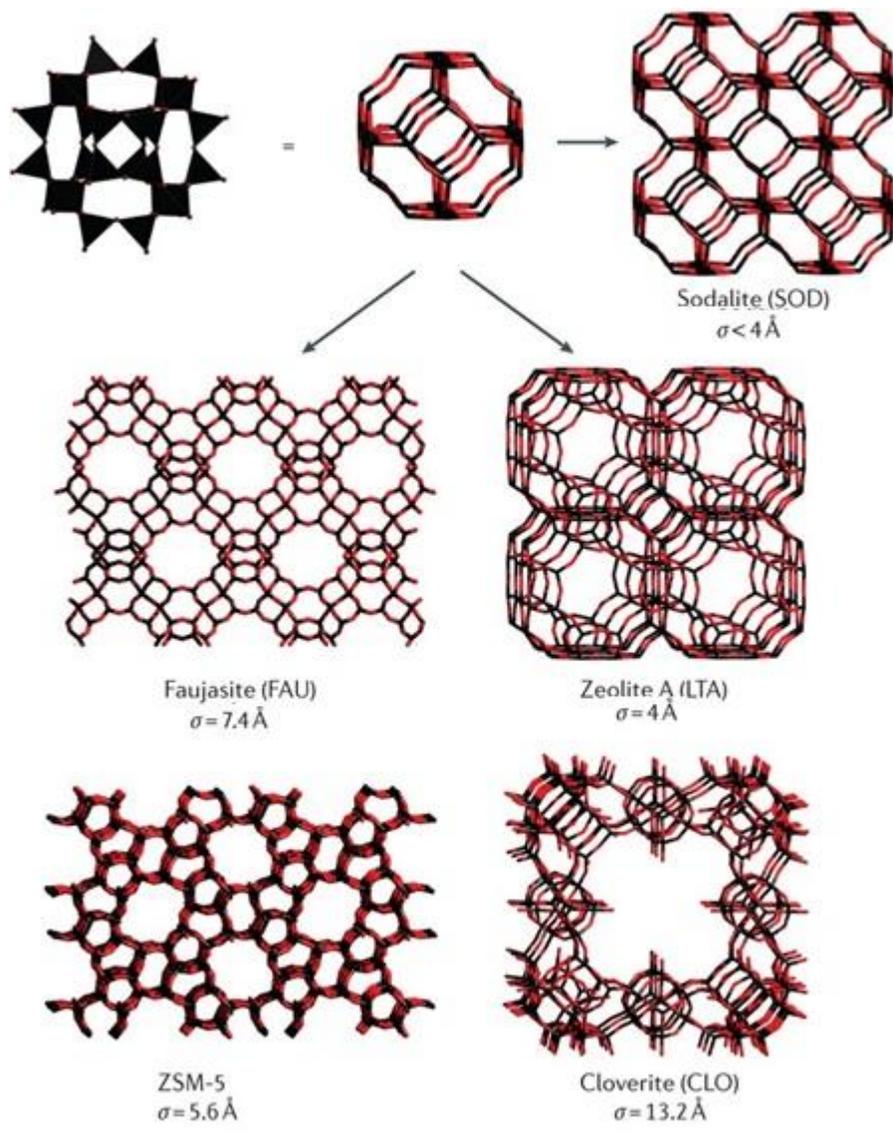


Figure I.2 : Représentation de la structure de trois zéolithes (sodalite, zéolithe A et faujasite).

L'introduction de cations organiques de type ammonium (tétraalkylammonium) ainsi que d'amines dans les gels de synthèse [15] a permis la préparation d'un grand nombre de nouvelles zéolithes. Le principal avantage des cations ammonium ou des amines est de permettre la synthèse de cristaux ayant des rapports Si/Al supérieurs aux équivalents naturels. Au début des années 80, de nouveaux matériaux microporeux cristallisés possédant le modèle structural des zéolithes dont la charpente contient de l'aluminium et du phosphore ont été synthétisés. Ce sont les aluminophosphates associant dans la charpente l'aluminium et le

phosphore pentavalent (AIPO) et d'autre part les silicoaluminophosphates appelés SAPO [16, 17]. Dans la même période, de nombreuses études portant sur les substitutions isomorphiques dans les charpentes ont été réalisées.

L'utilisation de milieux denses depuis la fin des années 90 avec élargissement de la gamme des cations organiques utilisés a permis l'explosion du nombre de nouvelles structures zéolithiques [18]. Il existe, jusqu'à présent, 194 types structuraux [19] dont le nom est désigné, selon la « commission structure » de l'IZA (International Zeolite Association), par un code de trois lettres capitales [20].

Les zéolithes sont une famille de structures dans lesquelles de petites variations d'agencement des tétraèdres entraînent de fortes variations des propriétés. En effet, les zéolithes naturelles existent dans beaucoup de structures différentes : l'édition 2001 de l'Atlas des structures zéolithiques [21] de l'International Zeolite Association "IZA" liste 52 analogues naturels de structures zéolithiques; en 1998 l'International Mineralogical Association "IMA" comptait 96 espèces de zéolithes [22] , puisqu'elle considérait aussi le type de cation dans la définition de l'espèce minérale. Cependant, seules sept sont présentes en quantités suffisantes pour constituer une réelle ressource minérale: la mordenite, l'érionite, la clinoptilolite (qui est la plus abondante), la phillipsite, la chabazite, la ferrierite et l'analcime. On les trouve dans les sédiments d'origine volcanique, plus particulièrement, dans les lacs ou les sols salins et alcalins [23]. C'est pour cette raison que les contre-ions compensateurs de la charge portée par l'aluminium sont généralement le sodium, le potassium, mais aussi le calcium ou le magnésium.

Certaines zéolithes synthétiques ont la même structure que celle des zéolithes naturelles, comme la faujasite, mais la plupart possèdent une structure nouvelle [22, 24].

Les zéolithes sont des minéraux parfaitement cristallisés, présentant un système nanoporeux régulier constitué d'un réseau de canaux de diamètre inférieur à 10 Å (1 nm) et de cages ou d'intersections de canaux, ces nanodimensions.

II.3. Applications

La structure poreuse particulière des zéolithes avec des pores et des canaux de taille à l'échelle moléculaire, est à l'origine de leurs propriétés (tamis moléculaires, grande surface spécifique...). De plus, la plupart de ces matériaux possèdent une stabilité thermique et

mécanique intéressante compatible avec des applications industrielles dans divers domaines. Les zéolithes sont utilisées dans de nombreuses applications classées essentiellement en trois groupes figure I.3.

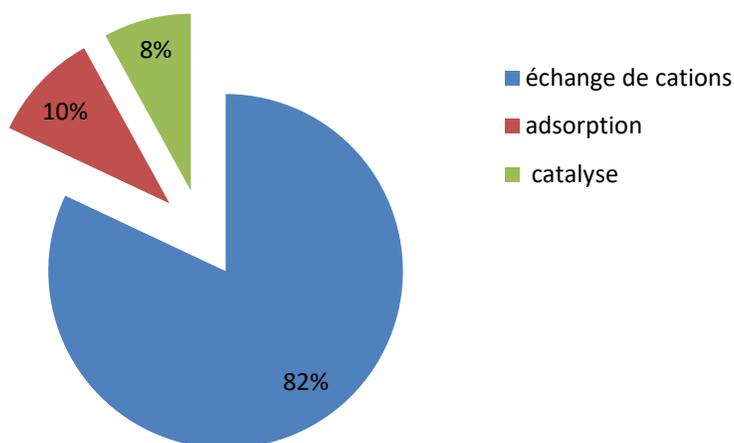


Figure I.3 : Estimation de la consommation annuelle des zéolithes dans leurs principales applications [25].

II.3.1. L'échange de cations

Dans le cas des aluminosilicates, les cations de compensation des charges négatives induites par la présence de l'aluminium dans la charpente zéolithique, peuvent être échangés par d'autres cations. La capacité d'échange d'une zéolithe peut être définie comme étant la quantité de cations que celle-ci peut retenir par gramme de zéolithe. Plus la zéolithe est riche en aluminium, plus sa capacité d'échange est grande. Les zéolithes sont alors largement utilisées comme échangeurs de cations dans plusieurs applications telles que :

- a) la détergence en tant qu'adoucisseurs d'eau (remplacement, dans les solutions aqueuses, des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} par des ions Na^+ de la zéolithe) [26]. Les zéolithes remplacent aussi avantageusement les polyphosphates qui étaient utilisés dans les lessives et qui s'avéraient néfastes pour l'environnement,
- b) le traitement d'effluents radioactifs par rétention du césium (Cs^+) ou du strontium

(Sr²⁺).

c) l'élimination des ions NH₄⁺ dans les eaux usées.

II.3.2. L'adsorption sélective et la séparation de molécules

Grâce aux similitudes d'affinité chimique, de taille et/ou de forme, entre les molécules et les pores des différentes zéolithes, l'utilisation de ces dernières dans l'adsorption et la séparation sélective reste la plus importante. La première utilisation des zéolithes comme adsorbants dans le séchage et la purification des gaz réfrigérants et des gaz naturels remonte à 1955 [27]. Ultérieurement, plusieurs exemples, tels que l'utilisation de la zéolithe A pour le piégeage d'humidité dans les doubles vitrages ont été rapportés.

L'adsorption fait intervenir des interactions dipolaires entre la zéolithe et des molécules ayant une taille adéquate pour entrer dans les pores et rester dans les cavités. Cette sélectivité de forme et/ou de taille et ces interactions font que les zéolithes sont utilisées lors des processus de séparation, comme par exemple, la séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air [23], l'élimination de H₂O, CO₂ et SO₂ des gisements de gaz naturel de basse qualité, la séparation des gaz nobles, etc.

Ces applications dépendent largement de la forme et de la taille des pores, de la nature du cation de compensation ainsi que du caractère hydrophobe/hydrophile de la charpente minérale. Ce dernier peut être modifié par changement du rapport Si/Al ; une augmentation de ce rapport permet d'augmenter l'hydrophobie de la zéolithe, conduisant à une sélectivité plus importante pour les molécules organiques. A l'inverse, les zéolithes hydrophiles (ayant des rapports Si/Al faibles, donc des charpentes de charge négative élevée, et, par ailleurs, des cavités contenant de cations) facilitent l'adsorption des molécules d'eau.

II.3.3. La catalyse hétérogène

Cette application utilise deux propriétés des zéolithes : les propriétés chimiques qui peuvent être modulées en jouant sur la quantité et la nature de l'élément de substitution du silicium. Ainsi, le remplacement d'une partie du silicium par du bore conduit à des matériaux (borosilicates) qui, dans leur forme protonée (après l'échange des cations de compensation par des protons), présentent une acidité plus faible par rapport à leurs équivalents aluminosilicates. De même, la substitution partielle du silicium par du titane ou du vanadium confère aux zéolithes des propriétés d'oxydo-réduction particulièrement recherchées en chimie fine.

La présence de canaux et cavités, sont à l'origine d'une certaine sélectivité de forme de la zéolithe. Cette sélectivité résulte de l'adéquation entre la taille et la forme des pores de la zéolithe et la taille et la forme des espèces chimiques participant à la réaction (réactifs, produits intermédiaires, produits finaux).

Les propriétés acides des zéolithes sont essentiellement utilisées en pétrochimie. A titre d'exemple, la zéolithe Y (de type structural FAU) est très employée dans le craquage d'hydrocarbures [28]. Dans ce type de réaction, l'ajout de la zéolithe ZSM-5 (de type structural MFI) permet l'obtention de carburant avec un indice d'octane plus élevé [29]. De même, cette zéolithe, mais aussi la mordenite (MOR) interviennent dans les procédés d'alkylation et d'isomérisation [30,31]. Il reste à noter que, malgré une meilleure sélectivité par rapport à d'autres catalyseurs, les zéolithes présentent certaines limites. En effet, des réactions catalytiques peuvent avoir lieu à la surface externe et à l'intérieur des pores des zéolithes. Ces réactions conduisent, par conséquent, à la diminution de leur sélectivité ainsi qu'à l'obstruction des pores interdisant l'accès des réactifs à la microporosité à la formation des produits intermédiaires ou la sortie des produits finaux [32].

Par ailleurs en raison de leur grande surface spécifique les zéolithes sont utilisées comme support de catalyseurs métalliques ou semi-conducteurs (Pt, Ni,.....).

Tableau I.1 : Principale caractéristique structurale de zéolithes les plus utilisées.

Zéolithe et structure des pores	Diamètre des pores (nm)	Rapport Si/Al	Taille relative des pores
Faujasite (Y), 3-D	0,74	1,5-3,0	Larges pores
Zéolithe Beta, 3-D	0,73 x 0,65 0,56 x 0,56	10-100	Larges pores
Mordenite, 2-D	0,7 x 0,65 0,57 x 0,26	4,5-5,5	Larges pores
Linde type L, 1-D	0,71	4,5-12,0	Larges pores
Linde type A	0,41	1-1,5	Petits pores
ZSM-5	0,54 x 0,56	7-100	Pores moyens
ZSM-12, 1-D	0,56 x 0,61	30-50	Larges pores

Les premières synthèses des zéolithes, l'élaboration des nouvelles structures et le contrôle des propriétés des cristaux zéolithiques ont fait l'objet de nombreuses études dans le but de les exploiter dans de nouvelles applications. Par conséquent, à côté des applications traditionnelles précédemment mentionnées, les zéolithes ont un potentiel dans beaucoup d'autres applications telles que la thermoélectricité [33], la supraconductivité [34] et en tant que molécules hôtes (alignement de sondes moléculaires) [35].

III. La FAUJASITE

III.1. Faujasite naturelle

La Faujasite est une zéolithe d'origine naturelle, décrite pour la première fois à partir d'une roche provenant de Sasbach (région de Kaiserstuhl, en Allemagne). Elle a été découverte en 1842 par Alexis Damour [36] et a été dédiée au géologue et vulcanologue français Barthélemy Faujas de Saint-Fond. La composition chimique la plus courante de la faujasite naturelle [37] est :



Le rapport Si/Al dans la charpente de la faujasite naturelle peut atteindre au plus de 2,7. Les atomes de silicium occupent en général 70% des tétraèdres constituant la charpente du cristal et dans certains cas seulement 64%. La charge négative de la charpente aluminosilicate est compensée par des cations alcalins comme le sodium (35 Na⁺ par maille élémentaire) et/ou alcalinoterreux comme le calcium (20 Ca²⁺ par maille élémentaire). En général, la faujasite naturelle est l'une des quelques zéolithes les plus riches en magnésium comme l'offritite, la mazzite et la ferriérite et il arrive parfois que le magnésium soit absent dans la charpente.

III.2. Faujasite synthétique

Les deux principaux composés synthétiques qui présentent une structure analogue à celle de la faujasite naturelle sont la zéolithe X et la zéolithe Y. En 1952, D.W. Breck [38] a montré que la zéolithe X est une variété synthétique de la faujasite naturelle. En 1954, Breck et N. A Acara ont synthétisé une zéolithe de type X avec un rapport Si/Al compris entre 3 et 4. En 1956, E.M. Flanigen a synthétisé la même zéolithe avec un rapport compris entre 4 et 5,7. Le changement des propriétés marquées, observé à partir du rapport Si/Al=3, a amené Breck *et al.* à

désigner la zéolithe de rapport Si/Al compris entre 3 et 6 du nom de zéolithe Y. Cette zéolithe, de rapport Si/Al supérieur à celui de la zéolithe X était plus résistante aux acides et plus stable thermiquement comme l'avait suggéré BRECK. La zéolithe Y n'a été introduite au marché qu'après que le brevet approprié en fut classé et ses propriétés catalytiques évaluées.

Les zéolithes X et Y sont des faujasites de formule chimique générale : $M_{p/n}Si_{192-p}Al_pO_{384}rH_2O$, avec n la charge portée par le cation compensateur, p le nombre d'atomes d'aluminium et r le nombre de molécules d'eau d'hydratation, dont les charpentes ont la même topologie mais qui diffèrent donc par leur rapport Si/Al. Pour la zéolithe X, il est compris entre 1 et 1,5 et pour la zéolithe Y, il est supérieur à 1,5 [39].

III.3. Structure de la faujasite

La faujasite (code international FAU) est une zéolithe synthétique de structure similaire à celle de la faujasite naturelle. Elle est très rare à l'état naturel, mais de nombreuses voies de synthèse ont été développées. Elle cristallise dans le système cubique, son réseau a une symétrie cubique à faces centrées et un groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ avec un paramètre de maille variant de 2,43 nm à 2,485 nm en fonction du rapport Si/Al. Le rapport Si/Al des matériaux obtenus varie entre 1 et 2,7 (de 96 Al/mailles à 50 Al/maille). Elle contient 16 prismes hexagonaux, 8 cages sodalite et 8 supercages.

Les atomes d'aluminium étant tétracoordinés, les tétraèdres AlO_4 portent un excédent de charges négatives compensé par la présence de cations échangeables compensateurs de charges. Les différentes unités secondaires de construction de cette zéolithe sont les suivantes (Figure I.4) [40] :

- La cage sodalite qui est constituée par six fenêtres carrées et huit fenêtres hexagonales. Son diamètre interne est de 0,65 nm et celui d'accès de 0,22 nm (fenêtre à 8 polyèdres). Dans les zéolithes X et Y, chaque cage sodalite est liée par quatre prismes hexagonaux, sur quatre de ces huit faces hexagonales, à quatre autres cages sodalites.
- Le prisme hexagonal qui fait la liaison entre les cages sodalites : il possède deux fenêtres hexagonales parallèles et six fenêtres carrées.
- La supercage qui est une cavité délimitée par l'enchaînement particulier des cages sodalites et des prismes hexagonaux. Ce polyèdre compte vingt-six faces hexagonales et quarante-huit sommets. Il a un diamètre interne de 1,18 nm et un diamètre d'accès de 0,74 nm (fenêtre à 12

polyèdres). Chaque supercage est liée à quatre autres supercages par des fenêtres dodécagonales.

L'unité de base de la structure de la faujasite est un polyèdre octaédrique tronqué formé de 24 tétraèdres TO_4 ($T=Si, Al$). Ce cubo-octaèdre à 6 faces carrées et 8 faces hexagonales est appelé « cage sodalite » ou cavité β (Figure I.4). Les cages sodalite représentées sur la figure I.2, sont reliées entre elles par l'intermédiaire de prismes à base hexagonale (Figure I.5 et Figure I.6). L'arrangement tétraédrique des cubo-octaèdres et des prismes hexagonaux délimité de grandes cavités, appelées supercages (ou cage α) de 0,13 nm de diamètre. Elles sont reliées entre elles par des ouvertures circulaires à 12 atomes T, de 0,74 nm de diamètre.

Les petites cavités d'un diamètre de 0,66 nm communiquent avec les grandes cavités par des ouvertures hexagonales de 0,22 nm. On observe donc dans la structure de la faujasite deux types de pores appelés cages (la cage sodalite (Figure I .4) et la supercage (Figure I .5)).

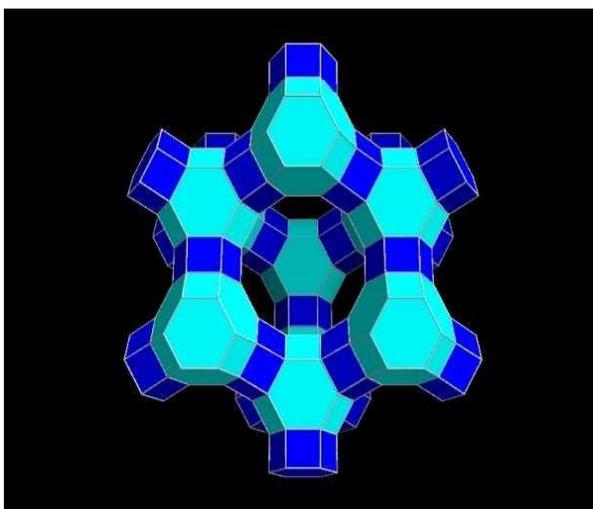


Figure I.4 : Sodalite (cavité β)

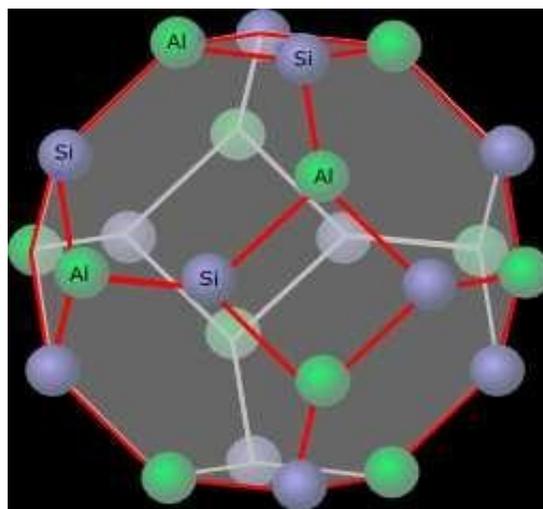


Figure I.5 : Structure de la Faujasite

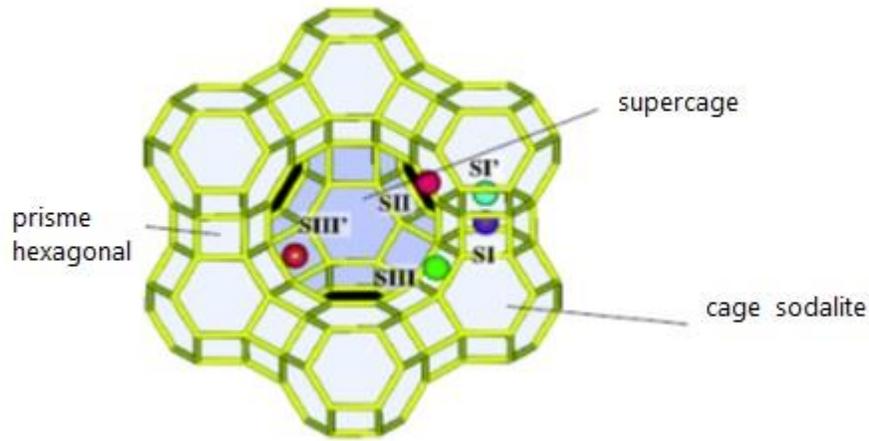


Figure I. 6 : Représentation schématique de la charpente de la faujasite [41].

III.4. Sites cationiques

Plusieurs nomenclatures ont été proposées pour désigner la localisation des cations dans la structure faujasite [42,43]. La nature et la localisation des espèces extracharpentes influent sur les propriétés d'adsorption et de catalyse (les cations formant souvent des sites d'adsorption très favorables). Les cations se placent dans la faujasite sur des sites relativement bien définis qui ont été observés par des études de cristallographie. La répartition des cations sur ces sites dépend de la température, du nombre de cations dans la maille et de la nature du cation, ainsi que de la présence ou non de molécules adsorbées. Nous adopterons ici la classification des sites cationiques proposée par Smith [44]. Les sites cationiques sont classés en sept catégories et sont représentés dans la figure I.7.

Leurs principales caractéristiques sont reportées dans le tableau II.2. Les sites cationiques sont beaucoup plus nombreux que le nombre de cations extracharpentes on maximum possible.

De nombreuses études expérimentales ont été menées à propos de la distribution cationique dans les faujasites. La première étude de 1967 a été faite par Eulerberg et *al.* [45] par diffraction des rayons X sur trois faujasites déshydratées contenant successivement du sodium, du potassium et de l'argent. De nombreuses études par rayons X [46-51] ou par diffraction de neutrons [52] ont été ensuite établies.

Les méthodes de RMN détectant directement les cations extracharpentes ou indirectement, via la détection des adsorbats ou des atomes de la charpente, sont aussi nombreuses [53-56]. Deux revues, la première de Mortier en 1982 et la deuxième plus récente datant de 2008, rapportent la localisation des cations dans différentes zéolithes cationiques pour la première et dans les faujasites pour la deuxième pour les différents cations extracharpentes [57].

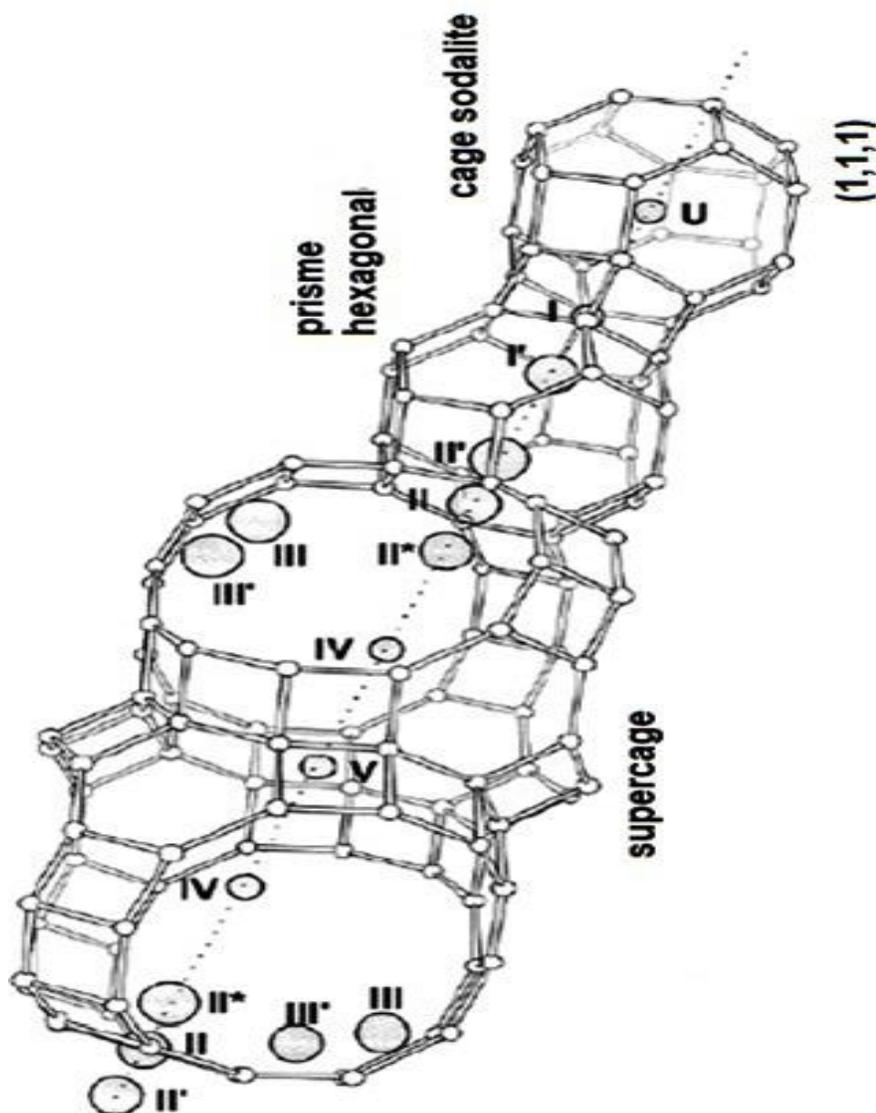


Figure I.7 : Représentation des positions des sites cristallographiques le long de l'axe [111] de la faujasite [58].

Tableau I.2 : Caractéristiques des différents sites cristallographiques de la faujasite des espèces extracharpentes.

Site cationique	Multiplicité	Localisation	Description
I	16	Prisme hexagonal	Centre du prisme hexagonal. Coordination octaédrique par les oxygènes.
I	32	Cage sodalite	Sur l'axe [111] près d'une fenêtre du prisme hexagonal. Coordonné à 3 oxygènes.
II	32		Sur l'axe [111] près d'une fenêtre du prisme hexagonal donnant sur la supercage.
U	8		Centre de la cage sodalite.
II	32	Supercage	Sur l'axe [111] au centre d'une fenêtre hexagonale entre la cage sodalite et la supercage. Coordonné à 3 oxygènes souvent regroupé avec le site II*.
II	32		Sur l'axe [111] dans la supercage, proche d'une fenêtre hexagonale, donnant sur une cage sodalite. Souvent considéré comme un site II. Coordonné à 3 oxygènes.
III	48		Près des fenêtres tétraogonales centrées par rapport à la fenêtre.
III	96		Proche de la fenêtre tétraogonale, mais décalé par rapport à son centre.
IV	8		Centre des supercages.
V	8		Centre de la fenêtre dodécagonale séparant deux supercages.
J	96		Dans la fenêtre dodécagonale, proche d'une fenêtre tétraogonale.

III.5. Influence du rapport Si/Al

Le rapport Si/Al influence la localisation des espèces extracharpenes. Dans le cas des faujasites contenant du sodium, de nombreuses données expérimentales et de simulation permettent de rationaliser la variation de la localisation des espèces extracharpenes en fonction du rapport Si/Al (figure I.8). Les cations sodium se placent tout d'abord dans les sites II, puis dans les sites I jusqu'à 48 cations par maille. Pour des rapports Si/Al plus petits, les sites I se vident et les sites I' se remplissent lorsque le rapport Si/Al diminue, jusqu'à 64 cations par maille. Enfin on observe que les sites III se remplissent.

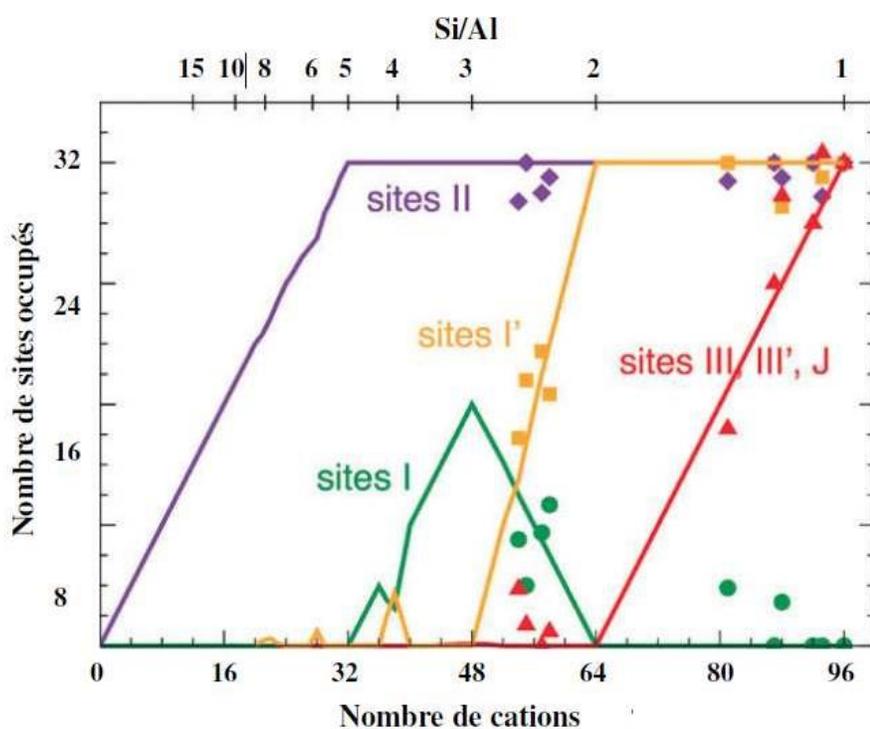


Figure I.8 : Evolution de la localisation des cations dans la faujasite en fonction du rapport Si/Al du matériau [59].

III.6. Méthodes de Synthèse de la Faujasite

Généralement, la faujasite peut être synthétisée selon les méthodes suivantes : la méthode de cristallisation directe, la méthode de vieillissement des gels et la méthode de germination.

III.6.1. Méthode de cristallisation directe

Méthode fréquemment utilisée dans toutes les synthèses des zéolithes, elle consiste en la cristallisation d'un mélange réactionnel contenant : un alumino- silicate (argile, terre volcanique) ou une source pure de silice et une source pure d'alumine, des hydroxydes de sodium et/ou de potassium et un agent organique du type amine quaternaire. Le solvant généralement utilisé est l'eau déminéralisée.

Le mélange ainsi obtenu après homogénéisation à température ambiante, est porté à la température de cristallisation de quelques heures à plusieurs jours, sous pression.

Il est à noter que suivant cette méthode, le domaine de cristallisation d'une zéolithe pure est relativement étroit. Dans la majorité des cas, plusieurs zéolithes coexistent. Les processus de nucléation et de croissance cristalline sont parallèles d'où une forte possibilité d'intervention de réactions successives [60].

III.6.2. Méthode de vieillissement

Dans cette méthode, le gel réactionnel contenant la source de silice et la source d'alumine est laissé mûrir pendant une certaine durée à une température inférieure à celle de la cristallisation. Au cours de cette période, il se produit une réorganisation chimique et structurale qui touche à la fois la phase solide et la phase liquide du gel réactionnel. Plusieurs travaux ont montré [61,62] que le vieillissement présente un effet catalytique sur la cinétique de cristallisation et sur la nature de la phase formée ainsi que sa composition. La zéolithe Y nécessite un vieillissement de 24 heures sous agitation avant d'être porté à sa température de cristallisation.

III.6.3. Méthode de germination

La synthèse, selon cette méthode se déroule en plusieurs étapes [63] : La première étape consiste en la préparation d'un gel dit de nucléation (gel A), contenant : une source de silice, une source d'alumine (ou des aluminosilicates naturels telles que les argiles), de la soude et/ou de la potasse et/ou une source basique d'ammonium quaternaire. L'eau déminéralisée est utilisée comme

solvant. Après homogénéisation, le gel est vieilli plusieurs heures (ou jours) selon la nature de la zéolithe, à une température inférieure à la température de cristallisation.

La deuxième étape consiste en la préparation d'un gel, dit de synthèse gel (B) fraîchement préparé. De 2 à 25% en volume du gel (A) vieilli est ajouté dans le gel (B) fraîchement préparé. Le mélange obtenu, après homogénéisation à température ambiante, est maintenu à la température de cristallisation pendant une période allant de quelques heures à plusieurs jours, sous pression autogène. Même si la méthode de cristallisation reste fiable pour préparer la zéolithe Y, la méthode de germination donne en général de bons résultats. Nous avons choisi ce dernier protocole pour préparer la faujasite qui fait l'objet de notre étude.

IV. LES NANOCRISTAUX SEMI-CONDUCTEURS

IV.1. Semi-conducteurs à l'état Massif

Les semi-conducteurs sont les matériaux utilisés pour la fabrication des dispositifs électroniques et optoélectroniques. Les matériaux peuvent être constitués d'un seul élément de la IV^{ème} colonne de la classification du tableau périodique (Ge, Si). Ils peuvent être composés d'éléments de deux colonnes II et VI, dont fait partie ZnS qui fait l'objet du présent travail.

Les semi-conducteurs idéaux, ne possédant pas des défauts physiques ou chimiques sont dits semi-conducteurs intrinsèques. N'ayant pas une grande utilité en tant que tels, ils servent de base aux semi-conducteurs dopés. Le rajout d'impuretés permet de modifier leur comportement. Les semi-conducteurs obtenus après dopage sont des semi-conducteurs extrinsèques. Ils sont de type n ou p, selon que la concentration en électrons est largement supérieure à la concentration en trous ou vice versa. Le premier type (n) est obtenu par dopage au phosphore à l'arsenic ou à l'antimoine. Le second type (p) est obtenu après introduction du bore, de l'aluminium, du gallium ou encore de l'indium [64].

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde k . Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de k , on dit que le semi-conducteur est à gap direct. Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de k différentes : on dit que le semi-conducteur est à gap indirect ; c'est le cas du silicium et du germanium.

Cette distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons.

IV.1.1. Composés II-VI

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association d'un élément de la colonne II avec un élément de la colonne VI de la classification périodique de Mendeleïev (Tableau I.3). Exemple : Le sulfure de zinc (ZnS) et le sulfure de cadmium (CdS).

Tableaux I.3: Extrait du tableau périodique des éléments chimiques

II	III	IV	V	VI
	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸
Mg ¹²	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶
Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴
Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²
Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴

La dernière orbitale s des atomes du groupe II ne possède que deux électrons ; tandis que la couche électronique périphérique des atomes du groupe VI renferme six électrons de valence, dont deux sur l'orbitale s et quatre sur l'orbitale p. Un matériau II-VI comportera donc des liaisons hybrides de type sp^3 où chaque cation (élément II) se retrouve dans un environnement tétraédrique d'anions (élément VI) et inversement. Les liaisons sont polaires, avec un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente [65].

IV.1.2. Le sulfure de zinc (ZnS)

IV.1.2.1. Propriétés cristallographiques

Le sulfure de zinc (ZnS) cristallise en plusieurs polytypes, les deux principaux étant la sphalérite et la wurtzite. Dans les conditions ambiantes, la sphalérite est le polytype ZnS-3C stable est cubique de groupe d'espace F43m. Chaque maille élémentaire comporte quatre

molécules de ZnS (Figure I.9), dont les atomes occupent des positions bien déterminées, définies par les coordonnées suivantes : quatre atomes S dans les positions : $(0,0,0)$; $(0,1/2,1/2)$; $(1/2,0,1/2)$; $(1/2,1/2,0)$ et quatre atomes Zn dans les positions : $(1/4,1/4,1/4)$; $(1/4,3/4,3/4)$; $(3/4,1/4,3/4)$; $(3/4,3/4,1/4)$. Tout atome possède un entourage de quatre atomes de l'autre espèce (constituant) placés aux sommets d'un tétraèdre régulier, et se trouvant à une distance $\frac{\sqrt{3}}{4}a$. Tout atome est entouré de 12 atomes de la même sorte dans la deuxième sphère de coordination, ces derniers se trouvent à une distance de $\frac{1}{\sqrt{2}}a$ de l'atome considéré, "a" étant le paramètre du réseau

Une caractéristique importante de la structure de la blende est qu'elle est dépourvue de centre d'inversion.

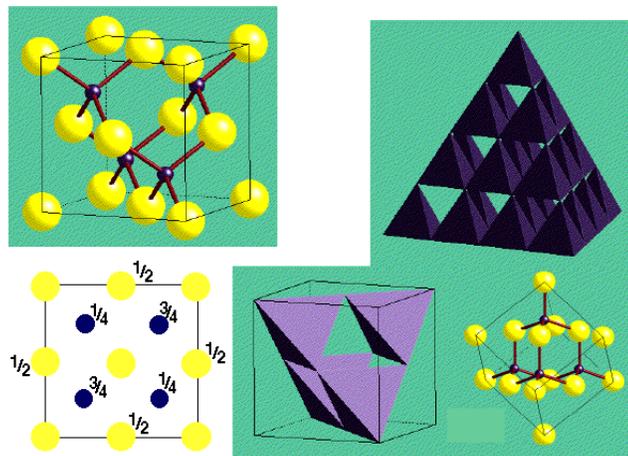


Figure I.9 : Structure blende de ZnS

La würtzite est le polytype ZnS-2H stable seulement à haute température (au-dessus de 1020 °C). Toutefois, on le trouve toujours comme forme métastable à basse température dans la zone de réduction, où sa formation est influencée par le pH.

La würtzite cristallise en formes différentes de couleur jaune (lamelles, prismes, pyramides) de structure hexagonale, de groupe d'espace $P6mm$. Chaque maille élémentaire comporte deux molécules de ZnS (Figure I.10), les deux atomes de Zn occupent les positions : $(0, 0, 0)$; $(1/2,2/3,1/2)$ et les deux atomes de S occupent les positions : $(0, 0, u)$ et $(1/2,2/3,1/2+u)$ avec $u \approx 3/8$.

Les cristaux à structure würtzite n'ont pas de centre de symétrie. Il existe une corrélation étroite entre les structures zinc blende et la würtzite qui permet d'établir une relation précise entre les paramètres de la maille élémentaire du réseau hexagonal et ceux de la variété cubique du même composé.

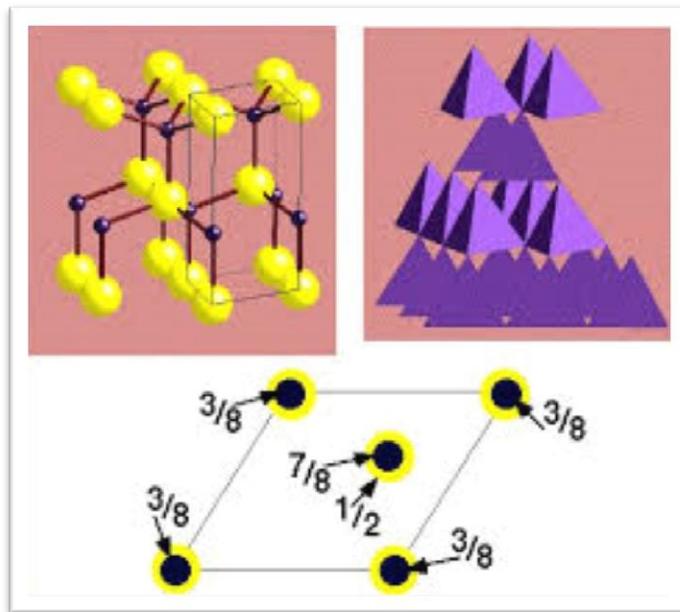


Figure I.10 : Structure würtzite de ZnS

IV.1.2.2. Structure électronique de bandes

Les structures électroniques de soufre et du zinc sont :

- ❖ Zinc (Zn) : $[\text{Ar}] 4d^{10}5s^2$.
- ❖ Soufre (S) : $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$.

Les états 3p du soufre forment la bande de valence, les états 5s du zinc constituent la zone de conduction.

IV.1.2.3. Propriétés électriques

En général, ZnS est un semi-conducteur de type n, l'origine de ce comportement n'est pas définitivement établie jusqu'à ce jour. Beaucoup de chercheurs l'attribuent aux atomes

interstitiels de zinc et à la non stoechiométrie du composé. Le dopage des cristaux ZnS, possible avec des atomes comme : Al, In, Mn,...etc, donne un comportement de type n.

La conductivité importante des couches de sulfure pures est due à la forte concentration en porteurs (électrons). La mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure). Elle serait due aux lacunes anioniques ou à un excès de cations en position interstitielle. La nature exacte des défauts de structure dans la plupart des cas est encore incertaine.

ZnS non dopé a une résistivité très élevée ($\sim 70000 \Omega\text{cm}$). Olsen et al [66,67] ont trouvé une résistivité plus faible que $0.64 \Omega\text{cm}$ en couches minces. Il peut être dopé soit par un excès de Zn ou par l'utilisation des dopants substitutionnels comme Al ou In [68].

IV.1.2.4. Propriétés optiques

ZnS est un semi-conducteur à gap direct [69] le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point de la zone de Brillouin. La bande interdite, de l'ordre de 3,65 eV [70], lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction et d'avoir aussi des transitions radiatives. La valeur de la bande interdite peut varier, suivant le mode de préparations et le taux de dopage, entre 3,65 et 3,70 eV. La transparence optique de ZnS dans les régions visibles et proche de l'infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son large gap, le seuil fondamental d'absorption de ZnS se situant dans l'ultraviolet.

IV.1.2.5. Les principaux avantages de ZnS

Les principaux avantages de ZnS sont les suivants :

- Non toxique pour l'environnement.
- large gap (transparance) favorisé l'absorption de photon dans la couche absorbante lorsque ZnS est incorporé dans un système photovoltaïque [71].
- Energie de liaison d'exciton relativement élevée (34 meV).
- Module de cisaillement très grand $\sim 45,5 \text{ Gpa}$ (d'où une grande stabilité du cristal ZnS), 18,35 pour ZnSe, 32,60 pour l'AsGa, 51,37 pour le Si.
- Indice de réfraction élevé (2,35) [72].

IV.2. Semi-conducteur à l'état divisé

Durant les trois dernières décennies, les semi-conducteurs II-VI à l'état divisé ont attiré l'attention de plusieurs chercheurs en raison de leur importance dans la catalyse et la photonique.

IV.2.1. Définition

Une nanoparticule est un agrégat ou ensemble d'atomes dont les dimensions sont comprises entre 1 et 100 nm. Dans cet état, la matière divisée présente des propriétés différentes de celles de l'état massif. Ces propriétés nouvelles leur confèrent un intérêt tant fondamental que technologique.

IV.2.2. Propriétés des nanoparticules semi-conductrices (NP-SC)

L'étude et l'utilisation de matériaux nanostructurés connaissent un essor considérable en raison de leurs propriétés particulières par rapport aux matériaux massifs. Du fait de leur taille, les nanomatériaux présentent des caractéristiques différentes de celles de la matière à l'état macroscopique. En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre de particules par gramme croît considérablement. D'autre part, la diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes présents en surface. Les structures nanométriques permettent alors d'obtenir des matériaux présentant des propriétés nouvelles dues aussi bien à l'effet quantique de taille qu'à des effets de surfaces.

IV.2.3. Propriétés optiques

a) Absorption

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'absorption d'un photon par une NP-SC a lieu si son énergie est supérieure au gap. A cause du confinement quantique, une diminution de la taille entraîne un déplacement hypsochrome (c'est-à-dire vers des énergies plus élevées et donc des longueurs d'onde plus faibles) du seuil d'absorption [73,74].

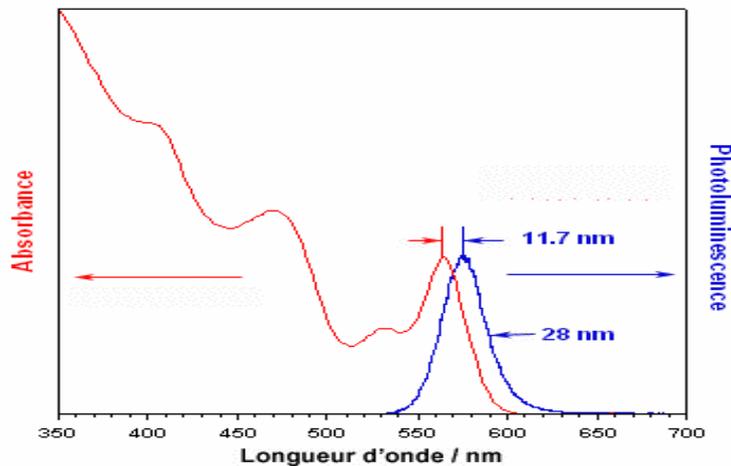


Figure I.11: Spectres d'absorption UV-visible et d'émission pour un échantillon de nanoparticules de CdSe

De plus, on observe l'apparition d'un maximum bien défini près du seuil qui correspond au pic excitonique, c'est-à-dire la transition optique du premier état excitonique (Figure I.11). La position de ce pic dépend du gap et donc de la taille des nanoparticules. Sa forme et sa largeur sont influencées par leur distribution en taille. Par conséquent, des échantillons polydispersés ne présentent généralement qu'un épaulement dans leur spectre à la position de la transition excitonique. Des bandes d'absorption moins définies aux énergies plus élevées correspondent à des états excités de plus haute énergie, leur résolution dépendant également de la polydispersité de l'échantillon [75].

b) Photoluminescence

Après l'absorption d'un photon par la nanoparticule, conduisant à la formation d'un exciton, le système peut retourner à son état fondamental via une recombinaison radiative d'électron-trou. Le spectre de photoluminescence (PL) correspondant présente une raie fine et symétrique qui se décale selon la taille des nanoparticules

En théorie, cette fluorescence correspond à l'émission d'un photon d'énergie égale au gap E_g . En fait, la raie de PL est déplacée de quelques nm, vers les grandes longueurs d'onde par rapport au pic excitonique dans le spectre d'absorption. Ce décalage appelé décalage de Stokes

(Stokes-shift) a son origine dans la structure particulière des niveaux énergétiques des nanoparticules.

c) Rendement quantique (RQ)

Une émission efficace ne peut être obtenue que pour des nanoparticules avec une surface bien passivée. Si ce n'est pas le cas, la désexcitation via des canaux non radiatifs peut devenir plus probable que la recombinaison radiative. Pour quantifier l'efficacité de PL, on mesure le rendement quantique de fluorescence des nanoparticules, qui est le rapport entre le nombre de photons absorbés et le nombre de photons émis. RQ peut être amélioré par échange des ligands de surface ou par passivation par une coquille d'un autre semi-conducteur.

L'origine du scintillement est attribuée au piégeage d'un électron ou d'un trou photoexcité dans un état de surface, la nanoparticule chargée passant ainsi dans un état « off ». La nanoparticule revient à l'état « on » lorsqu'elle retourne à l'état neutre par perte de la charge excédentaire par un processus de type Auger (c'est-à-dire un transfert d'énergie de l'exciton créé au porteur de charge délocalisé). Ce phénomène est important lors de l'observation de nanocristaux en tant qu'objets uniques. Pour des populations, l'effet est moyenné et se traduit par une diminution du rendement quantique de fluorescence observé

d) Scintillement

L'observation de nanocristaux uniques par microscopie de fluorescence a mis en évidence un processus photophysique important : le scintillement (blinking) [76]. Ce phénomène correspond à l'émission intermittente de photons par un nanocristal éclairé en continu qui alterne ainsi entre des périodes d'émission (*on*) et d'extinction (*off*) dont la durée est donnée par des lois de puissance. La conséquence principale est qu'il n'existe pas de temps caractéristique, un nanocristal pouvant être éteint pendant quelques microsecondes à quelques minutes. L'origine du scintillement est attribué au piégeage d'un électron ou d'un trou photoexcité dans un état de surface. Le nanocristal chargé passe ainsi dans un état *off* à l'état *on*. L'état est instable, c'est pourquoi, il retourne à l'état neutre par perte de charge excédentaire par un processus de type Auger (c'est-à-dire un transfert d'énergie de l'exciton créé au porteur de charge délocalisée). Ce phénomène est important lors de l'observation de nanocristaux en tant qu'objets uniques.

IV.2.4.Effet quantique de taille

La caractéristique principale de nanoparticules semi-conductrices est que leurs propriétés physiques dépendent de leur taille. Par exemple, la température de fusion est inversement proportionnelle au rayon et donc proportionnelle au rapport surface/volume. Ceci est dû à la diminution du nombre de coordination à la surface, ce qui réduit l'énergie moyenne de liaison et par conséquent la température de fusion [76].

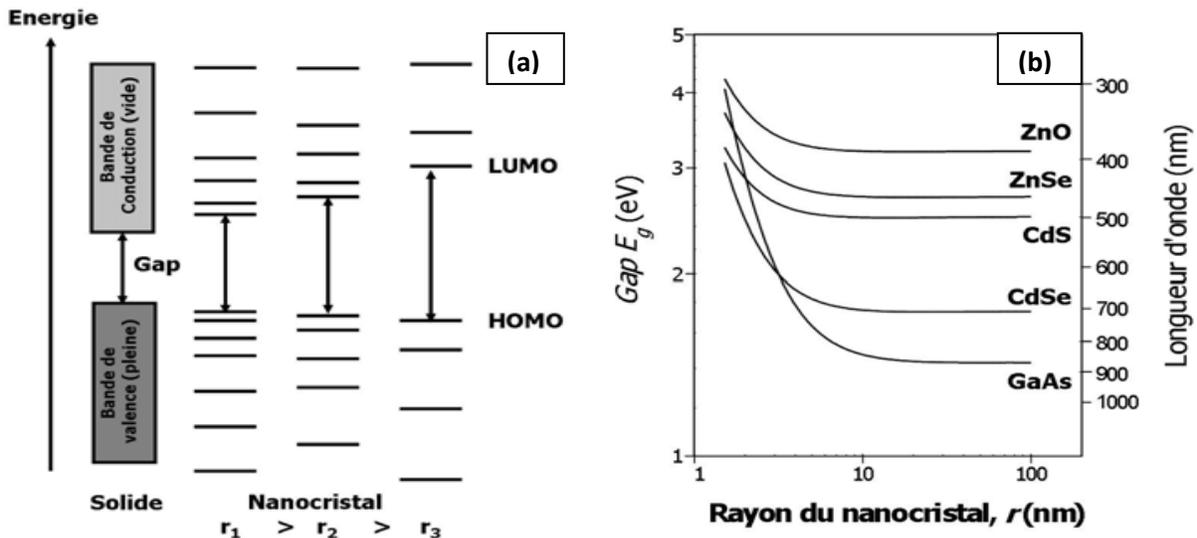


Figure I.12: a) Evolution de la structure électronique entre le solide massif et des nanoparticules de taille décroissante. b) Variation théorique du gap calculée pour des nanoparticules de différents semi-conducteurs [77].

La propriété qui a suscité le plus vif intérêt de la communauté scientifique est la possibilité de changer la largeur de bande d'énergie interdite (en anglais gap) E_g , c'est-à-dire la différence d'énergie entre la bande de valence (BV) remplie d'électrons et la bande de conduction (BC) vide, par changement de la taille. Dans un semi-conducteur massif, on peut exciter un électron (e^-) de BV à BC par absorption d'un photon d'énergie appropriée ($h\nu \geq E_g$), créant un trou (h^+) dans BV. Ils forment ainsi un exciton, c'est-à-dire une paire électron-trou (appelée premier état excité en terminologie moléculaire). Cette paire (e^- , h^+) possède une énergie légèrement inférieure à BC. En même temps, sa fonction d'onde est étendue sur une région large, c'est-à-dire

que son rayon est très grand car les masses effectives des porteurs de charge sont petites et la constante diélectrique est grande [78,79].

IV.2.5. Effet de surface

Les nanoparticules semi-conductrices ont des propriétés différentes de celles de l'état massif, à cause du confinement à trois dimensions des électrons et des trous, d'une part et de la grande proportion d'atomes de la surface, d'autre part [80,81]. Les atomes de surface sont liés par des forces plus faibles que celles reliant les atomes du volume, ce qui leur confère une grande réactivité (désorption, adsorption, réaction chimique) [82,83].

IV.3. Nanoparticules semi-conductrices piégées dans les zéolithes

La fonctionnalisation des matériaux poreux par inclusion de nanoparticules de métal ou de semi-conducteur est une voie prometteuse pour le développement de matériaux de pointe avec des applications dans les domaines de la détection, de la photocatalyse et de la photoénergétique. Les caractéristiques uniques de ces matériaux résultent de la combinaison des propriétés de confinement et de transport dans les structures de charpente poreuses avec la réactivité chimique des centres de réaction métalliques ou semi-conducteurs. Les particules semi-conductrices (SC) telles que le ZnS présentent des propriétés dépendent de la taille (effet quantique de taille) lorsque leur dimension est diminuée dans la plage de taille nanométrique et sub-nanométrique. Ces propriétés résultent de la modification de l'énergie de séparation de charge électron-trou et de la contribution accrue des pièges de surface. De nombreuses études ont été consacrées à la préparation et à la caractérisation de petites particules SC, que l'on appelle les points quantiques (QDs). Par ailleurs, la croissance des semi-conducteurs nanométriques en matrice solide est décrite dans la littérature. Parmi les matrices solides possibles, les zéolithes (tamis moléculaires) à pores réguliers (diamètre inférieur à 2 nm) et les structures de type charpente sont considérées comme très appropriées pour l'incorporation de molécules dopées avec des degrés de charge variables. Wang et Herron ont étudié CdS stabilisé dans la zéolithe Y (structure de type FAU). La formation de petits agrégats isolés de 1,3 nm de diamètre dans la zéolithe de type FAU à faible charge en cadmium a déjà été rapportée. Ce processus évolue lorsque la quantité de Cd^{2+} dans la zéolithe augmente en raison de l'agrégation des grappes. Il a été démontré que les petites grappes ont un caractère moléculaire prononcé et que les propriétés semi-conductrices sont apparues au

cours de leur agrégation en particules nanométriques (NP). Ce procédé a été étudié aussi par Herron *et al*, et la formation de $(\text{CdS},\text{O})_4$ cubes situés à l'intérieur de la cage de sodalite de la zéolithe de type FAU a été identifiée. En outre, Liu et Thomas ont étudié l'influence de la nature de l'architecture zéolithique sur la formation et les propriétés photophysiques du sulfure de cadmium. Ils ont notamment mentionné que le processus de croissance est contrôlé par la migration du CdS à travers les pores de la zéolithe par le processus d'agrégation. Dans la zéolithe A (structure de type LTA) et la zéolithe X (structure de type FAU), les particules sont stabilisées préférentiellement dans les grandes cages α ou dans les supercages, respectivement dans la zéolithe L (structure de type LTL) et ZSM-5. (Structure de type MFI). Les canaux favorisent la mobilité et conduisent à une large distribution des particules de CdS dans la matrice microporeuse.

Les nanoparticules semi conductrices piégées dans les zéolithes représentent une nouvelle classe de semi-conducteurs dont on peut contrôler la structure, et les propriétés optiques. La formation de ces nanoparticules est influencée par la taille des cages et des canaux ainsi que la distribution, la nature et le nombre de cations présents dans les cages [84]. Les super-clusters sont caractérisés par la sodalite, la densité et le spectre d'absorption en fonction des cubes ou prismes formés dans les zéolithes [85].

La synthèse de ce nouveau type de matériaux constitue une étape déterminante. Des nanoparticules de CdS encagées dans les zéolithes X et Y, ont été préparés par voie sol-gel par Wang et Herron puis par Stucky et Dougall [86-88]. En 1990, Renard et Petit relèvent l'intérêt en photocatalyse de ces nanoparticules. Le spectre d'absorption de CdS/ zéolithe Y a été attribué soit à des particules individuelles dans des supercages [89], soit à $[(\text{CdS})_4]$ [90]. Une luminescence différente, selon que les nanoparticules de CdS se trouvent dans les cages ou dans les prismes de zéolithes, a été rapportée par Liu *et al*. [91].

Un intérêt considérable a été porté à l'étude de nanoparticules de ZnS. Elles peuvent être préparées sous forme colloïdale [92], stabilisées dans des micelles par des polymères [93] ou fixées sur du verre [94].

Très peu de travaux ont porté sur les nanoparticules de ZnS piégées dans les zéolithes. Des nanoparticules ZnS/zéolithe Y, préparées par voie chimique, ont une structure cubique et possèdent une absorption aux longueurs d'onde $\lambda = 355$ et 535 nm ont été obtenues par W. Chen *et al* [95,96].

Dans le présent travail, nous nous proposons d'utiliser le rayonnement ionisant afin de synthétiser des nanoparticules de ZnS/zéolithe Y de taille plus petite.

IV.4. Approches théoriques de l'effet quantique de taille

IV.4.1. Approximation de la masse effective (modèle de Brus)

Dans le cas où le diamètre des cristallites est plus petit que le rayon de Bohr de l'exciton du cristal massif, le confinement est très important. Dans ce cas les niveaux d'énergie sont très espacés et le gap devient très grand. En effet, un décalage net vers les grandes énergies du seuil d'absorption optique a été observé [94-96]. Pour expliquer ce phénomène, Brus a proposé un modèle dans le cadre de l'approximation de la masse effective où les bandes sont supposées paraboliques [97]. L'expression du gap en fonction de la taille est donnée par la relation I.1[98]:

$$E_g(D) = E_{g,\text{massif}} + \frac{\hbar^2}{2D^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \frac{0.992 \pi^2 e^4}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 \hbar^2 \left(\frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_h^*} \right)} \quad \text{I.1}$$

où : m_e^* et m_h^* sont les masses effectives de l'électron et le trou respectivement.

Ainsi le décalage du gap par rapport à celui du cristal massif est :

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{2D^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r D} - \frac{0.992\pi^2\epsilon^4}{2(\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 \hbar^2 (1/m_e^* - 1/m_h^*)} \quad \text{I.2}$$

Cette équation(I.2) met en évidence l'augmentation du gap lorsque la taille diminue. Le premier terme de l'équation de $\Delta E_g(D)$ représente l'énergie cinétique, le second terme est dû à l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou et le troisième terme représente les effets de corrélation spatiale. Ce dernier est très petit en valeur absolue et il est souvent négligeable sauf pour les semi-conducteurs de faible permittivité relative ϵ_r .

Dans l'objectif de tester l'applicabilité du modèle de Brus, Péjova et Grozdanov [50] ont fait une étude expérimentale sur les nanocristaux de ZnSe. Il s'est avéré que le modèle de Brus surestime le décalage du gap pour toutes les tailles des nanocristaux de ZnSe. Par exemple, pour un nanocristal de 1,4 nm, le décalage du gap mesuré expérimentalement est de 0,52 eV, alors que le modèle de Brus donne une valeur de 1,22 eV. Les raisons possibles de l'inadéquation du modèle de Brus sont :

-Le modèle de la masse effective cesse d'être applicable pour les très petites tailles. En effet, au fur et à mesure que la taille diminue, les mouvements des électrons et des trous ne sont pas similaires à ceux se produisant dans le semi-conducteur massif et, par conséquent, on ne peut pas assimiler les bandes d'énergie à des paraboles.

- Le deuxième facteur concerne la dépendance de l'interaction Coulombienne en fonction de la taille, qui n'est pas bien décrite à cause de l'utilisation des constantes diélectriques dont les valeurs sont égales à celles du semi-conducteur massif. En effet, on trouve dans la littérature de faibles constantes diélectriques pour les cristallites [99].

- Le fait de considérer un potentiel infini à l'extérieur d'une cristallite sphérique contribue à l'insuffisance de ce modèle. En effet, dans le cadre de cette approximation, l'électron et le trou ne peuvent pas pénétrer dans le nanocristal à travers sa surface.

IV.4.2. Modèle des bandes hyperboliques

Nous avons vu dans le paragraphe précédent qu'à cause de l'approximation de la masse effective qui suggère des bandes paraboliques, le modèle théorique de Brus ne reflète pas tout à fait les résultats de l'expérience (figure I.9). Si les bandes sont hyperboliques, le gap d'un nanocristal est donné par relation: [100]

$$E_g (D) = \sqrt{E_{g,\text{massif}}^2 + \frac{h^2 E_g}{D^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)} \quad \text{I.3}$$

Dans le cas des nanocristaux de ZnSe, une comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux prévus par le modèle des bandes hyperboliques permet de conclure que la raison de l'inadéquation du modèle de Brus ne réside pas uniquement dans la non prise en compte les bandes paraboliques [101,102].

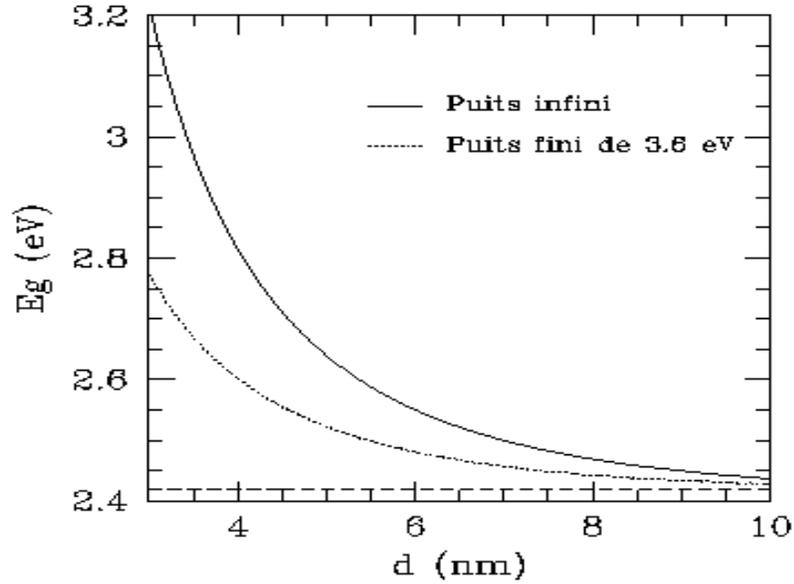


Figure I.13 : Variation du gap de nanocristaux SC de ZnSe suivant les différents modèles

IV.4.3. Approche de Nosaka

Brus suppose un potentiel infini à l'extérieur du point quantique, si tel est le cas, les porteurs de charge ne peuvent traverser la surface du nanocristal. Pour y remédier, Nosaka a supposé un potentiel très grand mais qui n'est pas infini [103]. Les énergies d'excitation sont donc données par :

$$E_g(D) = E_g + E_{K,e}(D) + E_{K,h}(D) + E_{K,e-h}(D) \quad 1.4$$

où :

Les termes $E_{k,e}(D)$, $E_{k,h}(D)$ représentent respectivement les énergies cinétiques des électrons et des trous qui peuvent être calculés à partir de l'expression [105] :

$$\frac{E_{k,e(h)}}{E_0} = a + \frac{b}{[(E_0 m_{e(h)}^*/m_0)^{1/2} \frac{D}{2} + C]^2} \quad 1.5$$

Les constantes a, b et c dépendent des masses effectives des particules chargées et E_0 est l'énergie potentielle finie (E_0 est égale à l'infini dans le modèle de Brus).

$$E_{k.e-h}(D) = -\frac{1.786e^2}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r D} \quad \text{I.6}$$

$E_{k.e-h}$ représente l'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons et les trous. En conclusion, les deux modèles donnent des résultats proches pour des nanocristaux de taille supérieure à 3 nm. Cependant, pour les tailles inférieures, l'approche de Nosaka donne des résultats en meilleure conformité avec ceux de l'expérience.

V. METHODES DE SYNTHÈSE DE NANOCRISTAUX

De nombreuses méthodes, aussi bien physiques que chimiques, ont été développées dans le but de préparer des nano-objets :

V.1. Synthèse par micelles

La synthèse par micelles inverses ou par microémulsion est mise en œuvre grâce à des agents tensioactifs, molécules constituées à la fois d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe. La dissolution d'un tensioactif dans un solvant organique, en présence d'une faible quantité d'eau, conduit à la formation de micelles. Ces micelles inverses, formées d'un cœur aqueux entouré d'une monocouche de tensioactifs, sont dispersées dans la phase organique. On parle également de microémulsions de type w/o (water in oil). Elles sont utilisées comme des «microréacteurs» pour la synthèse de nanoparticules. Leur taille peut être ajustée en modulant le rapport eau / tensioactif.

V.2. Voie sol-gel

Le principe du procédé sol-gel consiste à gélifier une suspension stable que l'on appelle sol, par extraction d'un solvant à température modérée (<100°C). Les réactifs de départ sont généralement des alcoxydes métalliques, hydrolysés, ils peuvent conduire selon les conditions opératoires à des entités polymériques comme des macromolécules (milieu acide ou à de fines particules de précipités de morphologie sphérique (milieu basique).

V.3. Pyrolyse laser

La pyrolyse laser consiste à irradier par un faisceau laser CO₂ un gaz, un liquide ou une suspension pour la formation de nanoparticules. Ce procédé repose sur une étape d'absorption du

rayonnement infrarouge du laser par les composés moléculaires (gaz, liquide ou suspension), suivie par la nucléation homogène et la croissance des nanoparticules.

V.4. Réaction en phase vapeur

Les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les molécules adsorbées sont soit décomposées thermiquement, soit elles réagissent avec d'autres gaz ou vapeurs pour former un film solide sur le substrat.

V.5. Réaction en milieu liquide

La synthèse en milieu liquide est le plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique. On distingue :

- la Co-précipitation chimique, technique facile à mettre en œuvre et la plus utilisée pour des productions industrielles à fort volume de matériaux de base bon marché,
- L'hydrolyse permettant de produire des particules fines, sphériques avec une pureté chimique améliorée, une meilleure homogénéité chimique et un contrôle de la taille des particules.

V.6. Synthèse radiolytique

Bien que toutes les méthodes citées précédemment permettent de synthétiser des nanoparticules, il est difficile d'en contrôler la taille. Cependant, des travaux antérieurs ont montré que cela est possible par radiolyse [104]. La méthode radiolytique, développée par J. Belloni *et al*, permet de former des particules par réduction d'un précurseur ionique. En jouant sur la dose, le débit de dose et la concentration de l'agent stabilisant, il est possible de contrôler les dimensions des clusters. Plusieurs travaux réalisés ou en cours au LMDM, portent sur les nanoparticules formées sous irradiation pour plusieurs applications.

- Catalyse: Ni/oxyde (S. Chettibi) [105]; Au/CeO₂ (W. Djeghboub) [106]
- Magnétisme: Ni/SiO₂ (Y. Benguedouar) [107].
- Photonique: Au/micelles (A. Kimouche) [108]; ZnS et PbS pour l'optique (A.H. Souici) [1] et (A. Aouina) [2]

V. APPLICATIONS DES NANO-OBJETS SEMI-CONDUCTEURS

V. 1. Applications dans le domaine médical et biologique

Parmi les applications des nano-objets semi-conducteurs, la plus développée, depuis que l'idée est apparue en 1998 [109,110], est le marquage fluorescent d'objets biologiques [111]. Les nano-objets ont en effet plusieurs avantages comparés aux fluorophores organiques couramment utilisés (phycoérythrine, cyanine, Alexafluor, ...). Ils sont plus résistants au photoblanchiment et peuvent être stables plusieurs heures, voire plusieurs jours [112]. Leur section d'absorption est une à deux fois plus large que celle des colorants organiques [113,114]. Leur long temps de vie de fluorescence, typiquement de l'ordre de plusieurs dizaines de nanosecondes, est avantageux pour les distinguer de la fluorescence propre des cellules. Leur couleur d'émission est pure, ce qui permet l'utilisation simultanée de plusieurs types de nanoparticule de tailles et de fonctionnalisations différentes pour visualiser par exemple plusieurs parties d'une cellule [115]. En fonction des biomolécules auxquelles elles sont conjuguées, les nanoparticules se fixent sur la membrane cellulaire ou ciblent des composants du cytoplasme ou du noyau à l'intérieur de la cellule. Elles peuvent être utilisés pour l'imagerie in-vitro [116,117].

V. 2. Diodes électroluminescentes LED

La propriété de fluorescence que possèdent les nanoparticules semi-conductrices a permis l'investigation de nouvelles voies dans le domaine de l'optoélectronique. Le développement de dispositifs émetteurs tire parti des méthodes de fonctionnalisation de la surface des nanoparticules et de la possibilité de les incorporer dans des matériaux pour réaliser des structures mixtes organique/inorganique. En 2002, les deux équipes de M. Bawendi et de V. Bulovic au laboratoire MIT ont développé une structure hybride constituée par un film monocouche de nanoparticules entourées par deux couches de composants organiques [118]. Les matériaux organiques constituant les couches sont composés de molécules sélectionnées pour être excitables de manière optimale par le courant. De ce fait, le transfert de leur énergie aux nanoparticules est suivi d'une désexcitation radiative. Les diodes électroluminescentes ou LED réalisées dans ces matériaux sont des diodes très monochromatiques avec un excellent rendement [119].

V.3. Cellules photovoltaïques

L'effet photovoltaïque a été découvert en 1839 par Edmond Becquerel, père d'Henri Becquerel qui découvrit en 1896 la radioactivité. Il mit en évidence pour la première fois la propriété qu'ont certains matériaux de convertir directement la lumière en courant électrique. Mais ce n'est qu'en 1954 que la première cellule photovoltaïque à base semi-conducteur a été mise au point par les chercheurs du laboratoire Bell aux USA permettant d'obtenir un rendement de 4.5 %.

La cellule photovoltaïque (PV) est le plus petit élément d'une installation photovoltaïque. Elle est composée de matériaux semi-conducteurs et transforme directement l'énergie lumineuse en énergie électrique. La plupart des cellules PV utilisent des semi-conducteurs pour récolter les paires électron-trou créées par la collision des photons dans le matériau. Cependant, selon le gap de matériau utilisé, le nombre de photons utiles (qui peuvent être absorbés) diffère [120]. Les cellules photovoltaïques sont de plus en plus utilisées et constituent une voie prometteuse, particulièrement en Algérie. Cependant, le faible rendement quantique en raison des recombinaisons rend leur utilisation à grande échelle onéreuse. Des cellules photovoltaïques à base de nanoparticules semi-conductrices conjuguées à des polymères constituent une nouvelle voie qui permet d'augmenter ce rendement et d'en diminuer le coût.

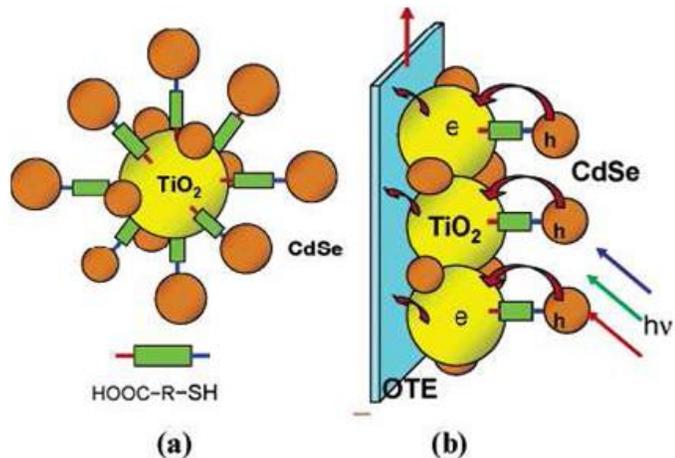


Figure I.14 : a) Système de nanoparticules de CdSe et de particules de TiO_2 liées par la molécule HS-R-COOH. b) Transfert d'électrons vers l'électrode transparente (OTE) depuis les semi-conducteurs lors de l'illumination.

Grâce aux progrès réalisés dans la connaissance des propriétés optiques de la matière à l'échelle nanométrique, les nanoparticules fluorescentes, métalliques, ou semi-conductrices peuvent être utilisées comme des matériaux photosensibles aux rayons solaires. En effet, les nanoparticules qui absorbent la lumière visible sont capables d'injecter des électrons dans la bande de conduction d'un semi-conducteur tel que TiO_2 et SnO_2 .

Dans les cellules à base de colorant, les nanoparticules fluorescentes, CdSe par exemple, sont associées avec des nanoparticules de TiO_2 par une molécule qui assure la liaison entre elles «HS-R-COOH », comme l'illustre la Figure I.14. Ce système forme une couche de colorant (S), adsorbé chimiquement à la surface d'une électrode. Lors de l'illumination du système, l'excitation des nanoparticules de CdSe est suivie par le transfert d'électrons vers la bande de conduction des particules de TiO_2 . Les électrons sont ensuite injectés dans la bande de conduction d'une électrode, généralement un conducteur transparent (OTE, Optically Transparent Electrode) (Figure I.14.b).

VI. Autres applications

De nombreuses autres applications existent pour les nanocristaux fluorescents. Elles peuvent être utilisées :

- Comme matériaux actifs pour l'optique (interrupteurs optiques ; amplificateurs pour lasers).
- Comme source pour la cryptographie quantique [121].
- Des matériaux actifs pour des capteurs ; en utilisant la variation de fluorescence en présence d'autres composants [122].
- Comme matériaux de base pour la fabrication de codes-barres dans lesquels on utilise un mélange de nanocristaux de différentes couleurs en quantité contrôlée dans des billes de polystyrène [123].

VII. CONCLUSION

La première partie de ce chapitre bibliographique a été dédiée aux différents types de matériaux poreux, particulièrement les zéolithes. La deuxième partie est consacrée aux nanoparticules semi-conductrices (propriétés, méthodes de synthèses et applications).

Chapitre II
Synthèse des Echantillons et Techniques
Experimentales

I. PRODUITS CHIMIQUES

Les produits utilisés pour la préparation de nos échantillons sont répertoriés sur le tableau (II.1). Ils ont été utilisés sans purification préalable. Le solvant utilisé est l'eau distillée.

Tableau II.1 : Produits chimiques

Produits	Symbole chimique	Provenance	Masse molaire (g/mol)	Remarque
Silicate de sodium	SiOONa	Biochem	83,07	Poudre
Aluminate de sodium	AlOONa	Synthétisé	81,97	Poudre
2-Mercaptoéthanol (RSH)	HOCH ₂ CH ₂ SH	Merck	78,13	Solvant
Hydroxyde de sodium	NaOH	Biochem	39,99	Poudre
Hydroxyde d'ammonium	NH ₄ OH	Prolabo	30	Solvant
Chlorure de zinc	ZnCl ₂	Prolabo	136,29	Poudre
Chlorure d'aluminium	AlCl ₃	Biochem	133,34	Poudre
Rouge Congo	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂	Sigma-Aldrich	696,66	Solvant

II. PROTOCOLE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS

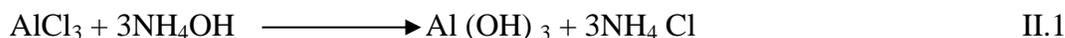
La synthèse des nanoparticules semi-conductrices ZnS, fixées sur les zéolithes, s'effectue selon les étapes suivantes :

- 1) Synthèse de la zéolithe Y par la méthode sol-gel.
- 2) Préparation du complexe (Zn(NH₃)₄, Cl₂).
- 3) Echange ionique entre Zn²⁺ et Na⁺.
- 4) Ajout de RSH à ZnY.
- 5) Irradiation

II.1.Synthèse de la zéolithe Y par la méthode sol-gel.

Afin de synthétiser la zéolithe Y, de formule chimique $\text{Na}_{55}(\text{Al}_{55}\text{Si}_{137}\text{O}_{384})$, nous avons suivi le protocole mis au point par Bell et *al.* [124].

Au début de ce travail l'aluminate de sodium, qui est un constituant de base dans ce procédé, était non disponible commercialement. Il a alors été préparé à partir d'une solution contenant AlCl_3 ($15,10 \times 10^{-3} \text{ M}$) et NH_4OH ($5,25 \times 10^{-3} \text{ M}$) selon la réaction II.1.



La filtration du mélange permet d'obtenir une solution contenant uniquement l'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$). On rajoute ensuite progressivement NaOH à $\text{Al}(\text{OH})_3$ jusqu'à ce que la solution devienne très claire indiquant la formation de l'aluminate de sodium (NaAlO_2) (réaction II.2). La solution est filtrée et lavée à l'eau distillée sur bûcher et enfin séchée en étuve à 100°C . Ces étapes sont effectuées sous agitation à 80°C .



La synthèse de la zéolithe Y se fait en trois étapes : la préparation du gel contenant les germes de croissance de la zéolithe (gel de germination), préparation du gel dans lequel vont croître les germes (gel de croissance) et enfin le mélange des deux gels.

a. Gel de germination

Afin de préparer le gel de germination, on fait d'abord dissoudre AlOONa dans une solution NaOH . Le gel de germination est obtenu à partir d'une solution de NaOH ($5,13 \times 10^{-3} \text{ M}$) et AlOONa ($0,98 \times 10^{-3} \text{ M}$) à laquelle on rajoute très progressivement SiOONa ($11,73 \times 10^{-3} \text{ M}$). Cette solution est transvasée dans un récipient fermé et mise à mûrir à température ambiante pendant 24 heures.

b. Gel de croissance

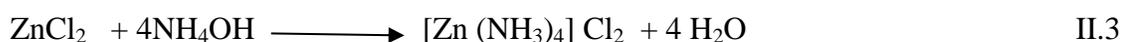
Dans une solution contenant NaOH ($1,67 \times 10^{-5} \text{ M}$) et AlOONa ($1,08 \times 10^{-3} \text{ M}$), on rajoute progressivement le silicate de sodium ($11,10 \times 10^{-3} \text{ M}$). La solution ainsi obtenue est mise à murir pendant 2 h. Après l'étape de mûrissement, on mélange la solution avec le gel de germination. Les trois étapes précédentes sont effectuées sous très forte agitation.

Le mélange est transvasé dans un récipient fermé et placé dans une étuve à 100 °C pendant 24 heures. Après étuvage, la zéolithe est filtrée et lavée à l'eau distillée sur Büchner et enfin séchée en étuve à 100 °C.

II.2. Préparation de complexe (Zn(NH₃)₄,Cl₂)

Le complexe (Zn(NH₃)₄,Cl₂) est obtenu en rajoutant progressivement une faible quantité d'ammoniac (2,2 ml) à une solution de ZnCl₂ (2 g).

Le changement progressif de couleur lors de l'ajout de NH₄OH indique la formation du complexe (Zn(NH₃)₄,Cl₂) selon la réaction II.3.



Nous avons choisi ce complexe pour les avantages suivants : d'une part il possède une faible constante d'instabilité. D'autre part, la concentration de Zn²⁺ est très proche de celle du complexe, puisque la concentration de NH₃ est presque négligeable.

II.3. Echange ionique entre Zn²⁺ et Na⁺

Après la formation du complexe Zn(NH₃)₄²⁺, on passe à l'étape suivante qui consiste à effectuer l'échange ionique entre les ions Zn²⁺ du complexe et Na⁺ de la zéolithe selon la réaction II.4. Pour cela, on commence par diluer la zéolithe Y (5 g) dans l'eau distillée (20 ml) sous agitation à 80 °C. Ensuite, la solution (Zn(NH₃)₄,Cl₂) est rajoutée progressivement à la zéolithe. Un changement de couleur de la solution est alors observé. Cette opération se déroule pendant 2h. Après filtration puis calcination de la solution pendant 24 h à 550 °C dans une étuve, une poudre ZnY est alors obtenue selon la réaction II.4.



II.4. Préparation du mélange ZnY/ thiol

Nous avons préparé plusieurs échantillons contenant de la zéolithe (ZnY) et du thiol (RSH) pour divers rapports R= [RSH] / [ZnY]. Pour cela, nous avons au préalable préparé des solutions mères de ZnY (20 g l⁻¹) et de RSH (10⁻¹M).

Dans quatre Becher de 20 ml qui contiennent chacun 5ml de solution ZnY (20g/l), les volumes respectifs 5, 7, 9 et 12 ml de RSH sont rajoutés chacun à 5 ml de ZnY puis ajustés à 20 ml à

l'aide d'eau distillée. Les concentrations des deux constituants, leur rapport ainsi que les pH des quatre échantillons sont reportés sur le tableau II.2.

Tableau II.2 : Conditions de préparation des échantillons

Nom de l'échantillon	[RSH] (M)	[ZnY] (M)	R= [RSH] / [ZnY]
Echantillon1	2,5ml 1×10^{-3}	5ml 10^{-4}	10
Echantillon2	3.75ml $1,5 \times 10^{-3}$	5ml 10^{-4}	15
Echantillon3	5ml 2×10^{-3}	5ml 10^{-4}	20
Echantillon4	7,5ml 3×10^{-3}	5ml 10^{-4}	30
Echantillon5	12,5ml 5×10^{-3}	5ml 10^{-4}	50

L'analyse chimique quantitative a été réalisée par un spectromètre XRF (Rigaku PRIMINI) fonctionnant en mode WDXRF. La composition élémentaire du nanocomposite ZnS-Y (5 kGy, R = 20), obtenue à partir des lignées $K\alpha$ est comme suit: 4,77; 23,80; 50,48 et 20,95% de Zn, S, Si et Al, respectivement. Cette technique ne détectant ni oxygène ni carbone, les rapports entre les teneurs des divers concentrations des échantillons sont : Si / Al = 2,41; Zn / Al = 0,23 et S / Zn = 4,99. Le premier rapport est légèrement inférieur à celui de la zéolite Y (2,5) et le dernier indique qu'il y a un excès de soufre par rapport au Zn dans cet échantillon

II.5. Irradiation

II.5.1. Source d'irradiation

Pour l'irradiation de nos échantillons nous avons utilisé une source d'irradiation continue γ de cobalt 60 (^{60}Co) de 7000 Ci dont dispose le Centre de Recherche Nucléaire D'Alger. Chaque position indique un débit de dose bien défini. Il varie entre une valeur maximum au centre et une

valeur minimale à la position la plus éloignée. Le débit de dose d'irradiation de nos échantillons était de l'ordre de 13,6 Gy/min.

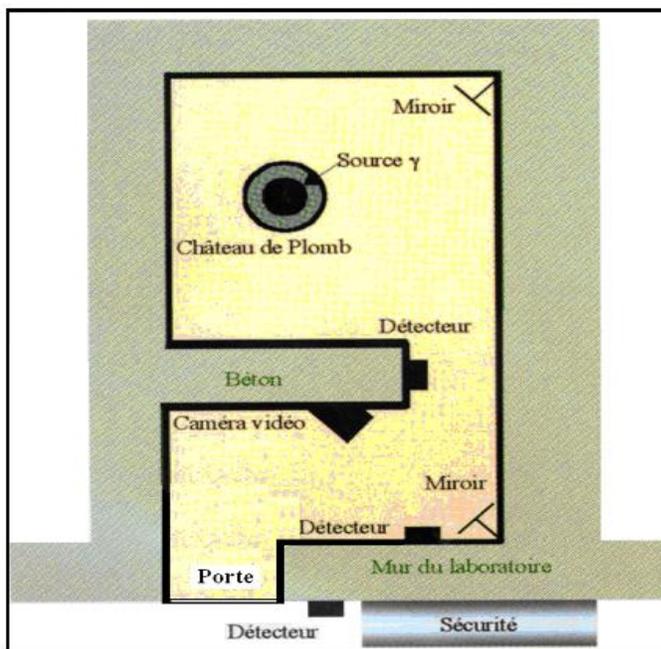


Figure II.1 : Salle de la source d'irradiation continue panoramique de ^{60}Co .

II.5.2. Dose d'irradiation

La dose d'irradiation se définit comme la quantité d'énergie absorbée par unité de masse de matière. L'unité internationale utilisée est le Gray ($1\text{Gy} = 100\text{ rad} = 1\text{J/kg}$). Un paramètre important à considérer conjointement est la vitesse de dépôt de cette énergie, c'est-à-dire le débit de dose. Celui-ci est défini comme la dose d'irradiation par unité de temps, exprimé en $\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$.

II.5.3. Irradiation des échantillons

Afin de synthétiser des nanoparticules ZnS piégées dans la zéolithe par rayonnement ionisant, les échantillons ont été soumis à un rayonnement γ de ^{60}Co (débit de dose = 13.9 Gy/min). Les doses d'irradiation pour chaque rapport sont reportés sur le tableau II.3

Tableau II.3 : Doses d'irradiation des échantillons ZnY/RSH pour différents rapports R.

R= [RSH] / [ZnY]	Dose d'irradiation (kGy)
20	5
	10
	15
	20
	30
10,15 ,20, 30 et 50	30

III. TECHNIQUES D'ANALYSE ET CARACTERISATION

III.1. Spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier

a) Principe

Les spectres les plus couramment utilisés en analyse fonctionnelle sont les spectres infrarouges qui correspondent à la variation simultanée des énergies de vibration et de rotation. Les groupements fonctionnels sont généralement détectés par l'absence ou la présence des bandes d'absorption enregistrées sur un spectre infrarouge. L'absorption de ce rayonnement infrarouge par cette substance, dépend de ses constituants et du type de liaisons qui les relient.

b) Mode opératoire

La technique d'échantillonnage que nous avons utilisée (technique de pastillage), consiste à faire l'étude sur un échantillon mélangé avec KBr, dans la proportion de 5% (KBr est transparent dans la zone d'étude). Le mélange est pastillé sous une pression de 10 tonnes.cm⁻². Une lame à faces parallèles est ainsi obtenue. Cette pastille est alors placée dans le trajet du faisceau lumineux dont le nombre d'onde varie entre 4000 et 400 cm⁻¹.

c) Appareillage

Nous avons utilisé un spectromètre d'absorption FTIR (Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy), de marque Thermonicolet disponible au LMDM.

Les spectres enregistrés $A = f(\nu)$ présentent des bandes caractéristiques. L'axe des ordonnées représente l'absorbance et l'axe des abscisses représente les nombres d'onde.

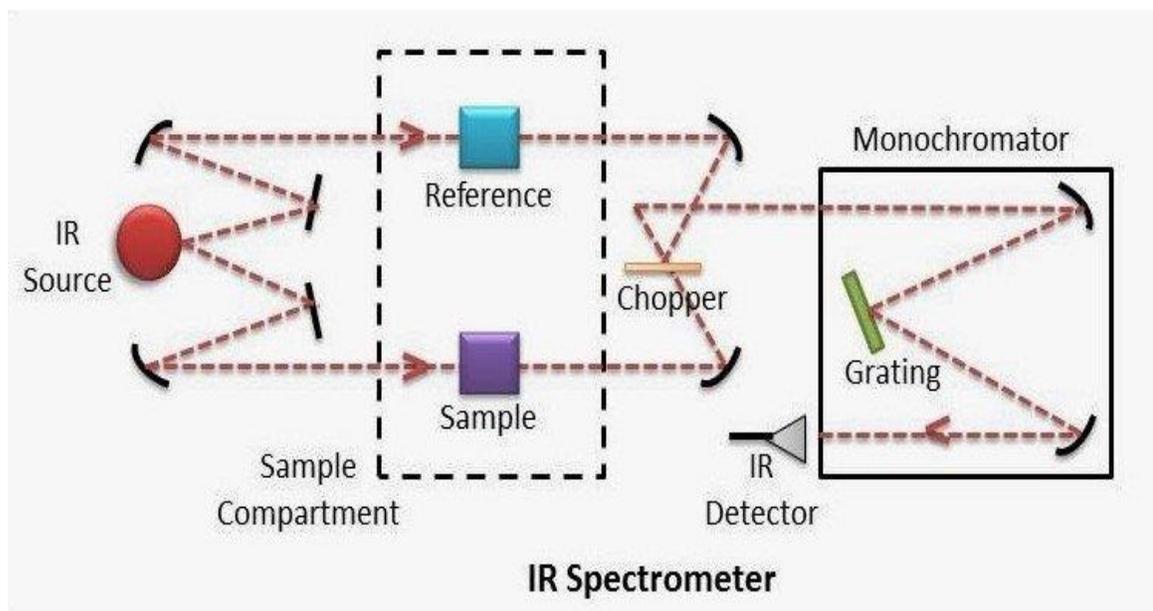


Figure. II.2 : Schéma d'un Spectromètre Infrarouge

III.2. Diffraction des rayons X

a) Principe

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques de très courtes longueurs d'onde (entre 0,01 nm et 5 nm environ). A cause de leurs propriétés, les rayons X sont utilisés dans divers domaines et pour différents intérêts. Ils sont capables de donner des informations sur les structures des cristaux.

Le principe d'analyse par diffraction des rayons X consiste en une interaction de ces derniers avec la matière à analyser. Il s'agit des interactions corpusculaires photons X-électrons, les interactions photons-noyaux sont négligeables.

b) Loi de Bragg

Bragg proposa une explication des angles observés pour les faisceaux diffractés par un cristal. Il y a diffraction d'un rayonnement X par un milieu cristallin, lorsque les rayons réfléchis par deux plans voisins de même famille de plan (hkl) ont une différence de marche d'un nombre entier de longueurs d'onde.

$$\delta = n \lambda \quad \text{II.5}$$

Où δ est la différence de marche entre deux rayons réfléchis sur deux plans voisins.

λ est la longueur d'onde du rayon X incident θ (Figure II. .3).

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{II.6}$$

Où d est la distance perpendiculaire entre les plans, θ l'angle d'incidence du rayon.

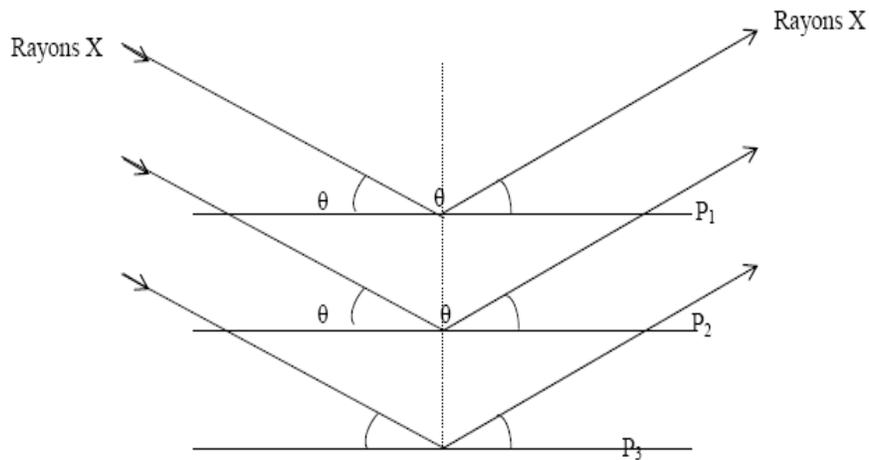


Figure. II.3 : Diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'un cristal

c) Appareillage

Les analyses ont été effectuées par la technique de diffraction sur poudre, à l'aide d'un diffractomètre de marque (PANALYTICAL EMPYREAN) au laboratoire LMDM de l'université de Constantine, lié à un microordinateur (Figure II.4). Le faisceau des rayons X est généré par une anticathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ en utilisant la radiation K_{α} dans l'intervalle d'angle 2θ situé entre 5° à 120° .

Nous avons travaillé avec une haute tension du générateur de rayons X de 40 kV et une intensité du courant de 40 mA et un pas de $0,0263^{\circ}/s$.

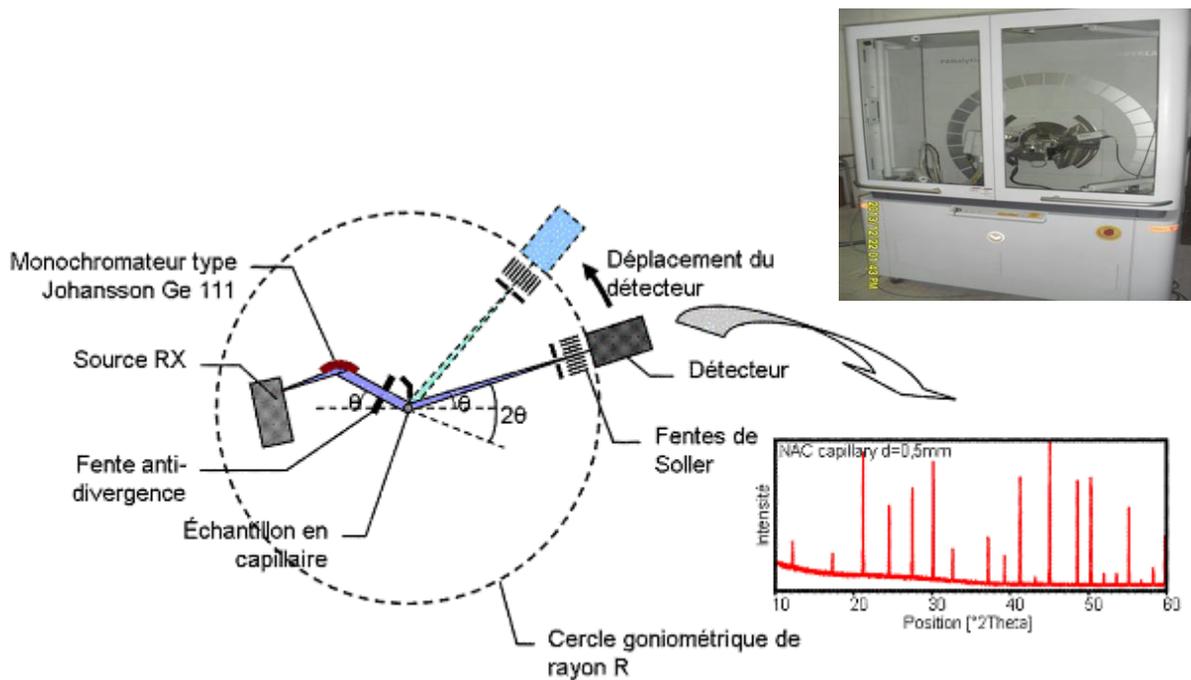


Figure. II.4 : Schéma d'un diffractomètre à compteur.

III.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous avons effectué des observations à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de marque TESCAN VEGA TS 5130 MM, disponible au LMDM. Cet appareil permet de visualiser la morphologie des échantillons après chaque étape de leur préparation. Les images ont été réalisées en électrons secondaires. La tension d'observation est comprise entre 5 et 20 kV (le zinc est un bon transmetteur de charge).

Le mode de préparation des échantillons est une étape essentielle pour réaliser les images au MEB. Une faible quantité de poudre 1 mg est déposée sur un support métallique recouvert d'un adhésif en carbone. Cette préparation est ensuite suivie d'une métallisation à (Au ou Ag) en formant une couche d'épaisseur comprise entre 4 et 5 nm environ. L'objectif de cette couche est de faciliter le passage des électrons à travers l'échantillon et d'évacuer le reste vers le bord de ce dernier.



Figure. II.5 : Microscope électronique à balayage (MEB)

III.4. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) est une méthode basée sur l'analyse des interactions électrons – matière lors du bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électrons de haute énergie, ≈ 200 kV. Elle permet l'étude de la microstructure des matériaux, la mise en évidence de l'ordre local des structures et donne des informations sur l'état des interfaces. C'est un moyen complémentaire de la diffraction des rayons X dans l'étude des nanoparticules ou des films minces.

La MET couplée à d'autres techniques permet de recueillir des informations à caractères divers :

- * *Morphologiques* : taille et forme de poudres très fines, existence de domaines différents (amorphes ou cristallins, ferromagnétiques ou magnétiques,...).
- * *Cristallographiques* : identification des structures cristallines, réseaux de Bravais, paramètres de la maille, groupe spatial...
- * *Chimiques* : analyse élémentaire quantitative par spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDX).

Selon le problème à étudier, il existe deux modes de fonctionnement, qui dépendent des tensions appliquées à la lentille de l'objectif et à la lentille de diffraction : le mode image et le mode diffraction.

i) Modes Image et haute résolution (METHR)

Dans le mode Microscopie Electronique à haute résolution ou HRTEM en Anglais, la formation de l'image est possible lorsque le plan objet de la lentille de diffraction est confondu avec le plan image de la lentille de l'objectif. Lors de l'interaction électrons – particule, une figure d'interférence peut se former entre les électrons diffractés (déviés) avec les électrons transmis en ligne directe. Cette figure d'interférences est une image du potentiel périodique créé par les atomes, les taches claires correspondant aux positions des atomes. L'utilisation de ce mode permet d'observer les défauts, les joints de grains et les dislocations dans les matériaux. Les distances interréticulaires ainsi que les angles entre les plans atomiques observés sont déduits à partir de la transformée de Fourier des images METHR

ii) Mode Diffraction (SAED)

La diffraction des électrons par les plans atomiques est une méthode permettant de visualiser les directions dans lesquelles vont les électrons et de déterminer les éléments de symétrie ainsi que de caractériser le matériau (paramètres de maille, groupe d'espace, ...) donc sa structure cristallographique. La formation du cliché de diffraction est possible en changeant la tension dans les lentilles électromagnétiques.

Les observations des nanoparticules ont été réalisées ont été réalisées avec un MET de marque JEOL JEM 2100 UHR équipé avec un filament LaB6 et fonctionnant à 200 kV. Les images ont été recueillies avec une caméra CCD de 7 mégapixels, couplée au logiciel DIGITALMICROGRAPH..

III.5. Spectrophotométrie UV visible

La spectrophotométrie d'absorption UV-visible constitue la méthode la plus simple et la plus rapide pour caractériser une solution contenant des nanoparticules d'un semi-conducteur. Elle renseigne sur la quantité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde. Cette technique permet, tout d'abord, de vérifier la présence des nanocristaux puisqu'ils possèdent des niveaux d'énergie discrets, ce qui se traduit par la présence de pics d'absorption sur le spectre.

La position des pics d'absorption donne ensuite l'énergie des niveaux excités. La forme et la largeur de ces pics nous renseignent sur l'énergie du gap et la dispersion en taille des nanoparticules.

L'absorbance $A(\lambda)$ d'un faisceau lumineux monochromateur d'intensité I_0 , par un milieu isotrope est définie par la loi de Beer-Lambert. Comme une entité proportionnelle à la longueur ℓ (cm) du trajet optique suivi par le faisceau et la concentration c (mol. L⁻¹) des espèces absorbantes en solution :

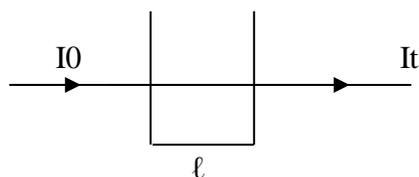
$$A(\lambda) = -\log_{10}\left(\frac{I_t}{I_0}\right) \quad \text{II.7}$$

Avec I_t l'intensité transmise définie par :

$$I_t = I_0 e^{-\alpha \ell c} = I_0 10^{-\varepsilon_\lambda \ell c} \quad \text{II.8}$$

$$\alpha = \ln(10) \varepsilon_\lambda \quad \text{II.9}$$

α est le coefficient d'absorption (m³. mol⁻¹. cm⁻¹). On peut donc en déduire l'expression de l'absorbance en fonction de l'épaisseur ℓ de la cuve et la concentration c de la solution étudiée



$$A(\lambda) = \varepsilon_\lambda \ell c \quad \text{II.10}$$

ε_λ est le coefficient d'extinction optique ou molaire (L.mol⁻¹.cm⁻¹).

Nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-visible de marque SHIMADZU UV3101 PC au laboratoire LMDM à double faisceau dont la gamme spectrale s'étend de 190 nm (U.V) à 3200 nm (proche IR) figure II.6 , qui est constitué des éléments suivants :

- la source de rayonnement constituée en général par deux lampes, l'une à décharge (deutérium) pour émettre dans l'ultraviolet (190-360 nm) et l'autre à filament de tungstène

pour le domaine visible (360-800 nm). La gamme de mesure est atteinte par une simple commutation de source.

- un monochromateur dont le rôle est d'isoler le rayonnement sur lequel se fait la mesure, qui est constitué par des lentilles convergentes et un réseau de diffraction.
- une chambre noire qui contient l'échantillon à caractériser et la référence.
- un détecteur (photodiode et photomultiplicateur).

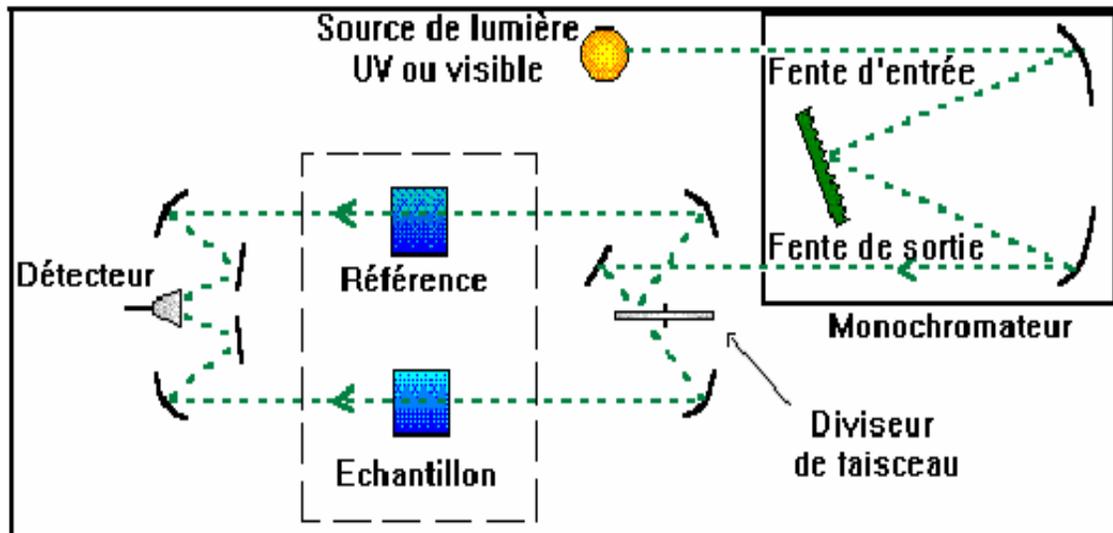


Figure II.6. Spectrophotomètre UV-visible à double faisceau

III.6. Photoluminescence (P L)

La photoluminescence est un domaine qui a connu un grand développement depuis les années 1970.

La photoluminescence est une puissante technique optique permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs, les poudres et les isolants. La photoluminescence peut servir à :

- étudier la configuration des bandes d'énergie des solides de même que leurs niveaux d'impuretés.
- déterminer l'énergie de gap de l'échantillon.
- localiser les défauts dans le cristal.
- nous renseigner d'une manière générale sur la qualité du produit final.

- mettre en évidence les niveaux quantiques provenant de l'empilement de semiconducteurs ayant des gaps d'énergie différents.

Le principe de La photoluminescence (PL) est d'exciter des électrons de la bande de valence de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction. Après un certain temps, l'électron se recombine et retourne dans la bande de valence avec émission d'un phonon, d'un photon ou dans certains cas d'un électron Auger. La PL s'intéresse au cas d'un photon émis.

On appelle luminescence l'émission de tout rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge, qui n'est pas d'origine purement thermique. Elle peut être provoquée de différentes façons, notamment en irradiant le matériau considéré avec des photons (photoluminescence), des rayons X (roentgénoluminescence ou luminescence X), des électrons accélérés (cathodoluminescence), des particules α ou β (radio luminescence) ou encore par application d'un champ électrique (électroluminescence).

Le phénomène de luminescence se décompose toujours au moins en deux phases: l'excitation du système électronique de la substance et sa désexcitation au cours de laquelle l'émission lumineuse se produit. Excitation et émission peuvent être séparées par des phases intermédiaires, ce qui conduit en particulier à distinguer deux types d'émission lumineuse: la fluorescence lorsque l'émission suit presque instantanément l'excitation (τ de l'ordre de 10^{-8} s) et la phosphorescence quand l'émission persiste au bout d'un temps plus long (τ pouvant aller de la fraction de seconde à plusieurs jours).

b) Description du spectromètre

Pour les propriétés optiques ; nous avons caractérisé nos échantillons à l'aide de la spectroscopie de luminescence. les mesures de photoluminescence Ont été effectués au laboratoire du Département Laser du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) à l'aide d'un spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 55, piloté par un ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL WinLab (Figure II.7).



Figure II.7: Spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 55

Cet appareil est une installation spectroscopique entièrement automatisée qui se compose de deux parties interdépendantes : l'unité optique et l'unité de contrôle des mesures et de traitement des données.

Le schéma optique de l'appareil est illustré sur la Figure II.8. La source lumineuse est une lampe à Xénon de puissance 150 W. Le faisceau lumineux émis par la lampe est focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur d'excitation dont le rôle est de sélectionner la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon qui est dans notre cas de 325 nm. Une partie du faisceau sortant est dirigée vers un détecteur de contrôle (photodiode de référence) au moyen d'une lame semi-transparente (Beam splitter). Le rayonnement de luminescence émis par l'échantillon est dirigé vers le monochromateur d'émission. Après la sélection de la longueur d'onde d'émission, l'intensité correspondante est mesurée par le photomultiplicateur.

L'intensité du faisceau excitateur, nécessaire à la détermination du rendement quantique η , est mesurée à l'aide de la photodiode de référence. Le signal électrique analogique des photomultiplicateurs est transformé en signal digital.

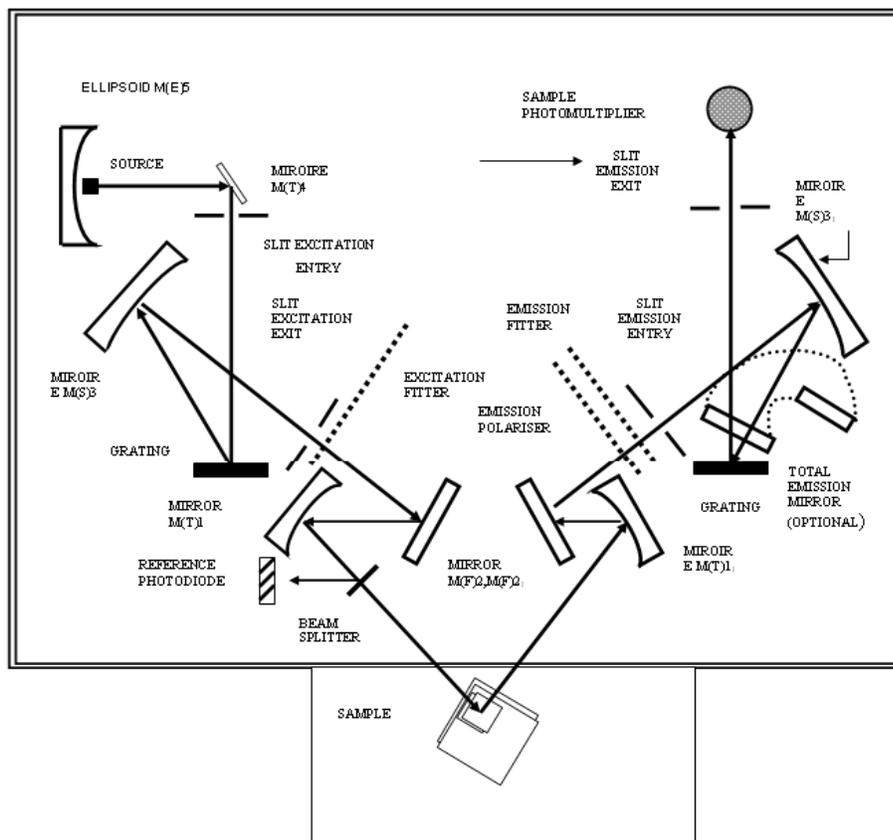


Figure II.8: Schéma optique du spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 55

IV. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons répertorié les produits chimiques utilisés, les différentes étapes de synthèse de la zéolithe Y et des nanocomposés ZnS/Zéolithe Y, ainsi que les méthodes de caractérisation permettant d'étudier leur propriétés optiques et structurales (spectrophotomètre UV-visible, FTIR, DRX, MEB, XRF, PL, MET, METHR et SAED) de nos échantillons.

Chapitre III

Etude des propriétés structurales et optiques des nanocomposés ZnS/ faujasite Y

I. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier les propriétés structurales, vibrationnelles et optiques des nanocomposites ZnS/faujasite Y aux divers stades de leur élaboration, selon le protocole présenté dans le chapitre II.

II . CARACTERISATIONS DES ECHANTILLONS AVANT IRRADIATION

II.1 Morphologie des échantillons par MEB

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) en mode de champ d'électrons rétrodiffusés ont permis de visualiser la morphologie des échantillons de NaY , ZnY et ZnY-RSH données par la Figure III.1 .

La Figure III.1 (a) présente la morphologie de la zéolithe NaY, synthétisée selon le protocole cité dans le paragraphe 2.1 du chapitre II. NaY se présente sous forme poreuse. La taille des pores observables par cette technique est de l'ordre de 2 à 3 μm .

La morphologie de la zéolithe obtenue après échange ionique (notée ZnY) est différente de celle de NaY comme le montre la Figure III.1b. On constate un allongement des cristallites. L'incorporation du zinc améliore l'observation et permet une plus grande netteté des images MEB. En présence de thiol à la surface des échantillons paraît plus homogène. La forme allongée des cristallites et la diminution de la taille des pores, observées après échange ionique, se confirment comme présenté dans la Figure III.1c. A ce stade, les échantillons se présentent sous forme d'aiguilles de taille 5 à 10 μm . L'ajout de RSH semble favoriser une organisation des atomes de la zéolithe selon une direction privilégiée.

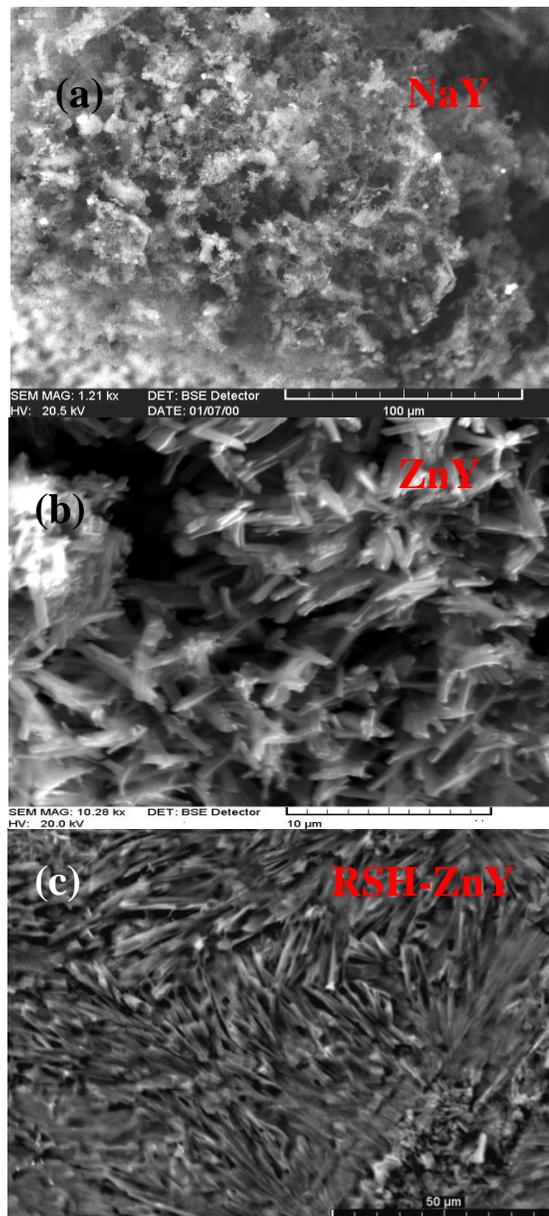


Figure III.1 : Images MEB de : a) zéolithe NaY, b) ZnY, c) ZnY-RSH.

II.2 Etude Structurale par Diffraction de Rayons X

II.2.1 Zéolithe ZnY

Nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour étudier la nature et la structure de la phase présente dans l'échantillon préparé.

La diffraction des rayons X de la faujasite NaY obtenue par sol-gel et séchée a 100 °C ne présente aucun pic, ce qui permet de déduire que cette zéolithe à un caractère amorphe.

Le spectre de diffraction de rayons X de la zéolithe ZnY, obtenue par voie sol-gel et calcinée à 550 °C, est représenté sur la figure III.2. Le spectre est enregistré sur un intervalle 2θ allant de 15° à 80°. Les pics effilés de ce spectre témoignent d'une bonne qualité structurale de ZnY. Conformément au fichier JCPDS (fiche N° 81-0708), les raies de diffraction caractéristiques de ZnY correspondant à celles de la phase $Zn_{27,23}(Si_{137}Al_{155}O_{384})$.

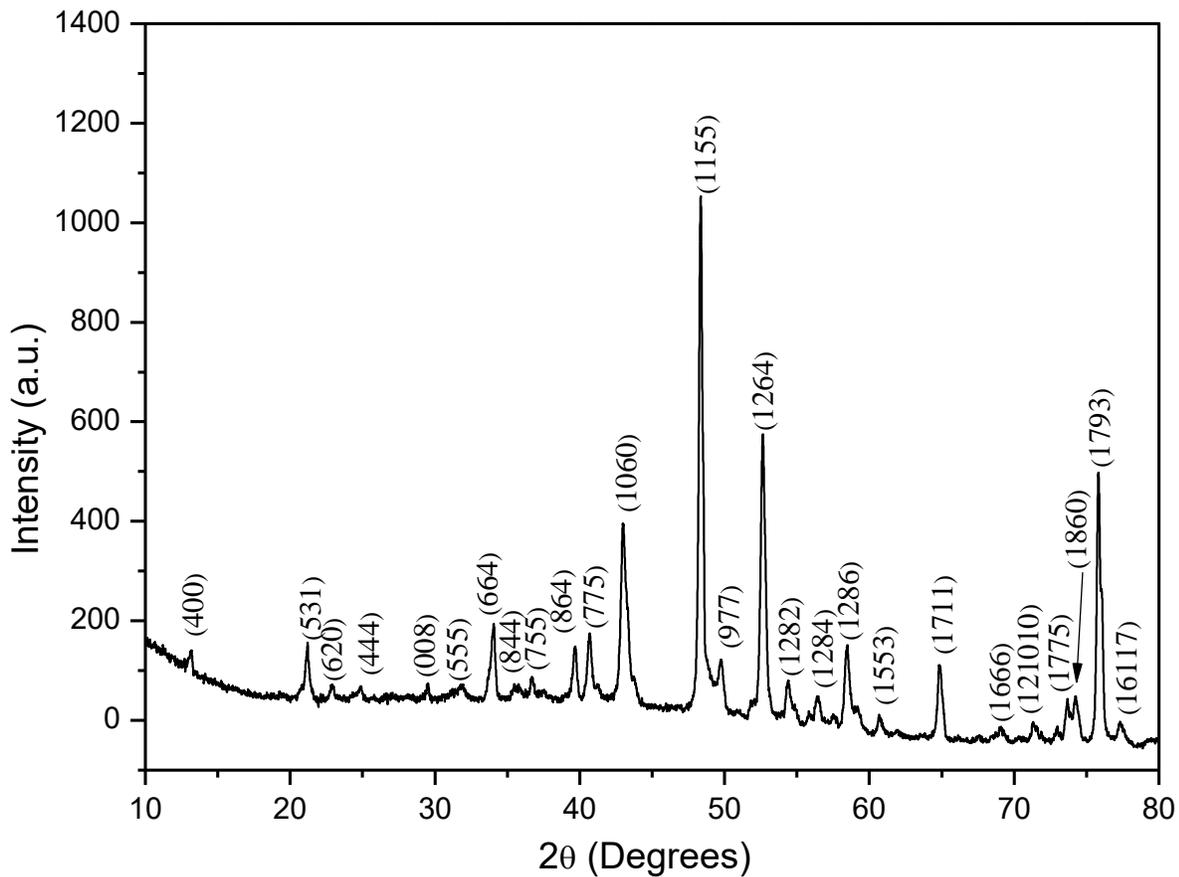


Figure III.2 : Diffractogramme des rayons X de la zéolithe ZnY calcinée à 550 °C

Le tableau III.1 regroupe les positions des pics les plus intenses, les plans correspondants, ainsi que les valeurs calculées des distances inter-réticulaires (d) et du paramètre de maille (a). Une estimation du paramètre de maille donne une valeur moyenne $a = 2,447$ nm. Celle-ci est en bonne accord de la valeur du fichier JCPDS-ICDD ($a = 2,446$ nm).

Tableau III.1 : Identification des pics de diffraction X de la zéolithe ZnY

Phases	2 θ (°)	Plans (hkl)	d (nm)		a (nm) calculée
			Valeur calculée	Fichier ICDD	
Zn ₂₇ , 23(Si ₁₃₇ Al ₅₀ O ₃₈₄)	14,20	(400)	6,23196	6,11721	2,49279
	21,30	(531)	4,16798	4,13599	2,46581
	22,89	(620)	3,88193	3,86886	2,45515
	24,94	(444)	3,56729	3,53177	2,47149
	29,20	(008)	3,05583	3,05860	2,44466
	31,60	(555)	2,82900	2,82542	2,44998
	34,08	(664)	2,62859	2,60839	2,46584
	35,78	(844)	2,50750	2,49734	2,45684
	36,56	(755)	2,45577	2,45921	2,44346
	39,67	(864)	2,27012	2,27187	2,44499
	40,74	(775)	2,21293	2,20628	2,45426
	43,00	(1060)	2,10171	2,09818	2,45100
	48,26	(1155)	1,88421	1,88781	2,46392
	49,78	(977)	1,83018	1,82889	2,44861
	52,49	(1264)	1,74189	1,74777	2,43864
	54,40	(1193)	1,68515	1,68450	2,44783
	56,44	(1195)	1,62899	1,62405	2,45432
	58,82	(1286)	1,56862	1,56646	2,45026
	60,75	(1553)	1,52332	1,52042	2,45156
	64,95	(1711)	1,43460	1,43439	2,44724
	69,25	(1666)	1,35564	1,35107	2,45517
	71,49	(121010)	1,31857	1,31927	2,44558
	73,65	(1775)	1,28514	1,28428	2,44853
	74,30	(13119)	1,27550	1,27036	2,45679
75,70	(1793)	1,25535	1,25688	2,44391	
77,32	(15117)	1,23304	1,23116	2,45063	
<a> (nm)					2,45382

II.2.2 Zéolithe ZnY en présence de RSH (ZnY-RSH)

Le diagramme de diffraction des rayons X de ZnY-RSH (rapport R = 20) avant irradiation est similaire à celui de ZnY. Il est intéressant de noter que, mis à part les autres pics de ZnY, les réflexions situées à 2θ des valeurs de $21,30^\circ$, $40,74^\circ$, $43,00^\circ$, $52,49^\circ$ et $58,82^\circ$ disparaissent et de nouveaux pics de faible intensité sont observés à $2\theta = 36,04^\circ$, $43,68^\circ$, $63,80^\circ$, $80,16^\circ$ et $82,02^\circ$. Le décalage de certains pics est probablement dû à une distorsion de la zéolithe ZnY après l'ajout de thiol.

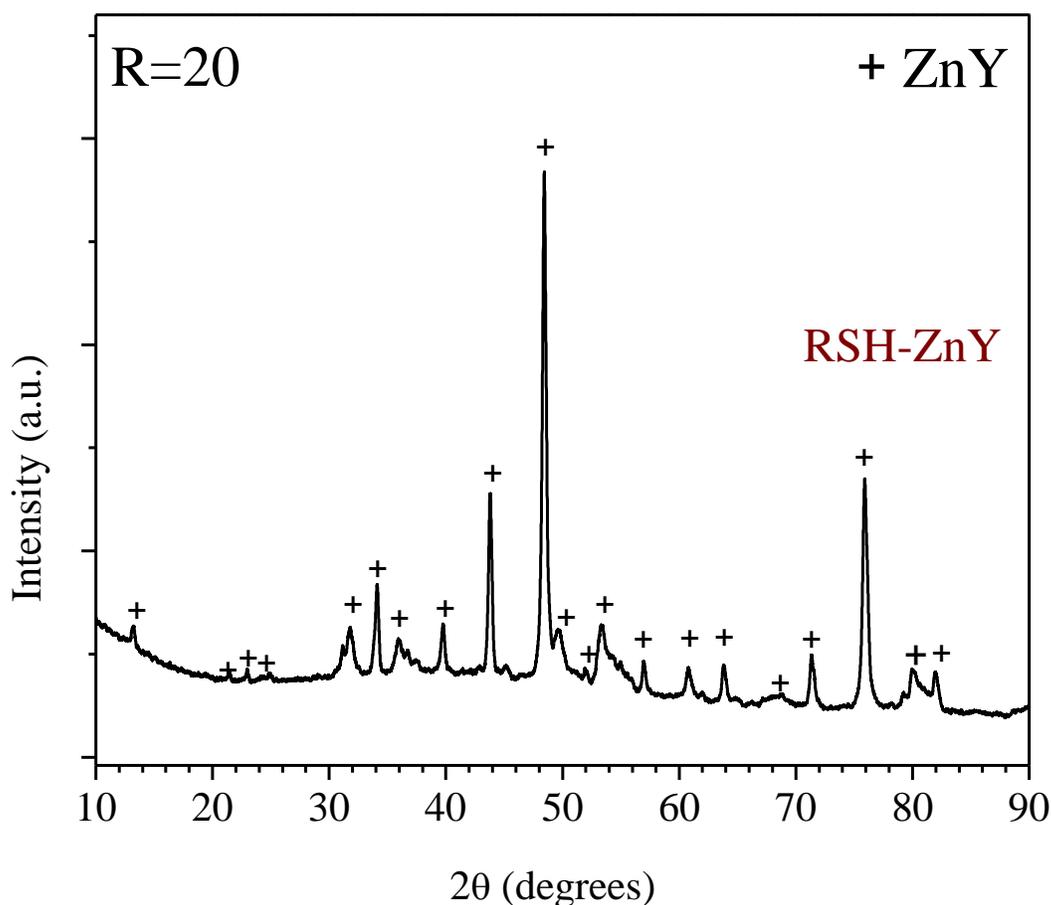


Figure III.3 : Spectre de diffraction des rayons X de ZnY-RSH

II.3 Etude par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Nous avons considéré ici l'intervalle de 4000 à 400 cm^{-1} (moyen infrarouge) où se trouvent la plupart des bandes fondamentales et certaines harmoniques et combinaisons des vibrations de

valence et de déformation des groupements fonctionnels composant les minéraux.

Toutes les molécules sont composées d'atomes ou de groupements fonctionnels liés par des liaisons chimiques, et qui vibrent les uns par rapport aux autres. Schématiquement, les liaisons fonctionnent comme des ressorts qui relient des masses. Chaque groupement a son propre jeu de fréquences vibrationnelles qui se trouvent dans le domaine infrarouge.

L'absorption d'une radiation infrarouge est liée aux mouvements moléculaires périodiques (les vibrations). L'absorption de la radiation se produit quand la vibration moléculaire implique un changement périodique du vecteur électrique (moment dipolaire) dont la fréquence est la même que celle de la radiation incidente. L'énergie électromagnétique (radiation) est transformée en énergie mécanique (vibration).

La liaison O-H est suffisamment polaire, donc les vibrations correspondantes créent des absorptions d'intensité élevées dans le spectre. Les fréquences d'élongation O-H sont très sensibles à l'environnement cristallographique, en particulier s'il y a formation de «liaisons» hydrogène avec un atome d'oxygène du proche voisinage.

Les vibrations caractéristiques des zéolithes se situent entre 1355 et 300 cm^{-1} . Elles peuvent être classées en deux catégories, selon qu'elles sont intra ou intertétraèdres.

- Les vibrations des constructions O-T-O (T = Si ou Al) sont des vibrations internes aux tétraèdres, faiblement affectées par les modifications du réseau.
- Les vibrations des constructions T-O-T sont des vibrations externes aux tétraèdres et dépendent de la nature du réseau et de sa symétrie.

Comme le silicium et l'aluminium possèdent des masses atomiques très proches, il est difficile de les distinguer par spectroscopie infrarouge.

Le spectre FTIR de la zéolithe NaY est présenté sur la figure III.4. Il comporte plusieurs bandes de vibration. Dans le domaine 1300 à 400 cm^{-1} , caractéristique des zéolithes, le spectre FTIR présente deux types de bandes : soit des bandes larges et intenses, soit des pics fins de moindre intensité. Deux bandes d'absorption sont du premier type et sont situées dans les intervalles $1355\text{--}840\text{ cm}^{-1}$ et $583\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. La première est due à l'élongation asymétrique du groupement O-Si-O (1079 cm^{-1}). La seconde correspond au mode de déformation de la liaison T-O (469 cm^{-1}).

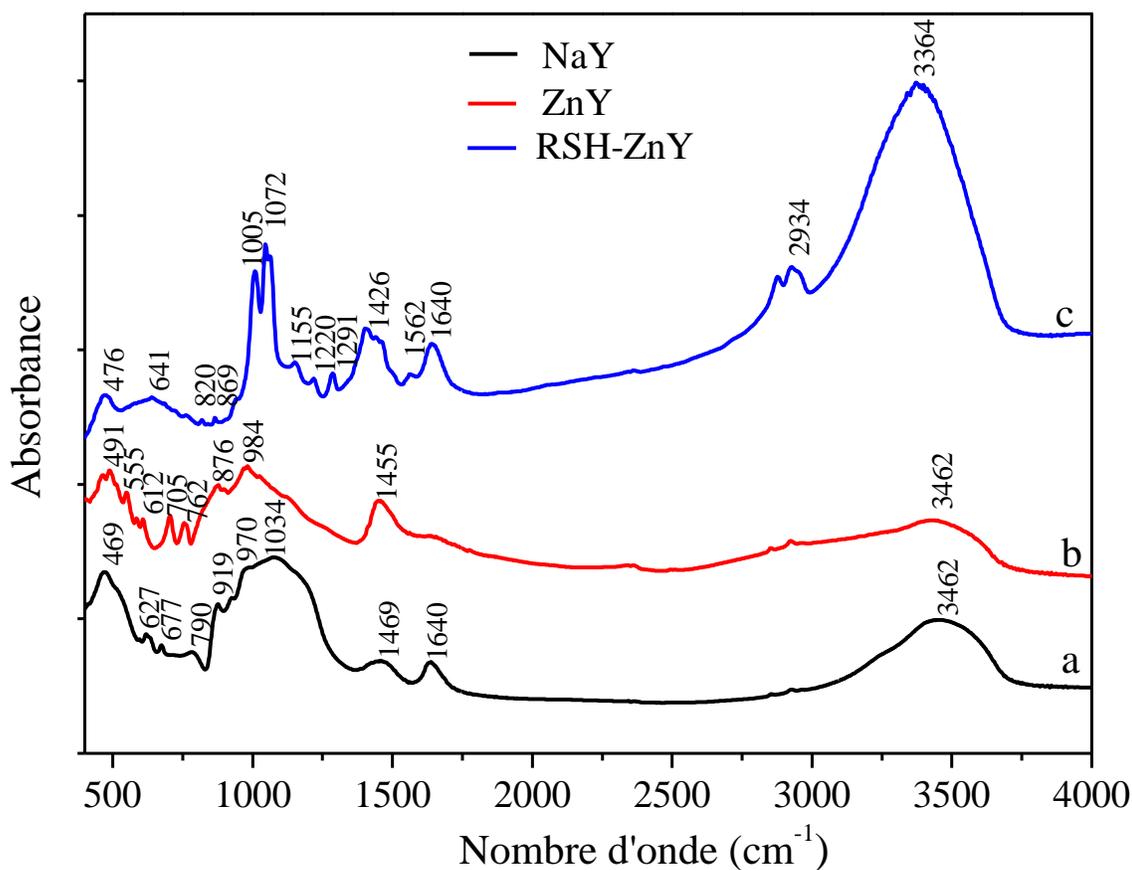


Figure III.4: Spectre FTIR de a) NaY, b) ZnY, c) RSH-ZnY

Les vibrations relatives aux constructions O-T-O internes aux tétraèdres regroupent ces deux bandes, ainsi qu'un pic situé à 720 cm^{-1} . Celui-ci est relatif au mode d'élongation symétrique Al-O [125].

Les trois pics d'absorption (624 , 782 et 874 cm^{-1}) sont relatifs aux vibrations des liaisons entre les tétraèdres. Ces vibrations sont sensibles à l'arrangement des secondes unités de construction de la charpente zéolithique.

Le premier pic (624 cm^{-1}) est attribué à Si-O-Na^+ . Ce type de vibration n'est observé que dans les zéolithes dont la structure comporte des prismes formés par une double chaîne à 4 ou 6 tétraèdres (zéolithes A, X, Y... chabasite) [126,127].

Les deux vibrations se produisant aux nombres d'ondes 782 et 874 cm^{-1} sont affectées aux modes d'élongation respectivement symétrique et asymétrique de la liaison T-O-T entre deux tétraèdres.

La figure III.5b illustre les spectres FTIR de la zéolithe ZnY obtenue après échange ionique $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$.

Tableau III.2 : Identification des fréquences de vibration

ν (cm^{-1})	NaY	ZnY	ZnY-RSH	Type de vibration
469	X	X	X	Déformation des liaisons T-O
543		X	X	Elongation de la liaison Zn-O
624	X	X	X	Elongation symétrique des groupements Si-O-Na
679	X	X	X	Déformation angulaire des liaisons Al-O
782	X	X	X	Elongation symétrique des groupements Si-O-Al ou Si-O-Si
874	X			Elongation asymétrique des groupements Si-O-Si
904		X	X	Elongation de la liaison Zn-O-Si
1079	X	X	X	Elongation asymétrique des groupements O-Si-O
1156			X	Elongation symétrique de la liaison S-O
1410			X	Déformation des liaisons C-O-H
1469	X	X		Déformation des liaisons H-OH
1646			X	Elongation symétrique de la liaison C-O
3467	X	X		Groupements hydroxyle Si-OH

Dans le domaine $1300 - 400 \text{ cm}^{-1}$, on note la présence de sept bandes de vibration au lieu de six précédemment. La nouvelle bande, située à 543 cm^{-1} , est assignée à la vibration d'élongation de la liaison Zn-O. On constate en outre la présence d'une bande située à 904 cm^{-1} que nous attribuons à la vibration d'élongation de la liaison Zn-O-Si. Cette bande apparaît au détriment de la bande de vibration asymétrique Si-O-Si, située à 874 cm^{-1} , qui disparaît après échange ionique. Le reste des bandes est identique dans les deux spectres [126,127].

La figure III.7 montre le spectre FTIR de ZnY en présence de thiol. Ce spectre présente, en plus des bandes observées sur les spectres des figures III.5 et III.6, trois bandes d'absorption situées aux nombres d'ondes : 1156 , 1410 et 1645 cm^{-1} . Ces bandes sont assignées aux vibrations respectives d'élongation symétrique de la liaison S-O, de déformation des liaisons C-O-H, et d'élongation de la liaison C-O. On note également une forte absorption dans le domaine de 3400 à 2900 cm^{-1} due à la présence des groupements hydroxyle.

III CARACTIRISATION DES ECHANTILLONS APRES IRRADIATION γ

III.1 Introduction

Le mécanisme de croissance des nanoparticules de ZnS au cours de l'irradiation a été étudié à l'aide de la radiolyse impulsienne. Dans cette technique, les spectres d'absorption des espèces formées sont enregistrés juste après l'impulsion. L'évolution de l'absorbance avec le temps est détectée à une longueur d'onde donnée.

La synthèse des nanoparticules semi-conductrices fait généralement intervenir les méthodes chimiques les plus connues, comme celles dites de préparation par précipitation ou par sol-gel. De nombreuses méthodes ont été développées afin d'élaborer des nanoparticules semi-conductrices dans différentes matrices, les zéolithes, [128,129] les verres [130] et les micelles [131,132]. Cependant, ces méthodes ne permettent pas de bien contrôler la taille des nanoparticules ainsi que leur monodispersité, notamment des particules de toute petites tailles (quelques nanomètres) avec des propriétés bien particulières. Par contre, la synthèse radiolytique, qu'elle soit continue ou impulsienne, rend possible la synthèse de nanoparticules dont la taille, et par conséquent, les propriétés optiques sont contrôlables par la dose ou le débit de dose d'irradiation.

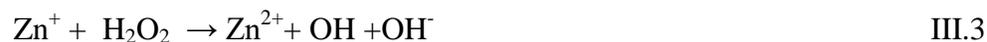
La formation de nanomatériaux sous l'effet d'un rayonnement ionisant nécessite des conditions expérimentales particulières. Dans une solution aqueuse, la synthèse des particules pendant l'irradiation peut se faire en plusieurs étapes. Elle commence par la formation de monomères (atomes métalliques ou molécules isolées de sulfure de Zn, Pb), suivie par la nucléation puis la croissance des agrégats. Selon les propriétés recherchées des nanoparticules, notamment une très petite taille finale, l'ajout d'un agent stabilisant, par exemple un polymère ou un ligand, est indispensable. Le rôle de ce dernier est principalement de ralentir puis stopper le processus de croissance et d'empêcher la formation des particules de taille plus grande. La nature et la concentration des ligands ou des polymères ont donc un effet direct sur la taille finale de la particule. De ce fait, la formation de nanoparticules avec les propriétés recherchées repose non seulement sur le choix des précurseurs mais aussi sur un choix judicieux du stabilisant [1].

Nous nous proposons de préparer par radiolyse du thiol (RSH) en présence d'ions Zn^{2+} , des nanoparticules semi-conductrices de ZnS de petites tailles et mono dispersées stabilisées dans les structures poreuses de la zéolithe Y. Dans ce cas RSH a un double rôle. D'une part c'est la source de soufre; d'autre part, il joue un rôle de surfactant favorisant la stabilité des nanoparticules formée sous radiolyse en solution aqueuse. Afin de réaliser la synthèse de ces nanoparticules, des expériences préliminaires ont été faites dans le but d'optimiser les conditions permettant leur formation. Pour cela, nous avons étudié l'effet de deux paramètres : le rapport des concentrations, du thiol et du précurseur $[RSH]/[Zn^{2+}]$ et l'effet de la dose d'irradiation. Les propriétés optiques des nanoparticules ainsi formées ont été étudiées par les spectroscopies d'absorption et d'émission.

III.2 Principe de la radiolyse

III.2.1 Radiolyse du zinc

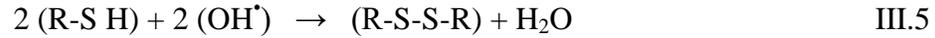
L'irradiation d'un solvant contenant des ions métalliques conduit à des réactions d'oxydoréduction de ces derniers avec les radicaux et les solutés. Les ions monovalents Zn^+ formés sont instables. Ils disparaissent par réaction soit avec d'autres ions Zn^+ soit avec les produits de radiolyse (H_2O_2 ; OH^{\bullet}), selon les réactions suivantes :





III.2.2 Radiolyse des thiols

En cours d'irradiation, les groupements thiols (SH) sont oxydés par les radicaux hydroxyle (OH[•]) et il y a formation de ponts disulfures.



Ils peuvent aussi réagir avec les électrons solvatés selon la réaction suivante :



III.2.3 Radiolyse d'une solution d'ions Zn²⁺ en présence d'un thiol

La radiolyse d'une solution d'ions Zn²⁺ en présence de thiol conduit à la formation des molécules de sulfure de zinc, selon les deux étapes suivantes :

- Formations des ions Zn⁺.
- Production de SH[•] après interaction indirecte entre le thiol et les ions Zn⁺ (réaction III.7).



III.3 Étude Morphologique des Echantillons par MEB

III.3.1 Influence de la dose d'irradiation

La micrographie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour étudier l'influence de la dose d'irradiation et la concentration de thiol sur la morphologie des échantillons ZnY-RSH après irradiation. Des micrographies MEB typiques de ZnS/Y, illustrées par les figures III.5d et III.5f, révèlent la morphologie du nanocomposite sous forme de bâtonnets. Pour une faible dose d'irradiation (5kGy; R=20), on observe quelques petits nanofils de 2–3 μm de longueur (la figure III 6.a). Lorsque la dose d'irradiation élevée (20 kGy; R = 20), les nanofils sont plus en plus longs et nombreux (la figure III5.b). Ils sont plus rigides et prennent une morphologie semblable à celle des aiguilles, ce qui peut être lié à une meilleure cristallisation du produit.

Le changement est clairement observé sur la figure III.5d pour une dose élevée (20 kGy), une augmentations significative ont été observées à savoir une bonne cristallisation du produit , le nombre de nanofils et une augmentation de la longueur des nanofils 3 à 10 μm .

Ces résultats peuvent être liés à la formation de quantités importantes d'agrégats de ZnS en augmentant la dose d'irradiation. En effet, plus la dose d'irradiation est importante, plus la génération d'ions hydrogénosulfure (SH^-) est grande. Ceux-ci se combinent avec les cations Zn^{2+} pour produire des monomères ZnS, puis des amas. Les nanofils semblent émerger de la surface de la zéolithe les figures III.5(c,d). Ceci suggère que des nanocristaux de ZnS se forment dans la zéolithe, puis se développent vers l'extérieur, en raison de l'augmentation de leur nombre et de leur taille lorsque la dose et la concentration en thiol augmentent.

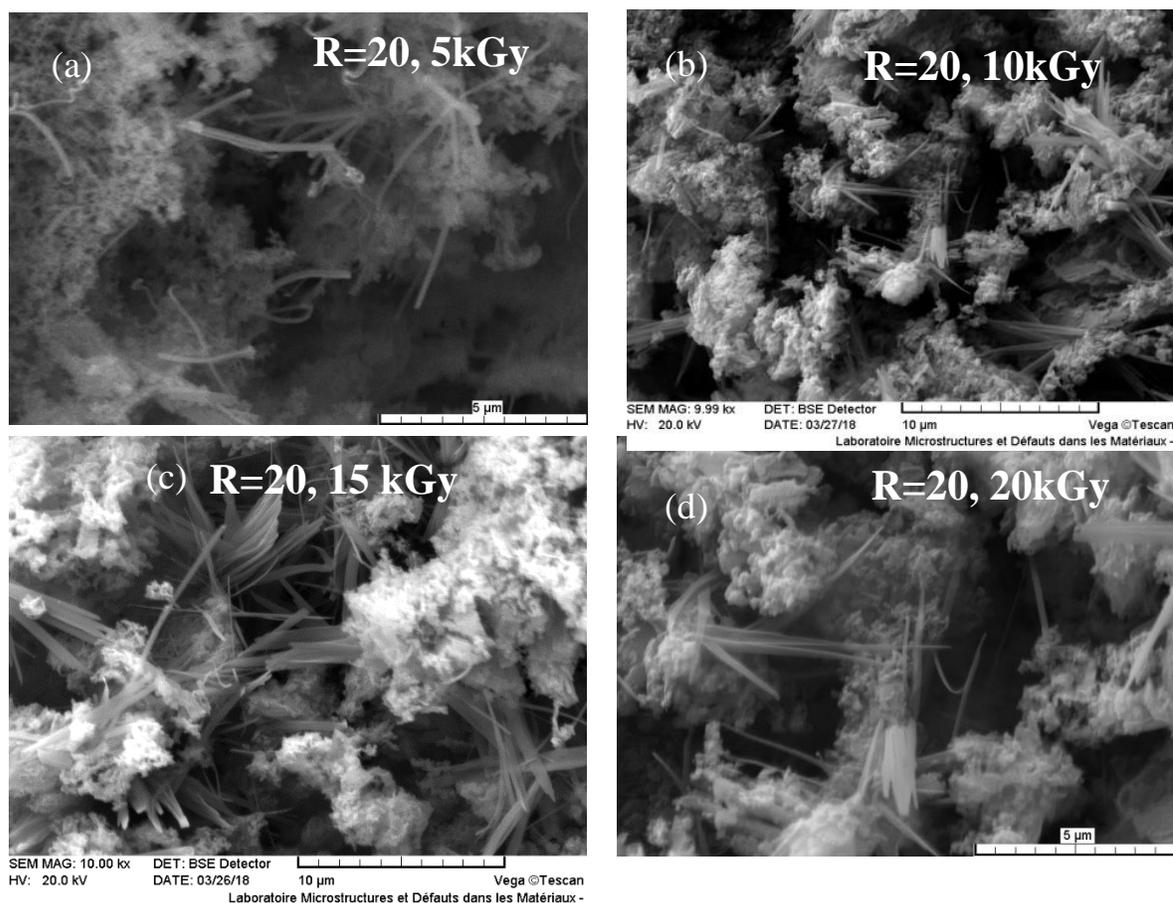


Figure III.5 : Image MEB de ZnS/Y pour différentes doses d'irradiation ; 5, 10, 15 et 20 kGy,

$$R = [\text{Zn}^{2+}] / [\text{RSH}] = 20.$$

III.3.2 Influence du rapport $R = [Zn^{2+}] / [RSH]$

Dans cette partie nous avons étudié l'influence de la concentration de thiol sur la morphologie de la surface des nanoparticules synthétisées. Des micrographies électroniques à balayage (MEB) du sulfure de zinc dans la zéolithe Y a différents rapports sont présentées sur les figures III.6 (a-d).

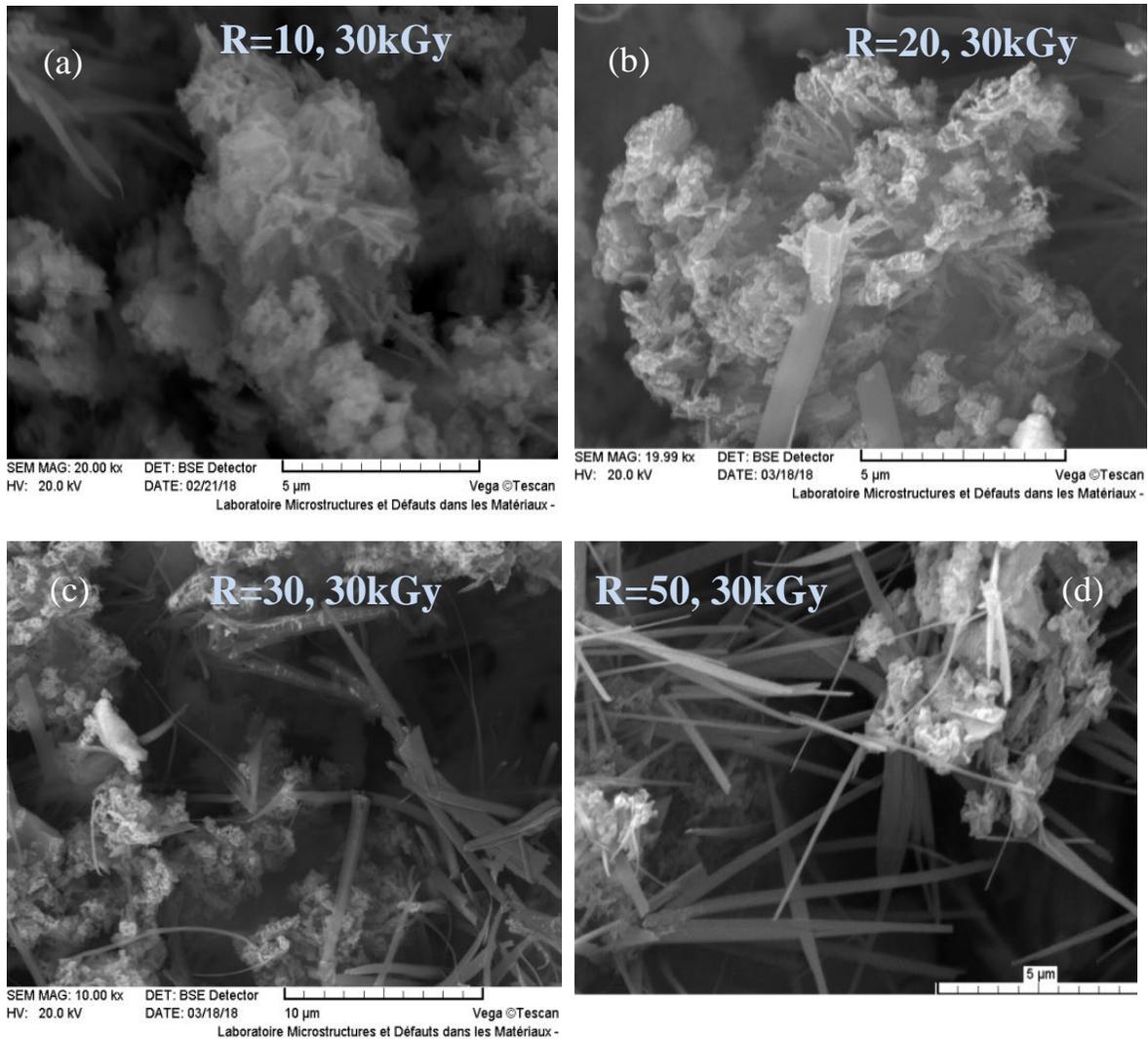


Figure III.6 : Image MEB de ZnS pour différents rapports $R = [Zn^{2+}] / [RSH] = 10, 20, 30$ et 50 ; Dose d'irradiation 30 kGy.

Pour l'échantillon (R=10 ; 30 kGy), on remarque qu'il n'y a pas de nanofils à la surface de l'échantillon, les nanoparticules sont formées à l'intérieur de la zéolithe et quand on augmente le rapport à 20, on note le début de l'émergence de certains nanofils comme illustré sur la figure III.6b. L'image MEB du sulfure de zinc piégé dans la zéolithe Y pour le rapport R=30 ayant subi une dose de 30 kGy est représentée sur la figure III.6c. Le changement de la morphologie est clairement observé, avec l'apparition des nanofils sur la surface de l'échantillon. Lorsque le rapport augmente, le nombre et la largeur de nanofils augmente comme indiqué dans les figures III.6 (b-d). Pour le rapport 50, comme le montre la figure III.6d, une augmentations significative ont été observées à savoir une bonne cristallisation du produit , le nombre de nanofils et une augmentation de la longueur des nanofils 3 à 10 μm .

III.4 Etude structurale par DRX

III.4.1 Influence de la dose

Nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour étudier la nature et la structure des phases présentes dans les échantillons RSH-ZnY après irradiation. Les diffractogrammes sont présentés sur la figure III.7, pour différentes doses d'irradiation (5, 10, 15, 20 et 30 kGy) avec un rapport $R = [\text{Zn}^{2+}] / [\text{RSH}] = 20$.

La figure III.7a montre le diagramme de DRX de RSH-ZnY pour le rapport $R = 20$ irradié à 5 kGy. Ce spectre est différent des spectres des figures III.2 et III.3 : les pics de ZnY s'affaiblissent ou disparaissent au détriment des nouveaux pics à $2\theta = 27,40^\circ$; $29,67^\circ$; $31,70^\circ$; $34,78^\circ$; $41,54^\circ$; $45,47^\circ$ et $66,33^\circ$ respectivement. Ces réflexions correspondent aux plans (102), (105), (107), (109), (1013), (1015) et (1118) de la structure hexagonale (würtzite) du semi-conducteur ZnS (JCPDS ICDD n ° 01 -089-2155; groupe d'espace P63mc).

Pour une dose de 5 kGy, le profil du diagramme DRX de cet échantillon montre un faible élargissement de la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (109). L'élargissement des raies de diffraction résulte de plusieurs paramètres tels que la taille des cristallites et les micro-contraintes qui existent au sein du réseau aussi bien que des phénomènes d'hétérogénéité en composition [133]. Si l'on considère, en première approximation, que la composition est homogène et les paramètres de maille sont quasiment identiques dans toute la série d'échantillons, la largeur de la raie de diffraction (109) témoigne de la tailles réduite des nanocristallites de ZnS. L'augmentation de la dose mène une renforcement des pics relatif à ZnS,

ce qui implique du nombre de plus en plus important des nanocristallites. L'élargissement des pics avec la dose témoigne de la tailles réduite de ZnS, L'augmentation de la dose provoque une augmentation de la fraction des ions Zn^{2+} et S^{2-} . En effet, les Figures III.7 (b a e) représentent les spectres de DRX pour l'effet de dose (10, 15, 20 et 30 kGy; R = 20). Ces spectres sont similaires au spectre de l'échantillon irradié a 5 kGy. L'effet de la dose d'irradiation sur les propriétés structurales du nanocomposite ZnS se manifeste particulièrement par un élargissement de la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (109) et une augmentation de l'intensité des pics relatif aux plans (102) et (105). Cela devrait être dû aux effets de remplissage des pores qui peuvent réduire le contraste de diffusion entre les pores et les nanocristaux de ZnS. Cette augmentation des intensités maximales est en accord avec les résultats rapportés dans la littérature [134].

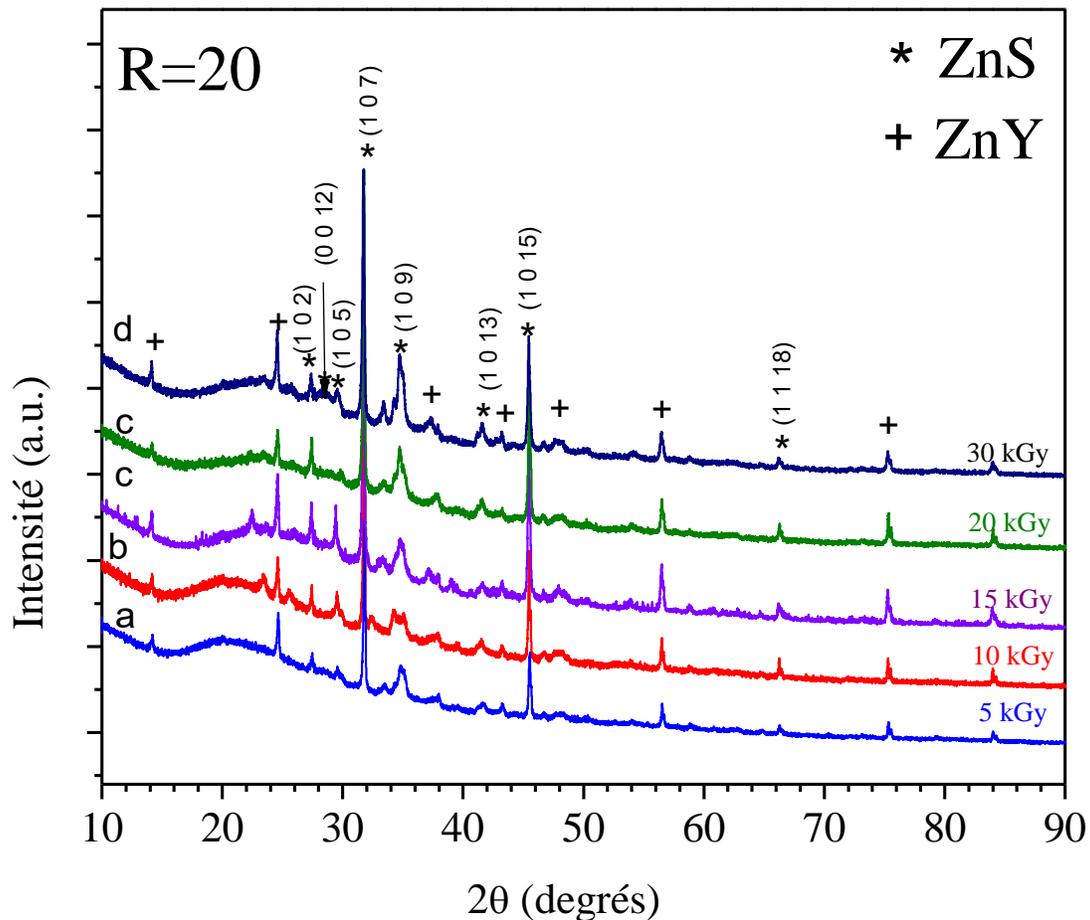


Figure III.7 : Diagramme de diffraction des rayons X des nanocomposites ZnS/Y pour les doses 5,10,15,20 et 30 kGy, le rapport R = 20, débit de dose 13.9 Gy min^{-1} .

L'augmentation significative de l'intensité du pic à $2\theta = 31,60^\circ$ pourrait s'expliquer par le fait que cet angle est partagé entre la zéolithe et la phase ZnS. La taille moyenne des nanocristaux de ZnS, estimée à l'aide du logiciel High Score, est comprise entre 10 et 16 nm (tableau III.3).

Tableau III.3 : Identification des pics de diffraction X et taille moyenne des nanocristaux de ZnS pour les doses 5, 10, 15,20 et 30 kGy, rapport $R = 20$.

Echantillon		d_{hkl}			Paramètres de maille		D (nm)
		(102)	(105)	(107)	a (nm)	c (nm)	
Dose (kGy)	5	3.2529	3.0035	2.5701	0.3829	3.7480	16
	10	3.2570	3.0304	2.5786	0.3824	3.7482	14
	15	3.2570	3.0304	2.5786	0.3815	3.7483	12
	20	3.2567	3.0144	2.5837	0.3805	3.7484	11
	30	3.2545	3.0305	2.5803	0.3803	3.7485	10

III.4.2 Influence du rapport $R = [Zn^{2+}]/[RSH]$

Après avoir étudié l'effet de la dose d'irradiation sur les propriétés structurales de l'échantillon RSH-ZnY, on passe à l'étude de l'influence du rapport $R = [RSH] / [Zn^{2+}]$ avec une dose de 30 kGy.

Les spectres de DRX pour les rapports 10, 15, 20, 30 et 50 avec une dose d'irradiation de 30 kGy sont présentés dans la figure III.8.

La figure III.8a montre le spectre DRX de RSH-ZnY ($R=20$; 30 kGy). Ce spectre est différent des spectres la figure III.2 et la figure III.3. De nouveaux pics de diffraction apparaissent à $2\theta = 27.40^\circ, 29.67^\circ, 31.70^\circ, 34.78^\circ, 41.54^\circ, 45.47^\circ$ et 66.33° . Ils correspondent respectivement aux plans (102), (105), (107), (109), (1013), (1015) et (1118), de la structure hexagonale (würtzite) du semi-conducteur ZnS (JCPDS ICDD n° 01 -089-2155; groupe d'espace P63mc).

Les figures III.8 (b à e) présentées les diffractogrammes DRX des échantillons après irradiation pour différents rapports R = 20, 10, 15, 30 et 50 ; Dose = 30 kGy, des différences limitées sont observées sur certains pics de ZnS lorsque le rapport R augmente, telles que l'élargissement du pic à $34,74^\circ$ et l'augmentation de l'intensité des pics à $27,37^\circ$ et $29,45^\circ$. Ces variations pourraient être dues aux effets de remplissage des pores qui peuvent réduire le contraste de diffusion entre les pores et les nanocristaux de ZnS. Cette augmentation d'intensités est en accord avec les résultats rapportés dans la littérature [131]. Par ailleurs une augmentation significative de l'intensité du pic à $2\theta = 31,60^\circ$ est observé, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que cet angle est partagé entre la zéolithe et la phase ZnS.

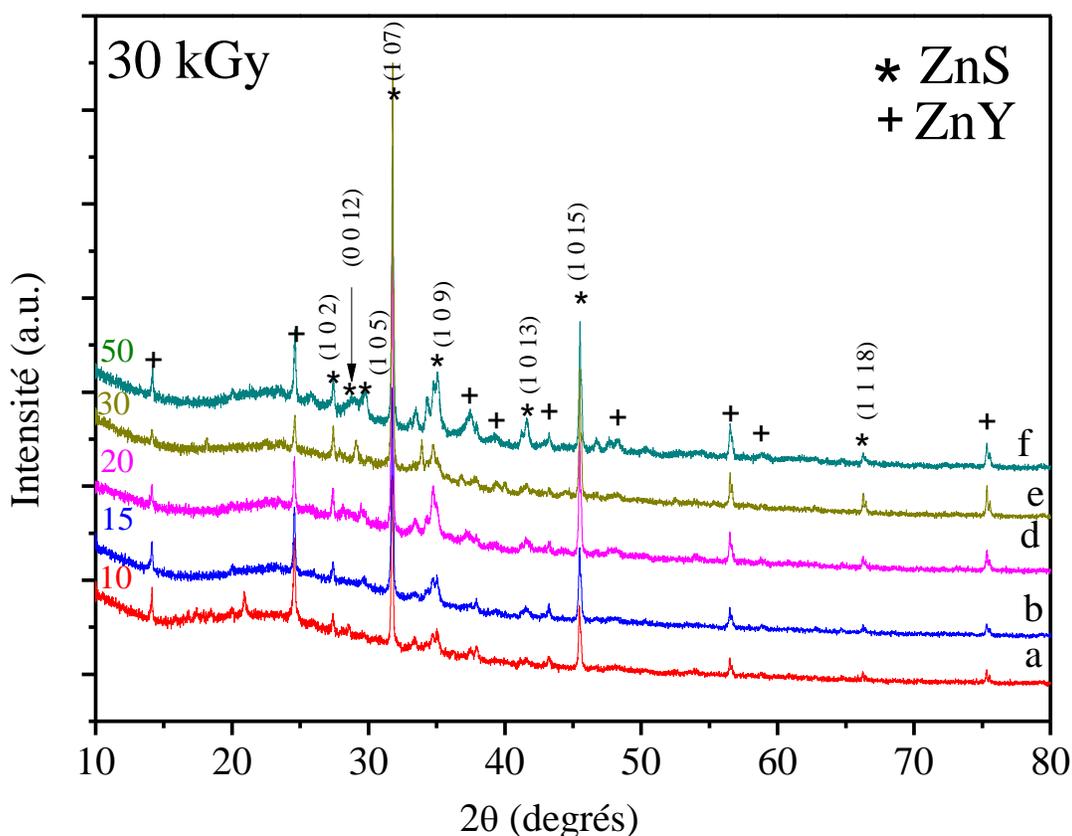


Figure III.6: Diagramme de diffraction des rayons X de nanoparticules ZnS pour les rapports 10, 15, 20, 30 et 50 kGy, dose d'irradiation 30 kGy, débit de dose 13.9 Gy min^{-1} .

Le tableau III.4 représente les différents paramètres à savoir la distance Interréticulaire des paramètres de maille et la taille de nanoparticules estimée à l'aide du logiciel High Score, est

comprise entre 10 et 17 nm. On remarque que la taille des particules diminue quand le rapport augmente.

Tableau III.4 : Identification des pics de diffraction X et la taille moyenne des nanocristaux de ZnS pour les rapports 10, 15, 20, 30 et 50, dose d'irradiation 30 kGy

Echantillons		d_{hkl}			Paramètres de mailles		D (nm)
		(102)	(105)	(107)	a (nm)	c (nm)	
R = [RSH]/[ZnY] Dose = 30 kGy	10	3.2582	3.0382	2.5805	0.3827	3.7478	17
	15	3.2539	3.0134	2.5788	0.3826	3.7480	14
	20	3.2567	3.0144	2.5837	0.3805	3.7484	11
	30	3.2539	3.0124	2.5704	0.3822	3.7482	11
	50	3.2513	3.0223	2.5801	0.3817	3.7485	10

III.5 .Etude structurale par MET, HRTEM et SAED

III.5.1 Influence de la dose d'irradiation

III.5.1.1 Etude par microscope électronique à transmission

Nous avons utilisé le microscope électronique à transmission pour déterminer la taille et la forme des nanoparticules synthétisées. Les figures III.9 (a et b) montrent les images MET de RSH-ZnY après irradiation. On peut remarquer que les nanoparticules de ZnS ont une forme sphérique, avec une taille variant de 6 à 8 nm. Elles sont regroupés en longues chaînes.

Différentes analyses sont effectuées sur les nanoparticules synthétisées pour R = 20 à 5 kGy. Pour les nanoparticules de ZnS induites sous irradiation avec une dose de 5 kGy, les tailles des nanoparticules sont comparables ($\phi = 6$ et 10 nm) (Figure III.9). Dans ces conditions de préparation, la distribution en taille des nanoparticules est particulièrement étroite.

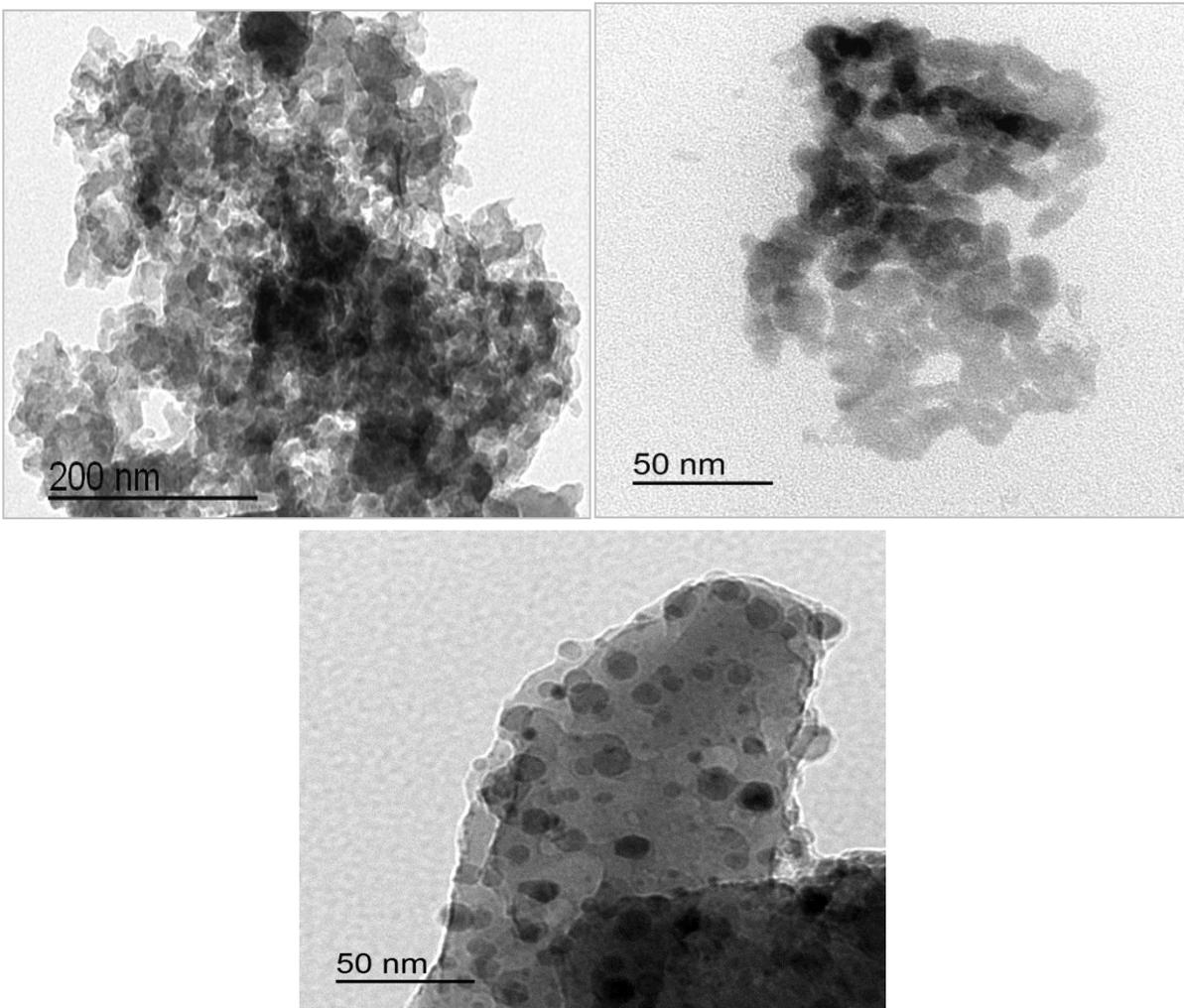


Figure III.9: Images de microscope électronique en transmission de RSH-ZnY après irradiation à 5 kGy pour R=20

III.5.1.2 Etude par HRTEM et SAED

L'observation des nanoparticules de ZnS par microscopie électronique à transmission a été complétée par une analyse à haute résolution HRTEM. Les informations fournies par les images réalisées dans ce mode permettent de déterminer la structure cristallographique des nanoparticules de ZnS analysées. L'image à haute résolution est représentée sur la Figure III.10. La Figure III.10a représente l'analyse individuelle d'une nanoparticule de ZnS et montre

l'existence de plans atomiques espacés d'une distance interréticulaire (d). Ceci veut dire que la croissance des nanoparticules au cours de l'irradiation n'est pas aléatoire. Donc cette croissance suit un processus qui permet aux atomes de zinc et de soufre de s'organiser dans une structure cristallographique bien définie. La distance interréticulaire d a été déterminée à partir de la transformée de fourier (Figure III.10a), et sa valeur est estimée à $d = 0,19 \text{ \AA}$. Le diagramme SAED montre également la présence de nanoparticules de ZnS avec des anneaux dus aux plans (203), (310) et (311). Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par XRD.

La valeur moyenne du paramètre de maille des nanoparticules, calculée à partir des distances interréticulaires est de $a = 0.3827 \text{ nm}$.

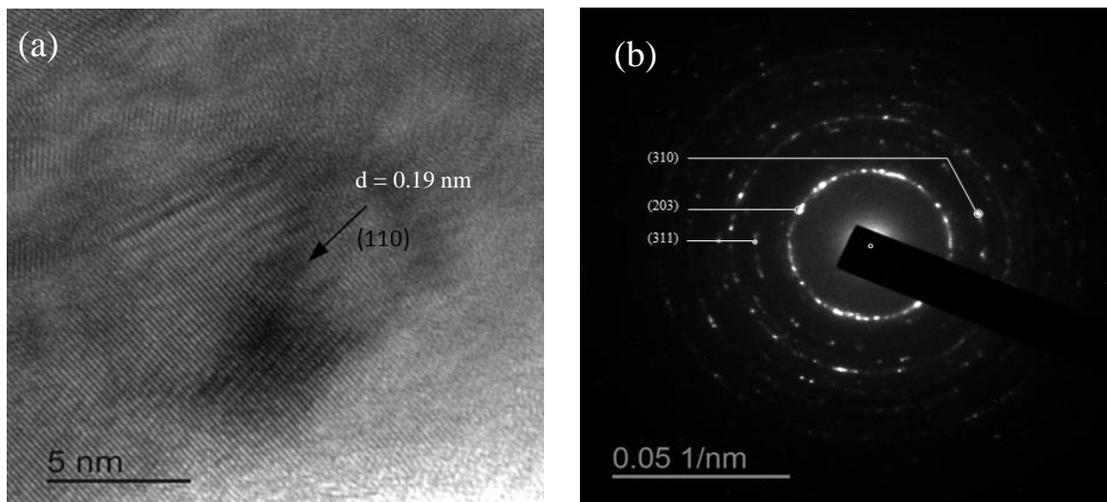


Figure III.10: Images de HRTEM et SAED pour les nanocomposites ZnS-Y obtenues par radiolyse ($R = 20, 5 \text{ kGy}$).

III.5.2 Influence du rapport $R = [\text{Zn}^{2+}] / [\text{RSH}]$

III.5.2.1 Etude par microscope électronique à transmission

Les figures III.11 (a et b) montrent les images MET pour les nanocristaux de ZnS, correspondant au rapport 20. L'espacement de réseau observé de 0,19 nm est attribué à celui du plan (110) de ZnS (wurtzite).

Différentes analyses sont effectuées sur les nanoparticules synthétisées pour $R = 50$ à 30 kGy . Pour les nanoparticules de ZnS induites sous irradiation avec une dose de 30 kGy , on peut observer que les nanoparticules de ZnS ont une forme sphérique, avec une taille variant de 6 à 8 nm . Ils sont regroupés en longues chaînes (Figure III.11). Dans ces conditions de préparation, la distribution en taille des nanoparticules est particulièrement étroite.

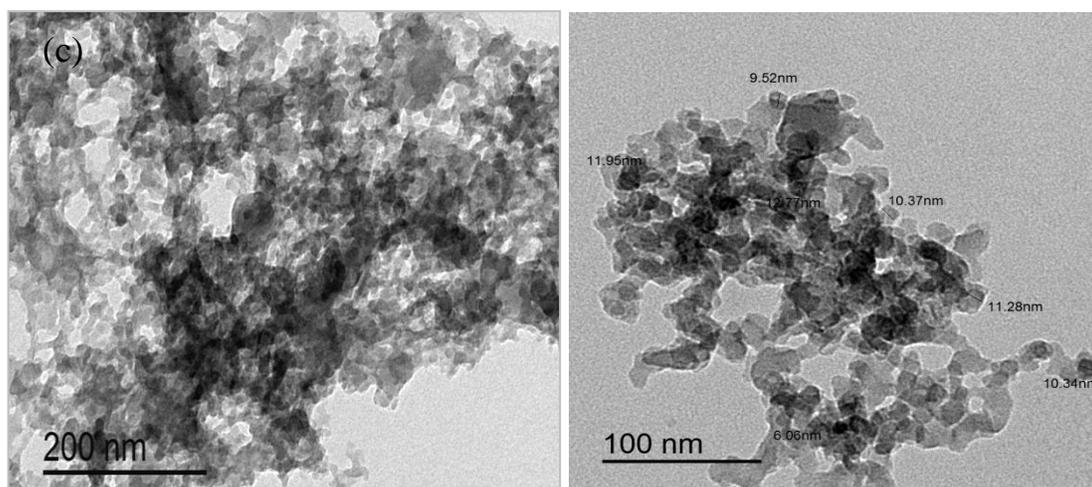


Figure III.11: Images de microscope électronique à transmission de nanocomposites RSH-ZnY après irradiation à 5 kGy pour $R=20$.

III.5.2.2 Etude par HRTEM et SAED

L'observation des nanoparticules de ZnS par microscopie électronique à transmission a été complétée par une analyse à haute résolution. Les informations fournies par les images réalisées dans ce mode permettent de déterminer la structure cristallographique des nanoparticules de ZnS. Les images à haute résolution ainsi que leurs transformées de Fourier sont représentées sur la Figure III.12. La Figure III.12a représente l'analyse individuelle d'une nanoparticule de ZnS et montre l'existence de plans atomiques espacés d'une distance interréticulaire (d). Ceci veut dire que la croissance des nanoparticules au cours de l'irradiation n'est pas aléatoire. Cette croissance suit un processus qui permet aux atomes de zinc et de soufre de s'organiser dans une structure cristallographique bien définie. La distance interréticulaire d a été déterminée à partir de la transformée de Fourier (Figure III.16a insert), et sa valeur est estimée à $d = 0,19 \text{ \AA}$. Le diagramme de diffraction électronique en surface sélectionnée (SAED) du nanocomposite irradié RSH-ZnY

présente des taches de diffraction, qui pourraient être indexées selon les plans (105), (202), (203), (204), (300) et (313), du cristal ZnS.

La valeur moyenne du paramètre de maille des nanoparticules, calculée à partir des distances interréticulaires est de $a = 0.3827$ nm.

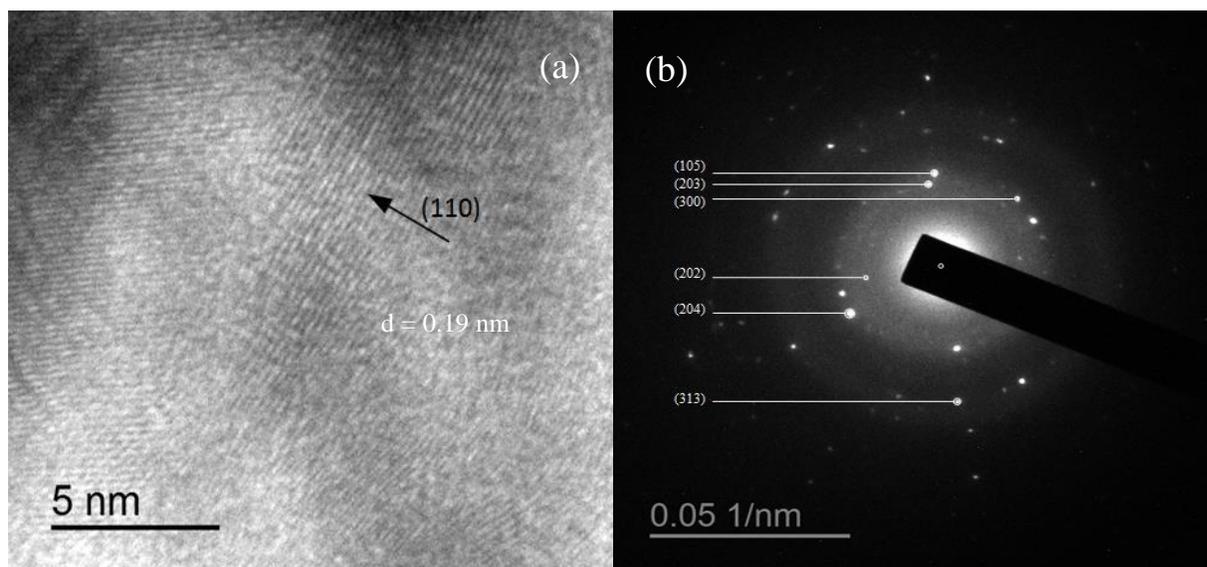


Figure III.12: Images de HRTEM et SAED des nanocomposites ZnS-Y obtenus par radiolyse pour $R = 20$, Dose = 5 kGy.

III.6 Étude par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

III.6.1 Influence de la dose d'irradiation

La figure III.13 illustre les spectres FTIR de ZnS/Y pour divers rapports R (10, 20, 50 à 30) et irradiés à 30 kGy. On peut voir que, lorsque des particules de ZnS sont formées, la position des pics caractéristiques de la zéolithe n'est pas modifiée, mais leur forme change, en particulier dans la région de 500 à 1500 cm^{-1} . Les pics à 1153 , 1218 , 2938 et 1229 cm^{-1} disparaissent. Il n'y a pas de changement notable pour les nombres d'ondes supérieurs à 2000 cm^{-1} . Les caractéristiques de ZnS peuvent être observées à environ 998 et 687 cm^{-1} , ce qui est en bon accord avec les résultats rapportés dans la littérature [135-139].

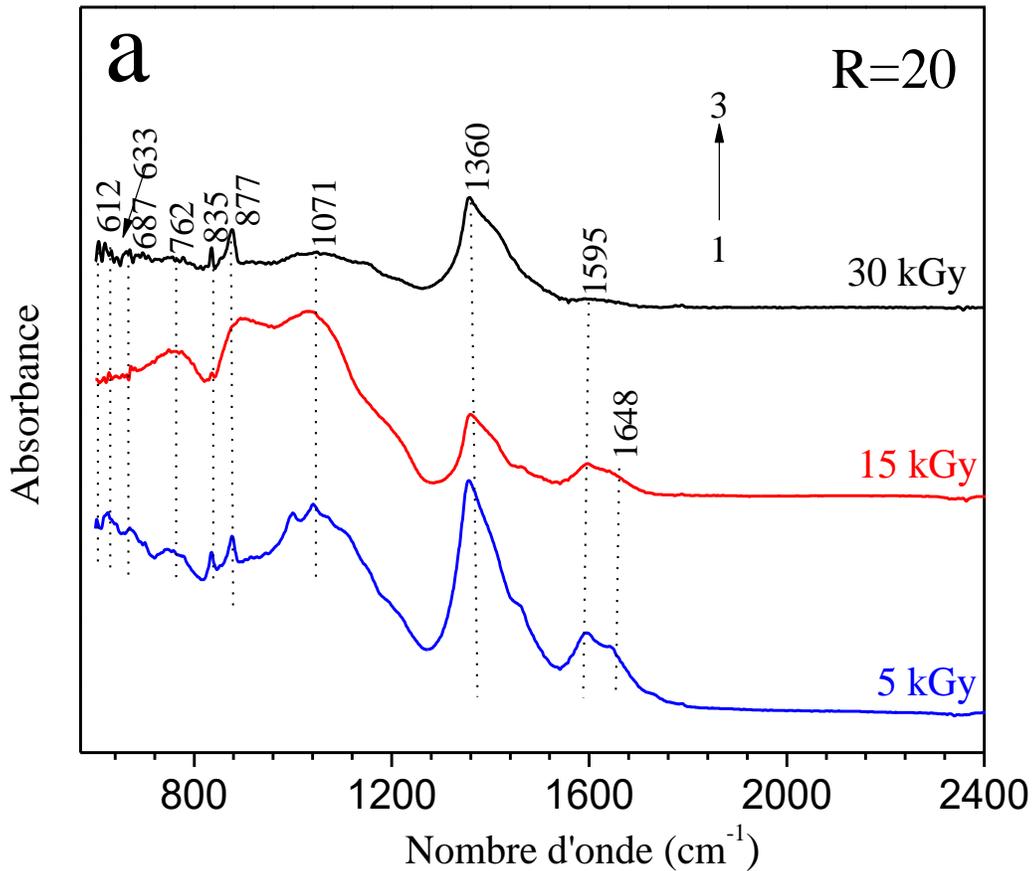


Figure III.13: Spectres FTIR des nanocomposites ZnS-Y obtenus par radiolyse pour les doses 5, 15 et 30 kGy, R=20.

III.6.2 Influence du rapport $R = [Zn^{2+}] / [RSH]$

La figure III.14 représente les spectres FTIR de ZnS/Y pour divers rapports (10, 20, 50 ; 30 kGy). On observe lorsque les nanoparticules ZnS sont formées, un changement dans la forme des pics caractérisés de la zéolithe son aucun changements de la position de ces pics.

Les pics 998 et 687 cm^{-1} sont caractéristiques des nanoparticules ZnS, ce qui est en bon accord avec les résultats rapportés dans la littérature [135-139].

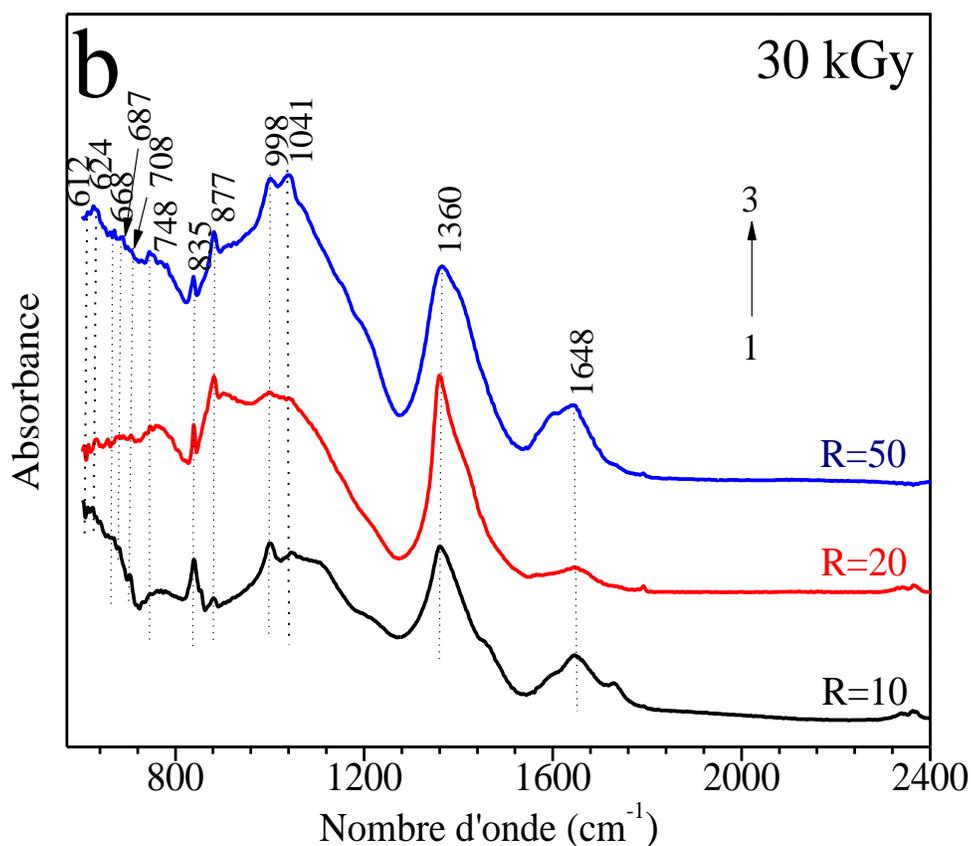


Figure III.14: Spectres FTIR des nanocomposites ZnS-Y obtenues par radiolyse pour les rapports R= 10, 20 et 50 ; Dose = 30 kGy.

III.7 Spectres d'absorption UV-Visible

III.7.1 Introduction

Afin d'étudier l'effet du rapport des concentrations du thiol et du zinc ($R = [\text{RSH}] / [\text{Zn}^{2+}]$) sur les propriétés optiques des nanoparticules synthétisées, nous avons soumis à un rayonnement UV-visible les échantillons, avant et après irradiation. Dans chaque cas nous présenterons les spectres avant et après irradiation. A partir des pics qui apparaissent dans le dernier spectre nous donnerons une valeur moyenne du gap et par conséquent, une estimation de la taille des nanoparticules de ZnS en utilisant l'approximation de la masse effective (paragraphe 3.1, chapitre D)

III.7.2 Spectres d'absorptions UV-visible avant irradiation

La figure III.15 représente les spectres d'absorption UV-visible des échantillons avant irradiation pour divers rapports R. On observe une augmentation de l'absorbance avec le rapport R, ce qui correspond à une concentration croissante du complexe ZnY-RSH dans les échantillons lorsque R augmente.

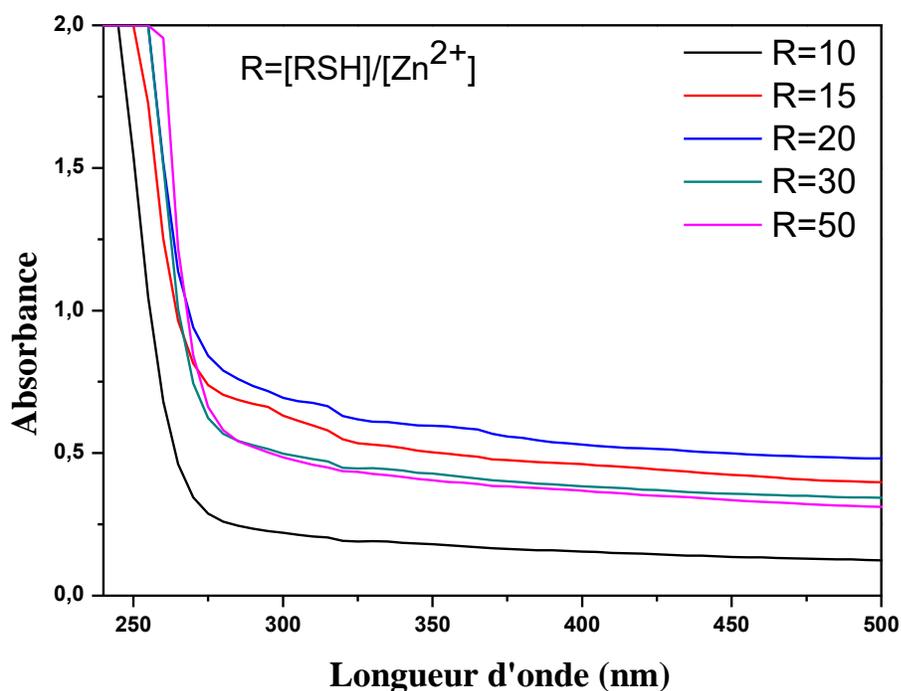


Figure III.15: Spectre UV-Vis avant irradiation du composé ZnY-RSH, parcours optique 0,2 cm.

III.7.3 Spectres UV-Vis pour R = 20 à différentes doses

Les spectres UV visibles obtenus pour les nanoparticules de ZnS encagées dans la zéolithe Y après irradiation, sont représentés sur la Figure III.16 pour différentes doses d'irradiation (5, 10, 15, 20, 30 kGy) respectivement avec un rapport R = 20.

Les spectres des nanoparticules de ZnS sont décalés vers le bleu, comparé à celui de ZnS massif ($E_g = 3,68$ eV). Ils présentent un pic excitonique à 320 nm, dont l'intensité augmente avec la dose d'irradiation (Figure III.16). Pour 30 kGy, l'absorption est la plus élevée et légèrement décalée.

La taille de particule calculée par l'approximation de la masse effective est d'environ de 5 nm (relation 1.2, chapitre I). Ce résultat est inférieur à celui obtenu par DRX et MET (6 -18 nm). Cela pourrait être dû au fait que les agrégats observés sont des amas de plus petites nanoparticules (tableau III.5).

Lorsque la dose d'irradiation change (Figure III.16), la variation du spectre UV visible des échantillons est plus remarquable. Le pic excitonique passe de 320 à 330 nm (3,87 à 3,76 eV) et l'intensité d'absorption augmente rapidement lorsque la dose varie de 5 à 30 kGy. Il est nécessaire de noter que cette augmentation de l'intensité de l'absorption est due à l'augmentation de la densité en nanocristaux de ZnS, avec l'augmentation de la concentration en RSH. Le léger décalage vers le rouge est causé par une augmentation de la taille des amas de ZnS, due au phénomène de coalescence, qui serait favorisée pour une concentration élevée des nanoparticules.

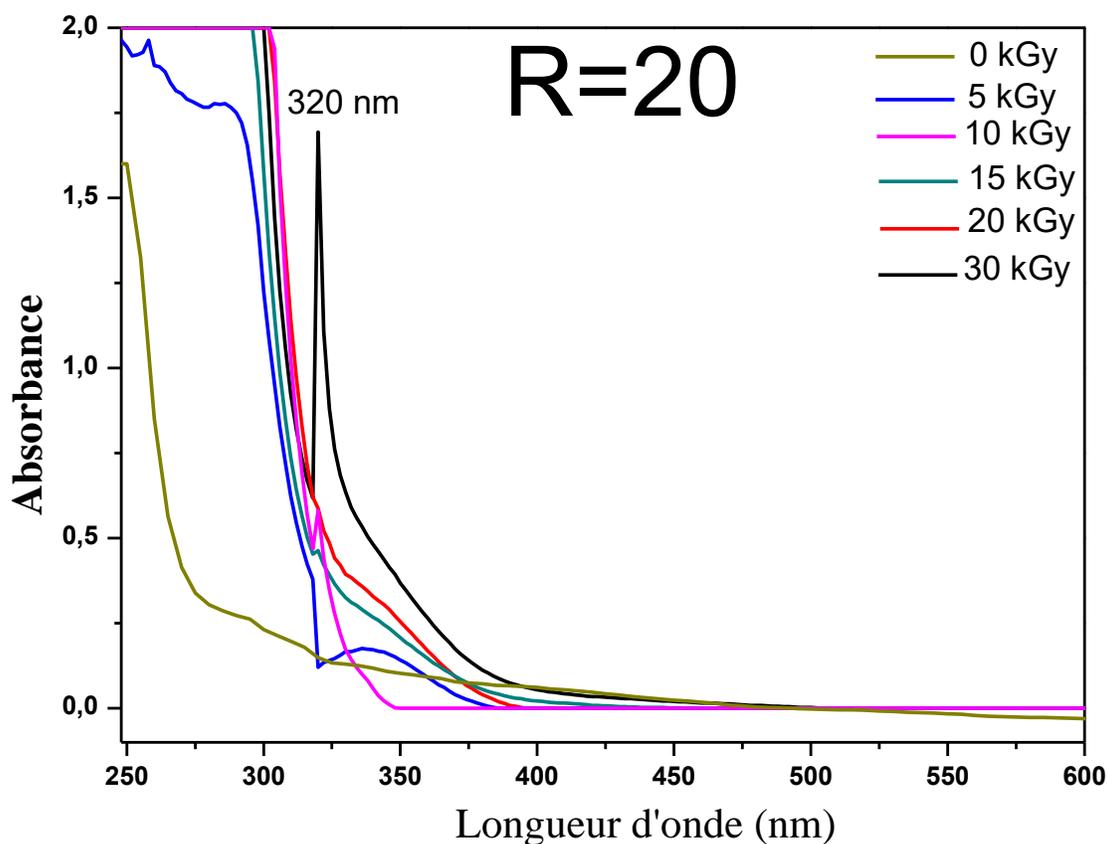


Figure III.16: Spectres UV visibles des nanocomposites ZnS-Y obtenus par radiolyse pour les doses 0, 5, 10, 15, 20 et 30 kGy ; R=20.

Plus les ions de soufre pénètrent dans les pores de la zéolithe, plus il se forme des clusters de ZnS [140, 141]. La croissance se fait à l'extérieur des pores ce qui permet de suggérer les agrégats initiaux ne se forment pas dans des cages de sodalite (0,66 nm). Ils sont formés dans les supercages (1,3 nm). En effet l'ouverture d'entrée des cages de sodalite est trop faible (0,21 nm) pour que les anions S²⁻ (0,36 nm) puissent pénétrer et former des sulfures [142, 143].

III.7.4 Gap optique

A partir d'un spectre de l'absorption dans le domaine UV- visible, on peut rapidement déterminer le gap optique. Pour un gap direct tel que celui du ZnS, α est le coefficient d'absorption s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [144]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{III.8}$$

A, $h\nu$ et E_g [eV] sont respectivement une constante, l'énergie d'un photon et le gap optique. Sachant que.

$$h\nu \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad \text{III.9}$$

Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon E et que l'on continue la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $(\alpha h\nu)^2 = 0$) on obtient E_g . Sur la figure III.17, nous avons reporté la variation du gap optique de ZnS pour différents rapports de concentration $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{RSH}]$.

Comme on peut le voir sur les courbes de variation du gap optique en fonction de l'énergie, lorsque la dose d'irradiation augmente, la taille augmente et le gap optique augmente légèrement dans l'intervalle 3.93 – 4.03 eV. Ce gap important que celui de l'état massif, indique l'état divisé de ZnS (3,65 eV pour la structure blende). Cette augmentation du gap, est principalement due à un changement de la taille de particules avec l'augmentation de la concentration de thiol. Ce qui induit une augmentation de la concentration des électrons libres.

Le tableau III.5 montre clairement que les valeurs du gap optique " E_g " augmente avec de la dose d'irradiations, qui correspond à une augmentation de la taille des nanoparticules de ZnS. Notons que l'échantillon qui a été irradié a une dose de 30 kGy, il n'est pas soumis à cette règle et cela est dû au pic à 320 nm.

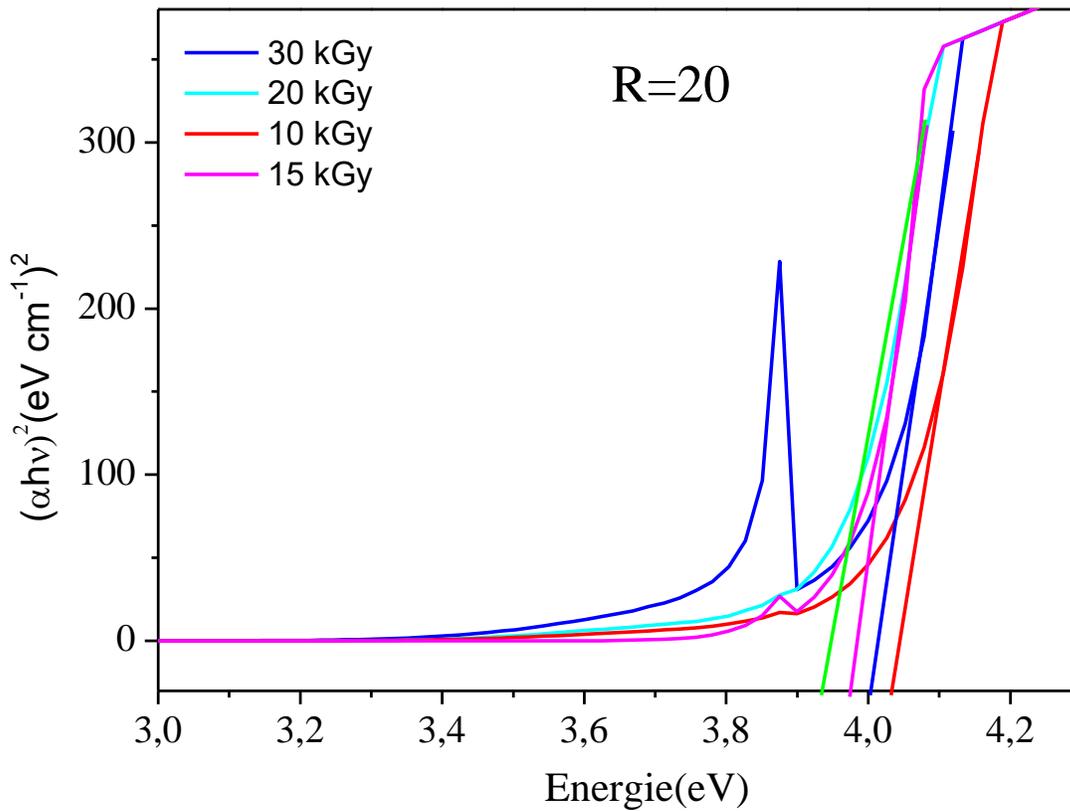


Figure III.17 : Gap optique pour différents doses d’irradiation, R = 20.

Tableau III.5 : Variation de la taille des particules en fonction du gap optique pour R = 20 à différentes doses

	Echantillon	gap optique (eV)	Longueur d’onde (nm)	La taille
Dose d’irradiation (kGy), R=20	10	4.03	307,69	5,1
	15	3.97	312,34	5,1
	20	3.93	315.52	5,2
	30	4.01	309,22	5,2

III.7.5 Spectres UV-Vis pour différents rapports

Les spectres UV visibles, obtenus pour les nanoparticules de ZnS encagées dans la zéolithe Y après irradiation, sont représentés sur la figure III.19 pour différents rapports (5, 10, 15, 20, 50) respectivement et une dose de 30 kGy. Notons que l'augmentation du rapport R est liée à l'augmentation de la concentration de RSH.

Par rapport à l'énergie du gap à l'état massif ($E_g = 3,68$ eV), les spectres des nanocristaux de ZnS sont décalés vers le bleu. Ils présentent un pic excitonique à 320 nm, dont l'intensité avec la dose [Figure III.19a]. Pour 30 kGy, l'absorption est la plus élevée et légèrement décalée.

La taille des particules calculée par l'approximation de la masse effective (equation I.2, chapitre I) est d'environ 5 nm. Ce résultat est inférieur à celui obtenu par XRD et TEM (6 -18 nm). Cela pourrait être dû au fait que les particules observées sont des agrégats de plus petites particules de 5 nm.

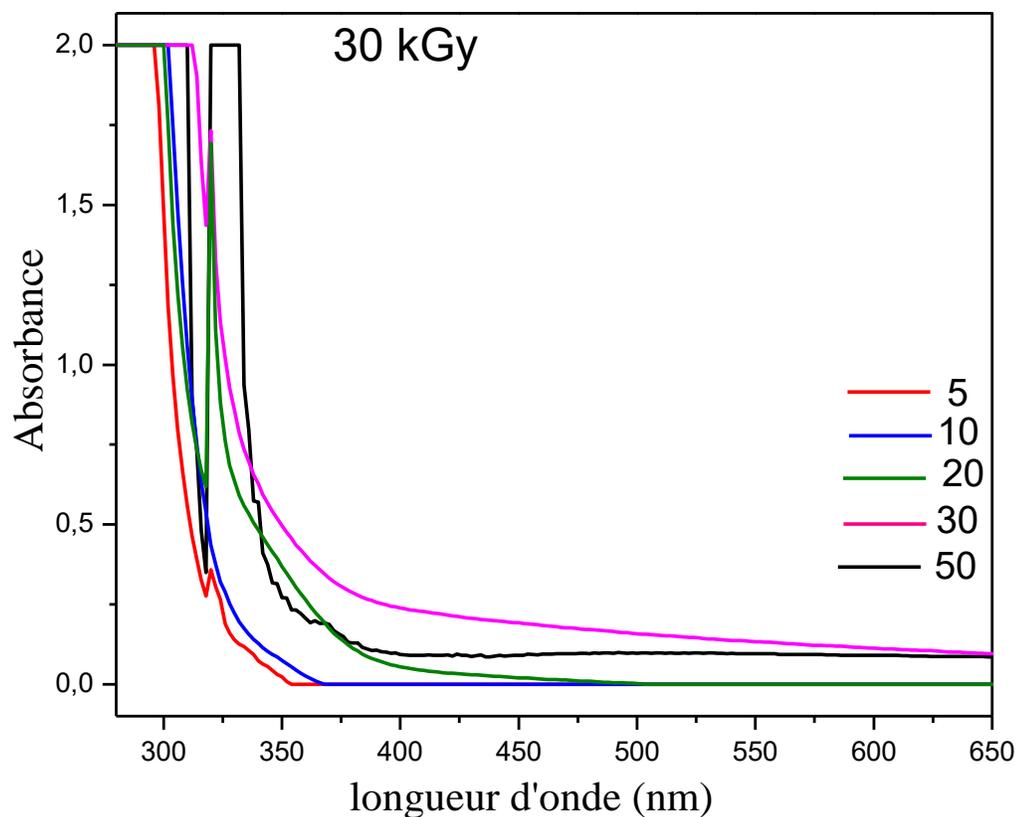


Figure III.18: Spectres UV-Visible des nanocomposites ZnS/Y obtenues par radiolyse pour les rapports R=10,15, 20,30 et 50 à 30 kGy.

Lorsque le rapport R change sur la figure III.18, la variation du spectre UV visible des échantillons est plus marquée. Le pic excitonique passe de 320 à 330 nm (3,87 à 3,76 eV) et l'intensité d'absorption augmente rapidement lorsque R varie de 10 à 50. Il est nécessaire de noter que cette augmentation de l'intensité d'absorption est due à l'augmentation de la densité en nanocristaux de ZnS, avec l'augmentation de la concentration de RSH. Le léger décalage vers le rouge est causé par une augmentation de la taille des amas de ZnS, due au phénomène de coalescence, qui serait favorisée pour une concentration élevée des nanoparticules.

III.7.6 Gap énergétique

Nous avons déterminé le gap optique à partir des diagrammes de Tauc déduite des spectres de l'absorption UV- visible selon l'équation III.8.

Sur la figure III.19, nous avons reporté $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie E divers rapports R = $[Zn^{2+}] / [RSH]$. L'énergie de gap déterminée par extrapolation de la pente des courbes. les valeurs du gap, reportes sur le tableau III.6 montrent que lorsque le rapport R augmente, le gap diminue. Ce qui correspond en conséquence des nanocristaux ZnS de plus en plus grosse en accord avec l'étude structural.

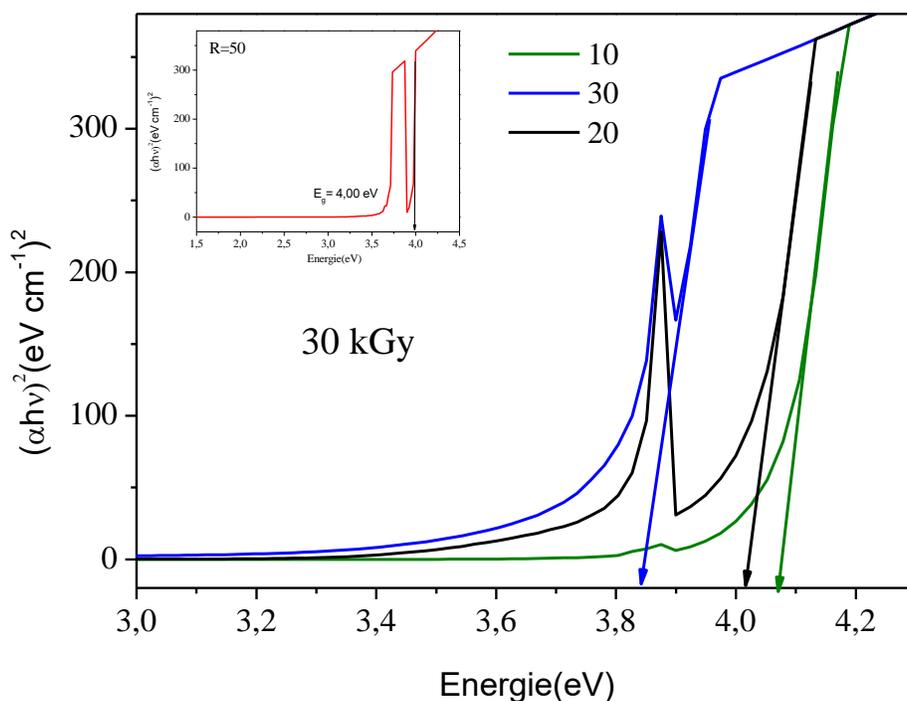


Figure III.19 : Gap optique pour différents rapports R

Tableau III.6 : la variation de la taille de particules en fonction du gap optique pour différents Rapports

	Echantillon	gap optique (eV)	Longueur d'onde (nm)	La taille
R= [RSH] / [Zn ⁺²]; 30 kGy	10	4.07	304,66	4,94
	20	4.01	309.22	5,20
	30	3.83	312,34	5,25
	50	4;00	310.00	5.20

III.8 Spectres d'émissions de Photoluminescence

III.8.1 Effet de la dose d'irradiation

Les émissions de PL provenant des nanoparticules ZnS sont étroitement liées à leurs morphologies et aux conditions de leur préparation en raison de leur rapport surface / volume élevé. En général, les émissions de violet et de bleu sont attribuées aux états défons dans le nanomatériau de ZnS, tels que les lacunes stoechiométriques, les défauts de réseau interstitiel et les états de surface. Parmi ces défauts, les lacunes interstitielles en zinc et en soufre agissent comme donneurs peu profonds (pièges à électrons) et les lacunes interstitielles en soufre et en zinc peuvent se comporter comme des accepteurs profonds (pièges à trous) [145].

La Figure III.20 montre les spectres PL des échantillons RSH-ZnY avant et après irradiation à différentes doses de 5, 10, 15, 20 et 30 kGy, pour un rapport de 20 réalisée à température ambiante avec une longueur d'onde d'excitation 320 nm.

Aucune émission de lumière n'est observée à partir de l'échantillon avant irradiation (Figure III.20.1). Les spectres d'émission PL après irradiation pour différentes doses sont formés par une large bande qui va du proche UV, de 350 nm (2,2 eV) au visible à 550 nm (3,5 eV).

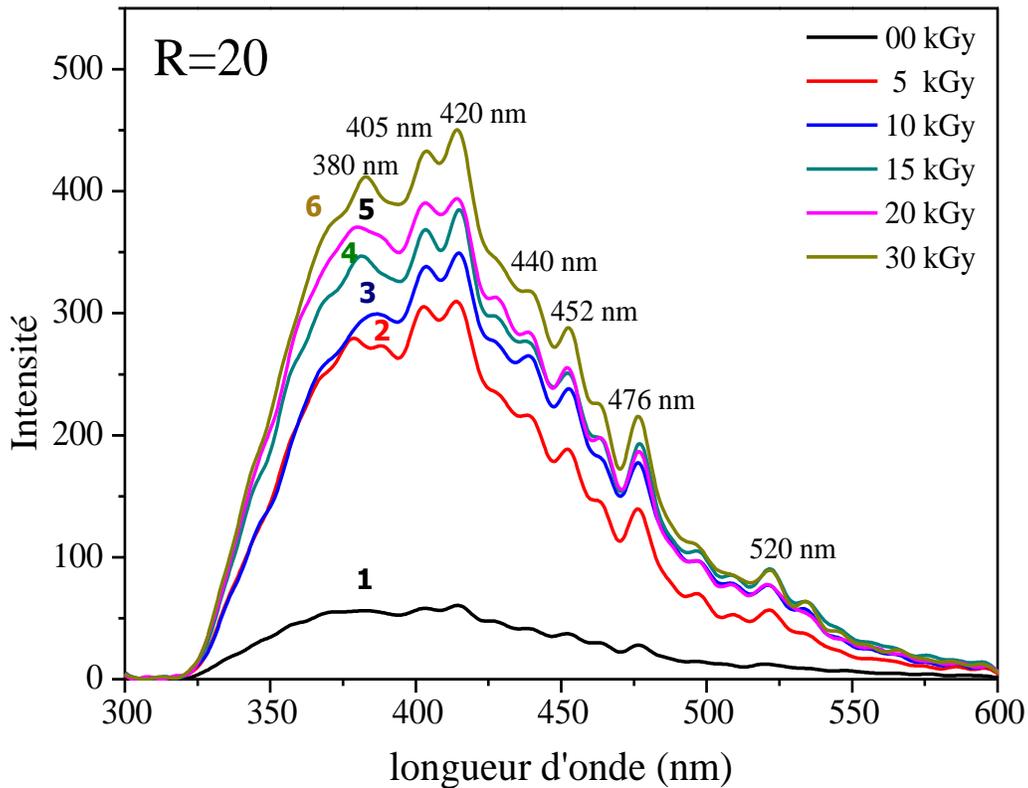


Figure III.20 : Spectres de photoluminescence: des échantillons RSH-ZnY avant et après irradiation à différentes doses de 5, 10, 15, 20 et 30 kGy. pour un rapport de la concentration de $[Zn^{2+}] / [RSH] = 20$.

Un ajustement gaussien appliqué pour déconvoluer l'émission est illustré à la figure III.21. Une émission multiples est observée dans les spectres PL dans tous les échantillons. Tous les échantillons de ZnS préparés ont révélé cette structure : maximum et une large bande d'émission bleue centrée à 440 nm (2,82eV).

Le pic à 380 nm situé dans l'ultraviolet a été attribué dans la littérature au processus de recombinaison associé aux lacunes en soufre dans les nanocristaux [146]. Le pic de l'émission à 405 nm pourrait être attribué à la recombinaison radiative interstitielle du soufre [147,148].

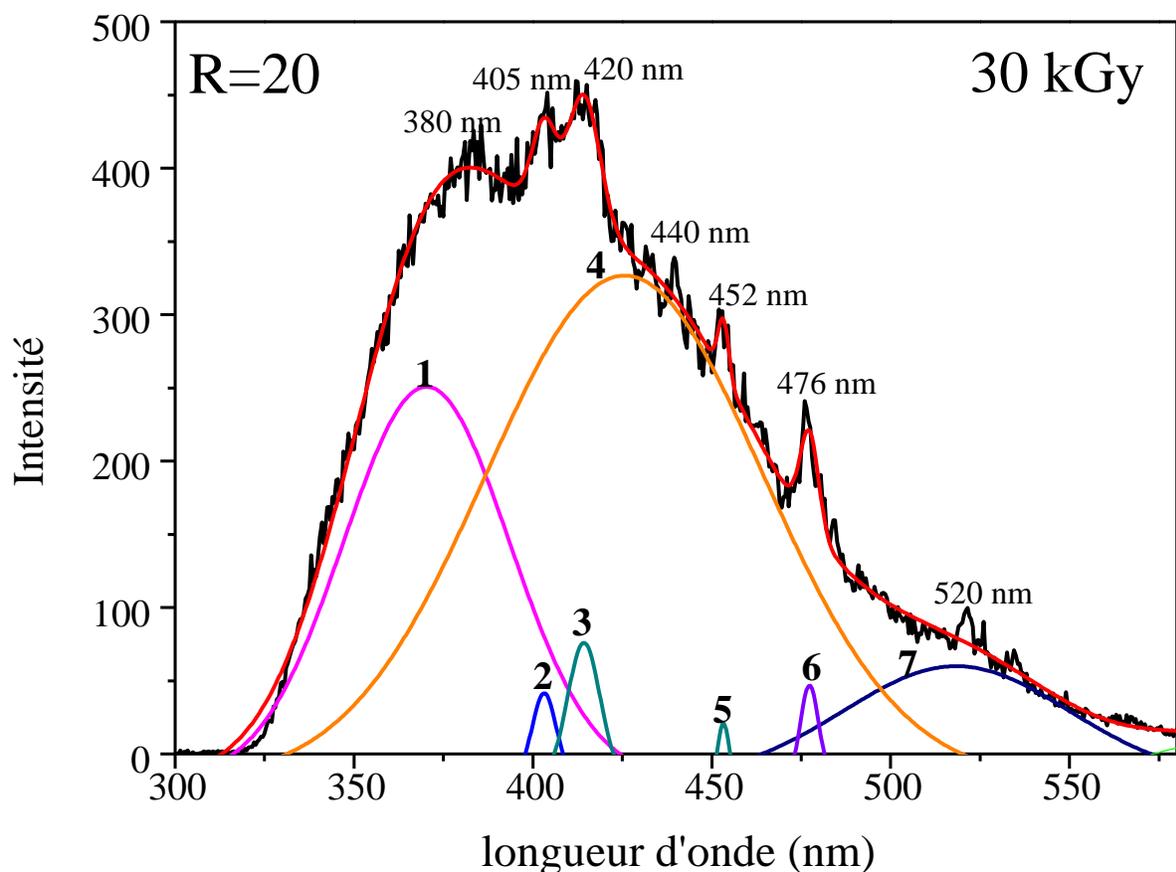


Figure III.21: Déconvolution par des gaussiennes du spectre de PL du ZnS (R=20, 30 kGy).

Le pic à 420 nm est attribué aux lacunes interstitielles de zinc et le pic très intense à 440 nm est dû aux carences en soufre à la surface [149]. De plus, le pic à 452 nm est associé à la luminescence piégée à partir de l'état de surface [150]. La bande d'émission à 476 nm est due à la recombinaison des électrons dans le niveau d'inoccupation du soufre avec des trous dans l'intervalle de zinc [151-153]. Le pic d'intensité faible à 520 nm pourrait être dû à une bande de luminescence auto-activée en vert, résultant d'une recombinaison donneur-accepteur. Le niveau de donneur est dû à des carences en soufre et le niveau d'accepteur aux lacunes de zinc dans la structure de würtzite [154-157].

III.8.2 Effet du rapport

La Figure III.23 montre les spectres PL des échantillons RSH-ZnY après irradiation à différents rapport de 10, 15, 20, 30 et 50, pour une dose d'irradiation de 30 kGy, elle a été réalisée à température ambiante avec une longueur d'onde d'excitation 320 nm.

Les spectres d'émission PL sont formés par une large bande qui va du proche UV, de 350 nm (2,2 eV) à visible à 550 nm (3,5 eV); il a un maximum de 440 nm (2.82eV).

Les spectres d'émission PL des échantillons ZnS/Y présentent tous une structure multiples incluant une bande d'émission violette à 382 nm et une large bande d'émission bleue centrée à 410 nm avec un faible épaulement autour de 460 nm. Nous pouvons observer que les spectres dans la figure III.22 sont similaires à ceux de la figure III.21, où nous remarquons les mêmes pics avec les mêmes valeurs. La seule différence est dans l'intensité de l'émission. Nous constatons que l'augmentation de la concentration de soufre entraîne une augmentation de l'intensité de l'émission, ce qui est dû à l'augmentation du nombre de nanoparticules de ZnS formées en accord avec les études précédents (DRX, MET et UV-Visible).

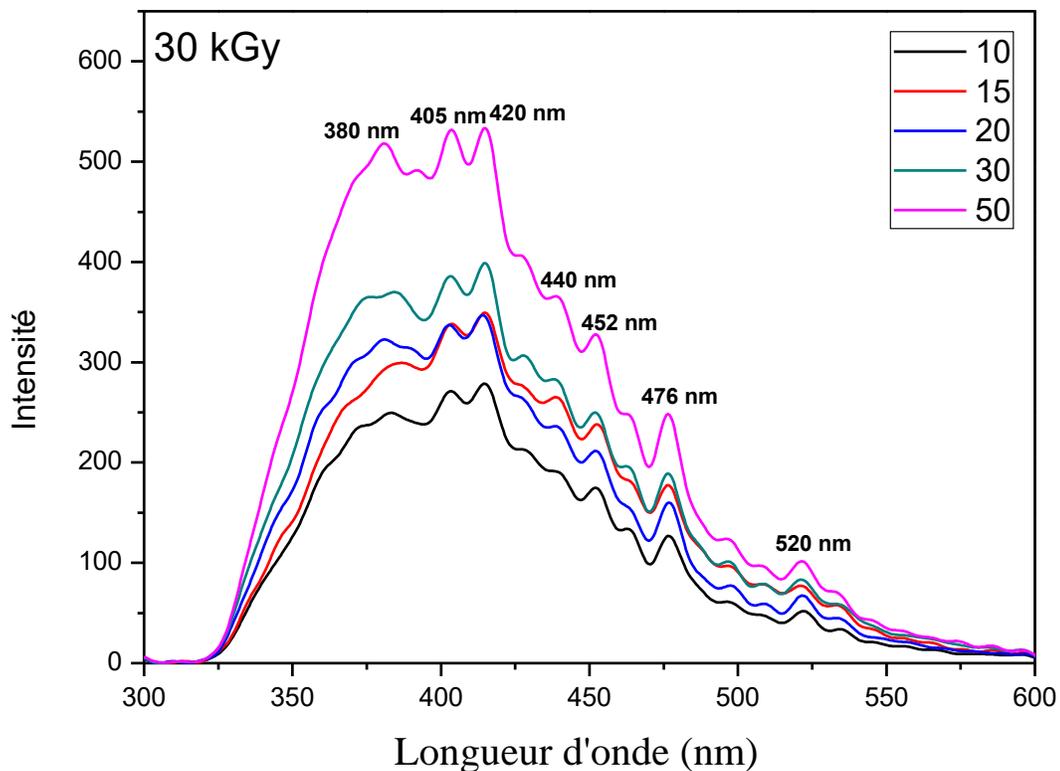


Figure III.22: Spectres PL pour R=10,15, 20,30 et 50 à 30 kGy de nanocristaux ZnS/Y

IV CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à la caractérisation structurale et optique des nanoparticules de ZnS, piégées dans des zéolithes Y, synthétisées par radiolyse γ .

L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) confirme le caractère poreux de la zéolithe synthétisée. Un allongement des cristallites a été observé après fixation des ions Zn^{2+} . L'immersion de ZnY dans le thiol, accentue cet allongement et diminue la porosité de la zéolithe. Les spectres FTIR de la faujasite NaY présentent deux types de bandes caractéristiques des vibrations inter et intra tétraèdres zéolithiques. Après échange ionique, il y a apparition de deux nouveaux pics aux nombres d'onde 534 et 904 cm^{-1} . Ceux-ci ont été attribués aux vibrations des groupements Zn-O et Zn-O-Si. L'étude par diffraction de rayons X a permis d'identifier après échange ionique la zéolithe $\text{Zn}_{27, 23}(\text{Si}_{137}\text{Al}_{55}\text{O}_{384})$ avec un rapport Si/Al=2,49. Après irradiation, le spectre DRX indique la formation des nanoparticules ZnS de structure hexagonale (würtzite). La taille de nanoparticules estimée à l'aide du logiciel High Score, est comprise entre 10 et 17 nm. La microscopie Electronique en Transmission confirme la présence de nanoparticules de ZnS avec des tailles comprises entre 6 et 10 nm. Ce résultat est en accord avec DRX.

L'étude par spectrophotométrie UV visible montre un déplacement vers le bleu du spectre d'absorption des nanoparticules, comparé à celui de ZnS massif. Il présente un pic excitonique à 320 nm, dont l'intensité augmente avec l'augmentation de la dose d'irradiation. Ce pic a permis d'estimer le gap optique ainsi que la taille des cristallites de ZnS. Le modèle de la masse effective donne une taille de 5 nm.

Les spectres de photoluminescence ressortir des bandes de luminescence dues à des recombinaisons radiatives des porteurs de charge piégés dans des sites sur la surface des cristallites. L'identification de l'origine des recombinaisons a été faite par comparaison avec des résultats de travaux de la littérature.

Les différents résultats semblent indiquer que les cristallites de ZnS sont formées dans les supercages de la faujasite Y, puis il migrent vers l'extérieur de la zéolithe pour croître en amas plus gros sous forme d'aiguilles.

Chapitre IV

Propriétés Photocatalytique du Nanocomposite ZnS-Y

I. INTRODUCTION

De grandes quantités de colorants de synthèse déversés dans les cours d'eau et les mers par l'industrie chimique (textiles, cosmétique, impression,...). Ces molécules sont nuisibles pour l'homme et toxiques pour les espèces aquatiques. Plus particulièrement, les composés benzoïques sont très stables : ils sont réfractaires aux procédés physico-chimiques généralement utilisés (filtration, adsorption, coagulation.....) et ne sont pas biodégradables.

Les procédés d'oxydation avancée (AOP) basés sur la formation du radical hydroxyle (OH^\bullet) constituent une alternative. En effet, ce radical est très réactif et a un grand pouvoir oxydant qui lui permet de dégrader les molécules de colorant. Cependant, OH^\bullet a une très courte durée de vie. Parmi les procédés AOP, la photocatalyse grâce à un semi-conducteur (ZnO ou TiO) permet de rallonger la durée de vie des radicaux OH^\bullet et d'améliorer ainsi son efficacité.

Dans ce travail, nous nous proposons les nanocomposites $\text{ZnS}/\text{zéolithe}$ comme nouveau type de catalyseur pour la photodégradation du rouge Congo (RC). Pour ce faire, nous étudierons successivement la photolyse directe UV (illumination du colorant seul) et le procédé catalytique $\text{ZnS-Y}/\text{UV}$ (illumination du colorant en présence du ZnS-Y). Des catalyseurs préparés dans diverses conditions seront testés. Ainsi nous considérons l'influence du rapport R ($[\text{Zn}^{2+}] / [\text{RSH}]$) et de la dose d'irradiation gamma

II. LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE

II.1. Principe et mécanisme

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui se caractérisent par l'existence d'une bande interdite ou (bande gap, E_g) séparant les bandes de valence (BV) et de conduction (BC).

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption de rayonnements excitateurs, le plus souvent ultraviolets, par un semi-conducteur tel que le TiO_2 . L'excitation photonique d'un semi-conducteur par une radiation d'énergie supérieure à E_g , permet à un électron de passer de la bande de valence de ce semi-conducteur à sa bande de conduction à travers la bande interdite, formant une lacune électronique (trou positif : h^+).



VI.1

Une paire électron-trou positif (e^-/h^+) est ainsi formée, c'est-à-dire un système oxydoréducteur (Figure VI.1). Les espèces formées (e^-/h^+) à la surface du catalyseur peuvent réagir avec des espèces adsorbées à la surface ou avec des groupes superficiels [158].

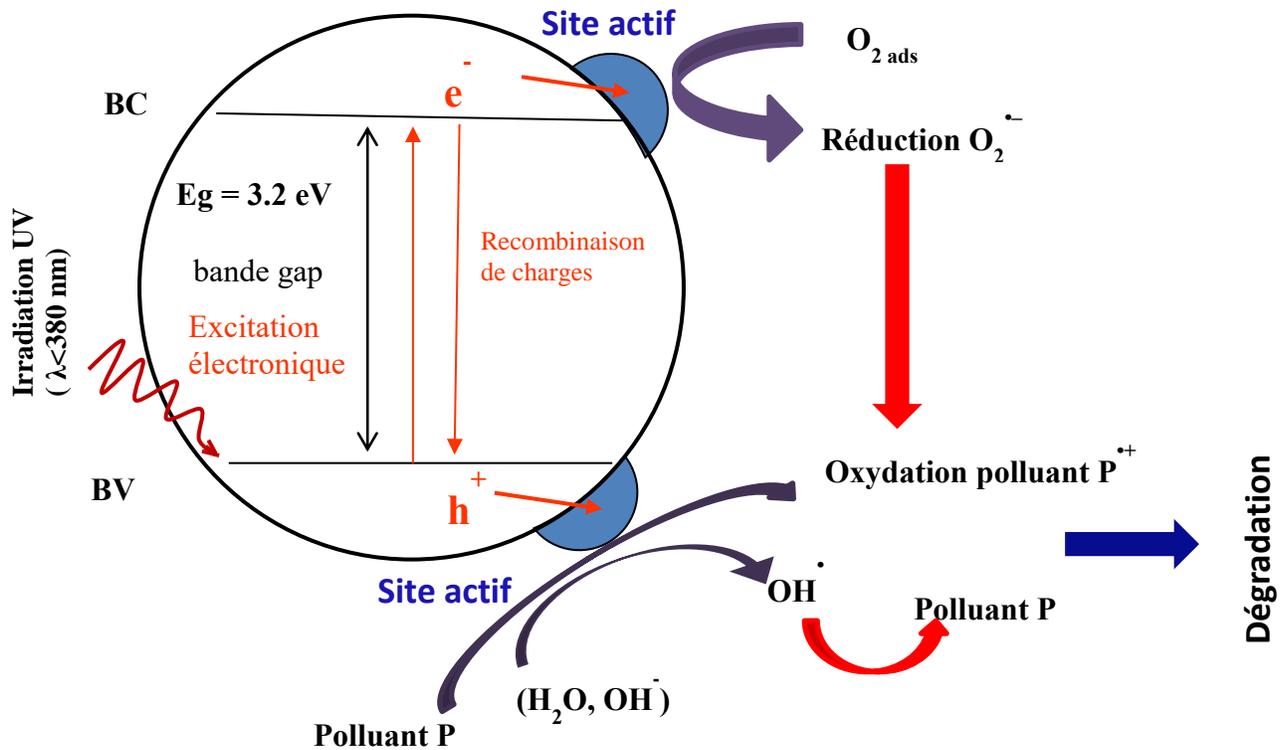
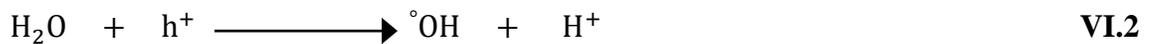


Figure VI.1 : Représentation schématique du mécanisme de dégradation

La formation du radical hydroxyle $^{\circ}\text{OH}$ peut se faire selon les réactions d'oxydation suivantes :



Le polluant P peut également réagir pour former un radical cation si son potentiel d'oxydoréduction le permet :



Sur l'autre site, les électrons produits agissent sur les espèces adsorbées réductibles. Ainsi, le dioxygène dissous jouera le rôle d'accepteur d'électron pour générer le radical anion super oxyde :



Cependant, la présence des protons favorisent la formation de peroxyde d'hydrogène qui à son tour produit rapidement les radicaux $^{\circ}OH$ selon les équations [159] :



Le peroxyde d'hydrogène formé étant une espèce amphotère, il peut réagir avec les électrons ou les trous positifs, en diminuant la recombinaison des charges pour favoriser la formation des radicaux.



Les espèces radicalaires formées peuvent ensuite oxyder les produits organiques en solution ou à la surface. Différentes réactions peuvent se produire en photocatalyse entre :

- deux substances adsorbées : le radical et le polluant.
- un radical en solution et le polluant adsorbé.
- un radical à la surface et le polluant en solution.

- un radical et le polluant en solution.

Notons enfin qu'une partie des paires (e^-/h^+) formées se combine en libérant de la chaleur.



Cette recombinaison se traduit évidemment par une perte d'efficacité et par une diminution de l'activité photocatalytique, puisque l'excitation ne produit pas de transformation photochimique, et il convient donc de les minimiser. En absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, comme l'eau et l'oxygène, cette réaction de recombinaison est très rapide. Le temps de réaction est de l'ordre de la picoseconde [160].

III. EXPERIENCES DE PHOTOCATALYSE

Le Rouge Congo (CR) de Sigma-Aldrich a été utilisé, sans purification supplémentaire, comme colorant organique modèle. De l'eau désionisée (résistivité > 18 $\Omega \cdot \text{cm}$) a été utilisée pour préparer les solutions. Les expériences de photocatalyse ont été réalisées selon la procédure suivante: 25 mg de photocatalyseur ZnS/Y (30 kGy; R = 10) ont été dispersés dans 50 ml de solution de colorant rouge Congo ([CR] = 10 ppm) dans un réacteur cylindrique en Pyrex avec double enveloppe et un diamètre de 3 cm, ouvert à l'air. L'ensemble du réacteur a été placé sur une plaque d'agitation magnétique (300 tr / min) pour maintenir le catalyseur en suspension. Le photoréacteur a été exposé au rayonnement solaire au printemps à Constantine (Algérie) (368 N ; 630 m au-dessus du niveau de la mer). L'éclairement énergétique solaire moyen mesuré à 365 nm était de 1,44 mW / cm². La température de réaction a été maintenue à 25 ± 2 ° C en faisant passer de l'eau entre les parois du réacteur pendant l'expérience (120 min).

Les échantillons recueillis ont été filtrés à travers une membrane de filtration Millipore de 0,45 μm et le filtrat a ensuite été analysé par spectrophotométrie UV-Vis. La concentration résiduelle de la solution de colorant rouge Congo (CR) après la réaction photocatalytique a été estimée à partir du spectre UV-Vis, enregistré entre 200 et 800 nm en utilisant une cellule à quartz (parcours optique = 1 cm). La variation de l'absorption du CR dans le temps a été estimée en suivant l'évolution du pic à la longueur d'onde de 500 nm, ce qui correspond à l'absorption maximale du colorant CR. La quantification de la concentration de colorant à différents

intervalles de temps a été complétée à l'aide d'une courbe d'étalonnage dans l'intervalle de concentrations compris entre 2 et 10 ppm.

IV. ETUDE PHOTOCATALYTIQUE

IV.1. Photolyse directe polychromatique ($300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$) du Rouge Congo

Toutes les expériences de photolyse directe UV des colorants ont été effectuées en réacteur statique, sous éclairage externe polychromatique ($300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$) et pour une concentration initiale de colorant $[\text{RC}] = 10 \text{ ppm}$. Ainsi nous constatons que pour une concentration de 10 ppm et après 300 min d'irradiation, le taux de décoloration a été de 22,2% pour le Rouge Congo, ce qui peut être attribué à une très faible absorption de photons. Cela peut se traduire également par une très faible valeur du rendement quantique respectif (Figure. IV.2).

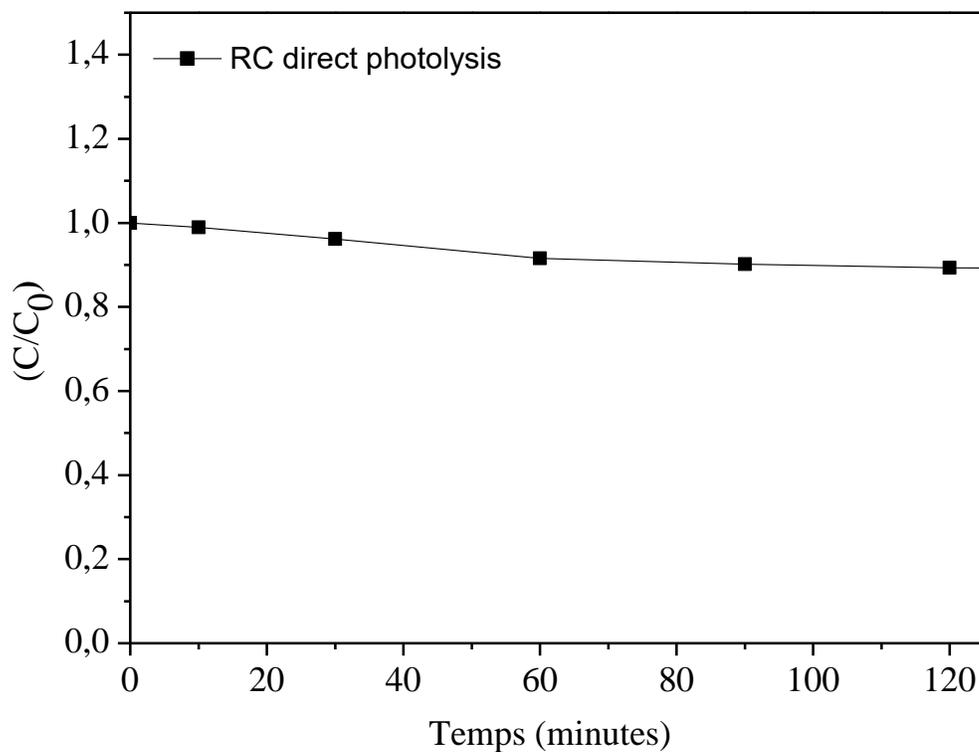


Figure. IV.2 : Photolyse directe ($300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$) du Rouge Congo C_0 (10 ppm) et la concentration initiale du colorant, C est sa concentration à l'instant t .

VI. 2. Dégradation photocatalytique

La Figure IV.3 illustre la dégradation du rouge Congo (CR) en présence d'un photocatalyseur ZnS-Y (R = 10, 30 kGy). La concentration relative (C/C_0) de la solution de colorant restante par rapport au temps d'irradiation est indiquée sur la figure IV.3. On observe que la densité optique de l'échantillon diminue avec l'augmentation du temps d'irradiation.

Les expériences montrent que la valeur d'absorbance correspondante à 500 nm diminuait à mesure que le temps d'irradiation augmente de 0 à 120 minutes. (Figure IV.4, concluant que la dégradation est presque achevée en moins de 30 minutes (taux de dégradation de 94% en 60 minutes).

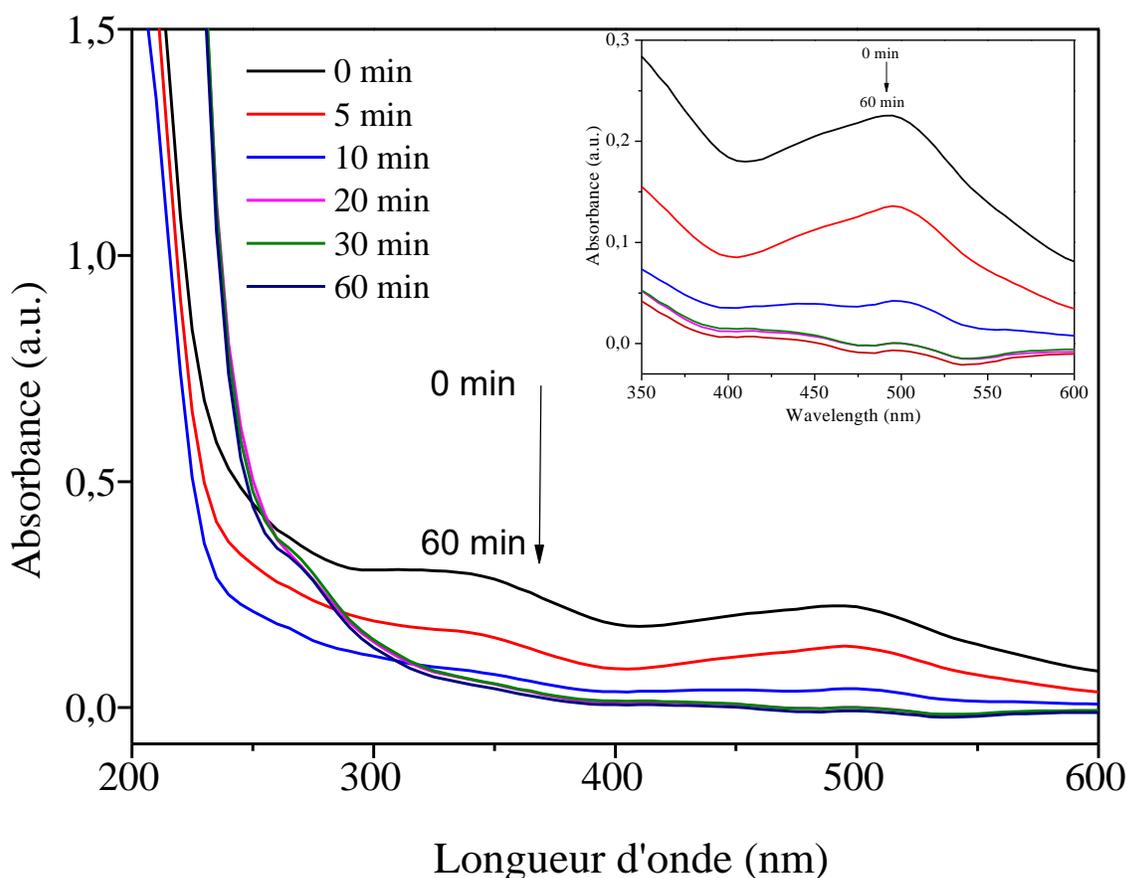


Figure. IV.3 : Dégradation du colorant RC (10 ppm) en présence de ZnS-Y (R = 10, 30 kGy) à la lumière du soleil.

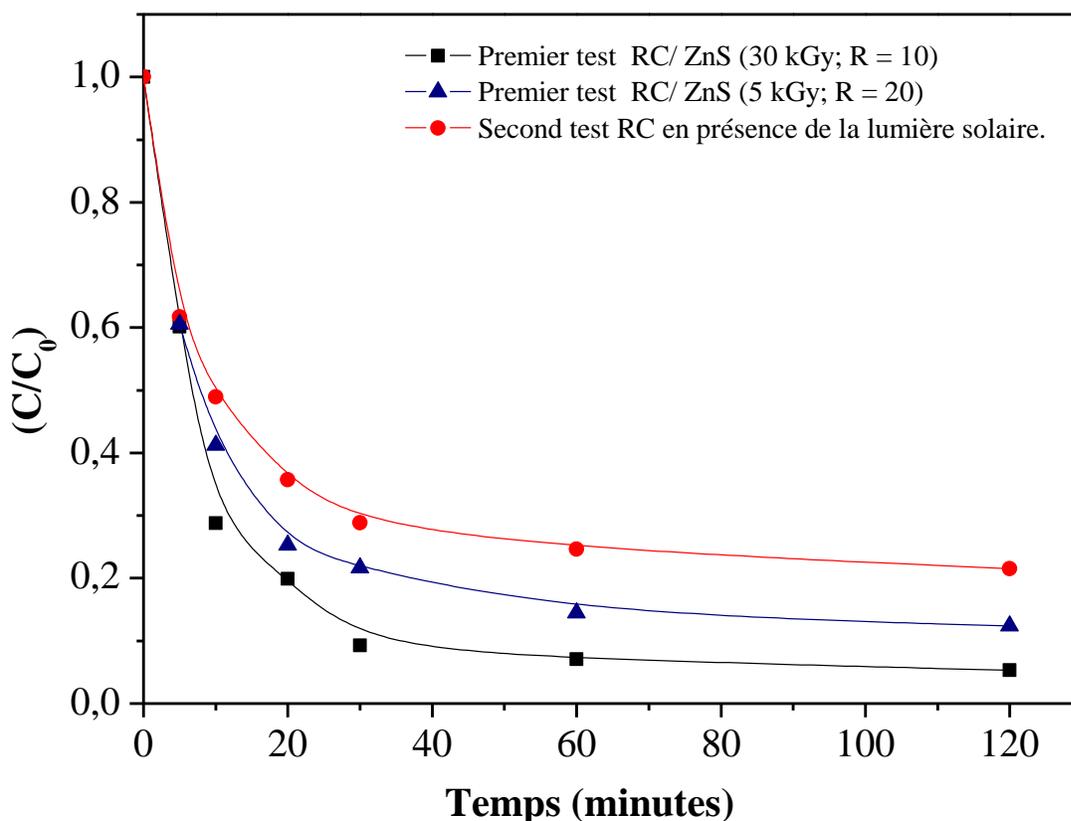


Figure. IV.4 : Tracé de C/C_0 en fonction du temps de dégradation : (■) RC premier test de ZnS (30 kGy; R = 10), (▲) RC premier test de ZnS (5 kGy; R = 20) et (●) RC en second test sous la lumière du soleil.

IV.3. Etude de la cinétique de dégradation des colorants

Afin de déterminer la cinétique de photodégradation, le graphe représentant la relation entre $\ln(C_0/C)$ et la durée d'irradiation a été tracé, comme illustré dans la Figure IV.5. Il a été constaté que la réaction de dégradation du CR sous le catalyseur obéit à une cinétique de premier ordre. La constante de vitesse, obtenue à partir de la pente de la courbe $[\ln(C_0 / C)] = k \times t$, est $k = 0,07567 \text{ min}^{-1}$. Cette valeur indique que le nanocomposite ZnS/Y présente une bonne activité en comparaison avec les résultats du littérature en tant que photocatalyseur pour la dégradation du colorant CR [161].

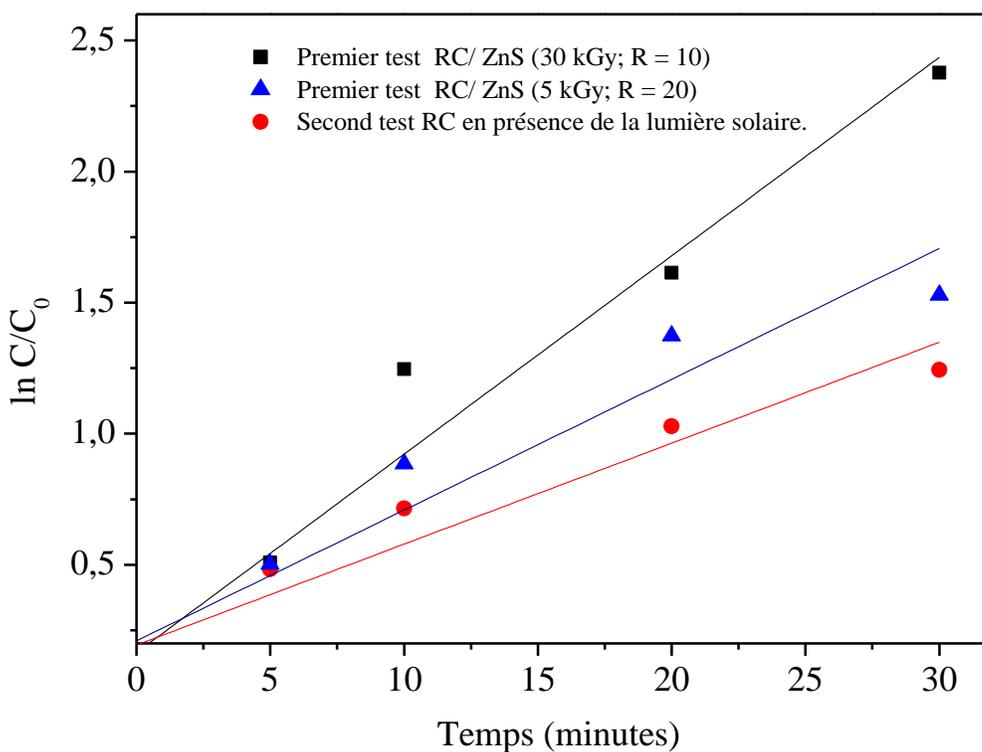


Figure. IV.5 : Cinétique de dégradation du rouge Congo en présence de ZnS/Y : premier test (▲) RC sur ZnS (30 kGy; R = 10), premier test (■) RC sur ZnS (5 kGy; R = 20) et second test (●) RC en présence de la lumière solaire.

Le tableau IV.1 représente les valeurs obtenues pour la constante de vitesse apparente, k_{app} (min^{-1}) photodégradation de RC sous la lumière solaire, comme source UV en présence de catalyseur ZnS/Y (30 kGy; R = 10) dans le premier test, et de ZnS (5 kGy; R = 20) dans les premier et deuxième tests.

Tableau IV.1 : Valeurs des constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 et des coefficients de corrélations « R2 »

Echantillon	k_{app} (min^{-1})	R^2
1er test ZnS (30kGy ; R=10)	0.075	0.979
1er test ZnS (5kGy ; R=20)	0.049	0.885
Second test ZnS (5kGy ; R=20)	0.038	0.884

La bonne activité catalytique des nanoparticules de ZnS incorporées dans la zéolithe Y induites par rayonnement peut être attribuée à la grande surface spécifique du catalyseur et à une réduction de la recombinaison des paires électron-trou. La forte dispersion de ZnS fournit un grand nombre de sites de surface interactifs pour l'adsorption de rouge Congo et améliore la réaction photocatalytique.

Par ailleurs la réduction de la taille des grains du photocatalyseur correspond à une augmentation du rapport surface/volume et facilite donc la diffusion des électrons et des trous à la surface, ce qui est approprié pour améliorer les performances de la stimulation optique [162]. On peut noter que les réactions stimulées optiques sont généralement des processus de surface. En outre, la bande interdite plus large et la conductivité plus négative des nanocristaux de ZnS, par rapport à l'état massif, pourraient améliorer la séparation des paires électron-trou et générer d'avantage les espèces actives.

IV.5. Etude de la minéralisation des colorants

Pour déterminer le devenir du colorant après 60 minutes d'irradiation en présence du catalyseur ZnS-Y, une analyse du carbone organique total (TOC) a été effectuée afin de déterminer la teneur en carbone de la solution de colorant après dégradation en utilisant l'analyseur TOC (Torch Tedlyne Tekmar).

Cette analyse est nécessaire car la disparition de la couleur du colorant ne peut être utilisée à elle seule pour déterminer la minéralisation complète du colorant. En outre, le processus de photodégradation peut entraîner la formation d'intermédiaires de colorants incolores, ce qui entraîne la disparition de la couleur, mais peut en réalité être plus toxique que le colorant lui-même. Le résultat de cette analyse (Figure. IV.6) a révélé que la disparition de la couleur du colorant était plus rapide que le degré de minéralisation.

La disparition rapide de la couleur peut résulter du clivage de la liaison azoïque, tandis que la valeur élevée du COT peut être due à la difficulté de convertir l'atome d'azote du colorant en composés azotés oxydés, car les radicaux hydroxyles sont de courte durée et interagissent avec des chaînes aliphatiques

En effet, alors que la coloration était totale à 60 min, le carbone organique total (TOC) était de 75,23%. Cela pourrait signifier que, bien que les molécules de colorant ont été totalement converties en d'autres formes après 60 min, leur minéralisation n'est pas complète.

Correspondant, vu de la proportion de colorant dégradé au-delà de 60 min, la minéralisation complétée de RC ($\approx 0,25$ restantes) devrait se réaliser au-delà de ce temps.

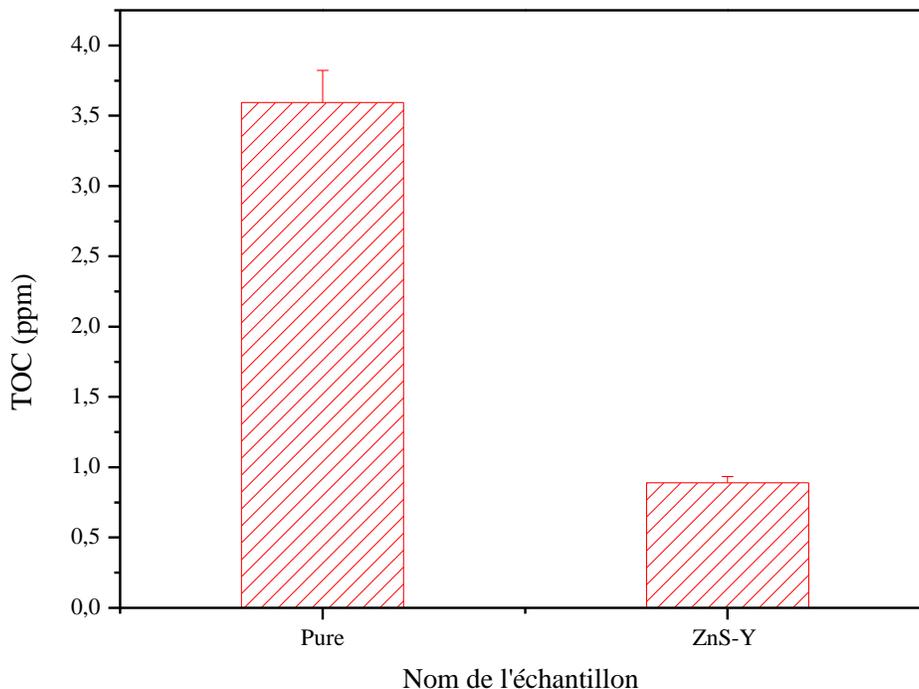


Figure. IV.6 : Carbone organique totale COT de RC ($C_0 = 10$ ppm) à $t=0$ et après 60 min d'irradiation en présence de ZnS-Y ($R = 10, 30$ kGy) sous la lumière du soleil.

V. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'efficacité du nanocomposites ZnS/Y dans la photodégradation du rouge congo. les mesures ont montré que ce catalyseur possède de bonnes performances photocatalytiques. Celles-ci ont été attribuées à la grande surface spécifique du catalyseur et à une réduction de la recombinaison paire de trous électron-trou. En effet, la forte dispersion de ZnS fournit un grand nombre de sites de surface interactifs pour l'absorption de Rouge Congo et améliore la réaction photocatalytique.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a porté sur la synthèse et l'étude des propriétés structurales optiques et catalytique de nanoparticules de ZnS incorporées dans la faujasite Y formées sous rayonnement ionisant.

Dans un premier temps nous avons synthétisé la zéolithe NaY par la méthode hydrothermale. L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) confirme le caractère poreux de la zéolithe synthétisée. Le spectre FTIR présente deux types des bandes: des bandes larges et intenses et des pics fins de moindre intensité. Deux bandes d'absorption sont du premier type et sont situées dans les domaines $840-1355\text{ cm}^{-1}$ et $400-583\text{ cm}^{-1}$. La première est due à l'élongation asymétrique du groupement O-Si-O (1079 cm^{-1}). La seconde bande correspond au mode de déformation de la liaison T-O (469 cm^{-1}). Les vibrations relatives aux constructions O-T-O internes aux tétraèdres regroupent ces deux bandes ainsi qu'un pic situé à 720 cm^{-1} relatif au mode d'élongation symétrique de Al-O. Le spectre FTIR présente, en outre, quatre pics d'absorption ($624, 782$ et 874 cm^{-1}), attribués aux vibrations des liaisons entre les tétraèdres.

Dans une seconde étape les ions Zn^{2+} ont été fixés sur le support zéolithique par échange ionique avec les ions Na^+ . Le spectre de rayons X de la poudre Zn-Y, calcinée à $550\text{ }^\circ\text{C}$, montre la présence de la phase $\text{Zn}_{27,23}(\text{Si}_{137}\text{Al}_{55}\text{O}_{384})$, avec une structure cubique simple et de paramètre de maille $a = 24,46\text{ \AA}$. La spectrométrie FTIR a permis d'observer les bandes de vibration des liaisons Zn-O et Zn-O-Si.

La troisième étape a consisté à soumettre Zn-Y en présence de thiol à un rayonnement γ . Des nanoparticules de ZnS sont ainsi formées. La diffraction X des échantillons confirme la présence de ZnS de structure hexagonale (würtzite). La pénétration profonde du rayonnement ionisant dans les zéolithes a permis la formation de cette structure à température ambiante, alors qu'elle est habituellement obtenue à haute température. La taille de nanoparticules estimée à l'aide du logiciel High Score, est comprise entre 10 et 17 nm. La Microscopie Electronique en Transmission confirme la présence de nanoparticules de ZnS avec des tailles comprises entre 6 et 10 nm.

L'étude par spectrophotométrie UV visible montre un déplacement vers le bleu du spectre d'absorption des nanoparticules, comparé à celui de ZnS massif. Ils présentent un pic excitonique

à 320 nm, dont l'intensité augmente avec l'augmentation de la dose d'irradiation. Ce pic a permis d'estimer le gap optique ainsi que la taille des cristallites de ZnS. Le modèle de la masse effective donne une taille de 5 nm. Ces résultats semblent indiquer que les cristallites de ZnS sont formées dans une supercage de la faujasite Y.

Les spectres de photoluminescence ont fait ressortir des bandes de luminescence dues à des recombinaisons radiatives des porteurs de charge piégés dans des sites sur la surface des cristallites. L'identification de l'origine des recombinaisons a été faite par comparaison avec des résultats de travaux de la littérature.

Le nanocomposite ZnS/zéolithe Y présente un rendement élevé en tant que photocatalyseur pour la dégradation du colorant Rouge Congo. Cette efficacité catalytique des nanoparticules de ZnS induites par rayonnement incorporées dans la zéolithe Y a été attribuée à la grande dispersion de ZnS et à une réduction de la recombinaison paire de trous électron-trou. En effet, le catalyseur présente un grand nombre de sites de surface interactifs pour l'adsorption du Rouge Congo, facilitant son oxydation et sa photodégradation par la suite.

REFERENCES

- [1] A.H. Souici, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine (2009).
- [2] A.Aouina, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine (2007).
- [3] F. Liebau, "Ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts: definitions of terms, formula notation, and systematic classification." *Microporous and Mesoporous materials* 58.1 (2003): 15-72
- [4] R.M. Barrer, "Intercalation and sorption by montmorillonite." *Transactions of the Faraday Society* 50 (1954): 980-989.
- [5] R. M. Milton, Union Carbide Corporation, United States Patent 2882243 et 2882244, 1953.
- [6] R.M. Milton, *Zeolites Synthesis*, Ocelli, M.L., Robson, H.E. (Eds.), ACS Sympos. Ser . 1988, 398 , 1.
- [7] R. M. Barrer, P. J. Denny, "201. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part IX. Nitrogenous aluminosilicates." *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1961): 971-982.
- [8] S.T. Wilson, B.M. Lok, Messina, C.A., Cannan, T.R., Flanigen, E.M "Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids." *Journal of the American Chemical Society* 104.4 (1982): 1146-1147.
- [9] B.M. Brent, C.A. Messina, R.L. Patton, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, "Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids." *Journal of the American Chemical Society* 106.20 (1984): 6092-6093.
- [10] M.A. Cambor, L.A. Villaescusa, M.J. Diaz-Cabanas, "Synthesis of all-silica and high-silica molecular sieves in fluoride media." *Topics in Catalysis* 9.1-2 (1999): 59-76.
- [11] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Uses*, Wiley, New York, (1974).
- [12] J. L. Guth, P. Cullet, "Synthèse des zéolites. Perspectives d'avenir." *Journal de chimie physique* 83 (1986): 155-175..
- [13] D. S. Coombs, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J.D. Grice, F. Liebau, H. Mandarino, Minato, E.H Nickel, "Zeolites in biomedical application: Zn-exchanged clinoptilolite-rich rock as active carrier for antibiotics in anti-acne topical therapy." *Applied Clay Science* 27.3-4 (2004): 141-150.
- [14] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, New York, (1974). 771.
- [15] International Zeolite Association in <http://www.iza-structure.org/databases/>.

- [16] W.M. Meier, D.H. Olson, Atlas of Zeolite Structure Types, Butterworth: London, 1987.
- [17] Olson, and W. M. Meier. Atlas of Zeolite framework types (formerly: Atlas of Zeolite structure types). Elsevier, 2001.
- [18] R.L. Hay, "Geologic occurrence of zeolites and some associated minerals." Pure and Applied Chemistry 58.10 (1986): 1339-1342.
- [19] R. Szostak, Szostak Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification. Van Nostrand Reinhold, New York, 1989. 524 pp. Price £ 53.95." Clay Minerals 25.2 (1990): 244-244.
- [20] E.M. Flanigen, Zeolites and molecular sieves: an historical perspective." Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 137. Elsevier, 2001. 11-35.
- [21] M. R. Ghezzar, F. Abdelmalek, M. Belhadj, N. Benderdouche, A. Addou, "Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO₂." Applied Catalysis B: Environmental 72.3-4 (2007): 304-313.
- [22] J.B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi, Synthesis, "Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials." (1998).
- [23] H. Van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen (Eds), « Introduction to Zeolite Science and Practice », Elsevier, 2001.
- [24] H. Upadek, B. Kottwitz, B. Schreck, Tenside, "Tripolifosforan sodu: rozwiązanie dla środków czystości." Czasopismo Techniczne. Chemia 107 (2010): 3-18..
- [25] O. Talu, J. Li, R. Kumar, P.M. Mathias, J.D. Moyer Jr. J.M. Schrok, "Measurement and analysis of oxygen/nitrogen/5A-zeolite adsorption equilibria for air separation." Gas separation & purification 10.3 (1996): 149-159
- [26] C. Marcilly, "Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals." Journal of Catalysis 216.1-2 (2003): 47-62.
- [27] P.B. Venuto, "Organic catalysis over zeolites: a perspective on reaction paths within micropores." Microporous Materials 2.5 (1994): 297-411.
- [28] P.J. Kunkeler, D. Moeskops, H. van Bekkum, Dennis Moeskops, and Herman van Bekkum. "Zeolite Beta: characterization and passivation of the external surface acidity." Microporous materials 11.5-6 (1997): 313-323.
- [29] O. Vigil, H. Heredia, F. Leccabue, B.E. "Thermally Stimulated Current in Na-Fau Zeolite." physica status solidi (a) 135.2 (1993): K71-K74.

- [30] G. Binder, L. Scandella, J. Kritzenberger, J. Gobrecht, J.H. Koegler, R. Prins, "Three-dimensional ordering of molecules: p-nitroaniline in aligned ZSM-5 single crystals." *The Journal of Physical Chemistry B* 101.4 (1997): 483-490.
- [31] Berger, Christine. "Synthese und katalytische Charakterisierung von Zeolith Y mit unterschiedlicher Kristallgröße." (2006).
- [32] Baerlocher, C., W. M. Meier, and D. H. Olson. "Editors. Atlas of Zeolite Framework Types." (2001).
- [33] C. J. Jia, Y. Liu, W. Schmidt, A. H. Lu, F. Schüth, "Small-sized HZSM-5 zeolite as highly active catalyst for gas phase dehydration of glycerol to acrolein." *Journal of Catalysis* 269.1 (2010): 71-79.
- [34] D.W. Breck, "Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids." *Journal of the American Chemical Society* 106.20 (1984): 6092-6093.
- [35] D. M. Ruthven, *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons, 1984.
- [36] Ph. Ungerer, B. Tavitian, A. Boutin, *Applications of molecular simulation in the oil and gas industry: Monte Carlo methods*. Editions Technip, 2005
- [37] D. H. Olson, G.T.Kokotailo, J.F. Channel "Synthetic inorganic ion exchangers—II: salts of heteropolyacids, insoluble ferrocyanides, synthetic aluminosilicates and miscellaneous exchangers." *Talanta* 19.11 (1972): 1245-1283.
- [38] G.T. Kokotailo and W.M. Meier "Porous silica and carbon derived materials from rice husk pyrolysis char." *Microporous and Mesoporous Materials* 188 (2014): 46-76.
- [39] J. V. Smith. "Faujasite-type structures: aluminosilicate framework: positions of cations and molecules: nomenclature." *Molecular Sieve Zeolites-I*, American Chemical Society, Washington, DC (1971): 171-200.
- [40] G. R. Eulenberger, D. P. Shoemaker and J. G. Keil. "Crystal structures of hydrated and dehydrated synthetic zeolites with faujasite aluminosilicate frameworks. I. The dehydrated sodium, potassium, and silver forms." *The Journal of Physical Chemistry* 71.6 (1967): 1812-1819.
- [41] W. J. Mortier *Surface and solid state chemistry of zeolites*." *Progress in solid state chemistry* 16.1-2 (1985): 1-125.

- [42] Z. Jirak, S. Vratislav and V. Bosacek. "A neutron diffraction study of H, Na-Y zeolites." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 41.10 (1980): 1089-1095.
- [43] N. Fitch, H. Jobic , A. Renouprez. "Localization of benzene in sodium-Y-zeolite by powder neutron diffraction." *The Journal of Physical Chemistry* 90.7 (1986): 1311-1318.
- [44] J. L. Lievens, W. J. Mortier and K. J. Chao. "Cation site energies in high-silica FAU-type zeolites." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 53.9 (1992): 1163-1169.
- [45] G. L. Marra, A. N. Fitch, A. Zecchina, G. Ricchiardi, M. Salvalaggio, S. Bordiga , C. Lamberti. "Cation Location in Dehydrated Na- Rb- Y Zeolite: An XRD and IR Study." *The Journal of Physical Chemistry B* 101.50 (1997): 10653-10660.
- [46] W. Smolin and J. H. Estes. "Modeling and simulation of a simulated moving bed for the separation of p-xylene." *Industrial & engineering chemistry research* 41.14 (2002): 3454-3461.
- [47] U. S. Classification : 4,442,222 ; International Classification : B01J 2906.
- [48] J. Plevert, F. Di Renzo, F. Fajula and G. Chiari. "Structure of dehydrated zeolite Li- LSX by neutron diffraction: evidence for a low-temperature orthorhombic faujasite." *The Journal of Physical Chemistry B* 101.49 (1997): 10340-10346.
- [49] L. Zhu and K. Seff. "Reinvestigation of the crystal structure of dehydrated sodium zeolite X." *The Journal of Physical Chemistry B* 103.44 (1999): 9512-9518.
- [50] T. Gibbs and D. W. Lewis. "Simultaneous occupation of SI and SI' cation sites in dehydrated zeolite LSX." *Chemical Communications* 22 (2002): 2660-2661.
- [51] M. Feuerstein and R. F. Lobo "Characterization of Li cations in zeolite LiX by solid-state NMR spectroscopy and neutron diffraction." *Chemistry of materials* 10.8 (1998): 2197-2204.
- [52] M. Feuerstein, M. Hunger, G. Engelhardt and J. P. Amoureux "Characterisation of sodium cations in dehydrated zeolite NaX by ²³Na NMR spectroscopy." *Solid state nuclear magnetic resonance* 7.2 (1996): 95-103.
- [53] M. Feuerstein and R. F. Lobo, "Mobility of Li cations in X zeolites studied by solid-state NMR spectroscopy." *Solid State Ionics* 118.1-2 (1999): 135-139.
- [54] M. Feuerstein and R. F. Lobo. "Influence of oxygen and nitrogen on ⁷Li MAS NMR spectra of zeolite LiX-1.0." *Chemical Communications* 16 (1998): 1647-1648..
- [55] T. Frising and P. Leflaive "Extraframework cation distributions in X and Y faujasite

- zeolites: A review." *Microporous and Mesoporous materials* 114.1-3 (2008): 27-63.
- [56] C. E. A. Kirschhock, B. Hunger, J. Martens and P. A. Jacobs. "Localization of residual water in Alkali-Metal Cation-Exchanged X and Y type zeolites." *The Journal of Physical Chemistry B* 104.3 (2000): 439-448
- [57] L. Moudafi, thèse de doctorat, Montpellier, France, 1985.
- [58] D. W. Breck, "Incorporation and stability of iron in molecular-sieve structures. Ferrisilicate analogues of zeolite ZSM-5." *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 83.2 (1987): 487-494
- [59] E. W. Albers, D. E. W. Vaughan, U.S. Pat, 3, 947 (1976): 482.
- [60] B. Josip, B. Subotić "Role of homogeneous nucleation in the formation of primary zeolite particles." *Microporous Materials* 4.2-3 (1995): 239-242.
- [61] B. Pejova, I. Grozdanov, J. Mateials. "Three-dimensional confinement effects in semiconducting zinc selenide quantum dots deposited in thin-film form." *materials chemistry and physics* 90.1 (2005): 35-46.
- [62] B. Pejova, A. Tanusevski, I. Grozdanov, "Semiconducting thin films of zinc selenide quantum dots." *Journal of Solid State Chemistry* 177.12 (2004): 4785-4799.
- [63] L. Brus, "Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state." *The Journal of chemical physics* 80.9 (1984): 4403-4409.
- [64] L. C. Olsen, R. C. Bohara, D. L. Barton. "Vacuum-evaporated conducting ZnS films." *Applied Physics Letters* 34.8 (1979): 528-529.
- [65] R. G. Kaufman and P. Dowbor, "Mechanism of formation of Ohmic contacts to ZnSe, ZnS, and mixed crystals ZnS X Se $1-X$." *Journal of Applied Physics* 45.10 (1974): 4487-4490.
- [66] X. D. Gao, X.M. Li, W.D. Yu, "Morphology and optical properties of amorphous ZnS films deposited by ultrasonic-assisted successive ionic layer adsorption and reaction method." *Thin solid films* 468.1-2 (2004): 43-47.
- [67] A. I. Oliva, I. González-Chan, V.Rejón, J.Rojas, R. Patiño, "Chemical bath method for ZnS thin films preparation." 2010 7th International Conference on Electrical Engineering Computing Science and Automatic Control. IEEE, 2010.

- [68] K. Manzor, S.R. Vadera, N. Kumar, T.R.N. Kutty, "Synthesis and photoluminescent properties of ZnS nanocrystals doped with copper and halogen." *Materials Chemistry and physics* 82.3 (2003): 718-725.
- [69] P. Roy, J. R.Ota, , S. K, Srivastava "Crystalline ZnS thin films by chemical bath deposition method and its characterization." *Thin Solid Films* 515.4 (2006): 1912-1917.
- [70] A. Moradpour, E. Amouyal, P. Keller, H. Kagan, "Hydrogen production by visible-light irradiation of aqueous-solutions of Ru (Bipy) 23+." *Nouveau Journal De Chimie-New Journal of Chemistry* 2.6 (1978): 547-549.
- [71] W. C. W. Chan, S. Nie, "Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection." *Science* 281.5385 (1998): 2016-2018.
- [72] M. Bruchez, M. Mario, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, "Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots." *science* 271.5251 (1996): 933-937.
- [73] T. Pellegrino, S. Kudera, T. Liedl, A. M. Javier, L. Manna, W. J. Parak, "On the development of colloidal nanoparticles towards multifunctional structures and their possible use for biological applications." *small* 1.1 (2005): 48-63.
- [74] W. Guo, J. J. Li, Y. A. Wang, X. Peng, "Conjugation chemistry and bioapplications of semiconductor box nanocrystals prepared via dendrimer bridging." *Chemistry of Materials* 15.16 (2003): 3125-3133.
- [75] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, "Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals." *Chemistry of Materials* 15.14 (2003): 2854-2860
- [76] D. V. TalapinKoepppe, R. Gotzinger, S. Kornowski, A. Lupton, J. M. Rogach, A. L. Benson, O. Feldmann, J. Weller, "Highly emissive colloidal CdSe/CdS heterostructures of mixed dimensionality." *Nano Letters* 3.12 (2003): 1677-1681.
- [77] X. Gao, Y. Cui, R. M. Levenson, L. W. K. ChungNie "In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots." *Nature biotechnology* 22.8 (2004): 969.
- [78] X. Wu, H. Liu, J. Liu, K. N. Haley, J. A. Treadway, J. P. Larson, N. Ge, F. Peale, M. P. Bruchez, "Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots." *Nature biotechnology* 21.1 (2003): 41.

- [79] Y. Wang, N. Herron, "Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties." *The Journal of Physical Chemistry* 95.2 (1991): 525-532.
- [80] Y. Kanzawa, T. Kageyama, S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto, *J. Solid. Stat Commun.* (1997) 102, 533.
- [81] T. J. Goodwin, V. J. Leppert, C. A. Smith, S. H. Risbud, M. Niemeyer, P. P. Power, H. W. H. Lee, L. W. Hrubesh, "M. NIEMEYER, PP POWER, HWH LEE and LW HRUBESH." *Appl. Phys. Lett* 69 (1996): 3230.
- [82] J. F. Xu, W. Ji, J. Y. Lin, S. H. Tang, Y. W. Du, "Preparation of ZnS nanoparticles by ultrasonic radiation method." *Applied Physics A* 66.6 (1998): 639-641
- [83] X. Liu, J. K Thomas, *Journal of Langmuir* 5 (1989): 58.
- [84] N. Hemon, Y. Wang, M. M. Eddy, G D. Stucky, T. E Dave. C. \$ K. Moller, II Th. Beid, " *Am. Chem. SOC* 111 (1989): 530
- [85] H. S. Kim, K. B, Yoon . "Preparation and characterization of CdS and PbS quantum dots in zeolite Y and their applications for nonlinear optical materials and solar cell." *Coordination Chemistry Reviews* 263 (2014): 239-256.
- [86] Y. Wang, N. Herron, *J. Phys. Chem.* (1987) 91, 257.
- [87] K. Moller, M. M. Eddy, G. D. Stucky, N. Herron, T. Bein, "Stabilization of cadmium selenide molecular clusters in zeolite Y: EXAFS and x-ray diffraction studies." *Journal of the American Chemical Society* 111.7 (1989): 2564-2571.
- [88] M. A. Fox, T. L. Pettit, *Journal of Langmuir*, 5 (1989): 1056.
- [89] G. D. Stucky, M. Dougall, "Quantum confinement and host/guest chemistry: probing a new dimension." *science* 247.4943 (1990): 669-678.
- [90] D. W. Bahnemann, C. Kormann, M. R. Hoffmann: "Colloidal semiconductors as photocatalysts for solar energy conversion." *Solar Energy* 44.2 (1990): 83-98.
- [91] H. C. Youn, S. Baral, J. H. Fendler: "Ferroelectric Materials: A Novel Pathway for Efficient Solar Water Splitting." *Applied Sciences* 8.9 (2018): 1526.
- [92] B. G. Potter, J. H. Simmons, "A Comparative Study Between Nanocrystalline and Polycrystalline CdS Semiconductor Films." *Indian Journal of Physics* 70 (1996): 703-708.

- [93] H. Mattoussi, K. M. Kuno, E. R. Goldman, G. P. Anderson, J. M. Mauro, "Colloidal semiconductor quantum dot conjugates in biosensing." *Optical Biosensors*. Elsevier Science, 2002. 537-569.
- [94] W. Chen, W. Zhanguo, L. Zhaojun, X. Yan, L. Lanying, "Photoluminescence of ZnS clusters in zeolite-Y." *Journal of Materials Sciences and Technology* 13.5 (2009): 397-404.
- [95] W. J. Parak, T. Pellegrino, C. Plank, "Labelling of cells with quantum dots." *Nanotechnology* 16.2 (2005): R9.
- [96] X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, S. Weiss, "Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics." *science* 307.5709 (2005): 538-544.
- [97] B. Dubertret, P. Skourides, D. J. Norris, V. Noireaux, A. H. Brivanlou, A. Albert Libchaber, "In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles." *Science* 298.5599 (2002): 1759-1762.
- [98] A. L. Rogach, A. Eychmüller, S. G. Hickey, S. V. Kershaw . "A. Eychmüller, SG Hickey, SV Kershaw." *Small* 3 (2007): 536.
- [99] R. Weissleder, *J. Nat. Biotechnol.* "A clearer vision for in vivo imaging." (2001): 316.
- [100] A. M. Derfus, W. C. W. Chan, S. N. Bhatia, "Probing the cytotoxicity of semiconductor quantum dots." *Nano letters* 4.1 (2004): 11-18.
- [101] A. P. Alivisatos, "Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals." *The Journal of Physical Chemistry* 100.31 (1996): 13226-13239.
- [102] S. Chettibi, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine (2006).
- [103] W. Djeghboub, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine (2010).
- [104] Y. Benguedouar, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine (2003).
- [105] A. Kimouche, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine (2008).
- [106] J. Lee, V. C. Sundar, J. R. Heine, M. G. Bawendi, K.F. Jensen, "Electrospinning: a facile method to disperse fluorescent quantum dots in nanofibers without Förster resonance energy transfer." *Advanced Functional Materials* 17.17 (2007): 3650-3656.
- [107] Y. Q. Li, A. Rizzo, R. Cingolani, G. Gigli, J. Adv. "Bright White-Light-Emitting Device from Ternary Nanocrystal Composites." *Advanced Materials* 18.19 (2006): 2545-2548.
- [108] P. Reiss, A. Pron, "Comparative study on doping of polyaniline with graphene and multi-walled carbon nanotubes." *Journal of Nanostructure in Chemistry* 7.1 (2017): 75-83

- [109]B. Sun, N. C. Greenham, "Photovoltaic devices using blends of branched CdSe nanoparticles and conjugated polymers." *Nano Letters* 3.7 (2003): 961-963.
- [110]M. A. Petruska, A. V. Malko, P. M. Voyles, V. I. Klimov, "High-performance, quantum dot nanocomposites for nonlinear optical and optical gain applications." *Advanced Materials* 15.7-8 (2003): 610-613.
- [111]P. Michler, A. Imamolu, M. D. Mason, P. J. Carson, G. F. Strouse, S. K. Buratto, "Preparation and characterization of CdS and PbS quantum dots in zeolite Y and their applications for nonlinear optical materials and solar cell." *Coordination Chemistry Reviews* 263 (2014): 239-256
- [112]A. Y. Nazzal, L. Qu, X. Peng, M. Xiao, "Photoactivated CdSe nanocrystals as nanosensors for gases." *Nano letters* 3.6 (2003): 819-822.
- [113]R. C. Somers, M. G. Bawendi, D. G. Nocera, "CdSe nanocrystal based chem-/bio-sensors." *Chemical Society Reviews* 36.4 (2007): 579-591.
- [114]D. Swiatla-Wojcik, G. V. Buxton, "Modeling of radiation spur processes in water at temperatures up to 300. Degree." *The Journal of Physical Chemistry* 99.29 (1995): 11464-11471.
- [115]T. Goulet, J. P. Jay-Gérin, Y. Frongillo, V. Cobut, M. J. Fraser. "J. Fraser. R ole des distances de thermalisation des electrons dans la radiolyse de l'eau li q uide. *J. Chim. Phys* 93 (1996): 111-11.
- [116]D. M. Chapin. C. S. Fuller, G. L Pearson. "The photocapacitor: An efficient self-charging capacitor for direct storage of solar energy." *Applied Physics Letters* 85.17 (2004): 3932-3934.
- [117]J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, "Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)." *Pure and Applied Chemistry* 66.8 (1994): 1739-1758.
- [118]S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, "An ordered mesoporous organosilica hybrid material with a crystal-like wall structure." *Nature* 416.6878 (2002): 304.
- [119]C. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite framework types (formerly: Atlas of Zeolite structure types)*. Elsevier, 2001.

- [120]W. Schmidt, Ed. Schüth F. Sing, K. S. Weitkamp, "Microporous Polymers: Synthesis, Characterization, and Applications." Encyclopedia of Polymer Science and Technology (2002): 1-49.
- [121]L. B. Bortolatto, R. A. B. Santa, J. C. Moreira, D. B. Machado, M.A.P. Martins, M. A. Fiori, N. C. Kuhn, H. G. Riella, "Synthesis and characterization of Y zeolites from alternative silicon and aluminium sources." Microporous and Mesoporous Materials 248 (2017): 214-221.
- [122]N. Taufiqurrahmi, A. R. Mohamed, S. Bhatia, "Nanocrystalline zeolite beta and zeolite Y as catalysts in used palm oil cracking for the production of biofuel." Journal of Nanoparticle Research 13.8 (2011): 3177-3189.
- [123]T. M. Salama, I.O. Ali, H.A. Gumaa, M.A. Lateef, M.F. Bakr "Novel synthesis of nay zeolite from rice husk silica: modification with ZnO and ZnS for antibacterial application." Chem. Sci. J 7.1 (2016): 1-9
- [124]A .Nezamzadeh-Ejhieh, A. Shirzadi, "Enhancement of the photocatalytic activity of ferrous oxide by doping onto the nano-clinoptilolite particles towards photodegradation of tetracycline." Chemosphere 107 (2014): 136-144.
- [125]U. Kumar, J. Thomas, N. Thirupathi, "Factors dictating the nuclearity/aggregation and acetate coordination modes of lutidine-coordinated zinc (II) acetate complexes." Inorganic chemistry 49.1 (2009): 62-72
- [126]V.V.S. Kumar, F. Singh, A. Kumar, D.K. Avasthi, "Growth of ZnO nanocrystals in silica by rf co-sputter deposition and post-annealing." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 244.1 (2006): 91-94
- [127]E. O. Kane, "Pollmann-Büttner variational method for excitonic polarons." Physical Review B 18.12 (1978): 6849..
- [128]A. K. Gaigalas, L. Li, O. Henderson, R. Vogt, J. Barr, G. Marti, J. Weaver, A. Schwartz "The development of fluorescence intensity standards." Journal of research of the National Institute of Standards and Technology 106.2 (2001): 381
- [129]Y. Nakaoka, Y. Nosaka "Electron spin resonance study of radicals produced by photoirradiation on quantized and bulk ZnS particles." Langmuir 13.4 (1997): 708-713.

- [130]M. V. Rama Krishna, R. A. Friesner "Quantum confinement effects in semiconductor clusters." *The Journal of chemical physics* 95.11 (1991): 8309-8322.
- [131]D. Hui, C. Chialing, K. Rishikesh, T. D. Krauss, J. M. Harbold, F. W. Wise, M. G. "Optical properties of colloidal PbSe nanocrystals." *Nano letters* 2.11 (2002): 1321-1324.
- [132]H. Derikvandi, A. Nezamzadeh-Ejhi. "A comprehensive study on enhancement and optimization of photocatalytic activity of ZnS and SnS₂: Response Surface Methodology (RSM), nn heterojunction, supporting and nanoparticles study." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 348 (2017): 68-78.
- [133]G. A. Ozin, "Nanochemistry: synthesis in diminishing dimensions." *Advanced Materials* 4.10 (1992): 612-649
- [134]B. R. Devi, R. Raveendran, A. Vaidyan, "Synthesis and characterization of Mn²⁺-doped ZnS nanoparticles." *Pramana* 68.4 (2007): 679-687.
- [135]M. Kuppayee, G.V. Nachiyar, V. Ramasamy, "Synthesis and characterization of Cu²⁺-doped ZnS nanoparticles using TOPO and SHMP as capping agents." *Applied Surface Science* 257.15 (2011): 6779-6786.
- [136]N. Karar, S. Raj, F. Singh, "Properties of nanocrystalline ZnS: Mn." *Journal of crystal growth* 268.3-4 (2004): 585-589.
- [137]R.K. Rana, L. Zhang, J.C. Yu, Y. Mastai, A. Gedanken "Mesoporous structures from supramolecular assembly of in situ generated ZnS nanoparticles." *Langmuir* 19.14 (2003): 5904-5911.
- [138]M. Rabah, B. Abbar, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, B. Sahraoui, "Calculation of structural, optical and electronic properties of ZnS, ZnSe, MgS, MgSe and their quaternary alloy Mg_{1-x}Zn_xSySe_{1-y}." *Materials Science and Engineering: B* 100.2 (2003): 163-171.
- [139]W. Chen, Z. Lin, Z. Wang, L. Lin, "Some new observation on the formation and optical properties of CdS clusters in zeolite-Y." *Solid state communications* 100.2 (1996): 101-104.
- [140]W. Chen, Z. Wang, Z. Lin, J. Qian, L. Lin, "New observation on the formation of PbS clusters in zeolite-Y." *Applied physics letters* 68.14 (1996): 1990-1992..
- [141]W. Chen, Z. Wang, L. Lin, "New observation on the luminescence of CdS clusters in zeolite-Y." *Solid state communications* 101.5 (1997): 371-375.

- [142]X. Liu, J. Thomas, "Formation and photophysical properties of cadmium sulfide in zeolites with cages and channels." *Langmuir* 5.1 (1989): 58-66
- [143]H. Derikvandi, A. Nezamzadeh-Ejhi, "Synergistic effect of pn heterojunction, supporting and zeolite nanoparticles in enhanced photocatalytic activity of NiO and SnO₂." *Journal of colloid and interface science* 490 (2017): 314-327.
- [144]W. G. Becker, A.J. Bard, "Photoluminescence and photoinduced oxygen adsorption of colloidal zinc sulfide dispersions." *The Journal of Physical Chemistry* 87.24 (1983): 4888-4893.
- [145]D. Denzler, M. Olschewski, K. Sattler, "Luminescence studies of localized gap states in colloidal ZnS nanocrystals." *Journal of applied physics* 84.5 (1998): 2841-2845.
- [146]H. Zhang, S. Zhang, S. Pan, G. Li, J. Hou, "A simple solution route to ZnS nanotubes and hollow nanospheres and their optical properties." *Nanotechnology* 15.8 (2004): 945.
- [147]S.S. Kumar, M.A. Khadar, S.K. Dhara, T.R. Nair, K. G. M. Ravindran, "Photoluminescence and Raman studies of ZnS nanoparticles implanted with Cu⁺ ions." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 251.2 (2006): 435-440.
- [148]X. Zhang, H. Song, L. Yu, T. Wang, X. Ren, X. Kong. X. "Surface states and its influence on luminescence in ZnS nanocrystallite." *Journal of luminescence* 118.2 (2006): 251-256.
- [149]N. Karar, "Photoluminescence from doped ZnS nanostructures." *solid state communications* 142.5 (2007): 261-264.
- [150]S. Kar, S. Chaudhuri, "Controlled synthesis and photoluminescence properties of ZnS nanowires and nanoribbons." *The Journal of Physical Chemistry B* 109.8 (2005): 3298-3302.
- [151]K. Manzoor, S.R. Vadera, N. Kumar, T.R.N. Kutty, "Synthesis and photoluminescent properties of ZnS nanocrystals doped with copper and halogen." *Materials Chemistry and physics* 82.3 (2003): 718-725
- [152]G. H. Blount, A.C. Sanderson, R. H. Bube, "Effects of annealing on the photoelectronic properties of ZnS crystals." *Journal of Applied Physics* 38.11 (1967): 4409-4416
- [153]A. Thomas, G. Russell, J. Woods, "Self-activated emission in ZnS and ZnSe." *Journal of Physics C: Solid State Physics* 17.34 (1984): 6219..

- [154]Y. Chang, M. Wang, X. Chen, S. Ni, W. Qiang, "Field emission and photoluminescence characteristics of ZnS nanowires via vapor phase growth." *solid state communications* 142.5 (2007): 295-298.
- [155]H. Y. Lu, S. Y. Chu, C. C. Chang "Synthesis and optical properties of well-aligned ZnS nanowires on Si substrate." *Journal of crystal growth* 280.1-2 (2005): 173-178.
- [156]X. Zhang, Y. Zhang, Y. Song, Z. Wang, D. Yu, "Optical properties of ZnS nanowires synthesized via simple physical evaporation." *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 28.1 (2005): 1-6.
- [157]Y. Tian, G. F. Huang, L. J. Tang, M. G. Xia, W. Q Huang, Z. L. Ma, "Size-controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity of porous ZnS nanospheres." *Materials Letters* 83 (2012): 104-107.
- [158]G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman A.B. Ross, "Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH[•]/O⁻) in aqueous solution". *J Phys Chem Ref Data* 17(1988) ; 513-886.
- [159]J. Rasaiah, J. Hubbard, R. Rubin, S. H. Lee. "Kinetics of bimolecular recombination processes with trapping". *J. Phys.Chem* 94 (1990) ; 652-662.
- [160]L. Yin, D. Zhang, J. Ma, X. Kong, J. Huang, H. Zhang, "Facile synthesis and characterization of ZnS nano/microcrystallites with enhanced photocatalytic activity." *Powder Technology* 301 (2016): 1085-1091.
- [161]A. Nezamzadeh-Ejehieh, Z. Zabihi-Mobarakeh, "Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents." *Reviews in Chemical Engineering* 32.1 (2016): 1-47.
- [162]I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, Konstantinou, Ioannis K., and Triantafyllos A. Albanis. "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review." *Applied Catalysis B: Environmental* 49.1 (2004): 1-14.

الخواص التركيبية والبصرية والتحفيزية للمركبات ZnS/ γ التي تم تصنيعها بواسطة النانوية التحليل الشعاعي

ملخص

يهتم هذا البحث بتحضير و دراسة نصف الناقل ZnS المحمل علي الزيوليت (γ). تم أولاً، تحضير الزيوليت Na-Y، بواسطة تقنية سائل-جامد. ثم ثبتت ايونات الزنك داخل الزيوليت، باستعمال طريقة التبادل الأيوني و أخيراً عرض زيوليت (Zn- γ) مع الثيول لأشعة γ ، هكذا تمكنا من الحصول على النانو جزيئات النصف ناقلة ل ZnS .

لدراسة المركبات النانوية استعملت التقنيات مثل حيود الأشعة السينية (XRD) ، الفحص المجهر الإلكتروني (SEM) ، المجهر الإلكتروني للإرسال (TEM ، HRTEM ، SAED) ، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR) ، قياس طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية وتآلق ضوئي (PL).

يُظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية المرئي من البلورات النانوية من ZnS انسحاب طيف الامتصاص نحو اللون الأزرق ، مع ذروة مثيرة حول 320 نانومتر. ولديهم نطاق واسع من التآلق الضوئي مع سبع قمم تتراوح بين 320 إلى 550 نانومتر. تؤدي زيادة جرعة الإشعاع وتركيز RSH إلى نمو البلورات النانوية ZnS وتحسين أدائها البصري. أكدت الخصائص البصرية والهيكلية حجم النانو جزيئات (5-18 نانومتر). عند اختبار التحلل الضوئي للكونغو الأحمر تحت أشعة الشمس ، يعرض محفز ZnS/ γ كفاءة عالية

الكلمات الدلالية: طريقة التحليل الإشعاعي. حفاز ضوئي الجسيمات النانوية ZnS. زيوليت γ ؛ ثيول.

الكونغو الاحمر. γ .

Structural, optical and photocatalytic properties of ZnS/zeolite Y nanocomposites synthesized by radiolysis

Abstract

The present study deals with würtzite ZnS nanoparticles embedded in zeolite Y, synthesized by γ -radiolysis. In a first step; zeolite Y (faugazite) is prepared by hydrothermal methode. In second, Zn^{2+} ions are fixed on the zeolite by ionic exchange. Finally, γ rays are performed on Zn-Y with thiol; which leads to the generation of ZnS-Y nanoparticles. The nanocomposites were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), UV–Visible absorption, and photoluminescence (PL). Compared to the bulk state, ZnS nanocrystals have blue – shifted UV visible absorption, with an excitonic peak situated at around 320 nm. They display a wide photoluminescence band with seven peaks in the range of 320 to 550 nm. The increase of the irradiation dose and RSH concentration results in a growth the ZnS nanocrystals and improves their optical performances. The optical as well as the structural characterizations confirmed the nanometric size of ZnS particles ($\phi = 5\text{-}18$ nm). When tested in photodegradation of Congo red under sun light, ZnS-zeolite Y catalyst exhibited high efficiency.

Keywords: radiolytic method; photocatalyst ; ZnS nanoparticles; zeolite Y; thiol; Congo red.

Résumé

La présente étude porte sur les nanoparticules de ZnS würtzite déposées dans la zéolithe Y synthétisées par radiolyse gamma. Dans une première étape, nous avons synthétisé la faujasite NaY par voie hydrothermale. Dans une seconde étape, les ions Zn^{2+} ont été fixés sur la zéolithe par échange ionique. La dernière étape a consisté à soumettre Zn-Y en présence de thiol à un rayonnement γ . Des nanoparticules de ZnS-Y sont ainsi obtenues.

Les nanocomposites ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique à transmission (TEM, HRTEM, SAED), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), spectrophotométrie d'absorption UV – Visible et photoluminescence (PL).

Le spectre UV visible des nanocristaux de ZnS présente une absorption, avec un pic excitonique situé autour de 320 nm. Ils présentent une large bande de photoluminescence avec sept pics allant de 320 à 550 nm. L'augmentation de la dose d'irradiation et de la concentration de RSH entraîne une croissance des nanocristaux de ZnS et améliore leurs performances optiques. Les caractérisations optiques et structurales ont confirmé la taille nanométrique des particules de ZnS (5-18 nm). Lorsqu'il est testé en photodégradation du rouge Congo sous la lumière du soleil, le catalyseur ZnS-zéolithe Y présente un rendement élevé.

Mots-clés: méthode radiolytique; photocatalyseur; Nanoparticules de ZnS; zéolithe Y; thiol; Rouge Congo.