HAL
open science

Assemblages nanoporeux de type semi-conducteur/zéolithe/chromophore : étude de la (photo)réactivité

Alexandre Legrand

▶ **To cite this version:**

Alexandre Legrand. Assemblages nanoporeux de type semi-conducteur/zéolithe/chromophore : étude de la (photo)réactivité. Chimie théorique et/ou physique. Université Lille 1 - Sciences et Technologies, 2012. Français. NNT : . tel-01263142

HAL Id: tel-01263142

https://hal.science/tel-01263142v1

Submitted on 27 Jan 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE LILLE 1 – SCIENCES ET TECHNOLOGIES
ED SMRE

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR
Mention : Optique et Lasers – Physico-Chimie – Atmosphère

par

Alexandre LEGRAND

ASSEMBLAGES NANOPOREUX DE TYPE SEMI-CONDUCTEUR/ZEOLITHE/CHROMOPHORE : ETUDE DE LA (PHOTO)REACTIVITE

Soutenue le 13 décembre 2012 devant la commission d'examen :

Rapporteurs : **Pascale MASSIANI**, *Directeur de recherche CNRS*, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI

Yannick POUILLOUX, *Professeur*, IC2M, Université de Poitiers

Examinateurs : **Bernard HUMBERT**, *Professeur*, Institut des Matériaux Jean Rouxel

Isabelle BATONNEAU-GENER, *Maitre de Conférences*, IC2M, Université de Poitiers

Matthieu HUREAU, *Maître de Conférences*, Université de Lille 1

Président : **Denis PETITPREZ,** *Professeur*, Université de Lille 1

Directeur de thèse : **Alain MOISSETTE,** Professeur, Université de Lille 1

© 2013 Tous droits réservés.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE LILLE 1 – SCIENCES ET TECHNOLOGIES
ED SMRE

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR
Mention : Optique et Lasers – Physico-Chimie – Atmosphère

par

Alexandre LEGRAND

ASSEMBLAGES NANOPOREUX DE TYPE SEMI-CONDUCTEUR/ZEOLITHE/CHROMOPHORE : ETUDE DE LA (PHOTO)REACTIVITE

Soutenue le 13 décembre 2012 devant la commission d'examen :

Rapporteurs : **Pascale MASSIANI**, *Directeur de recherche CNRS*, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI

Yannick POUILLOUX, *Professeur*, IC2M, Université de Poitiers

Examinateurs : **Bernard HUMBERT**, *Professeur*, Institut des Matériaux Jean Rouxel

Isabelle BATONNEAU-GENER, *Maitre de Conférences*, IC2M, Université de Poitiers

Matthieu HUREAU, *Maître de Conférences*, Université de Lille 1

Président : **Denis PETITPREZ,** *Professeur*, Université de Lille 1

Directeur de thèse : **Alain MOISSETTE,** Professeur, Université de Lille 1

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

4

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, CNRS, UMR 8516) sous la direction du Professeur Alain MOISSETTE avec qui j'ai eu le grand plaisir de travailler tout au long de cette thèse. Je tiens tout particulièrement à le remercier pour tous ses précieux conseils et sa grande patience à mon égard. Je le remercie également pour m'avoir appris à développer mon regard critique sur les données expérimentales et mon sens de l'autonomie. Merci Chef !

Je tiens également à remercier Matthieu HUREAU, Maître de conférences à l'Université de Lille 1, pour sa disponibilité et pour m'avoir fait profiter de son savoir tout au long de cette thèse dans le cadre de sa charge ''d'éducateur scientifique'' durant ces trois années de garde partagée avec le Chef.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Denis PETITPREZ, Professeur à l'Université Lille 1, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Mes plus sincères remerciements vont également à Madame Pascale MASSIANI, Directeur de recherche CNRS à l'Université Pierre et Marie Curie à Paris, et à Monsieur Yannick POUILLOUX, Professeur à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Je suis également très reconnaissant à Madame Isabelle BATONNEAU-GENER, Maître de Conférences à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), et à Monsieur Bernard HUMBERT, Professeur à l'Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel d'avoir accepté de participer à ce jury et d'examiner mon travail.

Je tiens à remercier Monsieur Hervé Vezin, Directeur de Recherches CNRS au LASIR, pour sa collaboration et son aide précieuse concernant la spectrométrie RPE.

Mes plus sincères remerciements vont également à Madame Anne-Sophie MAMEDE, Maître de Conférences à l'unité de Catalyse et Chimie du Solide à Lille 1, pour sa disponibilité et ses conseils dans le domaine de l'analyse de surface (XPS, LEIS).

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Je suis très reconnaissant à Sandra CASALE, responsable au Service de Microscopie Electronique de l'UFR de Chimie Paris VI, pour tous ses conseils et pour m'avoir fait profiter de ses connaissances dans le domaine de la microscopie électronique à transmission.

Je souhaite remercier toutes les personnes du LASIR qui ont de près ou de loin contribué à ce travail ou qui ont permis que celui-ci se déroule dans leur meilleur environnement possible. Je pense plus particulièrement à Pascal, Isabelle, Olivier, Matthieu, Nicolas membre des épicuriens du LASIR mais aussi Jean-Pierre, Jérémy, Kasia, Annaïg, Bruno et Florence pour les délires du midi. Je tiens aussi à remercier très chaleureusement mes amis Stéphanie, Serguei, Bill, Marcos, Sonia, Paul, Julien, Adeline, Agata, Nils, François, Juliette pour les moments de détente passés avec eux au labo et en dehors.

Enfin, je tiens à dire un grand merci à toute ma famille, mes parents et à Wiola pour leur patience et leur soutien sans faille.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

« Nous piétinerons éternellement aux frontières de l'Inconnu,
cherchant à comprendre ce qui restera toujours incompréhensible.
Et c'est précisément cela qui fait de nous des hommes. »

Isaac Asimov, Les cavernes d'acier, 1990

« On ne fait jamais attention à ce qui a été fait
; on ne voit que ce qui reste à faire. »

Marie Curie

A mes parents, Corinne et Dominique

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

8

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

ASSEMBLAGES NANOPOREUX DE TYPE SEMI-CONDUCTEUR/ZEOLITHE/CHROMOPHORE : ETUDE DE LA (PHOTO)REACTIVITE

La synthèse de nanoparticules de semi-conducteurs (S-C) de TiO_2 ou de ZnS dans le volume poreux de zéolithes à canaux de type ferrierite (FER), ZSM-5, mordenite (MOR) et d'une zéolithe constituée de cages de type faujasite (FAU) a été mise en œuvre par échange cationique entre les cations compensateurs de charges des zéolithes et différents précurseurs de TiO_2 et de ZnS. La caractérisation de ces nouveaux matériaux a été réalisée par spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse, XPS, DRX, absorption UV-visible en réflexion diffuse, microscopie électronique à transmission et isothermes de sorptions. Ces techniques complémentaires mettent en évidence la présence des S-C en surface sous forme d'agrégats de nanoparticules sphériques et dans le volume poreux pour les zéolithes dont le diamètre des pores est supérieur à 0,56 Å (MOR et FAU).

L'utilisation potentielle de ces nouveaux systèmes pour valoriser l'énergie lumineuse est évaluée par adsorption d'une molécule sonde donneuse d'électrons au sein du réseau poreux. Les mécanismes de transferts d'électrons ayant lieu après incorporation et (photo)ionisation de la molécule de *trans*-stilbène sont ainsi étudiés et comparés à des systèmes ne comportant pas de S-C. Les résultats montrent la formation d'états de charges séparées de très longue durée de vie dont la stabilité est liée à la nature du nouveau cation compensateur de charge, de la morphologie de la zéolithe et de la teneur en aluminium du réseau. La présence du semi-conducteur se traduit par une augmentation de la durée de vie des espèces transitoires qui pourrait être expliquée par un possible transfert d'électrons vers la bande de conduction du S-C.

Mots clés : synthèses, caractérisation, semi-conducteur, TiO_2, ZnS, zéolithe, adsorption, trans-Stilbène, ionisation, séparation de charges, transfert d'électrons.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

SEMICONDUCTOR/ZEOLITE/CHROMOPHORE NANOPOROUS ASSEMBLIES: STUDY OF THE (PHOTO)REACTIVITY

The synthesis of semiconductors nanoparticles (S-C) of TiO_2 or ZnS in the porous volume of channels types zeolites like ferrierite (FER), ZSM-5, mordenite (MOR) and zeolithe constituted of cages like faujasite (FAU) have been implemented by cationic exchange between the charges compensator cations of zeolites and the different precursors of TiO_2 (ammonium/potassium titanyl oxalate, $TiCl_3$) and ZnS (Na_2S + $ZnCl_2$). The characterization of these new materials was performed by diffuse reflectance infrared spectroscopy (DRIFT), XPS, XRD, diffuse reflectance UV-visible spectroscopy, high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), and sorption isotherms. These complementary techniques underscore the presence of S-C in the surface as aggregate of spherical nanoparticles and inside of porous volume of zeolites with channels diameter higher than 0.56 Å (MOR and FAU).

The potential use of these new systems to valorize light energy is evaluated by adsorption of probe molecule donor of electrons within the porous network. The electron transfer mechanisms taking place after the incorporation and (photo)ionization of *trans*-Stilbene molecules are thus studied and compared to zeolites system without S-C. The results show the formation of long-lived charge separated states of whom the stability is linked to the nature of the new charge compensator cation, the zeolites morphology and the aluminum rate of the network. The presence of S-C is leading to an augmentation of the transient species lifetime which could be explained by a possible electrons transfer towards the S-C's conduction band.

Keys words: synthesis, characterization, semiconductors, TiO_2, ZnS, microporous zeolites, adsorption, ionization, charges separation, electrons transfer.

Thèse réalisée au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR)

– UMR 8516 – Université Lille 1 Sciences et Technologies - Bâtiment C5 - 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Sommaire

Introduction

Chapitre I : Étude bibliographique

1. Cellules photovoltaïques commerciales
2. Transferts de charges dans les zéolithes
3. Clusters de TiO_2
4. Clusters de ZnS

Chapitre II : Matériaux et techniques employées

1. Zéolithes
2. Caractérisation des zéolithes anhydres
3. Synthèse des assemblages moléculaires : adsorption d'une molécule organique dans les matériaux poreux
4. Techniques de caractérisations
5. Traitement des données spectrales

Chapitre III : Nouveaux assemblages supramoléculaires (oxalate de titane)

1. Systèmes à base de TiO_2

Chapitre IV : Nouveaux assemblages supramoléculaires ($TiCl_3$ et ZnS)

1. Synthèse de clusters de TiO_2 par échange ionique à partir de $TiCl_3$
2. Synthèse de ZnS par échange ionique à partir de $ZnCl_2$ et Na_2S

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Chapitre V : Adsorption de *trans*-stilbène dans les nouveaux systèmes

1. Rappels sur les processus d'adsorption et d'ionisation du *trans*-stilbène dans les zéolithes
2. Adsorption du trans-stilbène dans les zéolithes contenant TiO_2
3. Adsorption du trans-stilbène dans les zéolithes contenant ZnS

Chapitre VI : Adsorption du trans-stilbène dans les zéolithes H-TBEA (T = Al, Ga, B)

1. H-AlBEA
2. Effet de la nature du cation intra-réseau dans la zéolithe BEA

Conclusion

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Introduction

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

INTRODUCTION

Dans le contexte actuel, la problématique énergétique est associée à des enjeux politiques, économiques et environnementaux de la plus haute importance. D'un point de vue économique d'abord, nous ne pouvons que constater la diminution des ressources fossiles, la flambée du prix du pétrole qui entraîne des guerres pour le contrôle des zones de production. Ensuite, sous un aspect environnemental, nous devons faire face aux dommages collatéraux inhérents à ces productions d'énergie comme le réchauffement climatique, les gaz à effet de serre, la pollution… Depuis la catastrophe de Fukushima, plusieurs gouvernements européens pensent à sortir du nucléaire en raison des dommages potentiels associés à ce type de bouleversement. Certains pays tels que l'Allemagne se tournent désormais fortement vers les énergies renouvelables. Celui-ci s'est ainsi fixé pour objectif de produire 22% de l'électricité par des voies renouvelables à l'horizon 2022. La politique énergétique de l'Allemagne ne date pas d'aujourd'hui. Elle s'est engagée dès l'accident nucléaire de Tchernobyl en 1986 pour développer son parc d'énergie renouvelable. [1] La consommation d'énergie en France provient à 69,5 % des énergies fossiles, à 17 % du nucléaire tandis que la part des énergies renouvelables dans le total de l'électricité consommée est passé de 3,1 % en 1990 à 12 % en 2010 - répartie entre l'hydroélectrique (3,5 %), la biomasse (6,4 %), l'éolien (0,6 %), le photovoltaïque (0,09 %)…. [2]

Dans ces circonstances, la recherche de solutions alternatives à la production d'énergie s'est fortement développée : énergie éolienne, hydraulique, géothermique ou encore solaire. C'est à cette dernière source d'énergie que nous allons nous intéresser sachant que l'énergie produite par le soleil est de 4,0 x 10^{14} TW par seconde et que les besoins énergétiques globaux de la terre sont estimés à 15 TW par an. Partant de ces chiffres, les scientifiques ont été amenés à essayer de reproduire l'effet photovoltaïque, c'est-à-dire le processus de transformation de l'énergie solaire en énergie électrique. Ce principe est utilisé dans les cellules photovoltaïques inventées au *Bell Telephone Laboratories* en 1954 dont le silicium est à la base des semi-conducteurs les constituant. [3-5] Cependant, les cellules actuellement sur le marché ont besoin d'être améliorées puisque leur rendement et le prix de revient de l'électricité produite sont les principaux freins à leur développement. [6,7]

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Face à ces enjeux, des alternatives dans la fabrication de cellules solaires existent comme par exemple l'utilisation, en solution, de molécules chromophores enrobant des particules semi-conductrices de TiO_2 : ce sont les cellules à pigments photosensibles (DSSC *Dye-sensitize Solar Cells*). La combinaison organique/inorganique permet de marier les propriétés de donneur d'électrons d'une molécule chromophore (Polypyridine de ruthénium), possédant une large bande d'absorption dans le visible, et celles de transporteurs de charges du TiO_2. L'électron photo-induit par la lumière du soleil est ensuite transféré du pigment vers la bande de conduction du semi-conducteur. La molécule organique oxydée est régénérée grâce à un électrolyte transporteur de trous. [8-9] Les électrons et trous engendrés sont transportés vers les électrodes créant une différence de potentiel. Ainsi, de l'électricité est produite à partir du soleil. Mais ce système présente aussi des défauts comme un faible rendement (11%) et une perte d'efficacité due à la rapide recombinaison des charges … [10]

De nombreuses études visant à synthétiser de nouveaux assemblages moléculaires complexes comportant des groupements chromophores donneurs et accepteurs d'électrons ont été reportées en solution ou dans des milieux mettant en jeu des systèmes interfaciaux. [17-20] Les travaux réalisés au LASIR depuis quelques années s'inscrivent dans ce contexte et démontrent l'aptitude de matériaux poreux tels que les zéolithes à stabiliser pendant de longues durées des états de charges séparées. En effet, il est désormais bien établi que l'adsorption de molécules aromatiques de tailles adaptées dans le volume poreux peut conduire à l'ionisation de ces molécules et à la création d'états de charges séparées persistants. Ce processus d'ionisation peut être initié par photoexcitation [21-23], par radiolyse [24,25], par électrochimie [26] ou même se produire spontanément [13,27,28] si le potentiel d'ionisation de la molécule est suffisamment bas et si l'énergie de polarisation au sein des canaux des zéolithes est assez élevée [29,30]. La stabilisation de ces états de charges séparées est une propriété intrinsèque de la surface interne de l'espace poreux. Outre le type de la molécule, l'effet de certains paramètres a ainsi clairement été mis en évidence sur le rendement d'ionisation et sur le ralentissement des processus de recombinaison après la séparation de charges. Citons par exemple la nature du cation compensateur de charges et notamment la présence de sites acides, le diamètre d'ouverture des pores ou encore la teneur en aluminium. [23,30-32] L'ensemble des études réalisées, en particulier au LASIR, permettent de mieux appréhender les mécanismes réactionnels impliqués dans ces processus et le rôle de plusieurs paramètres clés sur le rendement d'ionisation. L'aptitude exceptionnelle des zéolithes à stabiliser des espèces radicalaires et des charges électroniques est un résultat

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

essentiel pour l'application potentielle de ces systèmes à l'effet photovoltaïque. Cependant, même si la formation d'états de charges séparées avec un bon rendement constitue une réelle avancée, l'étape cruciale repose sur la capture des électrons éjectés et piégés dans le réseau par l'utilisation par exemple de microélectrodes couplées au système zéolithique. C'est pourquoi, à ce stade, il nous paraissait nécessaire de nous pencher sur les questions suivantes : comment exploiter au mieux ces états de charges séparées très stables? Est-il possible de transférer les électrons générés vers la bande de conduction d'un matériau ayant des propriétés conductrices? En conséquence, dans le cadre de cette étude, nous avons décidé d'associer des matériaux aux propriétés semi conductrices avec les zéolithes. Notre approche s'est tournée vers la synthèse intrazéolithique de nanoclusters de semi-conducteur dans le volume poreux des zéolithes dans lesquelles des molécules ayant des propriétés photochromes seront adsorbées. Le but est de pouvoir transférer les électrons éjectés durant le processus d'ionisation vers la bande de conduction des semi-conducteurs présents à proximité. (Figure 1)

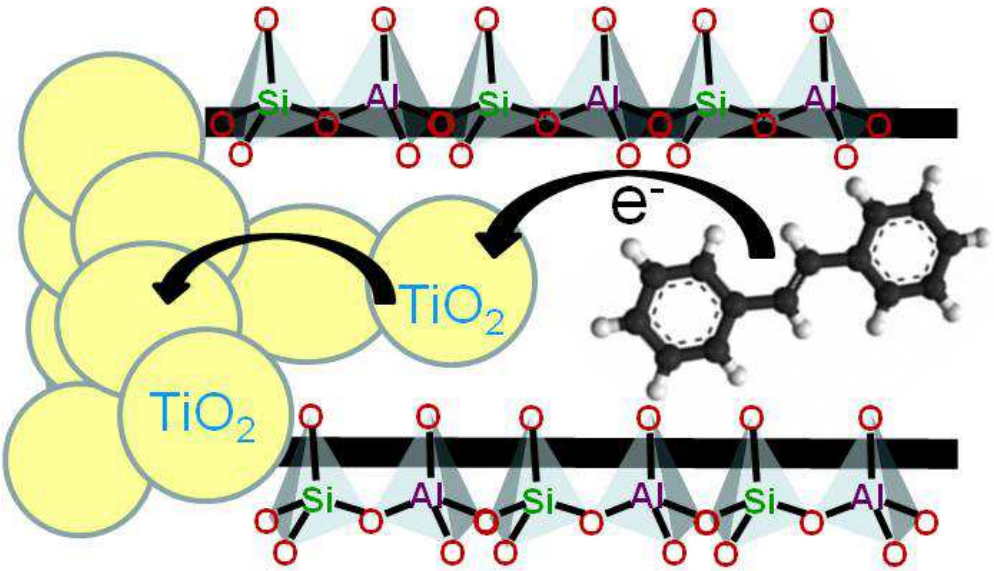


Figure 1: Représentation schématique du système idéal comportant une molécule chromophore adsorbée dans les canaux d'une zéolithe et à proximité de nanoparticules de TiO_2 présentes dans le volume poreux.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Dans le cadre de ce travail, notre choix s'est porté sur deux types de matériaux semi conducteurs (TiO_2 et ZnS) en raison des caractéristiques suivantes:

- leurs grandes énergies de bande interdite qui permettraient une interaction avec nos états de charges séparées,
- leurs excellentes stabilités photochimiques,
- leurs faibles coûts de production.

Ce manuscrit s'articule en six chapitres. Dans le premier, nous présentons les matériaux poreux de type zéolithe (ferrierite, ZSM-5, mordenite, beta, faujasite) utilisés comme structure hôte pour adsorber les matériaux semi-conducteurs et la molécule organique (*t*-stilbène, *t*-St) jouant le rôle de chromophore. Les différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser ces nouveaux assemblages moléculaires et suivre les phénomènes postérieurs à l'adsorption et à l'ionisation sont décrits. Les principes fondamentaux sur lesquels ils reposent sont également rappelés brièvement.

Le second chapitre présente les systèmes déjà existants ou en cours de développements pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. La description d'une alternative possible à ces systèmes basée sur les processus de transferts de charges dans les zéolithes sera développée dans ce chapitre. Les propriétés et caractéristiques des semi-conducteurs utilisés (TiO_2 et ZnS) seront aussi introduites.

Le troisième chapitre est consacré à la description du processus de synthèse de TiO_2 qui est mis en œuvre par échange cationique entre le cation compensateur de charges des zéolithes et deux types de précurseurs de titane : l'oxalate d'ammonium de titane et l'oxalate de potassium de titane. Les résultats des caractérisations des nouveaux matériaux ainsi obtenus sont présentés dans ce chapitre.

Le quatrième chapitre décrit les résultats de la caractérisation de ces nouveaux assemblages comportant du TiO_2 synthétisés aussi par échange cationique mais en utilisant un autre précurseur de titane ($TiCl_3$). Dans ce chapitre, nous rapportons également les résultats de la synthèse de particules de ZnS, autre semi-conducteur, dans les diverses zéolithes.

Le cinquième chapitre regroupe les résultats obtenus après la mise en contact de la molécule sonde (*t*-stilbène) avec les nouveaux assemblages moléculaires que nous avons synthétisés. Les processus d'adsorption du chromophore et éventuellement d'ionisation spontanée sont d'abord exposés et discutés en fonction de la nature de la structure zéolithique

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

de base et du type de semi conducteur associé. Puis, nous reportons les données acquises après photoexcitation de ces mêmes systèmes. Les mécanismes réactionnels observés sont interprétés. L'ensemble des données obtenues avec les nouveaux assemblages est systématiquement comparé avec celles obtenues précédemment après adsorption de *t*-stilbène dans les zéolithes ne contenant pas de particules de semi conducteurs.

Dans le dernier chapitre, nous présentons les résultats de l'adsorption et de l'ionisation du *t*-stilbène dans des zéolithes de type beta (BEA). Cette étude a été réalisée en parallèle des précédentes pour comprendre l'effet du cation trivalent présent dans le réseau sur les processus d'ionisation. Ainsi, nous présentons les données spectrales obtenues avec trois cations (Al, Ga et B) et discutons l'effet de chacun d'eux sur la stabilisation des états de charges séparées.

Enfin, la conclusion résume l'ensemble des données obtenues et revient plus particulièrement sur le rôle des nanoparticules de TiO_2 ou de ZnS sur les transferts d'électrons en comparaison des systèmes n'en comportant pas.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

[1] C. Boutelet, Comment l'Allemagne va sortir du nucléaire, LE MONDE ECONOMIE, 06.06.11

[2] Bilan énergétique de la France pour 2010, Commissariat Général au Développement Durable, Service de l'observation et des statistiques

[3] M. B. Prince, *J. Appl. Phys.* 26 **(1955)** 534-540

[4] J. J. Loferski, *Progress in Photovoltaics* 1 **(1993)** 67-78

[5] J. L. Stone, *Physics Today* **(1993)** 22-29

[6] W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* 32 **(1961)** 510-519

[7] M. A. Green, *Prog. Photovolt.* 9 **(2001)** 123-135

[8] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobio A : Chem.* 164 **(2004)** 3-14

[9] N. Hirata, J. J. Lagref, E. J. Palomares, J. R. Durrant, M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel, D. Di Censo, *Chem. Eur. J.* 10 **(2004)** 595-602

[10] J. R. Durrant, S. A. Haque, E. Palomares, *Chem. Commun.* **(2006)** 3279-3289

[11] K. B. Yoon, *Chem. Rev.* 93 **(1993)** 321-339

[12] I. Gener, G. Buntinx, C. Brémard, *Angewandte Chemie* 38 **(1999)** 1819-1822

[13] S. Marquis, A. Moissette, M. Hureau, H. Vezin, C. Bremard, *J. Phys. Chem. C* 111 **(2007)** 17346-17356

[14] A. Moissette, S. Marquis, D. Cornu, H. Vezin, C. Bremard, *J. Am. Chem. Soc.* 127 **(2005)** 15417-15428

[15] S. Hashimoto, T. Mutoh, H. Fukumura, H. Masuhara, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 **(1996)** 3653-3660

[16] M. Alvaro, H. Garcia, S. Garcia, F. Marquez, J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem. B* 101 **(1997)** 3043-3051

[17] P. K. Dutta, M. Severance, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 **(2011)** 467-476

[18] P. G. Hoertz, T. E. Mallouk, *Inorg. Chem.* 44 **(2005)** 6828-6840

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

[19] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummeln, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* 270 **(1995)** 1789-1791

[20] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* 95 **(1973)** 948-949

[21] X. Liu, Y. Mao, S. A. Ruetten, J. K. Thomas, *Solar energy materials and solar cells* 38 **(1995)** 199-219

[22] S. Sankararaman, K. B. Yoon, T. Yabe, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 113 **(1991)** 1419-1421

[23] I. Gener, A. Moissette, C. Bremard, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 **(2004)** 3732-3738

[24] R. Erickson, N. P. Benetis, A. Lund, M. Lindgren, *J. Phys. Chem. A* 101 **(1997)** 2390-2396

[25] X. Z. Qin, A. D. Trifunac, *J. Phys. Chem.* 94 **(1990)** 4751-4754

[26] D. R. Rolison, *Chemical Reviews* 90 **(1990)** 867-878

[27] F. L. Cozens, R. Bogdanova, M. Regimbald, H. Garcia, V. Marti, J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem. B* 101 **(1997)** 6921-6928

[28] A. Moissette, I. Gener, C. Bremard, *Journal of Raman Spectroscopy* 33 **(2002)** 381-389

[29] H. Garcia, H. D. Roth, *Chemical Reviews* 102 **(2002)** 3947-4008

[30] S. Marquis, A. Moissette, H. Vezin, C. Bremard, *Comptes Rendus Chimie* 8 **(2005)** 419-440

[31] M. Hureau, A. Moissette, J. Gaillard, C. Bremard, *Photochem. Photobiol. Sciences* 11 **(2012)** 1515-1519

[32] M. Hureau, A. Moissette, A. Legrand, F. Luchez, M. Sliwa, C. Bremard, *J. Phys. Chem. C* 116 **(2012)** 9092-9105

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

~ Chapitre I ~

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE 27

I.1. CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES COMMERCIALES 27

I.1.1 Systèmes à jonction p-n 28

I.1.2 Cellule Grätzel 30

I.1.3 Cellules solaires en développement 31

I.2. TRANSFERTS DE CHARGES DANS LES ZEOLITHES 34

I.2.1 Adsorption 35

I.2.2 Processus de séparation de charges 36

I.2.3 Recombinaison de charges 38

I.3. CLUSTERS DE TIO_2 40

I.3.1 Propriétés et caractéristiques 40

I.3.2 Photosensibilité de TiO_2 43

I.3.3 Voies de synthèse 44

I.4. CLUSTERS DE ZNS 47

I.4.1 Propriétés et caractéristiques 47

I.4.2 Photosensibilité de ZnS 48

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Chapitre I : Étude bibliographique

Dans ce chapitre de bibliographie nous présentons dans un premier temps un aperçu des systèmes actuellement disponibles pour la conversion de l'énergie solaire ainsi que les alternatives en cours de développement. Dans la seconde partie de ce chapitre nous expliquons où nous nous situons par rapport aux systèmes déjà existants et quelle est la démarche que nous avons choisie d'explorer pour nous rapprocher des systèmes photovoltaïques.

I.1. Cellules photovoltaïques commerciales

Le soleil est une ressource énergétique illimitée et inépuisable. Les cellules solaires permettent l'utilisation des radiations du soleil pour générer l'effet photovoltaïque, c'est-à-dire la création d'un courant électrique dans un matériau lors de son exposition à la lumière. Ce phénomène a été découvert en 1839 par Edmond Becquerel, un physicien français. La création de la première cellule solaire à base de silicium date de 1954 et est due à D.M Chapin et al, du *Bell Telephone Laboratories.* [1] Depuis, les systèmes utilisés dans la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique n'ont eu de cesse de se diversifier (technologie à base de : film fin, silicium cristallin, jonction p-n, colorant organique…) et d'évoluer afin d'augmenter leurs rendements (voir figure 1).

Ainsi, dans cette partie, nous nous arrêtons d'abord sur deux types de cellules photovoltaïques commerciales pour lesquelles nous montrons les intérêts et les inconvénients : les systèmes à jonction p-n et les cellules de Grätzel. Nous décrivons ensuite quelques travaux en cours qui sont développés en utilisant des matériaux nano et microporeux dans une volonté de valoriser l'énergie solaire. Dans ce contexte, nous rappelons alors les résultats que nous avons obtenus au laboratoire lors de nos études récentes sur les transferts de charges dans les zéolithes après adsorption de molécules donneuses d'électrons. Ces études sont à la base des travaux rapportés dans ce manuscrit et démontrent l'intérêt de coupler les matériaux poreux avec des semi-conducteurs pour tirer profit des électrons piégés dans les réseaux poreux.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

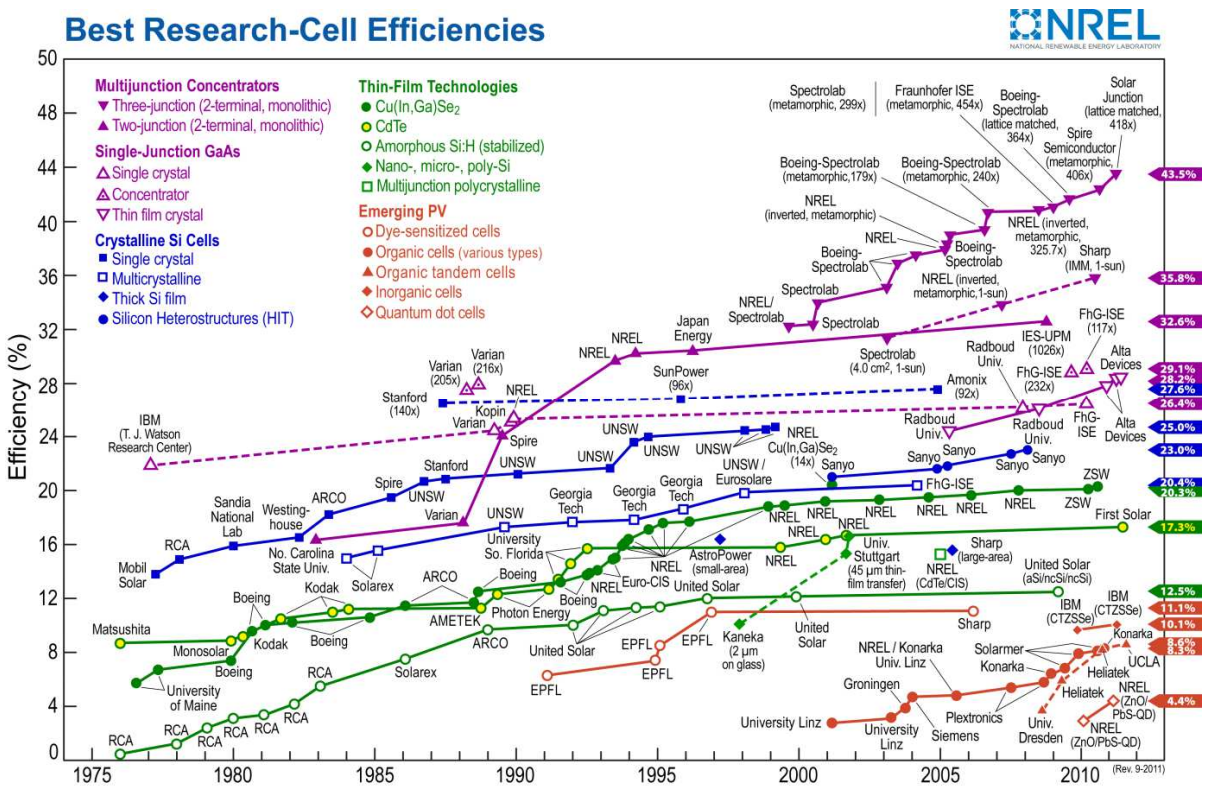


Figure 1: Evolution du rendement de différents prototypes de cellule solaire. [2]

I.1.1 Systèmes à jonction p-n

Une cellule solaire à jonction p-n est un semi-conducteur à base de silicium composé de deux couches. La couche supérieure est dite Si dopée n (dopée **n**égativement) car la densité en électrons a été augmentée en ajoutant des « impuretés ». Ces impuretés sont en fait des atomes possédant un nombre d'électrons de valence supérieur au silicium (phosphore, arsenic, antimoine…). Incorporé dans le réseau cristallin du semi-conducteur, ils sont liés aux atomes de Si voisins par quatre liaisons covalentes et possèdent un électron libre. En revanche, la deuxième couche voit sa densité en trous augmenter par rapport au silicium pur, et est dite Si dopé p (dopée **p**ositivement). Dans ce cas, on a ajouté des atomes pauvres en électrons sur la couche externe comme le bore, l'aluminium, le gallium… Ces atomes ne peuvent faire que trois liaisons covalentes alors qu'ils sont entourés de quatre voisins, ce qui crée un excès de trous. Les impuretés permettent de contrôler la différence d'énergie de la bande interdite donc l'énergie séparant la bande de valence de la bande de conduction. La zone de contact entre ces deux couches est appelée jonction p-n. A cet endroit se produit une égalisation des niveaux de Fermi : les électrons de la couche n diffusent dans la couche p laissant dans la première une charge positive. La même chose se produit pour les trous de la couche p, à proximité de la

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

jonction p-n, qui ont tendance à diffuser vers la couche n laissant une charge négative. L'ensemble forme la Zone de Charge d'Espace où un champ électrique de n vers p se crée. Quand un photon est absorbé par la cellule photovoltaïque, un électron est arraché formant une paire électron/trou. Sous l'effet du champ électrique, ces deux espèces sont attirées dans des directions opposées. Les électrons sont transférés dans la bande de conduction (couche n) qui devient le pôle négatif tandis que les trous s'accumulent dans la couche p créant une charge positive. Il se forme alors une différence de potentiel entre les deux électrodes qui engendre un courant électrique (figure 2). [1-5]

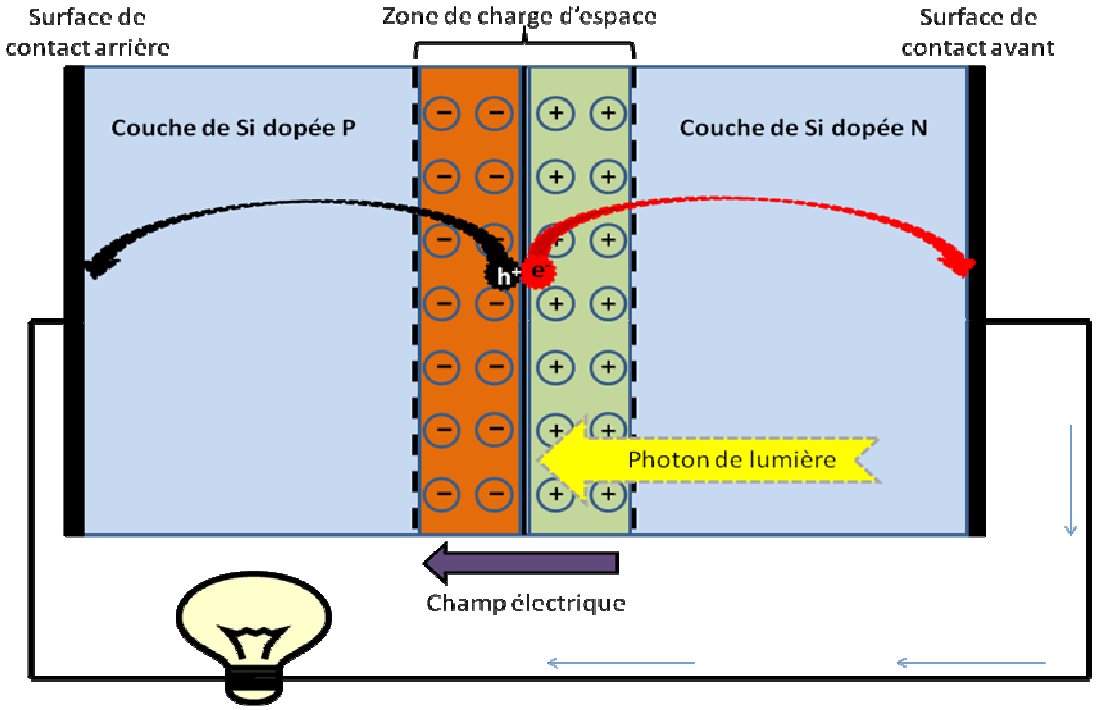


Figure 2: Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule solaire à jonction p-n.

Cependant, les systèmes photovoltaïques à base de silicium ont besoin d'être améliorés. La thermodynamique montre que la limite théorique de conversion de la lumière solaire en électricité est de 93% pour les cellules à multiples couches et seulement de 33,7% pour les cellules à jonction p-n. [6] Cette différence est due à trois propriétés physiques des matériaux. Les cellules à jonction p-n se comportent comme un corps noir. Elles émettent environ 7% de l'énergie reçue sous forme de rayonnement thermique. Ce dernier est dû à une augmentation de l'énergie thermique interne de la cellule. Si la température augmente, le rayonnement du corps noir augmente aussi jusqu'à ce qu'un équilibre thermodynamique soit atteint. Il se produit donc une diminution du rendement à plus haute température à cause des pertes de chaleur. Le second paramètre vient du fait que les trous se déplacent moins vite que

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

les électrons. Il y a une augmentation du risque de rencontre entre un électron et un trou créé par une précédente photo-excitation. L'électron se recombine et ne participera pas à la création de courant. Cependant, un des facteurs clé influençant le plus le rendement de conversion (~50%) d'une cellule solaire repose sur les « pertes spectrales ». Pour qu'un électron soit transféré de la bande de valence vers la bande de conduction, l'énergie du photon incident doit être égale ou supérieure à la différence d'énergie entre ces niveaux (band gap). Le band gap du Si est égal à 1,1 eV, le photon incident doit donc avoir une longueur d'onde comprise entre l'UV et le proche infrarouge. Par conséquent, le rayonnement infrarouge est perdu car son énergie est trop faible. En outre, si le photon incident a une énergie très supérieure à 1,1 eV, le photoélectron généré aura certes une plus grande énergie mais celle-ci sera dissipée sous forme de chaleur. La quantité d'énergie utilisable du soleil est donc limitée car la cellule ne peut absorber que des valeurs discrètes d'énergie.

Les cellules solaires actuellement sur le marché ne dépassent pas 15% de rendement de conversion. En plus des difficultés citées précédemment, s'ajoute des problèmes de prix. Le coût de la matière première (silicium), le rendement des cellules et le prix de revient de l'électricité produite sont les principaux freins à leurs développements. [7]

I.1.2 Cellule Grätzel

Des alternatives aux cellules à base de silicium existent comme par exemple les cellules à pigments photosensibles, aussi communément appelées cellules de Grätzel du nom de son inventeur Michael Grätzel de l'université polytechnique fédérale de Lausanne (figure 3). Le principe repose sur la combinaison entre les propriétés de donneur d'électrons d'une molécule organique photosensible et des particules semi-conductrices de TiO_2. L'absorption d'un photon par le pigment qui recouvre les particules de TiO_2, engendre une séparation de charges. La molécule se retrouve alors dans son état excité. L'électron est ensuite transféré entre la molécule donneuse d'électrons et la bande de conduction du semi-conducteur. Un électrolyte iodure/triiodure (I^-/I_3^-) évite la recombinaison trop rapide de la molécule en compensant les électrons perdus. Ces derniers viennent ensuite diffuser vers la paroi conductrice recouverte par le matériau semi-conducteur où ils s'accumulent créant une différence de potentiel avec la contre électrode. [8] Le ruthenium tris-bipyridine est le pigment généralement utilisé pour capter la lumière du soleil. Il a pour avantages d'absorber une large partie du spectre visible, d'être photo-chimiquement stable, et de permettre un

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

transfert rapide de l'électron (de l'ordre de la picoseconde). Le chromophore est lié aux particules de TiO_2 via son groupement carboxyle (R-COOH).

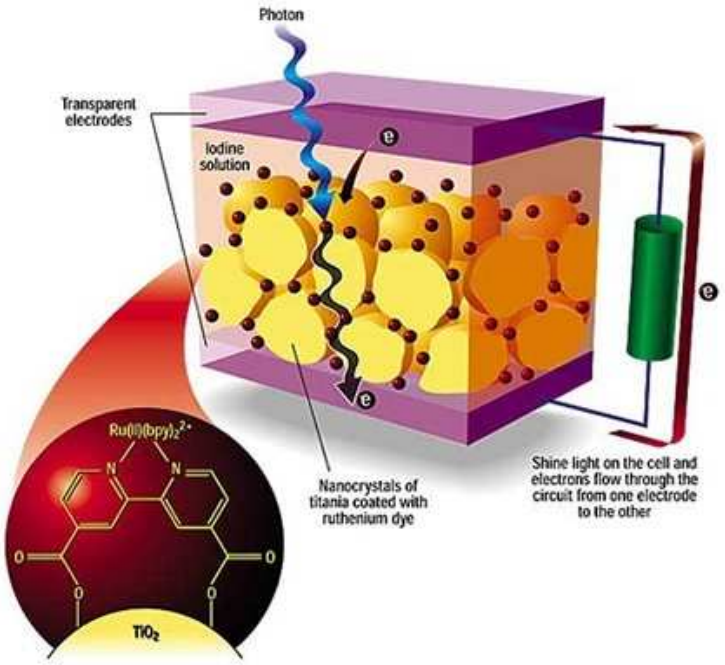


Figure 3: Schéma d'une cellule à pigments photosensibles. [9]

Ce système étant assez récent, le taux de conversion n'est que de 11%. [10] De plus le complexe utilisé est cher et polluant. Des progrès restent à faire dans la compréhension de la dynamique du transfert d'électron, le principal facteur limitant des systèmes donneur/accepteur en solution étant la trop grande vitesse de recombinaison des charges (~microseconde).

I.1.3 Cellules solaires en développement

La stabilisation d'états de charges séparées de longues durées de vie constitue un défi fondamental dans la recherche de nouveaux systèmes applicables pour valoriser l'énergie lumineuse. De nombreuses équipes travaillent sur ce sujet et étudient les transferts d'électrons photoinduits à l'aide de divers systèmes. Nous ne pouvons reporter de manière exhaustive l'ensemble de ces travaux mais nous pouvons citer par exemple les systèmes moléculaires composites dans lesquels les fullerènes sont liés à des donneurs d'électrons. [11-13]

Nous pouvons également évoquer les systèmes supramoléculaires de type donneur-accepteur autrement appelés « dyads » [14-18] ou encore les systèmes moléculaires

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

« triades » composés d'un donneur, d'un photosensibilisateur et d'un accepteur. [19-20] Notons que l'étude des transferts d'électrons est aussi motivée pour reproduire artificiellement le processus de la photosynthèse. [21] Néanmoins, ces nouveaux systèmes en développement ne permettent que très rarement de maintenir les états de charges séparées pendant des durées supérieures à la milliseconde. C'est pourquoi, face aux inconvénients des deux systèmes précédemment présentés et des temps de vie parfois trop rapides des divers systèmes dyads ou triades rapportés dans la littérature, des études récentes montrent les avantages qui existeraient dans l'emploi de matériaux nano-poreux dans la conversion de l'énergie solaire. [22]

Les zéolithes permettent de stabiliser les états de charges séparées générés et ralentir la cinétique de recombinaison de charges. Dans le contexte de la conversion potentielle de l'énergie lumineuse, des études ont été menées sur la faisabilité d'utiliser des clusters d'oxyde de métal dopé à l'intérieur du volume poreux de zéolithes comme appareil photovoltaïque. La synthèse de clusters de TiO_2 encapsulés dans une zéolithe provoque une augmentation de l'énergie de la bande interdite ou « bandgap » du semi-conducteur qui peut être observée en spectroscopie UV/Visible par un déplacement vers les faibles longueurs d'onde du maximum d'absorption par rapport au TiO_2. Ce déplacement vers les basses longueurs d'ondes est attribué, dans la littérature, à la petite taille des particules du semi-conducteur limitée par le diamètre des canaux de la zéolithe. [23,24] Le dopage de TiO_2 permet d'étendre le spectre d'absorption de l'échantillon au visible. Le système couplé à une solution électrolyte I^-/I_3^- génère, après illumination à l'aide d'un simulateur de la lumière du soleil, un photo-courant qui reste bien inférieur à celui créé par les cellules à pigments photosensibles. [25]

Autre exemple, Alvaro et al utilisent des systèmes Donneurs/Accepteurs adsorbées dans les zéolithes comme relai des électrons photo-induits vers l'extérieur. Cet auteur se sert du $Ru(bpy)_3^{2+}$ et du 2,4,6-Triphenylpyrylium comme molécules D/A insérées dans les cages d'une zéolithe Y via une synthèse « ship-in-a-bottle ». [26]

D'autres études se basent sur le transfert d'énergie par résonance de type Förster entre deux molécules chromophores. [27,28] L'échange d'énergie se fait de façon non-radiative et résulte d'une interaction entre une molécule donneuse et une molécule acceptrice d'énergie. Le spectre d'émission du donneur doit recouvrir le spectre d'absorption de l'accepteur. La taille des colorants est choisie de telle façon à s'insérer dans les canaux de la zéolithe afin que l'étroitesse de ces derniers rende l'agencement des molécules ordonné (colorant1/colorant2/colorant3). L'organisation supramoléculaire de ces matériaux hôte/invité

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

permet de réaliser une antenne photonique. Une organisation encore plus poussée de ce système existe, lorsqu'on rajoute «des molécules de fermeture » (stopcock) à l'entrée des pores d'une zéolithe pour empêcher des molécules extérieures d'entrer (H_2O, O_2…) ou pour stopper la diffusion des pigments à l'intérieur du matériau poreux (figure 4). Les molécules de fermeture sont composées de trois parties: la tête (C_{60}, centre chélate…) qui doit être plus grande que l'ouverture des pores de la zéolithe, l'intercalaire (chaîne aliphatiques, polyéthers…) et le marqueur formant la queue du groupement caractéristique qui pénètre le long d'un canal de la zéolithe (voir figure 4). L'intercalaire permet de contrôler la longueur de la molécule. En fonction de la molécule stopcock utilisée, celle-ci peut se lier aux canaux de la zéolithe soit :

- par adsorption de la queue qui réagit par interaction de type van der Waals avec la surface poreuse
- grâce à une liaison électrostatique entre la molécule et les canaux négativement chargés
- par ancrage par liaisons covalentes avec la surface externe de la zéolithe (voir figure 5).

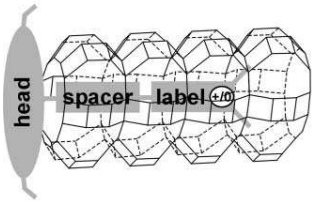


Figure 4: Schéma d'une molécule de fermeture d'un canal de zéolithe. [29]

Les molécules « stopcock » ont pour propriétés de permettre la communication (dans les deux sens) entre le système hôte/invité et l'extérieur. Les pigments se chargent de la collecte de l'énergie lumineuse et le transfert de l'énergie d'excitation électronique vers les molécules aux extrémités des canaux qui peuvent être ancrées sur des polymères semi-conducteurs. [30] Comme tout appareil de conversion de la lumière solaire en énergie électrique, ici aussi le transfert d'énergie doit être rapide car il est en compétition avec d'autres processus tels que les effets de quenching, de décroissance non-radiative, ou de dégradation photochimique.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

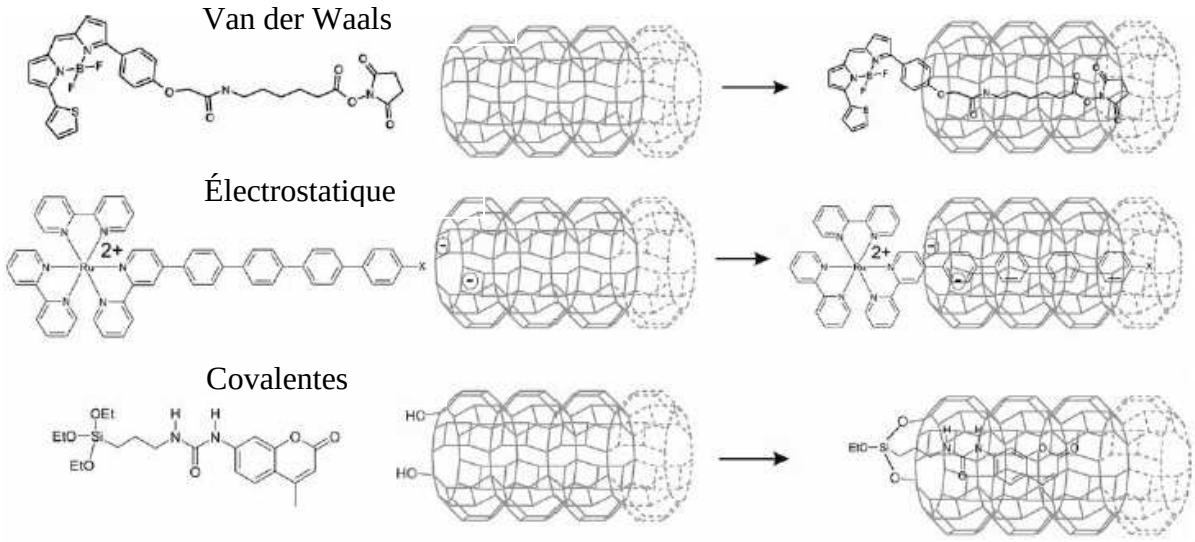


Figure 5: Schéma de trois différents moyens de liaison de molécule avec les canaux d'une zéolithe. [31]

Nous avons présenté les différentes alternatives, existantes ou en cours de développement, aux énergies fossiles pour la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Mais des problèmes inhérents à ces nouveaux systèmes, comme la recombinaison de charges diminuant les rendements de conversion, l'emploi de métaux polluants ou de matières premières aux coûts élevés rend le développement de telles technologies plus difficile.

Dans ce contexte, de par leurs propriétés exceptionnelles et en particulier leur aptitude à stabiliser les états de charges séparées pendant de longues durées, nous allons essayer de montrer comment les zéolithes peuvent s'inscrire dans ce schéma réactionnel. C'est pourquoi, nous présentons dans le prochain paragraphe un état des connaissances sur les processus de transferts d'électrons pouvant se produire dans le réseau poreux des zéolithes.

I.2. Transferts de charges dans les zéolithes

A l'heure actuelle, l'ionisation de molécules organiques adsorbées dans le réseau poreux de diverses zéolithes est bien connue et ces travaux sont largement reportés dans la littérature. [32-35] Les états de charges séparées ainsi formés peuvent être générés expérimentalement par photolyse, radiolyse ou même simplement être obtenus spontanément lors de la mise en contact des molécules avec la zéolithe. En solution, la durée de vie de telles espèces est de l'ordre de la microseconde alors que dans les zéolithes, les radicaux peuvent

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

être stabilisés pendant des durées de 2 à 10^{10} fois plus longues. Différents paramètres que nous aborderons plus tard, ainsi que la mobilité réduite des molécules piégées limitent la recombinaison des radicaux formés. Depuis plusieurs années, notre groupe de recherche s'est attardé sur la compréhension et le contrôle des mécanismes réactionnels menant à la formation des états de charges séparées de très longue durée. Nous décrivons ci-dessous quelques uns des résultats fondamentaux que nous avons obtenus dans ce contexte.

I.2.1 Adsorption

Dans ce travail, cinq zéolithes présentant des tailles de pores différentes ont été utilisées. La ferrierite (FER), la ZSM-5, la mordenite (MOR) et la beta (BEA) sont constituées par des réseaux de canaux alors que la faujasite (Y) est composée de canaux et de cages (12 Å). Les zéolithes se présentent sous forme de poudre blanche de taille micrométrique après élimination des molécules structurantes et des molécules d'eau. Pour adsorber les molécules (qui se présentent généralement aussi sous forme de poudre) au sein du réseau poreux nous avons privilégié une introduction directe par mélange mécanique de solides pulvérulents qui a l'avantage de ne pas requérir de solvant difficile à éliminer sans altérer l'échantillon. On s'affranchit ainsi de molécules résiduelles parasites du solvant dans le réseau zéolithique qui pourraient interférer avec les mécanismes d'adsorption et de diffusion de la molécule d'intérêt dans le volume poreux. Dans toutes les adsorptions, les quantités de zéolithes et d'adsorbats sont déterminées de façon à avoir une molécule adsorbée par unité cellulaire. Elles sont introduites directement sous atmosphère sec d'argon dans un sublimateur où s'opère l'adsorption combinée à la diffusion intra et inter cristalline. [36] En raison de la forte tension de vapeur saturante des molécules étudiées, celles-ci se subliment facilement et l'adsorption des molécules a lieu en phase gaz.

La migration intra-cristalline des molécules adsorbées s'opère à partir de la surface externe du cristal de zéolithe vers l'intérieur du volume poreux. C'est un phénomène lent dû à l'encombrement moléculaire du même ordre de grandeur que le diamètre des pores ce qui requiert le franchissement d'une barrière d'activation relativement haute. La diffusion inter-cristalline peut mettre en jeu trois types de migrations :

- Les molécules peuvent « sauter » d'une particule à une autre. La distance entre les cristaux, la température ainsi que la pression sont des facteurs influents du phénomène.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

- Le second type de migration a lieu lorsque deux cristaux sont en contact physique engendrant ainsi une migration qui ne nécessite que peu ou pas d'énergie de désorption.
- Enfin le dernier type de migration se produit si la tension de vapeur des molécules est telle qu'il y a un équilibre entre les molécules adsorbées et celles de la phase gaz.

I.2.2 Processus de séparation de charges

Des études, comme celle menée par Liu et al. [37], ont montré que la simple mise en contact de molécules aromatiques (MA) avec une zéolithe acide comme la HZSM-5 engendre la formation de radicaux cations ($MA^{\bullet+}$) par éjection d'un électron célibataire suivant la réaction :

$$MA@zéolithe \rightarrow MA^{\bullet+}@zéolithe^{\bullet-} \qquad \text{Eq. 1}$$

où $MA^{\bullet+}@zéolithe^{\bullet-}$ correspond au radical cation adsorbé dans le volume poreux de la zéolithe et à proximité de l'électron piégé. La vitesse de séparation de charges menant à la formation du radical cation est de l'ordre de la picoseconde. La structure et la nature des centres responsables de la faculté des zéolithes à accepter des électrons est cependant toujours sujet à controverse. Pour certains, l'ionisation semble être due au rôle de l'oxygène lors de la création de sites actifs par déshydratation thermique. [38] Des études ont montré le lien entre présence d'oxygène et concentration de radicaux cations. [39] Une des explications la plus probable à l'ionisation reste la présence de sites acides. Deux types de sites acides peuvent être distingués. Il y a les sites acides de Brønsted [40] formés quand un proton compensateur de charge est lié avec un atome d'oxygène connecté aux atomes de silicium et aluminium voisins. C'est le groupement hydroxyle pontant qui est le site responsable de l'acidité de Brønsted de la zéolithe. Les sites acides de Lewis, quant à eux, sont dus à l'aluminium généré par hydrolyse de la liaison Al-O durant le processus de calcination. [41,42]

Les travaux réalisés au laboratoire ont démontré que l'ionisation spontanée et la stabilisation d'états de charges séparées pendant de longues durées étaient des propriétés intrinsèques de la surface interne du volume poreux des zéolithes. [43] En effet, le taux d'ionisation dépend à la fois du potentiel d'ionisation de la molécule adsorbée et du pouvoir

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

ionisant du milieu hôte. Pour des molécules dont le potentiel d'ionisation (P.I.) est relativement bas comme l'anthracène (P.I.=7,44 eV), le trans-stilbène (P.I.= 7,8 eV) ou encore le para-terphenyl (P.I.= 7,8 eV), l'ionisation spontanée se produit dans des zéolithes acides simplement déshydratées sous argon à 723 K. [44-46] Pour des molécules ayant des potentiels d'ionisation plus élevés, seul un traitement thermique à des températures supérieures à 800 K, qui entraine une déshydrogénation d'une grande partie des sites acides de Brønsted pour créer des sites acides de Lewis supplémentaires, permet à l'ionisation spontanée d'avoir lieu. [47] Ces sites $[AlO_4]^0$ ainsi formés sont des sites fortement accepteurs d'électrons et sont capables d'arracher un électron provenant de la molécule adsorbée. [48] Pour des molécules ayant des P.I. plus bas (< 6,7 eV) comme le phenothiazine (PTZ) et le N,N,N',N'-tetraméthyl-p-phenylenediamine (TMPD), la simple mise en contact de la molécule avec la surface externe conduit à l'ionisation. [49-51] Ceci a été mis en évidence grâce à l'utilisation de molécules plus ou moins encombrées par des groupements alkyl (méthyle à propyle) greffés sur l'atome d'azote de la molécule PTZ en substitution de l'atome d'hydrogène. Les molécules sont alors bloquées par effet stérique soit en bouches de pores, soit simplement adsorbées sur la surface externe ou dans le volume mésoporeux résiduel. [52] Dans le cas particulier des molécules de la famille de la PTZ, une forte ionisation est observée même quand les molécules ne peuvent pénétrer dans le volume microporeux. Notons également que dans le cas particulier où les molécules présentent des P.I. assez bas (<7,5 eV) et que l'environnement est suffisamment polarisant, des réactions d'ionisation spontanée ont été observées lors de l'adsorption dans des zéolithes non acides (Brønsted). C'est le cas par exemple lors de l'adsorption de l'anthracène dans une zéolithe ZSM-5 échangée avec Li^+ [53] ou du trans-stilbène dans des zéolithes de type ferrierite échangées avec Li^+ ou Na^+ dont les pores sont plus étroits. [54] Dans ces situations, l'effet de cations petits et fortement polarisants couplés à un confinement élevé induit un champ électrostatique interne suffisamment puissant pour engendrer une ionisation spontanée. Ces résultats sont importants car ils démontrent que ces processus ne sont pas exclusivement associés à la présence d'acidité de Brønsted mais dépendent de la nature de l'environnement.

Pour des zéolithes non-acides échangées avec des alcalins ou des alcalino-terreux comme cations compensateurs de charge, il a été démontré qu'il était aussi possible de former des états de charges séparées par photolyse laser après adsorption de molécules dans le réseau poreux. [55-57]

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Que l'ionisation soit spontanée ou photoinduite, l'évolution du système est analogue en termes de mécanismes réactionnels. En revanche, les durées de vie des états de charges séparées sont de l'ordre de plusieurs mois après ionisation spontanée alors qu'ils durent quelques heures voire quelques jours après photoexcitation. L'ionisation conduit à la formation du radical cation de la molécule adsorbée. Sa durée de vie dépend de l'effet de confinement mais également d'autres paramètres comme la nature du cation compensateur de charge ainsi que le taux d'aluminium. L'électron éjecté, quant à lui, est stabilisé par la zéolithe. La RPE pulsée montre que l'électron se retrouve piégé par un atome d'oxygène connecté à un aluminium du réseau [$AlO_4^{\bullet-}$]. [58] La compartimentalisation des charges sur de longues distances permet d'avoir de très longues durées de vie pour la paire radical cation-électron. [59,60]

I.2.3 Recombinaison de charges

La recombinaison de charges du système radical cation/électron procède selon deux voies parallèles et compétitives. Le premier chemin réactionnel est due à la recombinaison directe de l'électron éjecté avec le radical cation selon la réaction suivante :

$$MA^{\bullet+}@\text{zéolithe}^{\bullet-} \xrightarrow{\bar{k}_{RC1}} MA@\text{zéolithe} \qquad \text{Eq. 2}$$

avec $\bar{k}_{RC1}$ la constante de vitesse de la cinétique de recombinaison de charge (RC). Or, expérimentalement nous avons montré que dans de nombreux cas, la recombinaison directe n'est pas privilégiée. Le système évolue en fait majoritairement vers la formation d'un complexe de transfert de charge grâce au pouvoir oxydant du radical cation qui permet la capture d'un autre électron d'un site donneur de la zéolithe. Ce processus entraine la création d'un trou positif, constituant ainsi une paire électron-trou selon la réaction :

$$MA^{\bullet+}@\text{zéolithe}^{\bullet-} \xrightarrow{\bar{k}_{CTC}} MA@\text{zéolithe}^{\bullet+\bullet-} \qquad \text{Eq. 3}$$

avec $\bar{k}_{CTC}$ la constante de vitesse de formation du complexe de transfert de charge (CTC). Celle-ci dépend fortement de la taille des canaux de la zéolithe. Dans ces exemples, la vitesse de formation du CTC est beaucoup plus rapide que la réaction de recombinaison de charge, $\bar{k}_{CTC} > \bar{k}_{RC1}$. Le complexe de transfert de charge se caractérise par une bande très intense dans

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

le domaine spectral du visible et par la coloration de l'échantillon. Des études précédentes réalisées au laboratoire ont montré que le CTC était constitué par la molécule neutre en forte interaction avec le trou positif, l'électron éjecté initialement étant piégé à plus longue distance en vertu du principe de compartimentalisation. [56,59,61,62]

La stabilité du radical cation et du CTC diminue lorsque :

- la taille des pores augmente
- le diamètre du cation compensateur de charge augmente
- le taux d'aluminium diminue

Le complexe de transfert de charge finit par disparaitre via une recombinaison de charge pour retourner vers un système neutre selon l'équation de réaction :

$$\text{MA@zéolithe}^{\bullet+\bullet-} \xrightarrow{\bar{k}_{RC2}} \text{MA@zéolithe} \qquad \text{Eq. 4}$$

avec $\bar{k}_{RC2}$ la constante de vitesse de la recombinaison de la paire électron-trou.

Ainsi, dans le cadre de cette étude, nous envisageons de tirer avantage de la très longue durée de vie des états de charges séparées par la synthèse de clusters de TiO_2 et dans une moindre mesure de ZnS dans les pores des zéolithes dont le diamètre varie de 5,4 à 7,4 Å. Le but étant de récupérer les électrons prisonniers de la structure hôte en la couplant avec un matériau semi-conducteur. Par la présence de TiO_2 (et ZnS), nous espérons en effet engendrer une déstabilisation de ces systèmes d'états de charges séparées en initiant un transfert d'électrons vers la bande de conduction du matériau semi-conducteur.

Le choix s'est porté sur le dioxyde de titane car c'est l'un des S-C les plus utilisés aujourd'hui et pour son faible coût. Il possède une bande interdite indirecte de 3,20 eV sous sa forme anatase. De même, le ZnS est souvent rencontré dans la littérature pour son emploi en tant que S-C. Il possède par contre une bande interdite directe mais d'énergie proche de celle de TiO_2 (3,54 eV).

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

I.3. Clusters de TiO_2

Le but étant d'obtenir un matériau hybride résultant du couplage entre les zéolithes et un semi-conducteur, nous avons opté pour l'utilisation du S-C le plus couramment employé : le TiO_2. Dans cette partie, nous rappelons brièvement les principales propriétés du dioxyde de titane et explicitons pourquoi nous avons choisi d'utiliser la forme anatase comme semi-conducteur pour l'incorporer dans les zéolithes microporeuses.

I.3.1 Propriétés et caractéristiques

Le dioxyde de titane est un oxyde de métal très utilisé dans l'industrie pour son faible coût et son innocuité. C'est aussi un matériau semi-conducteur qui possède une bande interdite large permettant le passage d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Il est à la base de nombreuses applications comme les systèmes de conversion de l'énergie solaire. [63] TiO_2 est aussi employé dans les réactions de purification de l'environnement comme les verres autonettoyants [64] ou les matériaux de construction dépolluants afin de catalyser l'oxydation des NOx. [65] Il sert surtout en photocatalyse hétérogène car l'oxyde de titane est un des composés photoactifs les plus stables. Il absorbe dans l'UV et son domaine peut être étendu dans le visible par dopage. Ces propriétés de semi-conducteurs lui permettent de photogénérer, après absorption d'un rayonnement lumineux, des porteurs de charges dont le pouvoir oxydant accélère la réaction chimique en réduisant les espèces en surface. [66]

TiO_2 existe naturellement sous différentes formes cristallines. A température ambiante, il se trouve sous deux formes métastables correspondant à un minimum local de l'énergie potentielle : la phase brookite et la phase anatase. En chauffant TiO_2 à des températures supérieures à 600°C, la barrière d'activation est franchie et la phase rutile, thermodynamiquement stable, est obtenue. La transition de phase anatase-rutile dépend de la concentration des défauts, des joints de grain et de l'environnement. [67] La transformation dépend aussi de la forme et de la taille des particules puisque le passage de l'anatase au rutile ne se fait que lorsqu'une taille critique de cristal est atteinte. [68] Le système cristallin de l'anatase et du rutile est de forme tétragonale. Les deux phases sont composées d'un cation de Ti^{4+} entouré par six atomes d'oxygène formant un octaèdre irrégulier TiO_6. Dans l'anatase, l'empilement des octaèdres se fait au niveau des arrêtes créant une structure cubique face

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

centrée des ions oxydes alors que pour le rutile l'enchainement des octaèdres se fait en partageant les sommets formant un empilement hexagonal compact des ions O^{2-} (voir figure 6). [69]

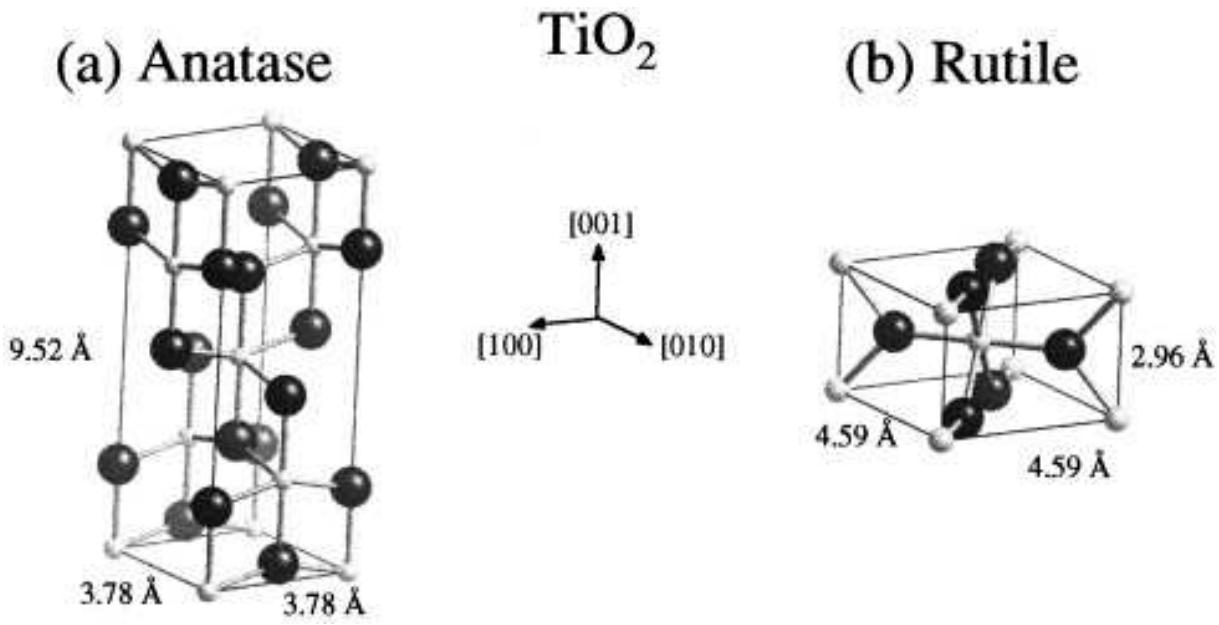


Figure 6: Représentation de l'unité cellulaire de l'anatase (a) et du rutile (b) avec les sphères noires représentant les atomes d'oxygène et les blanches les atomes de titane. [70]

De ce fait, la longueur des liaisons Ti-O est plus petite dans la forme anatase que dans la forme rutile. Dans le tableau 1 sont regroupés les paramètres cristallographiques des différentes phases de TiO_2. Ces différences de structure induisent des modifications au niveau des propriétés de ces deux phases comme la position de la bande de conduction et la vitesse de recombinaison de la paire électron-trou faisant de l'anatase la phase dont la photoréactivité est la plus grande. [71]

Le comportement d'un semi-conducteur est décrit par la théorie des bandes. Dans ce modèle, l'énergie d'un électron dans un solide cristallin est comprise dans un intervalle appelé bandes d'énergies permises séparées par des bandes interdites (band gap). La répartition des électrons dans ces niveaux autorisés dépend de la température et obéit à la statistique de Fermi-Dirac. [72]

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Tableau 1: Paramètres cristallographiques du dioxyde de titane.

Nom	Dioxyde de titane					
formule chimique	TiO_2					
masse molaire, $g.mol^{-1}$	79.890					
Phase cristalline	Anatase	Rutile	Brookite	Réf.		
Système cristallin	tétragonal	tétragonal	Orthorhombique	International Center for Diffraction Data ICDD		
Groupe d'espace	$I4_1/amd$	$P4_2/mnm$	Pbca			
a, (nm)	0.37852	0.45933	0.9184			
b, (nm)	-	-	0.5447			
c, (nm)	0.95139	0.29592	0.5145			
Densité, $g.cm^{-3}$	3.893	4.250	4.12			
Bande interdite, eV	3.20	3.01	3.3 / 1.9	[73]	[74]	[74,75]

Les bandes d'énergies permises intéressantes en termes de propriétés semi-conductrices sont :

- la bande de valence qui est la dernière bande complètement remplie (BV)
- et celle qui la suit, la bande de conduction (BC).

Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite dont l'énergie dépend de la structure cristalline.

Pour mieux comprendre les propriétés électriques des semi-conducteurs, la structure de bande peut être représentée par un diagramme d'énergie E de la particule en fonction du vecteur d'onde du réseau k fixé dans une direction cristallographique du réseau réciproque. L'ensemble des courbes constitue les courbes de dispersion des électrons dans le cristal. On peut ainsi définir spatialement les extrema et minima des bandes de valence et de conduction. Ainsi, TiO_2 sous forme anatase fait partie des semi-conducteurs à gap indirect, c'est-à-dire que le minimum de la bande de conduction se situe à une valeur distincte k du maximum de la bande de valence (voir schéma figure 7). L'électron ne peut pas passer dans la bande de conduction sans changement de sa quantité de mouvement ($p= \hbar.k$) qui se fait via l'émission

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

d'un phonon dont la quantité de mouvement est égale à la différence entre BV et BC. [76] C'est à cause de ce phénomène quantique que la recombinaison radiative est toujours plus longue dans un matériel à gap indirect que dans un matériel à gap direct. Le plus souvent la recombinaison sera non-radiative et aura lieu au niveau des défauts ponctuels du cristal ou aux joints de grain.

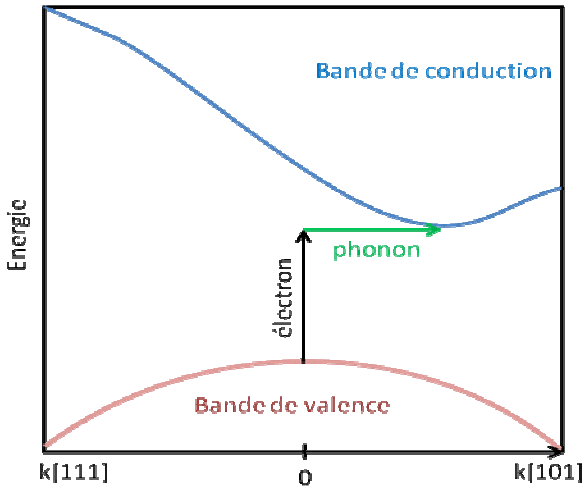


Figure 7: Diagramme E(k) d'un gap indirect.

I.3.2 Photosensibilité de TiO_2

Lorsqu'un photon d'énergie supérieure au gap de TiO_2 est absorbé, un électron du semi-conducteur est transféré de la bande de valence vers la bande de conduction entrainant la formation d'un trou positif (h^+) dans la bande de valence. Le temps nécessaire à la création de la paire électron-trou est de l'ordre de la femto-seconde. Cette espèce évolue ensuite selon trois voies compétitives :

- recombinaison de l'électron
- piégeage par un défaut du matériau ($Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$ ou $Ti^{3+} + h^+ \rightarrow Ti^{4+}$)
- migration vers la surface de TiO_2 pour former des sites oxydants ou réducteurs.

La taille et la forme des particules du semi-conducteur sont des paramètres affectant sensiblement les propriétés photophysiques de TiO_2. Diminuer la taille des particules de l'ordre du nanomètre modifie la position de la bande de valence, l'énergie de la bande interdite et permet d'augmenter l'aire de la surface externe et donc l'activité du matériau. [77] Cette taille critique aussi appelée « quantum size effect », relie l'énergie du gap d'un semi-conducteur à la taille de ses particules. [74] A. Henglein a montré pour différents semi-

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

conducteurs qu'il était possible d'observer un changement dans le spectre d'absorption en changeant la taille des particules. [78] Quand leurs tailles diminuent, un déplacement vers les plus basses longueurs d'onde et un changement de couleur des particules en solution colloïdale sont observés. Mais cette théorie sur le « quantum size effect » fait toujours débat. Certains attribuent ce déplacement vers les basses longueurs d'ondes à une transition directe dans un semi-conducteur à gap indirect comme TiO_2 pour des particules de tailles supérieures à 4 nm. [79] En outre, ces particules ont tendance à former des agrégats diminuant la surface et l'efficacité catalytique en photocatalyse. C'est pourquoi l'utilisation d'une zéolithe dans laquelle TiO_2 est inséré dans le volume poreux ou adsorbé en surface, s'avère être un bon moyen de contrôler la taille et la forme des nanoparticules. [80] La littérature montre que l'activité de TiO_2 combinée aux matériaux micro ou mésoporeux est supérieure à celle de TiO_2 seul car la surface spécifique du semi-conducteur est augmentée ainsi qu'une plus grande capacité d'adsorption. [81-83] Gonzalo Cosa et son équipe le montrent bien en incorporant TiO_2 dans la faujasite et la mordenite pour réaliser la réaction de photooxygenation du thianthrene et la photodeactivation d'une enzyme de type oxydase. [84]

I.3.3 Voies de synthèse

Il existe plusieurs moyens de synthétiser TiO_2 dans les zéolithes en fonction des applications souhaitées mais généralement trois voies principales sont reportées dans la littérature :

- La déposition chimique en phase gaz (CVD) est un procédé utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs pour produire des couches minces. La zéolithe (totalement ou partiellement déshydratée) qui sert de substrat est exposée à un précurseur du titane en phase gazeuse comme $TiCl_4$ ou $TiCl_3$. Ensuite un traitement thermique permet d'hydrolyser les vapeurs adsorbées pour former les clusters de TiO_2. Ti se retrouve majoritairement en surface de la zéolithe. Pour la faujasite qui possède des canaux de 7,4 Å et des cages de 14 Å, Gerd Grubert a reporté la présence de clusters de TiO_2 dans les pores de la zéolithe. [85] Les atomes de titane sont reliés à la zéolithe via les groupements hydroxyles. [86] Les désavantages de ces réactions reposent sur le fait que $TiCl_3$ sous forme solide est explosif à l'air à température ambiante, ce qui nécessite de travailler à basse température et sous atmosphère contrôlée. [87] $TiCl_3$ et $TiCl_4$ forment aussi des vapeurs de HCl très

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

corrosives durant l'hydrolyse. [88] De plus, le but étant de synthétiser des clusters intra-zéolithiques, ces réactions se déroulent principalement à la surface. Cette technique semble ne pas être optimale pour nous.

- Le procédé sol-gel est une technique chimique douce utilisée en science des matériaux dans la synthèse de verres [89], de céramiques [90] et de composés hybrides organo-minéraux [91], à partir de précurseurs en solution. La synthèse sol-gel peut se faire selon deux voies :
    - La voie inorganique obtenue à partir de la dispersion de particules de sels métalliques en solution aqueuse.
    - La voie métallo-organique est obtenue à partir d'alcoxydes métalliques ($Ti(OR)_n$) dans des solutions organiques.

Pour les deux voies, la réaction initiée par hydrolyse permettant la formation de groupes Ti-OH est suivie par une réaction de condensation permettant la formation de liaisons Ti-O-Ti. [92] Pour la réalisation des matériaux composites TiO_2/zéolithe, c'est la seconde voie de synthèse qui est la plus utilisée. Dans la littérature, différents précurseurs de titane sont utilisés comme l'isopropoxyde de titane [93], le tetrabutoxyde de titane avec différentes zéolithes (ZSM-5, Mordenite, Faujasite, MCM-41…). [94] Le sel de sulfate de titane est lui, utilisé dans la voie inorganique. [95] Le procédé sol-gel permet d'obtenir TiO_2 présent uniquement en surface avec des tailles de particules variant selon les paramètres expérimentaux utilisés. Tous les systèmes ont montré une activité supérieure lors des réactions photocatalytiques à celle observée avec le TiO_2 seul. Cette synthèse plus douce chimiquement et thermiquement que celle déjà exposée permet des dépôts principalement en surface, ce qui n'est pas intéressant pour nous.

- L'échange ionique est une synthèse habituellement employée pour remplacer le cation compensateur de charge d'une zéolithe par un autre cation de la famille des métaux alcalins ou des alcalino-terreux. La méthode est détournée afin de former des clusters de TiO_2 à partir d'un sel de titane en solution avec la zéolithe. En milieu aqueux, le précurseur du semi-conducteur est sous la forme $Ti{=}O^{2+}$. Une fois l'échange achevé, la réaction d'hydrolyse et d'oligomérisation permet de former TiO_2 selon la réaction :

$$Ti{=}O^{2+} + H_2O \rightarrow TiO_2 + 2H^+ \qquad \text{Eq. 5}$$

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

L'avantage de cette méthode est d'insérer la forme ionique du précurseur de titane directement dans les canaux de la zéolithe, le plus souvent sous forme de particules isolées. [96,97] La taille des particules dépendra de la taille des canaux ou des cages de la zéolithe et de la température de chauffe lors de la réaction d'hydrolyse. [98,99] Le sel de titane généralement utilisé dans la littérature est l'oxalate d'ammonium de titane. Anpo et al., utilisent ce dernier pour synthétiser des oxydes de titane supportés dans les micropores de la zéolithe Y pour réaliser la réduction photocatalytique de CO_2 avec H_2O et former CH_4 et CH_3OH en phase gaz. [83] Les inconvénients de l'échange ionique sont liés à la difficulté de contrôler la quantité de TiO_2 incorporé dans le volume poreux ainsi que la compétitivité durant l'échange entre le cation NH_4^+ du précurseur et $Ti{=}O^{2+}$. La répétition de l'échange permet d'atteindre le pourcentage d'oxyde de titane souhaité. [100]

C'est cette dernière approche que nous avons choisie de mettre en œuvre car elle est la seule, a priori, à conduire à la formation de clusters de TiO_2 intrazéolithique. Ces clusters, sous forme anatase, sont en effet attendus jouer un rôle de relai lors des transferts d'électrons ayant lieu entre les états de charges séparées à l'intérieur de la zéolithe et l'extérieur.

Une caractérisation complète a été menée sur les échantillons synthétisés pour quantifier et déterminer l'emplacement de Ti dans la zéolithe ainsi que la phase cristalline du semi-conducteur. Les résultats des analyses mises en œuvre par spectrométrie d'absorption électronique, spectroscopie d'absorption infrarouge, spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et microscopie électronique à transmission (MET) sont décrits dans le chapitre suivant.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

I.4. Clusters de ZnS

Afin de mettre en évidence un possible effet de la nature du semi conducteur sur les transferts d'électrons en milieu poreux, nous avons aussi mis en œuvre des expériences pour synthétiser des clusters de ZnS dans les zéolithes. L'utilisation de ZnS est notamment motivée par le fait que la taille des espèces chimiques utilisées lors de l'échange ionique est plus petite que pour TiO_2 ce qui devrait conduire à des conditions de synthèse a priori plus favorables pour la formation de clusters intrazéolithiques. ZnS possède en outre une bande interdite directe tout en présentant une énergie proche de celle de TiO_2 (3,54 eV).

I.4.1 Propriétés et caractéristiques

Le sulfure de zinc est un composé inorganique avec pour formule chimique ZnS. Ce dernier possède deux structures cristallines distinctes, toutes deux de coordination tétraédrique. La forme la plus stable est la forme cubique aussi appelée zinc blende ou sphalérite. [101] C'est sous cette forme que l'on trouve ce minéral dans la nature. Le second polymorphe cristallise dans une maille hexagonale et est connu sous le nom de wurtzite (figure 8). La transition de la forme sphalérite vers la forme wurtzite se fait à partir de 1020 °C. Sous sa forme synthétique ZnS est transparent. C'est pourquoi il est utilisé comme fenêtre dans les optiques de spectroscopie visible et infrarouge. ZnS est surtout employé pour ses propriétés semi-conductrices. Les deux formes cristallographiques possèdent une large bande interdite directe et font partie de la famille des S-C de types II-VI. ZnS peut être dopé pour obtenir un S-C soit de type n ou soit de type p. Les propriétés de ZnS sont reportées dans le tableau 2.

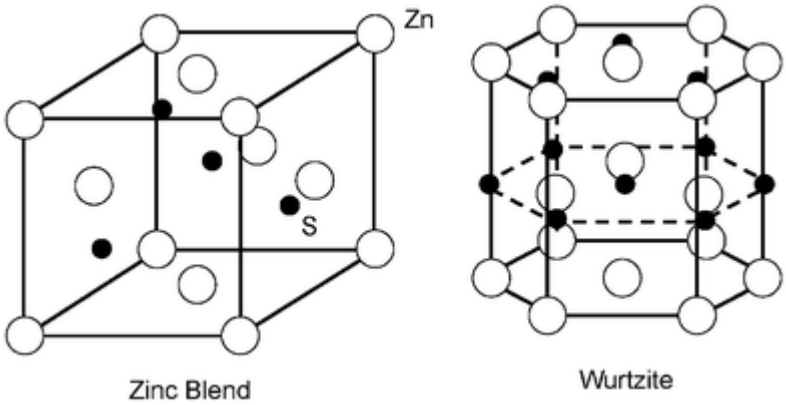


Figure 8: Représentation des structures cristallines des deux polymorphes de ZnS. [102]

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

De nombreuses études ont été menées sur ZnS à cause de sa possible application dans des domaines variés tels que les sensibilisateurs optiques, les cellules solaires photovoltaïques, dans la technologie des écrans plats, ou en photocatalyse. [102,103] Ces technologies nécessitent d'atteindre des dimensions de plus en plus réduites (effet de taille), de contrôler la croissance ou la morphologie des matériaux afin d'obtenir des propriétés optiques et électroniques (faible conductivité thermique) uniques. [104] Il existe de nombreuses nanostructures à une dimension de ZnS comme les nanotubes, nanocônes, nanoceintures dont les propriétés sont différentes de celles du ZnS massif. [102,104,105]

Tableau 2: Propriétés du sulfure de zinc.

Nom	Sulfure de Zinc			
Formule chimique	ZnS			
masse molaire, g.mol^{-1}	97,474			
Phase cristalline	Sphalerite	Wurtzite	Réf.	
Système cristallin	cubique	hexagonale	International Center for Diffraction Data ICDD	
Groupe d'espace	F43m	$P6_3mc$		
a, (nm)		0,382		
b, (nm)	-	-		
c, (nm)		0,626		
Densité, g.cm^{-3}	4,090	4,090		
Bande interdite, eV	3,54	3,91	[100]	[105]

I.4.2 Photosensibilité de ZnS

Comme avec TiO_2, des recherches ont été menées pour coupler les propriétés de semi-conducteur de ZnS avec celles des zéolithes afin d'améliorer les réactions de photocatalyse en obtenant des nanoclusters dont la taille est comparable à celle du rayon de Bohr de l'exciton. [106,107] Des études récentes montrent que ZnS est un bon photocatalyseur grâce à la génération rapide de paires électron-trou par photoexcitation et au fort potentiel de réduction

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

négatif des électrons excités. [103] Les clusters de ZnS piégés dans les matrices poreuses peuvent également jouer un rôle dans les réactions de photo-réduction de l'eau pour former H_2 ou dans la photo-transformation de composés organiques. [108]

La synthèse de ces clusters de ZnS dans les matériaux poreux peut être réalisée par échange ionique des cations extra réseaux grâce à un lavage initial de la zéolithe avec une solution de nitrate de zinc ($Zn(NO_3)_2$) suivi par une mise contact avec Na_2S. [106,109] D'autres travaux rapportent l'utilisation de H_2S sec à la place de Na_2S. [110] L'emploi de $ZnCl_2$ ou de $Zn(SO_4)$ comme sources de Zn^{2+} a également été décrit. [111]

Un autre argument pour expliquer le choix de ces deux S-C et que, si l'on considère que la formation de la paire radical cation/ électron piégé par la zéolithe peut être assimilée à une transition « HOMO » / « LUMO » ; l'énergie de l'orbitale LUMO serait en théorie du même ordre de grandeur que l'énergie de la bande de conduction du semi-conducteur de TiO_2 (ou ZnS) comme représenté sur la figure 9.

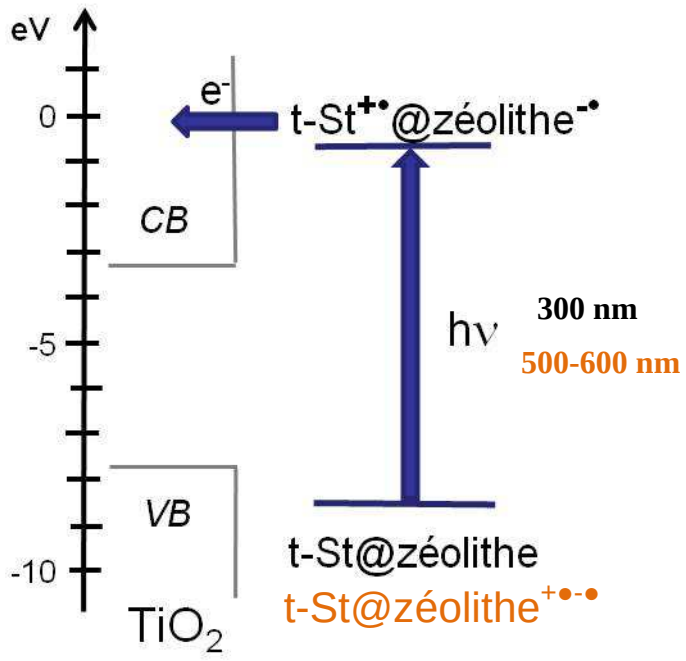


Figure 9: Diagramme d'énergie théorique de la bande de valence et de la bande de conduction de TiO_2 et représentation de l'orbitale "HOMO" et "LUMO" du *t*-St adsorbé dans une zéolithe

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

[1] D.M Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* 25 **(1954)** 676

[2] Données récoltées par L. Kazmerski, National Renewable Laboratory (NREL)

[3] M. B. Prince, *J. Appl. Phys.* 26 **(1955)** 534-540

[4] J. J. Loferski, *Progress in Photovoltaics* 1 **(1993)** 67-78

[5] J. L. Stone, *Physics Today* **(1993)** 22-29

[6] W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* 32 **(1961)** 510-520

[7] M. A. Green, *Prog. Photovolt.* 9 **(2001)** 123-135

[8] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobio. A : Chem.* 164 **(2004)** 3-14

[9] http://www.genitronsviluppo.com/2008/11/10/celle-solari-organiche-record-raggiunto-del-10-di-efficienza-nasce-la-nuova-generazione-dalla-ricerca-di-michael-gratzel-e-wan-peng-che-toccano-la-soglia-imposta-dal-film-solare-sottile/

[10] J. R . Durrant, S. A. Haque, E. Palomares, *Chem. Commun.* **(2006)** 3279-3289

[11] A. De la Escosura, M. V. Martinez-Diaz, D. M. Guldi, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.* 128 **(2006)** 4112-4118

[12] Y. Araki, O. Ito, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 9 **(2008)** 93-110

[13] M. E. El-Khouly, K.-J. Han, K.-Y. Kay, S. Fukuzumi, *ChemPhysChem* 11 **(2010)** 1726-1734

[14] M. E. El-Khouly, A. M. Gutierrez, A. Sastre-Santos, F. Fernandez-Lazaro, S. Fukuzumi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 **(2012)** 3612-3621

[15] K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 12 **(2008)** 993-1004

[16] K. E. Brown, B. S. Veldkamp, D. T. Co, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. Letters* 3 **(2012)** 2362-2366

[17] L. Kobr, D. M. Gardner, A. L. Smeigh, M. S. Dyar, S. D. Karlen, R. Carmieli, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* 134 **(2012)** 12430-12433

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

[18] M. T. Colvin, A. B. Ricks, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* 116 **(2012)** 2184-2191

[19] J. Hankache, M. Niemi, H. Lemmetyinen, O. S. Wenger, *J. Phys. Chem. A* 116 **(2012)** 8159-8168

[20] A. B. Ricks, K. E. Brown, M. Wenninger, S. D. Karlen, Y. A. Berlin, D. T. Co, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* 134 **(2012)** 4581-4588

[21] R. Jono, K. Yamashita, *J. Phys. Chem. C* 116 **(2012)** 1445-1449[22] P. Dutta, S. Michael, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 **(2011)** 467-476

[23] Y. I. Kim, S.W. Keller, J. S. Krueger, E.H. Yonemoto, G. B. Saupe, T. E. Mallouk, *J. Phys. Chem. B* 101 **(1997)** 2491-2500

[24] G. Zhang, W. Choi, S.H. Kim, S. B. Hong, *J.Hazard. Mater.* 188 **(2011)** 198-205

[25] M. Alvaro, E. Carbonell, P. Atienzar, H. Garcia, *Chem. Phys. Chem.* 7 **(2006)** 1996-2002

[26] M. Alvaro, M. N. Chretien, V. Fornes, M. S. Galletero, H. Garcia, J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem.* B 108 **(2004)** 16621-16625

[27] D. L. Andrews, D. S. Bradshaw, *Eur. J. Phys.* 25 **(2004)** 845-858

[28] C. Minkowski, G. Calzaferri, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 **(2005)** 5325-5329

[29] G. Calzaferri, M. Pauchard, H. Maas, S. Huber, A. Khatyr, T. Schaafsma, *J. Mater. Chem.* 12 **(2002)** 1-13

[30] G. Calzaferri, S. Huber, H. Maas, C. Minkowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 **(2003)** 3732-3758

[31] G. Calzaferri, O. Bossart, D. Bruhwiler, S. Huber, C. Leiggener, M. K. Van Veen, A. Z. Ruiz, *C. R. Chimie* 9 **(2006)** 214-225

[32] R. Erickson, A. Lund, M. Lindgren, *Chem. Phys.* 193 **(1995)** 89-99

[33] S. Hashimoto, T. Mutoh, H. Fukumura, H. Masuhara, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 **(1996)** 3653-3660

[34] V. Ramamurthy, P. Lakshminarasimhan, C. P. Grey, L. J. Johnston, *Chem. Commun.* **(1998)** 2411-2424

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

[35] M. Alvaro, H. Garcia, S. Garcia, F. Marquez, J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem. B* 101 **(1997)** 3043-3051

[36] J. Kärger, *Adsorption* 9 **(2003)** 29-35

[37] X. Liu, K. K. Iu, J. K. Thomas, H. He, J. Klinowski, *J. Am. Chem. Soc.* 116 **(1994)** 11811-11818

[38] S. Shih, *J. of Cat.* 79 **(1983)** 390-395

[39] G. A. Ozin, J. Godber, *J. Phys Chem.* 93 **(1989)** 878-893

[40] A. Corma, *Chemical reviews* 95 **(1995)** 559-614

[41] H. M. Kao, C. P. Grey, *Chem. Phys. Lett.* 259 **(1996)** 459-464

[42] G. L. Woolery, G. H. Kuehl, H. C. Timken, A. W. Chester, J. C. Vartuli, *Zeolites* 19 **(1997)** 288-296

[43] A. Moissette, S. Marquis, I. Gener, C. Bremard, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 **(2002)** 5690-5696

[44] M. Hureau, A. Moissette, S. Marquis, C. Bremard, H. Vezin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 **(2009)** 6299-6307

[45] A. Moissette, R. F. Lobo, H. Vezin, K. A. Al-Majnouni, C. Bremard, *J. Phys. Chem. C* 114 **(2010)** 10280-10290

[46] A. Moissette, F. Belhadj, C. Bremard, H. Vezin, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 **(2009)** 11022-11032

[47] A. F. Bedilo, A. M. Volodin, *Kinetics and Catalysis* 50 **(2009)** 314-324

[48] M. J. Nash, A. M. Shough, D. W. Fickel, D. J. Doren, R. F. Lobo, *J. Am. Chem. Soc.* 130 **(2008)** 2460-2462

[49] A. Moissette, F. Luchez, C. Brémard, H. Vezin, M. Hureau, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 **(2009)** 4286

[50] F. Luchez, S. Carré, A. Moissette, O. Poizat, *RSC Adv.* 1 **(2011)** 341

[51] A. Moissette, I. Gener, C. Brémard, *Journal of Raman Spectroscopy* 33 **(2002)** 381

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

[52] S. Carré, F. Luchez, A. Moissette, O. Poizat, I. Batonneau-Gener, *Chem. Phys. Chem.* 13 **(2012)** 504

[53] S. Marquis, A. Moissette, H. Vezin, C. Brémard, *Comptes Rendus Chimie* 8 **(2005)** 419

[54] Matthieu Hureau, Titre : *Séparation de charges de molécules linéaires insérées dans des zéolithes à canaux*, **2007**, Université de Lille 1

[55] A. Moissette, F. Belhadj, C. Bremard, H. Vezin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 **(2009)** 11022

[56] M. Hureau, A. Moissette, A. Legrand, F. Luchez, M. Sliwa, C. Bremard, *J. Phys. Chem. C* 116 **(2012)** 9092

[57] A. Moissette, S. Marquis, D. Cornu, H. Vezin, C. Bremard, *J. Am. Chem. Soc.* 127 **(2005)** 15417

[58] H. Vezin, A. Moissette, M. Hureau, C. Brémard, *Chem. Phys. Chem.* 7 **(2006)** 2474

[59] A. E. Keirstead, N. P. Schepp, F. L. Cozens, *J. Phys. Chem. C* 111 **(2007)** 14247

[60] M. A. O'Neill, F. L. Cozens, N. P. Schepp, *J. Phys. Chem. B* 105 **(2001)** 12746

[61] M. Hureau, A. Moissette, H. Vezin, C. Bremard, M. Orio, *J. Phys. Chem. C* 116 **(2012)** 1812

[62] A. Moissette, C. Brémard, M. Hureau, H. Vezin, *J. Phys. Chem. C* 111 **(2007)** 2310

[63] M. Gratzel, *Nature* 414 **(2001)** 338

[64] G. K Mor, M. A. Carvalho, O. K. Varghese, M. V. Pishko, C. A. Grimes, *J. Mater. Res.* 19 **(2004)** 628-634

[65] J. Chen, C. S. Poon, *Building and Environment* 44 **(2009)** 1899-1906

[66] A. L. Linsebigler, G. Lu, T. Yates, *Chem. Rev.* 95 **(1995)** 735-758

[67] N. T. Nolan, M. K. Seery, S. C. Pillai, *J. Phys. Chem. C* 113 **(2009)** 16151-16157

[68] A. A. Gribb, J. F. Banfield, *Am. Mineral* 82 **(1997)** 717-728

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

[69] J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, J. W. Richardson Jr., J. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 109 **(1987)** 3639-3646

[70] G. S. Herman, Y. Gao, T. T. Tran, J. Osterwalder, *Surface Science* 447 **(2000)** 201-211

[71] A. Sclafani, J. M. Herrmann, *J. Phys. Chem.* 100 **(1996)** 13655-13661

[72] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, **1965**, McGraw–Hill

[73] D. Reyes-Coronado, G. Rodriguez-Gattorno, M. E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, G. Oskam, *Nanotechnology* 19 **(2008)** 145605

[74] N. Satoh, T. Nakashima, K. Kamikura, K. Yamamoto, *Nature Nanotechnology* 2 **(2008)** 106-111

[75] R. Zallen, M. P. Moret, *Solid State Communication* 137 **(2006)** 154-157

[76] S. Corrent, G. Cosa, J. C. Scaiano, M. S. Galletero, M. Alvaro, H. Garcia, *Chem. Mater.* 13 **(2001)** 715-722

[77] C. Aprile, A. Corma, H. Garcia, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 **(2008)** 769-783

[78] A. Henglein, *Chem. Rev.* 89 **(1989)** 1861-1873

[79] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, *J. Phys. Chem.* 99 **(1995)** 16646-16654

[80] M. Takeuchi, T. Kimura, M. Hidaka, D. Rakhmawaty, M. Anpo, *J. Catal.* 246 **(2007)** 235-240

[81] D. I. Petkowicz, R. Brambilla, C. Radtke, C. D. S. da Silva, Z. N. da Rocha, S. B. C. Pergher, J. H. Z. dos Santos, *Appl. Catal. A Gen.* 357 **(2009)** 125-134

[82] M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, Y. Fujii, M. Honda, *J. Phys. Chem. B* 101 **(1997)** 2632-2636

[83] G. Cosa, M. S. Galletero, L. Fernandez, F. Marquez, H. Garcia, J. C. Scaiano, *New J. Chem.* 26 **(2002)** 1448-1455

[84] G. Grubert, M. Stockenhuber, O. P. Tkachenko, M. Wark, *Chem. Mater.* 14 **(2002)** 2458-2466

[85] J. W. Yoo, C. W. Lee, J. S. Chang, S. E. Park, J. Ko, *Catal. Lett.* 66 **(2000)** 169-173

© 2013 Tous droits réservés.

[86] S. H. Bossmann, C. Turro, C. Schnabel, M. R. Pokhrel, L. M. Payawan, B. Baumeister, M. Wörner, *J. Phys. Chem. B* 105 **(2001)** 5374-5382

[87] T. Kapias, R. F. Griffiths, *J. Hazardous Mater. A* 119 **(2005)** 41-52

[88] S. Sakka, *Am. Cer. Soc. Bul.* 64 **(1985)** 1463-1466

[89] D.-M. Liu, T. Troczynski, W. J. Tseng, *Biomaterials* 22 **(2001)** 1721-1730

[90] J.-P. Boilot, F. Chaput, T. Gacoin, L. Malier, M. Canva, A. Brun, Y. Levy, J. P. Galaup, *Comptes rendus de l'Académie des sciences* vol. 322, n°1 **(1996)** 27-43

[91] A. Bhattacharyya, S. Kawi, M. B. Ray, *Catalysis Today* 98 **(2004)** 431-439

[92] R. J. Tayade, R. G. Kulkarni, R. V. Jasra, *Industrial & Engineering Chem. Res.* 46 **(2007)** 369-376

[93] M. S. Sadjadi, N. Farhadyar, K. Zare, *Superlattices and Microstructures* 46 **(2009)** 266-271

[94] W. Panpa, P. Sujaridworakun, S. Jinawath, *Appl. Catal. B* 80 **(2008)** 271-276

[95] J. Zhang, Y. Hu, M. Matsuoka, H. Yamashita, M. Minagawa, H. Hidaka, M. Anpo, *J. Phys. Chem. B* 105 **(2001)** 8395-8398

[96] K. Mori, H. Yamashita, M. Anpo, *RCS Adv.* 2 **(2012)** 3165-3172

[97] X. Liu, K. K. Iu, J. K. Thomas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 **(1993)** 1861-1865

[98] M. Bonne, S. Pronier, F. Can, X. Courtois, S. Valange, J. M. Tatibouet, S. Royer, P. Marécot, D. Duprez, *Solid State Sciences* 12 **(2010)** 1002-1012

[99] S. Anandan, M. Yoon, *J. Photochem. Photobiol. C* 4 **(2003)** 5-18

[100] C. Shakin, J. Birman, *Phys. Rev.* 109 **(1958)** 818-819

[101] D. Moore, Z. L. Wang, *J. Mater. Chem.* 16 **(2006)** 3898-3905

[102] J.-S. Hu, L-L. Ren, Y.-G. Guo, H.-P. Liang, A.-M. Cao, L.-J. Wan, C.-L. Bai, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 **(2005)** 1269-1273

[103] Z. Deng, H. Yan, Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 122 **(2010)** 8877-8880

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

[104] N. Saravanan, G.B. Teh, S. Young Peen Yap, K. Mun Cheopng, *J. Mater. Sci: Mater. Electron* 19 **(2008)** 1206-1208

[105] R. Zallen, M. P. Moret, *Solid State Communication* 137 **(2006)** 154-157

[106] W. Chen, Z. Wang, Z. Lin, Y. Xu, L. Lin, *J. Mater. Sci. Technol.* 13 **(1997)** 397-404

[107] G. D. Stucky, J. E. Mac Dougall, *Science* 247 **(1990)** 669-678

[108] A. Corma, H. Garcia, *Chem. Commun.* **(2004)** 1443-1459

[109] F. Iacomi, *Surface Sciences* **(2003)** 816-821

[110] N. C. Jeong, H.S. Kim, K.B. Yoon, *Langmuir* 21 **(2005)** 6038-6047

[111] O. Raymond, H. Villavicencio, V. Petranovskii, J.M. Siqueiros, *Mater. Sci. Eng. A* 360 **(2003)** 202-206

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

~ Chapitre II ~

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2013 To[redacted]réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

CHAPITRE II : MATERIAUX ET TECHNIQUES EMPLOYES 61

II.1. ZEOLITHES..... 61

II.1.1 MFI ou ZSM-5 62

II.1.1.1. Morphologie des cristaux 62

II.1.1.2. Structure et porosité 62

II.1.1.3. Origine des ZSM-5 utilisées 65

II.1.2 Ferrierite 65

II.1.2.1. Morphologie des cristaux 66

II.1.2.2. Structure et porosité 66

II.1.2.3. Origine des ferrierites utilisées 67

II.1.3 Mordenite 68

II.1.3.1. Morphologie des cristaux 68

II.1.3.2. Structure et porosité 68

II.1.3.3. Origine des mordenites utilisées 70

II.1.4 Faujasite 70

II.1.4.1 Morphologie des cristaux 70

II.1.4.2 Structure et porosité 71

II.1.4.3. Origine des Faujasites utilisées 72

II.1.5 Beta (BEA) 72

II.1.4.1 Morphologie des cristaux de BEA 72

II.1.4.2 Structure et porosité 73

II.1.4.3. Origine des betas utilisées 74

II.2. CARACTERISATION DES ZEOLITHES ANHYDRES 75

II.2.1 Absorption UV-visible par réflexion diffuse 75

II.2.2 Absorption infrarouge 76

II.2.3 Spectroscopie de diffusion Raman 77

II.3. SYNTHESE DES ASSEMBLAGES MOLECULAIRES : ADSORPTION D'UNE MOLECULE ORGANIQUE DANS LES MATERIAUX POREUX 79

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

II.3.1 Adsorption de la molécule sonde dans le réseau poreux 79

II.3.2 Préparation des échantillons..... 80

II.3.2.1. Déshydratation des matériaux poreux..... 80

II.3.2.2. Adsorption des molécules polyaromatiques..... 81

II.3.3.3. Cellules d'analyse *in situ* sous atmosphère inerte 81

II.4. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS..... 82

II.4.1 Diffraction des Rayons-X (DRX) 82

II.4.2 Spectrométrie vibrationnelle 83

II.4.2.1 La diffusion Raman 84

II.4.2.2 Absorption infrarouge 85

II.4.3 Spectroscopie d'absorption 86

II.4.3.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse 86

II.4.3.2 Absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse..... 88

II.4.5 Spéctrométrie photoélectronique X (XPS)..... 90

II.4.6 Mesure des isothermes de sorption..... 91

II.4.7 Microscopie électronique en transmission..... 93

II.4.8 Résonance Paramagnétique Electronique..... 94

II.4.8.1 RPE en onde continue (RPE cw) 94

a) Principes fondamentaux..... 95

b) Structure hyperfine et superhyperfine 99

II.4.8.2 Résonance Paramagnétique Electronique impulsionnelle..... 100

a) Echo de Spin (Echo Field Sweep) 101

b) Hyperfine Sublevel CORrelation (HYSCORE)..... 102

II.5. TRAITEMENT DES DONNEES SPECTRALES 104

II.5.1 Analyse cinétique des espèces transitoires 104

II.5.2 Théorie de Marcus 105

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Chapitre II : Matériaux et techniques employés

II.1. Zéolithes

Une zéolithe (du grec Zéo : « bouillir » et lithos : « pierre ») est un minéral appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés. Il existe deux sortes de zéolithes : les zéolithes naturelles au nombre de 48 et les zéolithes synthétiques. A ce jour, plus de 150 zéolithes artificielles différentes ont été synthétisées.

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés constitués de tétraèdres SiO_4^{4-} et AlO_4^{5-} reliés entre eux par des ponts oxo. Une zéolithe est définie par son type structural (abrégé en 3 lettres). Le rapport Si/Al peut varier jusqu'à un certain taux selon le type de zéolithe, sans que cela n'affecte la structure cristalline. Les rayons ioniques des deux éléments Si et Al, pratiquement similaires, permettent ainsi une substitution isomorphe de Si par Al.

La substitution de Si (IV) dans SiO_4^{4-} par Al (III) produit un excédent de charges négatives (AlO_4^{5-}) dans le réseau, contrebalancé par la présence d'un ion compensateur de charge. Les cations employés le plus fréquemment sont les ions alcalins ou alcalino-terreux, ainsi que les ions ammonium NH_4^+ et les protons H^+.

Le rapport Si/Al influence de façon significative la structure et les propriétés des zéolithes, il peut varier par exemple de Si/Al = 1 à Si/Al = ∞. La teneur en aluminium détermine non seulement le nombre de cations de la structure mais aussi la stabilité thermique et chimique de la zéolithe ainsi que la polarité de la surface interne.

Parmi les nombreuses zéolithes naturelles et de synthèse, nous avons utilisé principalement, dans le cadre de cette étude, cinq types de zéolithes différents : les ZSM-5 (MFI), la Ferrierite (FER), la Mordenite (MOR) et la faujasite (FAU) ; la zéolithe beta (BEA) a également fait l'objet d'une étude particulière qui est traitée à part dans la chapitre 6.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

II.1.1 MFI ou ZSM-5

Une des zéolithes utilisée dans ce travail est la ZSM-5 (Zeolite Sacony Mobil n°5). C'est une zéolithe à canaux de type MFI (Mobil Five). Ces zéolithes, très utilisées dans le domaine de la pétrochimie [1] possèdent des canaux étroits à forte sélectivité stérique ; elles ont été à la base de cette étude et permettent d'établir des comparaisons avec des zéolithes possédant des caractéristiques différentes.

II.1.1.1. Morphologie des cristaux

Les zéolithes ZSM-5 se présentent sous la forme de cristaux de quelques micromètres mais différentes morphologies peuvent être obtenues selon les conditions de synthèse. [2,3] Les cristaux représentés sur la figure 1 possèdent une morphologie de type prisme hexagonal. [4]

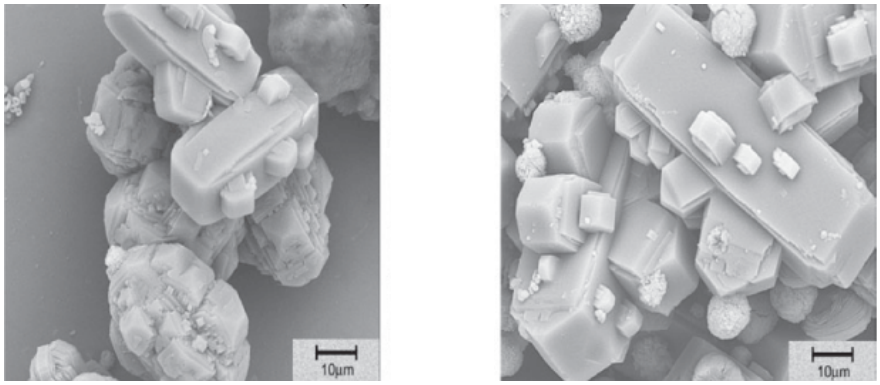


Figure 1: Photographie de cristaux de Na-ZSM-5 obtenue par microscopie électronique à balayage. [5]

II.1.1.2. Structure et porosité

Les ZSM-5 ont pour composition générale :

$$M^{z+}{}_{n/z}\,[(AlO_2)_n(SiO_2)_{96-n}].yH_20$$

[ ] : réseau aluminosilicate caractérisé par le rapport Si/Al

M^{z+} : cation de charge z

y : nombre de molécules d'eau zéolithique

© 2013 To[redacted]éservés.
http://doc.univ-lille1.fr

La structure poreuse des zéolithes ZSM-5 est formée de deux types de canaux interconnectés constitués d'une suite de cycles contenant 10 tétraèdres :

- le canal droit : parallèle à la direction cristallographique [010] dont l'ouverture est quasi circulaire. Ses dimensions sont de 0,53 x 0,56 nm^2, en considérant que le rayon de Van der Waals de l'atome d'oxygène est de 0,135 nm.

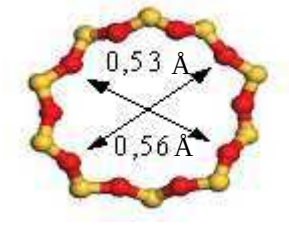


Figure 2 : Cycle à 10 tétraèdres selon l'axe [010] (canal droit).

- le canal sinusoïdal : perpendiculaire au canal droit, son ouverture est elliptique. Il s'étend parallèlement à l'axe [100]. Ses dimensions sont 0,51 x 0,55 nm^2.

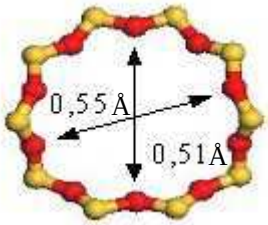


Figure 3 : Cycle à 10 tétraèdres selon l'axe [100] (canal sinusoïdal).

L'arrangement de ces deux types de canaux est représenté sur la figure 4.

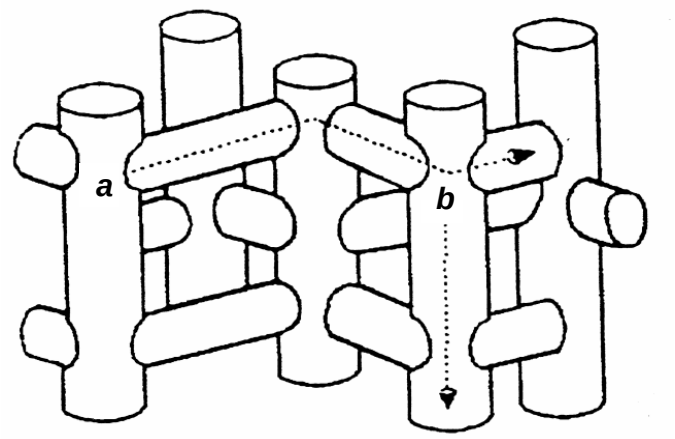
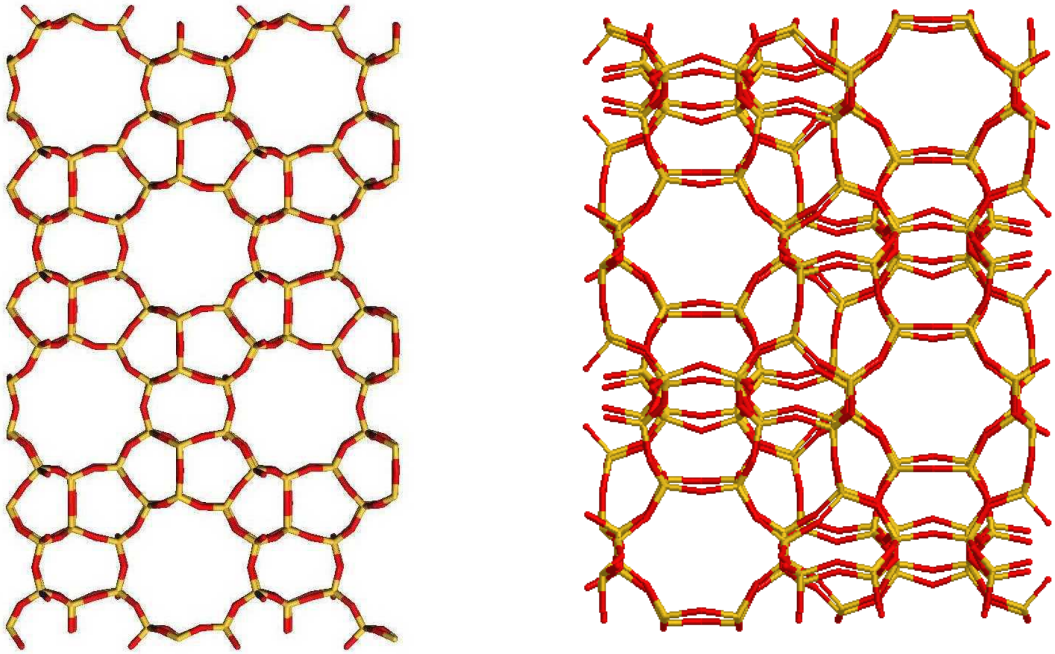


Figure 4 : Représentation schématique du volume poreux des zéolithes MFI avec a : canal sinusoïdal et b, canal droit.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Les MFI possèdent une densité structurale proche de 17,9 atomes tétraédriques pour 1000 $Å^3$. La densité structurale est bien évidemment reliée à la porosité mais n'indique en aucun cas la taille d'ouverture des canaux.



(a) (b)

Figure 5 : Représentation de la porosité du réseau de la ZSM-5 selon les directions (a) [010] et (b) [100].

La maille cristallographique élémentaire de la zéolithe purement silicique servant de base aux zéolithes aluminées, nommée silicalite-1, peut être décrite dans un système orthorhombique [6] ou monoclinique [7]. Elle possède une transition de phase autour de 340 K. En dessous de cette température, la maille élémentaire est monoclinique de symétrie $P2_1/n{\cdot}1{\cdot}1$; au dessus, elle est orthorhombique de symétrie Pnma. [7] Les paramètres de maille varient légèrement en fonction de la nature de la maille élémentaire, monoclinique ou orthorhombique. Dans le tableau 1 sont regroupées les caractéristiques structurales de ces deux types de maille.

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Tableau 1 : Caractéristiques structurales de la zéolithe ZSM-5.

Zéolithes	Maille	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)	Rapport Si/Al	Références
ZSM-5	Monoclinique	$P2_1/n{\cdot}1{\cdot}1$ C_{2h}	a=20,107 b=19,879 c=13,369 α=90,67°	299	[7]
ZSM-5	Orthorhombique	Pnma D_{2h}	a=20,078 b=19,894 c=13,372	299	[6]

II.1.1.3. Origine des ZSM-5 utilisées

Des zéolithes de fabrication industrielle (AlSipenta Zeolithe GmbH Schwandorf, Allemagne) ont été obtenues, par synthèse template en milieu alcalin et après calcination, avec les rapports Si/Al =27 et 13,5 et les compositions $M_n(SiO_2)_{96-n}(AlO_2)_n$, n =3,4 et 6,6 et $M=Na^+$, H^+. La cristallinité du matériau a été contrôlée par diffraction des rayons X. La composition chimique a été déterminée par analyses élémentaires. Les caractéristiques physico-chimiques et les analyses élémentaires sont bien en accord avec les formules annoncées pour tous les échantillons, avec toutefois une faible impureté en fer ainsi qu'une faible teneur d'aluminium extra réseau n'excédant pas 7% de la teneur totale en aluminium pour les échantillons avec Si/Al = 13,5. La présence d'aluminium extra réseau est déterminée par RMN de l'^{27}Al.

II.1.2 Ferrierite

La deuxième zéolithe utilisée est la ferrierite (FER). Cette zéolithe est caractérisée par un système de canaux proche de celui de la ZSM-5 mais de dimensions différentes. [8] Elle peut être d'origine naturelle ou obtenue par synthèse. La FER de synthèse est principalement utilisée pour la catalyse de réduction des NO_x.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

II.1.2.1. Morphologie des cristaux

Suivant les conditions de synthèse et de calcination, les cristaux peuvent se présenter sous différentes formes.

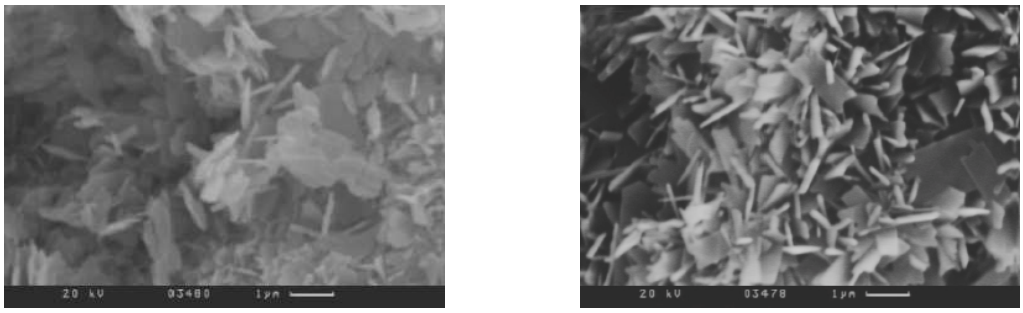


Figure 6: Microphotographie de FER brute de synthèse obtenue par microscopie électronique à balayage.

Les cristaux de FER se présentent généralement sous forme lamellaire comme le montre la Figure 6. La taille moyenne des cristaux est de l'ordre de quelques µm.

II.1.2.2. Structure et porosité

La FER a pour formule générale :

$$M^{z+}{}_{n/z}\,[(AlO_2)_n(SiO_2)_{36-n}].yH_20$$

La FER est une zéolithe possédant un réseau de canaux bidirectionnels rectilignes. Le canal principal, parallèle à l'axe [001] est constitué par un cycle à 10 tétraèdres et de dimension 0,54 x 0,42 nm^2.

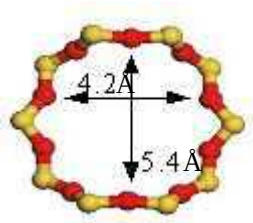


Figure 7 : Cycle à 10 tétraèdres de la ferrierite selon l'axe [001].

La ferrierite possède une densité structurale proche de 17,8 atomes tétraédriques pour 1000 $Å^3$, c'est-à-dire une densité structurale très proche de celle de la ZSM-5. La ZSM-5 et la ferrierite sont donc très semblables du point de vue de la porosité. La différence principale réside donc dans la taille d'ouverture des canaux.

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

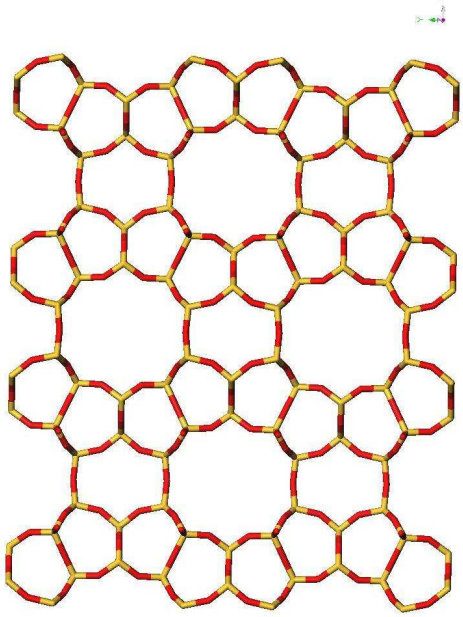


Figure 8 : Représentation de la porosité du réseau de la ferrierite selon la direction [001].

La maille cristallographique élémentaire de la ferrierite peut être décrite dans un système orthorhombique de symétrie Immm.

Les paramètres de maille sont : a = 9,156 Å ; b = 14,127 Å ; c = 7,489 Å.

II.1.2.3. Origine des ferrierites utilisées

Les ferrierites utilisées proviennent de fabrication industrielle (ZEOLYST International, USA). Les zéolithes se présentent sous la forme NH_4^+ avec un rapport Si/Al=10. Une calcination permet d'obtenir la ferrierite acide correspondante, H-FER. La cristallinité du matériau a été contrôlée par diffraction des rayons X. La composition chimique a été déterminée par analyses élémentaires. Les caractéristiques physicochimiques et les analyses élémentaires sont bien en accord avec les formules annoncées pour tous les échantillons.

© 2013 Tous droits réservés.

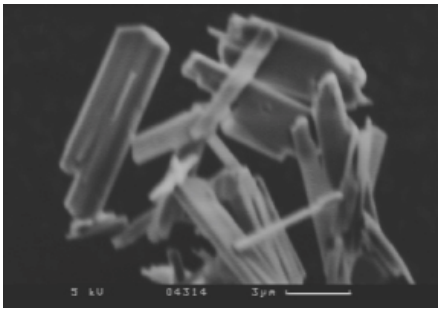
http://doc.univ-lille1.fr

II.1.3 Mordenite

La mordenite (MOR) est une zéolithe qui existe sous forme naturelle ou synthétique. Cette zéolithe est très utilisée dans des domaines très variés, comme l'horticulture en ce qui concerne la mordenite naturelle, mais aussi dans la dépollution pour la réduction des NO_x en ce qui concerne la zéolithe synthétique.

II.1.3.1. Morphologie des cristaux

Suivant les conditions de synthèse et de calcination, les cristaux peuvent se présenter sous différentes formes.



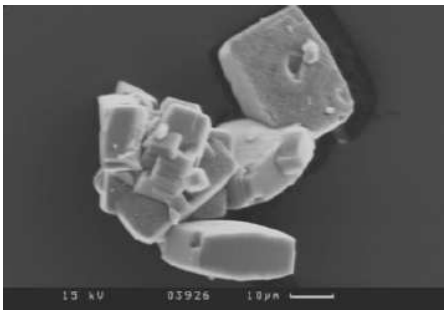


Figure 9: Photographie de MOR brute de synthèse obtenue par microscopie électronique à balayage.

Les cristaux de MOR se présentent généralement sous la forme de prismes de dimensions et d'aspects très différents comme le montre la figure 9. La taille des cristaux varie de 3 µm à 20 µm environ.

II.1.3.2. Structure et porosité

La MOR a pour formule générale :

$$M^{z+}{}_{n/z}\,[(AlO_2)_n(SiO_2)_{48-n}].yH_2O$$

La mordenite possède un réseau poreux constitué de canaux unidirectionnels rectilignes. [9] Le canal principal, parallèle à l'axe [001] est constitué par un cycle à 12 tétraèdres de dimension 0,70 x 0,65 nm^2.

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

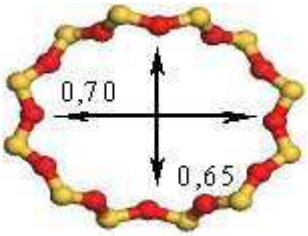


Figure 10 : Cycle à 12 tétraèdres de la mordenite selon l'axe [001].

La mordenite possède une densité structurale proche de 17,2 atomes tétraédriques pour 1000 Å^3, c'est-à-dire une densité structurale légèrement inférieure à celle de la ZSM-5 et de la ferrierite. Les trois zéolithes sont donc très semblables du point de vue de la porosité. La différence principale réside donc dans la taille d'ouverture des canaux.

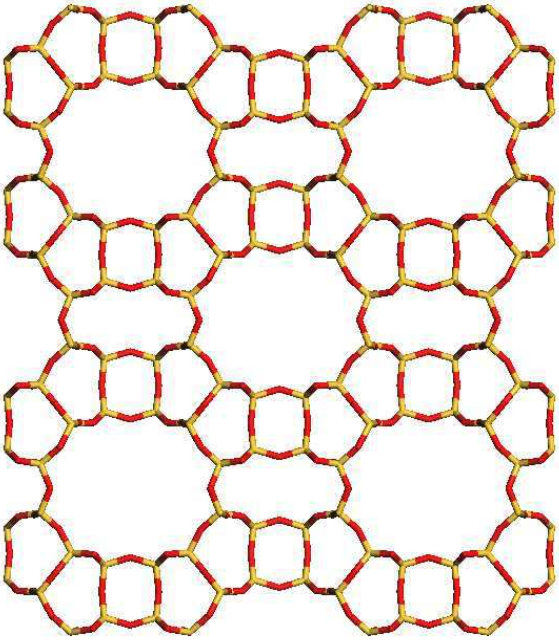


Figure 11 : Représentation de la porosité du réseau de la mordenite selon la direction [001].

La maille cristallographique élémentaire de la mordenite peut être décrite dans un système orthorhombique de symétrie Cmcm.

Les paramètres de maille sont : a = 18,1 Å ; b = 20,5 Å ; c = 7,5 Å.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

II.1.3.3. Origine des mordenites utilisées

Les mordenites utilisées proviennent de fabrication industrielle (ZEOLYST International, USA). Les zéolithes se présentent sous la forme NH_4^+ avec un rapport Si/Al=10. L'ammoniac peut être enlevé des zéolithes par calcination pour obtenir la mordenite acide correspondante H-MOR. La cristallinité du matériau a été contrôlée par diffraction des rayons X. La composition chimique a été déterminée par analyses élémentaires. Les caractéristiques physicochimiques et les analyses élémentaires sont bien en accord avec les formules annoncées pour tous les échantillons.

II.1.4 Faujasite

La faujasite (FAU) est une zéolithe qui, comme les zéolithes précédemment présentées, existe sous forme naturelle ou synthétique. Cette zéolithe est très utilisée surtout en catalyse pour les réactions de craquage pétrochimique.

II.1.4.1 Morphologie des cristaux

Suivant les conditions de synthèse et de calcination, les cristaux peuvent se présenter sous différentes formes mais sont plus généralement sous la forme d'octaèdres comme le montre la Figure 12.

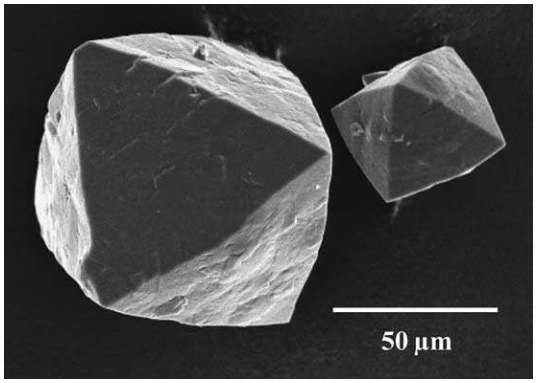


Figure 12 : Vue de cristaux de FAU brute de synthèse obtenue par microscopie électronique à balayage [14].

La taille des cristaux varie de 50 µm à 100 µm environ.

© 2013 To[redacted]éservés.
http://doc.univ-lille1.fr

II.1.4.2 Structure et porosité

La FAU a pour formule générale :

$$M^{z+}{}_{n/z}\,[(AlO_2)_n(SiO_2)_{192-n}].yH_2O$$

La faujasite possède un réseau poreux constitué d'un arrangement de cages sodalites de diamètre interne de l'ordre de 6,6 Å. [9] Ces cages sont reliées entre elles par des doubles prismes hexagonaux (Double 6-Rings) formant la structure cubique des faujasites. La supercage possède un diamètre interne de 13 Å avec une ouverture de pore de 7,4 Å.

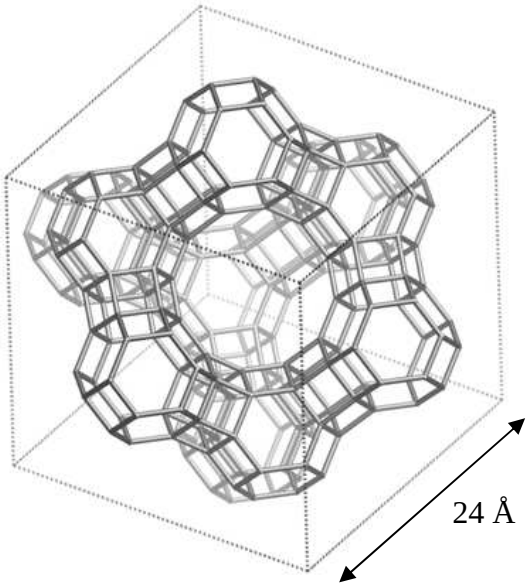


Figure 13 : Représentation schématique du volume poreux des zéolithes FAU.

Les supercages sont reliées entre elles par des fenêtres parallèle à l'axe [111] constituées par un cycle à 12 tétraèdres de dimension 0,74 x 0,74 nm^2.

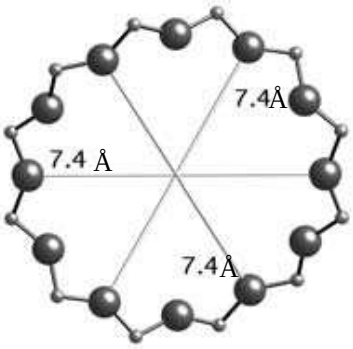


Figure 14 : Cycle à 12 tétraèdres de la faujasite selon l'axe [111].

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

La faujasite possède une densité structurale proche de 13,3 atomes tétraédriques pour 1000 Å. La maille cristallographique élémentaire de la FAU peut être décrite dans un système orthorhombique de symétrie Fd-3m.

Les paramètres de maille sont : a = 24,4 Å ; b = 24,4 Å ; c = 24,4 Å.

II.1.4.3. Origine des Faujasites utilisées

Dans le cadre de cette étude, nous n'avons utilisé que la faujasite Y de fabrication industrielle (ZEOLYST International, USA). Cette zéolithe se présente sous la forme Na^+ avec un rapport Si/Al= 2,43. La cristallinité du matériau a été contrôlée par diffraction des rayons X. La composition chimique a été déterminée par analyses élémentaires. Les caractéristiques physicochimiques et les analyses élémentaires sont bien en accord avec les formules annoncées pour tous les échantillons.

II.1.5 Beta (BEA)

La zéolithe Beta est la première zéolithe synthétique à large pore avec un système de canaux tridimensionnels et un rapport Si/Al élevé. [10] La zéolithe BEA est très utilisée dans les réactions de catalyses acides comme les réactions d'alkylation. [11]

II.1.4.1 Morphologie des cristaux de BEA

Suivant les conditions de synthèse et de calcination, les cristaux d'environ 15 µm de la zéolithe beta se présentent sous forme de bipyramides à base carrée comme le montre la Figure 15.

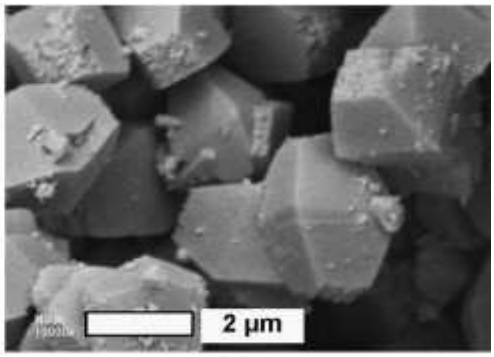


Figure 15 : Photographie de BEA brute obtenue par microscopie électronique à balayage. [12]

© 2013 To[redacted]éservés.
http://doc.univ-lille1.fr

II.1.4.2 Structure et porosité

La BEA a pour formule générale :

$$M^{z+}{}_{n/z}\,[(AlO_2)_n(SiO_2)_{64-n}].yH_2O$$

La beta possède une structure complexe déterminée par Higgins et al. en 1988. [13] La BEA est un assemblage de deux structures distinctes appelé polymorphe A (de groupe d'espace *P*4122 ou *P*43-22) et B (de groupe d'espace *C2/c*). Ces polymorphes proviennent de l'existence d'un désordre dans la séquence d'empilement (translation de 1/3 de la dimension de l'unité cellulaire) qui n'affecte pas le volume poreux mais la sinuosité de la connectivité des pores selon la direction z.

L'ouverture de pore effective est de 7,3 Å et le diamètre à l'intersection des pores est de 10 Å.

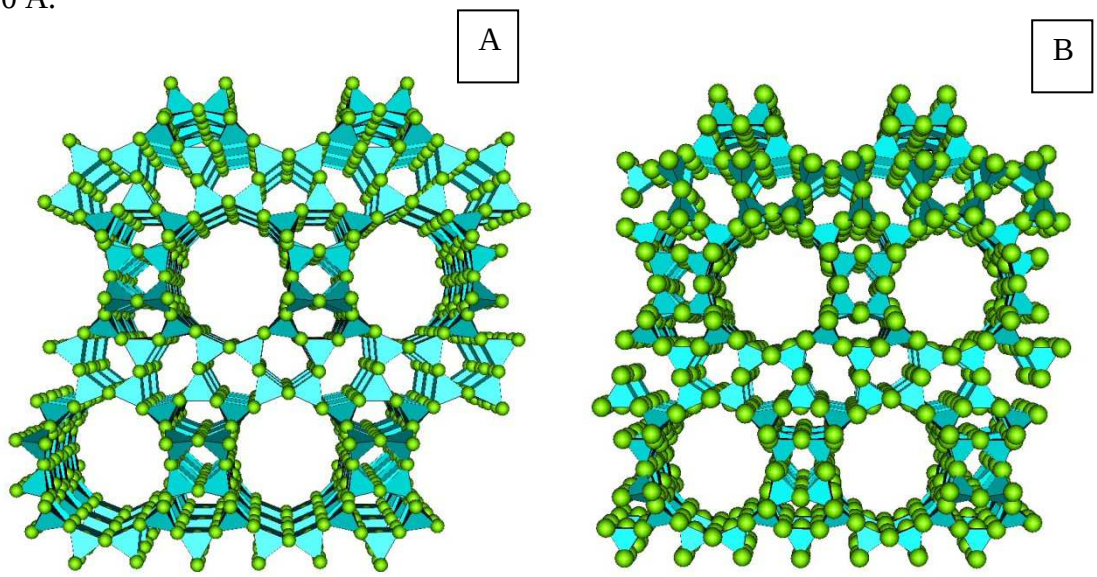


Figure 16 : Représentation de la porosité du réseau des polymorphes A (gauche) et B (droite) de la zéolithe beta selon la direction [100].

Il existe deux canaux constitués de cycles à 12 tétraèdres parallèles à <100> de dimension 0,66 x 0,77 nm^2 et [001] de dimension 0,56 x 0,56 nm^2.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

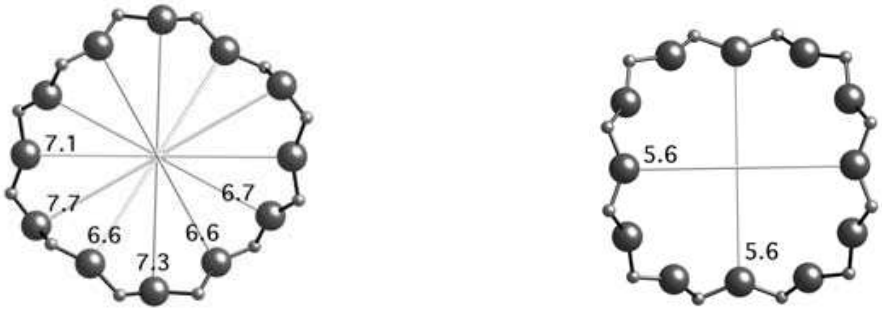


Figure 17 : Cycle à 12 tétraèdres de la BEA selon l'axe <100> et [001].

La beta possède une densité structurale proche de 15,1 atomes tétraédriques pour 1000 $Å^3$. La maille cristallographique élémentaire de la BEA peut être décrite dans un système tétragonal de symétrie $P4_122$.

Les paramètres de maille sont : a = 12,632 Å ; b = 12,632 Å ; c = 26,186 Å.

II.1.4.3. Origine des betas utilisées

Dans le cadre de cette étude, les zéolithes BEA ont été synthétisées par le Pr. Raul F. Lobo dans le cadre d'une collaboration. Les protocoles de synthèse sont décrits dans le chapitre VI.

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

II.2. Caractérisation des zéolithes anhydres

II.2.1 Absorption UV-visible par réflexion diffuse

Les zéolithes M_nZSM-5 (n=3,4 ; 6,6 et M= H^+, Na^+) ainsi que les ferrierite, mordenite, beta et faujasite utilisées présentent une large bande d'absorption dans le domaine de l'ultraviolet. L'intensité de la bande d'absorption ainsi que la position de celle-ci dépendent du type de zéolithe, du rapport Si/Al et également de la nature du cation extra réseau (Figure 18). Par conséquent, les spectres d'absorption électroniques UV-visible seront enregistrés en utilisant comme référence la zéolithe calcinée et déshydratée de même nature que celle utilisée pour réaliser l'échantillon. Dans ces conditions, les spectres UV-visible ne rendent compte que des transitions électroniques des molécules adsorbées. A titre d'exemple, la figure 18 présente les spectres d'absorption UV-visible obtenus pour la zéolithe ZSM-5 en fonction du cation (H^+ et Na^+) et de la teneur en Al (n= 6,6 pour Si/Al= 13,5 et n= 3,4 pour Si/Al= 27).

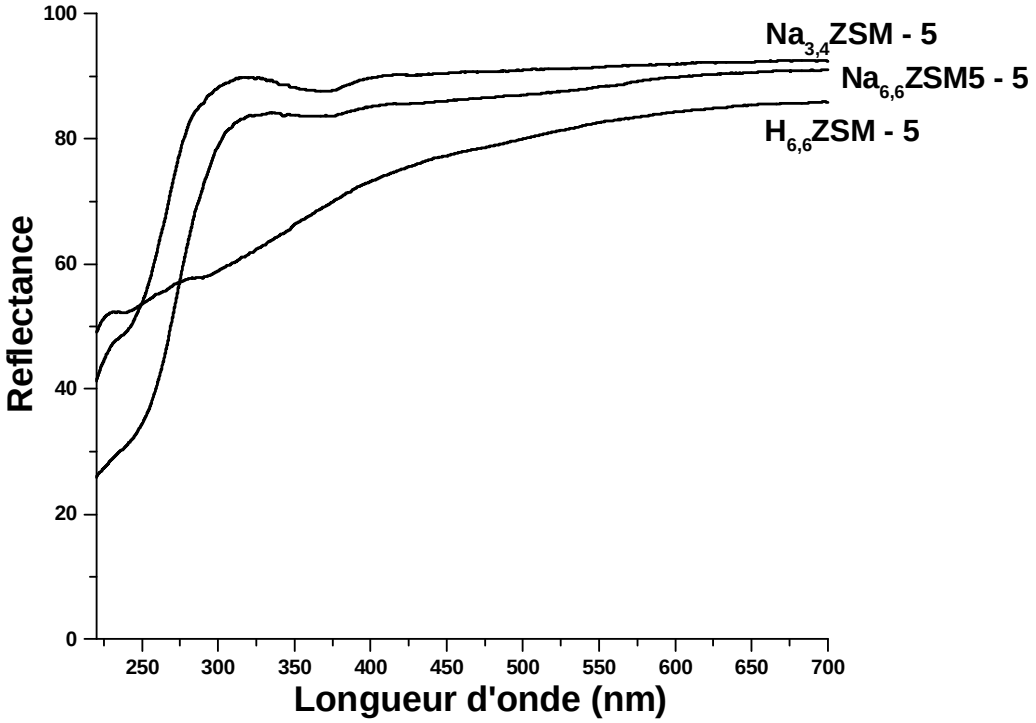


Figure 18: Spectres d'absorption UV-Visible par réflexion diffuse de zéolithes $M_n(AlO_2)_n(SiO_2)_{96-n}$ (M=Na^+, H^+; n=3,4; 6,6) après calcination à 773K et placées dans des cellules de silice suprasil.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

II.2.2 Absorption infrarouge

La spectrométrie d'absorption IR par transmission ou par réflexion diffuse a été largement utilisée dans l'étude des zéolithes. Le réseau aluminosilicate se caractérise par des bandes d'absorption IR intenses vers 1100 cm^{-1} et les bandes caractéristiques des modes de translation des cations métalliques extra réseau conduisent à des bandes de basses fréquences qui sont très faibles. La spectrométrie IR n'a pas été utilisée systématiquement dans l'étude des adsorptions. L'utilisation de la spectrométrie IR a néanmoins permis de caractériser les acidités de Brønsted et de Lewis des zéolithes étudiées. Par exemple, après déshydratation des zéolithes $H_{6,6}$ZSM-5 à 773 K sous atmosphère contrôlée (flux d'argon), la spectroscopie infrarouge permet de caractériser les différents types de groupements OH de la structure. Ainsi, le mode à 3737 cm^{-1} est attribué au mode d'élongation ν(OH) des groupements silanol des défauts de structures alors que le mode à 3610 cm^{-1} est attribué au mode ν(OH) de l'entité Si-OH-Al dans la zéolithe $H_{6,6}$ZSM-5 (Figure 19, spectre a). Aucune bande caractéristique des espèces aluminium extra réseau (3525 cm^{-1}) n'est observée pour les zéolithes utilisées. D'autre part, l'adsorption de pyridine est une technique qui permet de caractériser l'acidité de Brønsted Si-OH-Al par la formation d'un ion pyridinium, ce qui provoque la disparition des modes ν(OH) à 3610 cm^{-1} (Figure 19, spectre b). Il est à noter que le mode de vibration relatif à cet ion pyridinium est observé à 1550 cm^{-1}.

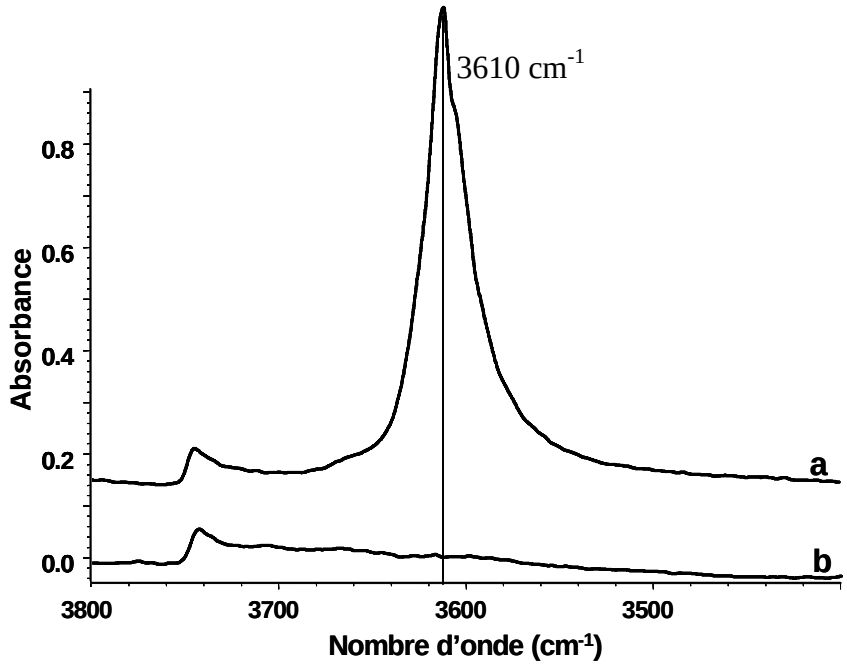


Figure 19 : Spectres d'absorption IR de $H_{6,6}$ZSM-5 : (a) après déshydratation sous vide à 773 K, (b) après adsorption et évacuation de la pyridine à 400 K.

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

De plus, la spectroscopie infrarouge peut aussi s'avérer très utile pour suivre les processus de calcination des zéolithes comportant initialement des cations extra-réseau ammonium comme NH_4-MOR et NH_4-FER. L'évolution des spectres enregistrés pendant la calcination de la zéolithe NH_4-FER est présentée sur la Figure 20. Les groupements silanols terminaux sont caractérisés par une fréquence de vibration à 3745-3735 cm^{-1}. Avec l'augmentation de la température, l'eau du réseau zéolithique s'évacue et les cations compensateurs de charge NH_4^+ se décompose sous forme NH_3 gazeux laissant un proton rattaché à la structure. Le groupement ainsi formé Si-OH-Al est caractérisé par une fréquence de vibration à 3590 cm^{-1}. [15]

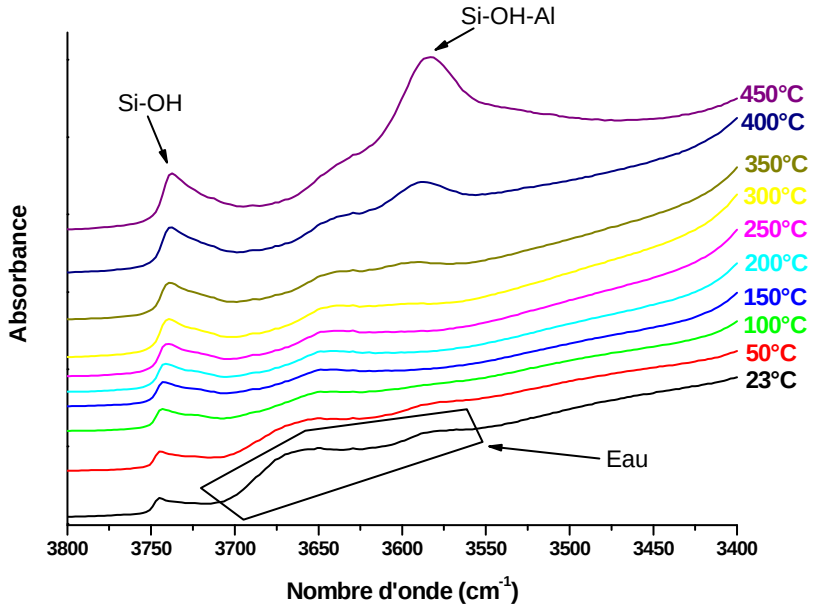


Figure 20 : Evolution des spectres IR enregistrés durant la calcination de NH_4-FER sous argon.

II.2.3 Spectroscopie de diffusion Raman

Les premiers spectres Raman significatifs de zéolithes déshydratées ont été publiés en 1992. [16] En effet, des émissions de fluorescence parasite intenses masquent souvent la diffusion Raman. Ces luminescences ne sont pas intrinsèques aux zéolithes mais proviennent généralement d'impuretés organiques présentes à l'état de traces dans le volume poreux. Des calcinations poussées et des manipulations en atmosphère parfaitement propre permettent de s'affranchir de ces luminescences. L'intensité des émissions parasites dépend beaucoup de la longueur d'onde d'excitation. Ces émissions sont généralement faibles pour des excitations

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

dans le proche infrarouge (1064 nm). Les spectres Raman des zéolithes sont très peu intenses et présentent des sections efficaces en diffusion Raman bien inférieures à celles des molécules organiques susceptibles de s'adsorber dans le volume poreux. Cette particularité fait de la diffusion Raman une technique particulièrement bien adaptée à l'étude de molécules organiques adsorbées dans le volume poreux des zéolithes.

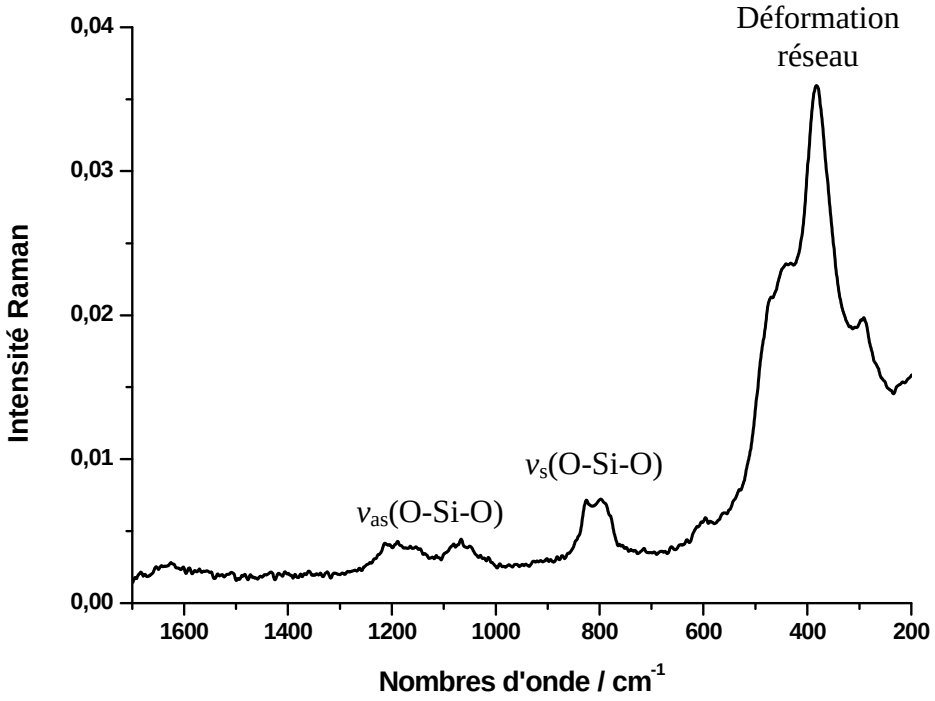


Figure 21: Spectre FT Raman (λ=1064 nm) de la zéolithe $Na_{6,6}(AlO_2)_{6,6}(SiO_2)_{89,4}$ calcinée à 773 K contenue dans une cellule suprasil.

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

II.3. Synthèse des assemblages moléculaires : adsorption d'une molécule organique dans les matériaux poreux

II.3.1 Adsorption de la molécule sonde dans le réseau poreux

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi d'étudier le comportement du *trans* stilbène (*t*-St), commercialisé par Aldrich (96%), en raison de ses caractéristiques structurales et ses propriétés électroniques. La taille et la forme de la molécule de *t*-St sont adaptées à celles des pores des zéolithes afin de permettre, a priori, le passage à travers l'ouverture des pores et la migration dans les canaux et cavités accessibles des zéolithes. La molécule utilisée est de type polyaromatique avec une forme de tige et est caractérisée par un potentiel d'ionisation (P.I.) relativement bas. Elle appartient à la classe des diphényl-polyènes. Il s'agit de molécules polyaromatiques constituées de deux cycles benzéniques reliés par une chaîne polyénique formant un système conjugué.

trans-Stilbene (*t-St*)

Dans le tableau 2 sont données quelques caractéristiques de molécules de la classe des diphényl-polyènes et autres polyaromatiques à titre de comparaison comme l'anthracène dont l'adsorption dans les zéolithes M-ZSM-5 a déjà été étudiée. [24-28]

Tableau 2 : caractéristiques des molécules utilisées.

Molécule	Formule brute	PI(eV)	Radical	E_{ox} (V vs ECS)
Anthracène	$C_{14}H_{10}$	7,44	$ANT^{+\bullet}$	1,16
t-Stilbène	$C_{14}H_{12}$	7,8	$t\text{-}St^{+\bullet}$	1,52
Diphényl-butatiène	$C_{16}H_{14}$	7,6	$DPB^{+\bullet}$	1,07
Diphényl-héxatriène	$C_{18}H_{16}$	7,4	$DPH^{+\bullet}$	1,02

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

II.3.2 Préparation des échantillons

II.3.2.1. Déshydratation des matériaux poreux

Les zéolithes sont des solides poreux naturellement gorgés d'eau. La déshydratation est donc une étape essentielle avant toute utilisation de la zéolithe comme matériau poreux. Une masse calculée de zéolithe hydratée est prélevée afin d'obtenir après déshydratation 1 g de zéolithe sèche. La zéolithe est introduite dans un réacteur en silice placée dans un four tubulaire. La température du four est progressivement montée jusqu'à 473 K, puis jusqu'à 773 K.

La calcination permet d'éliminer les impuretés organiques résiduelles. L'échantillon est maintenu pendant 15 heures à 773 K sous un faible courant d'argon (Ar) ultra pur. Puis la zéolithe est refroidie vers 373 K sous argon sec, pompée sous vide secondaire pendant 30 minutes et remise sous argon sec. Il est à noter que ce même protocole a été appliqué aux matériaux zéolithiques contenant TiO_2.

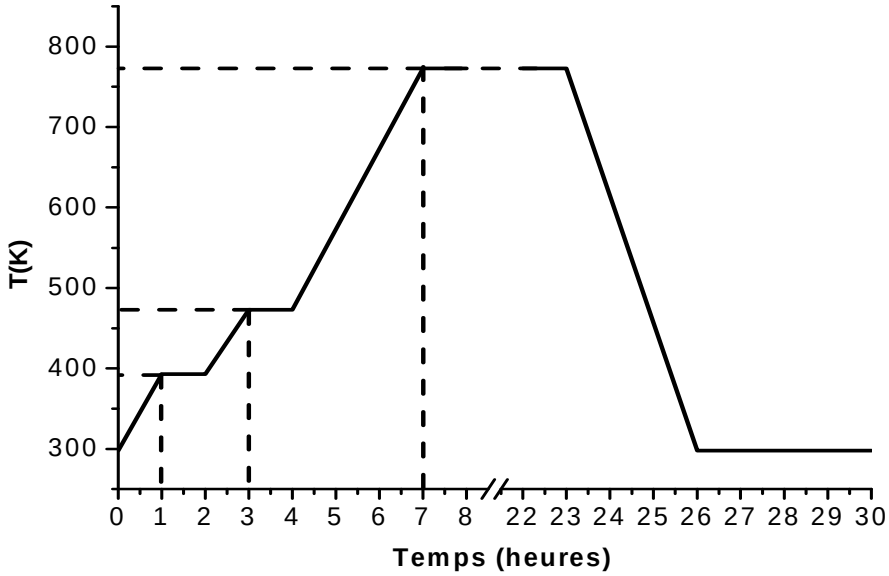


Figure 22 : Programme de montée en température du traitement thermique des zéolithes sous Ar.

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

II.3.2.2. Adsorption des molécules polyaromatiques

L'adsorption, en l'absence de solvant, des molécules étudiées dans les zéolithes déshydratées est réalisée par mélange des solides, à l'obscurité et sous atmosphère d'argon, dans le réacteur contenant la zéolithe déshydratée. Le matériau poreux est placé dans le compartiment supérieur du réacteur, des quantités calculées d'adsorbat sont introduites dans le compartiment contenant la zéolithe déshydratée et calcinée. Le mélange mécanique des deux solides est réalisé par une agitation énergique. L'adsorption des molécules se fait progressivement par sublimation pendant plusieurs semaines, voire plusieurs mois.

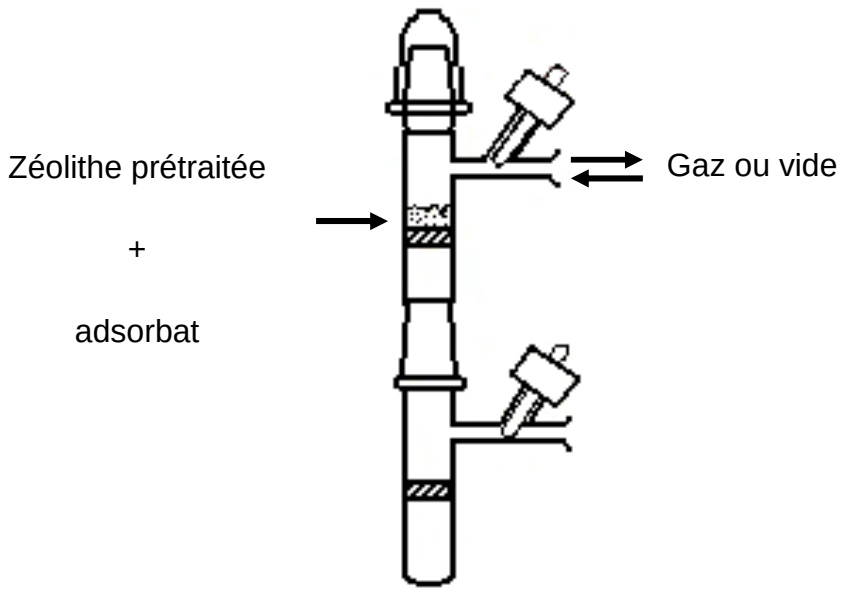
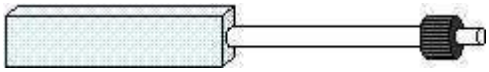


Figure 23: Schéma du réacteur utilisé dans la préparation de l'adsorption de la molécule organique dans la zéolithe déshydratée.

II.3.3.3. Cellules d'analyse *in situ* sous atmosphère inerte

L'échantillon est transféré du réacteur dans une cellule en silice « suprasil ». Par la suite, l'échantillon est stocké à 298 K à l'abri de la lumière. Pour les analyses RPE, le mélange de poudres est transféré dans un tube en silice.

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr



Cellule d'analyse UV-Visible et Raman avec adaptateur

Cellule RPE avec adaptateur

Figure 24: Schémas des cellules d'analyse UV-Visible et RPE.

II.4. Techniques de caractérisations

La synthèse des nouveaux matériaux nécessite différentes techniques afin de les caractériser et de déterminer leurs propriétés physiques et chimiques.

II.4.1 Diffraction des Rayons-X (DRX)

La zéolithe a été caractérisée par la diffraction des rayons-X sur poudre avec un diffractomètre Bruker D8 Advance series qui utilise un montage Bragg-Brentano. La source de radiation provient des raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre générées à 40 kV et 40 mA. Le spectre de diffraction a été enregistré en fonction de l'angle 2Θ entre 5 et 50° avec un pas de 0,02° et un temps d'accumulation de 2 secondes.

L'échantillon bombardé par la source dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la distance interatomique du cristal, diffracte les rayons X qui interfèrent entre eux selon l'orientation des plans atomiques de l'échantillon ce qui donne des pics d'intensités différentes. Ces interférences, constructives ou destructives dans certaines directions, proviennent de l'interaction des rayons X avec le nuage électronique des atomes. Ces rayons sont ensuite diffractés de manière élastique dans toutes les directions de l'espace. Le spectre obtenu, appelé diffractogramme, présente l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2Θ du faisceau. Ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. La diffraction des rayons X nous apporte des informations

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

sur l'organisation de la matière comme la taille et l'orientation des cristaux (indices de Miller) formant le matériau analysé.

II.4.2 Spectrométrie vibrationnelle

L'interaction d'une onde électromagnétique caractérisée par un champ électrique $\vec{E}$ et une molécule peut s'exprimer par l'opérateur Hamiltonien :

$$H' = -\vec{p}.\ \vec{E} \qquad \text{Eq. 1}$$

où $\vec{p}$ est le vecteur dipolaire total de la molécule. Il peut se mettre sous la forme :

$$\vec{p} = \vec{\mu} + \alpha\,\vec{E} \qquad \text{Eq. 2}$$

$\vec{\mu}$ est le moment dipolaire intrinsèque, α est un tenseur de polarisabilité de rang 2. Cette interaction molécules/photons peut donner lieu à plusieurs types de processus :

- soit de diffusion si l'énergie des photons incidents est très supérieure à l'écart énergétique entre deux niveaux vibrationnels
- soit d'absorption si l'énergie hν des photons est égale à la différence d'énergie ΔE entre deux niveaux de vibration.

Le passage de la molécule d'un état vibrationnel initial de nombre quantique v à un état final de nombre quantique v' est observable en diffusion Raman si une variation de la polarisabilité moléculaire (tenseur α) accompagne la vibration. La dérivée $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)$ n'est pas nulle à l'équilibre ; q étant une coordonnée liée à la position des noyaux en vibration. L'absorption infrarouge, elle, sera permise lorsque la vibration s'accompagne d'une variation du moment électrique dipolaire (vecteur μ). La dérivée $\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)$ n'est pas nulle à l'équilibre.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

II.4.2.1 La diffusion Raman

Le principe de la diffusion Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique sur un échantillon et à analyser la lumière diffusée. Une fraction importante des photons a la même énergie que le rayonnement excitateur, c'est la diffusion Rayleigh. Pour une fraction bien plus faible un changement de fréquence est observé, c'est l'effet Raman. Deux cas de figures se présentent (figure 25):

- Si la fréquence des photons diffusés ν_d est inférieure à la fréquence de l'excitatrice ν_0 de $-\ \nu_v$ (la fréquence vibrationnelle de la molécule sondée), on parle de diffusion Raman Stokes.
- Si la fréquence ν_d est supérieure à la fréquence ν_0 de $+\ \nu_v$, on parle de diffusion Raman anti-Stokes.

Sur un spectre de diffusion Raman, pratiquement autant de raies sont observées de part et d'autre de ν_0 qui est pris comme référence à 0 cm^{-1}. La partie Stokes ($\nu_d = \nu_0 - \nu_v$) du spectre est plus intense que la partie anti-Stokes du fait de la population plus grande du niveau v = 0 que du niveau v = 1.

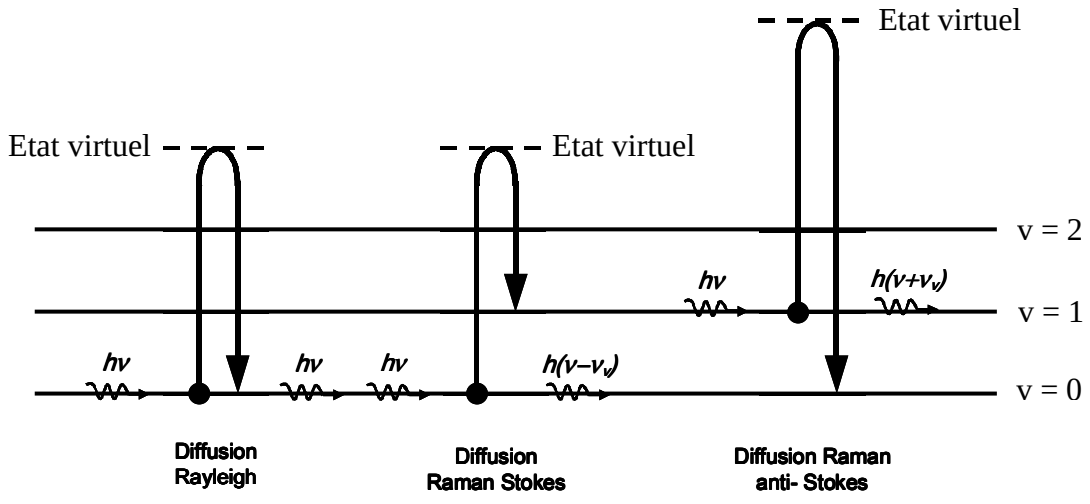


Figure 25 : Interactions entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle.

Du fait de la nature pulvérulente des échantillons (2 µm) qui est inférieure à la zone illuminée par la radiation excitatrice monochromatique (0,1 mm), l'intensité des bandes Raman est la somme de toutes les contributions des microcristaux dans toutes les différentes

© 2013 To[redacted]éservés.
http://doc.univ-lille1.fr

orientations. La spectrométrie Raman permet des études *in situ* au travers de fenêtres en silice par exemple.

Dans le cadre de ce travail, les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (λ=1064 nm). Le principal avantage de cette technique réside dans l'emploi d'une longueur d'onde excitatrice dans le proche infrarouge permettant d'exciter la diffusion Raman hors des transitions électroniques et aussi de ne pas exciter les luminescences parasites. Les spectres Raman à transformée de Fourier ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Bruker de type RFS 100/S utilisant une excitatrice à 1064 nm (laser Nd :YAG). La puissance utilisée est comprise entre 10 et 100 mW. L'enregistrement des spectres est réalisé sur le domaine spectral 4000-150 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1}. Le rapport signal sur bruit est acceptable pour un nombre d'accumulations de l'ordre de 400.

II.4.2.2 Absorption infrarouge

Le principe de l'absorption infrarouge consiste à envoyer une lumière polychromatique sur un échantillon et à analyser la lumière absorbée. La longueur d'onde du rayonnement électromagnétique doit correspondre à la différence entre les niveaux vibrationnels et s'accompagner d'une variation du moment dipolaire de la molécule pour qu'une transition ait lieu.

$$v_{ij} = |E_i - E_j|/h \qquad \text{Eq.3}$$

La probabilité de transition j ← i est égale à $-\frac{dN_i}{dt} = \rho\,(v_{ij}).B_{ij}$ avec $\rho\,(v_{ij})$ la densité de photons et B_{ij} le coefficient d'Einstein qui est un coefficient permettant de décrire de manière simple et empirique les phénomènes d'absorption.

Les mouvements moléculaires de vibration ont lieu entre les domaines du visible et des microondes du spectre électromagnétique. La partie la plus couramment utilisée s'étend en nombres d'onde de 4000 à 200 cm^{-1}.

Les mesures des spectres infrarouges ont été faites sur un spectromètre à transformée de Fourier (Thermo-Nicolet, Magna 860) équipé d'une chambre de réaction en réflexion diffuse (The Praying Mantis™ High Temperature Reaction Chamber, Harrick). Pour reproduire et étudier le processus de calcination *in situ*, la cellule DRIFTS (Diffuse

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) est connectée à un flux gazeux d'argon et est chauffée jusqu'à 450°C. Le contrôleur de température peut maintenir la température de la cellule constante. Un total de 1024 scans est enregistré par spectre et la région spectrale entre 4000 et 650 cm^{-1} est explorée avec une résolution de 2 cm^{-1}.

II.4.3 Spectroscopie d'absorption

II.4.3.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse

La spectroscopie d'absorption électronique est caractéristique des transitions électroniques de type $S_n \leftarrow S_0$ des espèces présentes dans le milieu. Compte tenu de la nature pulvérulente de l'échantillon, les spectres d'absorption électronique UV-Visible sont réalisés par réflexion diffuse. La réflexion résulte de deux contributions :

- *La réflexion spéculaire (R_s)* : elle provient de la réflexion directe de la lumière sur la surface des grains orientés.

- *La réflexion diffuse (R_d)* : le rayonnement pénètre à l'intérieur des grains et subit plusieurs réflexions avant d'émerger en surface. La lumière est alors diffusée dans toutes les directions de l'espace.

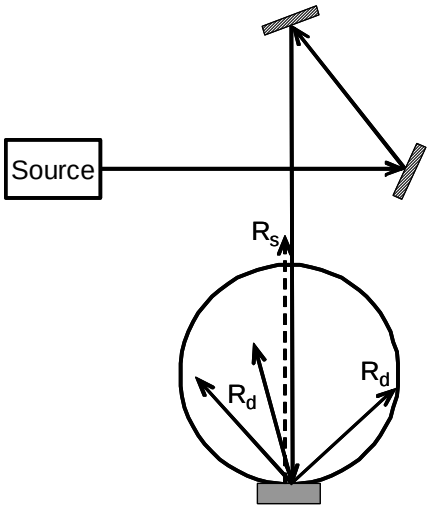


Figure 26 : Schéma du principe de réflexion spéculaire et diffuse de la sphère d'intégration.

Dans le cas d'échantillons pulvérulents comme les zéolithes (taille des grains n'excédant pas 2 µm), la réflexion spéculaire est négligeable devant le phénomène de réflexion diffuse. Différents modèles théoriques ont été développés. Parmi ceux-ci, le modèle

© 2013 To[redacted]éservés.
http://doc.univ-lille1.fr

de Kubelka-Munk est le plus simple et le plus largement appliqué. La réflectance R est reliée au coefficient d'absorption K et au coefficient de diffusion S par :

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \propto C \qquad \text{Eq. 4}$$

F est appelée fonction de Kubelka-Munk.

De manière analogue à la loi de Beer-Lambert, la fonction de Kubelka-Munk permet d'exprimer l'intensité spectrale en fonction de la concentration de l'espèce absorbante. Cette relation de proportionnalité est valable dans les hypothèses suivantes :

- milieu homogène et isotrope
- le coefficient S est constant sur tout le domaine spectral
- la réflexion spéculaire n'intervient pas dans le spectre
- le milieu est de profondeur semi infinie depuis l'interface gaz/solide

Les conditions expérimentales permettent de satisfaire à l'ensemble de ces hypothèses :

- le composé est dilué dans une matrice hautement diffusante, en l'occurrence la zéolithe.
- l'échantillon est homogène à l'échelle macroscopique (taille des particules ~2 μm)
- le dispositif expérimental est tel que seule la contribution diffuse est analysée
- d'après la littérature, une épaisseur de quelques millimètres est considérée comme un milieu semi infini.

Les spectres d'absorption électronique ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à double faisceaux Varian Cary 6000i muni d'une sphère d'intégration recouverte de sulfate de baryum adaptée à l'analyse en réflexion diffuse. La correction de ligne de base est effectuée à l'aide de deux pastilles de blanc organique. Le domaine spectral étudié s'étend de 200 à 1800 nm avec une résolution spectrale de 1 nm. L'échantillon est analysé directement dans sa cuve d'analyse. La zéolithe de même nature et subissant le même traitement thermique que celle contenant l'espèce adsorbée à analyser est utilisée comme référence. Le spectre d'absorption est réalisé en mode réflectance puis converti en unités Kubelka-Munk.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Compte tenu des contraintes d'échantillonnage (nécessité de travailler sous atmosphère inerte et dans des conditions anhydres strictes), les échantillons sont analysés dans des conditions *in situ*, directement dans les cellules adaptées.

Les excitations par photolyse laser ont été effectuées et suivies par les mêmes techniques spectroscopiques, dans les cellules en suprasil.

II.4.3.2 Absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse

Le principe de l'absorption transitoire appliquée à des échantillons pulvérulents est identique à celui utilisée pour les solutions, exception faite de la manière dont est collectée la lumière. Il est basé sur la mesure en temps réel des variations de réflectance après perturbation de l'échantillon par une impulsion laser. Le dispositif expérimental utilisé lors de cette étude est représenté sur la figure 27. Ce dispositif expérimental utilise un laser accordable doublé en fréquence (λ_{exc} = 300 nm) dont l'énergie est fixé à 3 mJ. Le faisceau laser pulsé (durée d'impulsion ~5 ns) fait un angle d'environ 27° avec la normale à l'échantillon afin que la réflexion spéculaire ne soit pas collectée par le système de détection.

La mesure de l'absorption est réalisée grâce à une lampe à arc xénon de 150 W. Elle est alimentée par une alimentation continue couplée à un module de surtension qui permet d'augmenter d'un facteur 50 à 100 la brillance de la lampe pendant 1,5 ms environ. Cette surbrillance n'est pas constante tout au long des 1,5 ms. Elle présente un plateau d'environ 400 µs, durée pendant laquelle les mesures sont effectuées. Cette valeur de 400 µs représente la durée maximale d'analyse possible sur cette installation. La surbrillance permet d'augmenter notablement la sensibilité du dispositif expérimental. L'émission de la lampe xénon passe au travers d'un filtre passe haut dans le but d'éviter la ré-excitation de l'échantillon par cette dernière. La lumière blanche issue de cette lampe est focalisée perpendiculairement à la surface de l'échantillon. La focalisation et le positionnement des deux faisceaux sont tels que la surface sondée par cette lumière blanche est inférieure à la zone perturbée par le faisceau laser. La lumière blanche est diffusée en avant de l'échantillon mais seulement une faible proportion est collectée à 67° environ par rapport à la normale de l'échantillon. Elle est focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur afin d'y être dispersée.

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

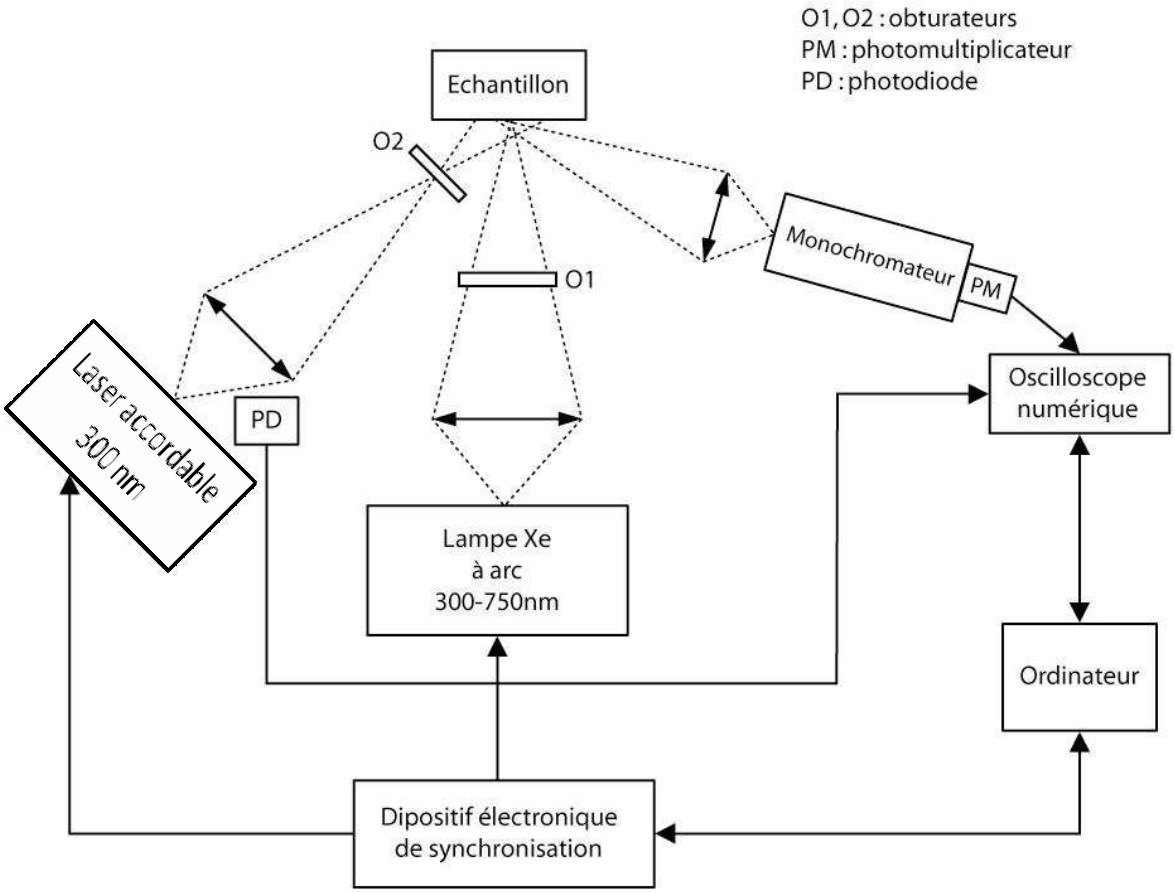


Figure27: Montage expérimental de l'absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse.

Le rayonnement monochromatique issu du spectromètre est détecté au moyen d'un photomultiplicateur. Le signal électrique issu du photomultiplicateur est envoyé sur l'une des voies d'un oscilloscope numérique à travers une charge de 560 Ω, valeur qui représente un bon compromis entre sensibilité et résolution temporelle. L'acquisition du signal est synchronisée sur le laser au moyen d'une photodiode rapide reliée au déclenchement de l'oscilloscope. Cet oscilloscope échantillonne en temps réel la variation d'intensité de la lumière blanche diffusée. Les données sont ensuite transférées dans un micro-ordinateur pour y être accumulées et traitées par un logiciel développé au laboratoire.

Un dispositif électronique de synchronisation réalisé au laboratoire commandé par un microordinateur permet de synchroniser l'ensemble des éléments actifs de cette expérience (laser, surbrillance de la lampe, obturateur). L'acquisition des traces cinétiques, dépendantes de la base de temps et de la longueur d'onde, se commande à l'aide d'un logiciel (LabView) et permet d'observer une variation de densité optique de l'échantillon. Ces variations au cours du temps sont calculées grâce à la mesure de deux signaux :

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

$$\Delta DO(\lambda, t) = \left(1 - \frac{I_{signal}\,(t)}{I_{ref}\,(t)}\right)_{\lambda} \qquad \text{Eq. 5}$$

avec ΔDO, la variation de densité optique,

$I_{signal}(t)$, l'intensité réfléchie par l'échantillon après excitation laser,

et $I_{ref}(t)$, l'intensité réfléchie par l'échantillon sans excitation laser.

A cause de la très longue durée de vie des espèces transitoires, une procédure coup par coup a été appliquée.

II.4.5 Spéctrométrie photoélectronique X (XPS)

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X est une technique d'analyse chimique de surface permettant d'obtenir la composition chimique (nature de l'atome) de la surface du matériau analysé mais aussi le degré d'oxydation des atomes qui la composent.

Le principe physique de cette technique repose sur le fait que la mesure de l'énergie cinétique des électrons photoémis (E_c) après irradiation d'un échantillon par un rayonnement X monochromatique de longueur d'onde connue (h*v*) permet d'avoir accès à l'énergie de liaison E_B des électrons de cœur qui est caractéristique à chaque élément de la classification périodique.

$$E_B = hv - E_c \qquad \text{Eq. 6}$$

En effet, les rayons X incidents provoquent l'ionisation des atomes de l'échantillon qui émettent par effet photoélectrique des électrons (photoélectrons). Les photons incidents interagissent avec les électrons de cœur de l'atome. Si l'énergie des rayons X est supérieure à l'énergie de liaison des électrons des couches électroniques de cœur alors un électron peut être extrait. La profondeur analysée dépend des interactions subies par l'électron transféré vers la surface, c'est ce qu'on appelle le libre parcours moyen. Celui-ci dépend de l'énergie cinétique de l'électron et de la composition/densité du matériau.

Les analyses XPS sont réalisées sur un spectromètre Kratos Analytical AXIS Ultra^{DLD}. Une source d'aluminium monochromatique (Al K_{α} = 1486,6 eV) a été utilisée pour l'excitation. Le diamètre du faisceau de rayons X est de 1 mm. L'appareil a été paramétré avec une énergie passante constante de 40 eV et la surface analysée est de 700 µm x 300 µm. Une compensation de charge a été appliquée pour s'affranchir de l'effet de charge durant

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

l'analyse. L'énergie de liaison du C 1s (285,0 eV) a été utilisée comme référence interne. L'échelle d'énergies de liaison du spectromètre a été préalablement calibrée à partir de l'Ag $3d_{5/2}$ (368,2 eV). Une pression de 10^{-10} Torr a été appliquée durant l'expérience. La quantification et la simulation des photopics expérimentaux ont été réalisées avec le logiciel CasaXPS. La quantification prend en compte une soustraction de ligne de base non linéaire Shirley.

II.4.6 Mesure des isothermes de sorption

Irving Langmuir est le premier à avoir développé une théorie sur l'adsorption. Quand un gaz ou un atome est en contact avec un solide, un équilibre s'établit entre l'adsorbat (l'atome ou molécule adsorbé) et l'adsorbant sur la surface duquel il est lié. Le phénomène de physisorption est une conséquence de l'énergie de surface qui connait un excès d'énergie due au déséquilibre entre les forces atomiques. L'énergie est minimisée lorsque chaque atome est entouré de ses voisins. On utilise généralement N_2 gazeux comme sonde pour mesurer l'aire de surface spécifique de l'échantillon car la molécule est chimiquement inerte et sa taille appropriée lui permet de pénétrer dans la plupart des pores. Tout d'abord l'échantillon est dégazé en chauffant sous atmosphère contrôlée (flux d'argon). Le volume adsorbé de diazote est mesuré tout en augmentant la pression relative. L'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant V= f(P/Po) où V est le volume adsorbé, P la pression à l'équilibre et Po la pression de vapeur saturante. En augmentant la pression relative progressivement, l'échantillon passe par différentes étapes. Tout d'abord à faible pression, des sites isolés sur la surface de l'échantillon commencent à adsorber des molécules de gaz. Ensuite, lorsque la pression augmente, la surface est recouverte d'une monocouche de molécule adsorbée. Dans l'étape 3, une nouvelle augmentation de pression provoque l'apparition de multicouches. Les pores les plus petits sont remplis en premier par condensation du gaz. L'équation BET (méthode Brunauer, Emmett, Teller) permet de calculer l'aire de surface. [17,18] Enfin, en augmentant davantage la pression du gaz, on arrive à saturation, l'échantillon est complètement recouvert et tous les pores sont remplis par capillarité après la liquéfaction du gaz. Le calcul BJH (méthode Barret, Joyner et Halenda) est utilisé pour déterminer le diamètre, le volume et la distribution des pores. [19] La pression est ensuite diminuée permettant l'évaporation des gaz condensés du système, c'est la phase de désorption. Différents types d'isothermes peuvent être obtenus en fonction de la nature de l'échantillon (figure 28). L'isotherme dit de type I est caractéristique d'un remplissage de micropores pour de faibles valeurs de pression relative

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

avec une adsorption essentiellement monomoléculaire. Le type II s'observe généralement dans des milieux non-poreux ou macroporeux possédant une hétérogénéité énergétique de la surface vis-à-vis des interactions adsorbat/adsorbant. L'isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire, c'est-à-dire un épaississement progressif de la couche adsorbée. Le type III se rencontre aussi pour des solides non-poreux ou macroporeux mais les interactions adsorbat/adsorbant sont faibles. L'isotherme de type IV est identique au type II pour les basses pressions avec ensuite un palier de saturation qui se développe aux hautes pressions. Cette isotherme correspond à un milieu mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire. On observe une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption puisque le phénomène n'est pas réversible.

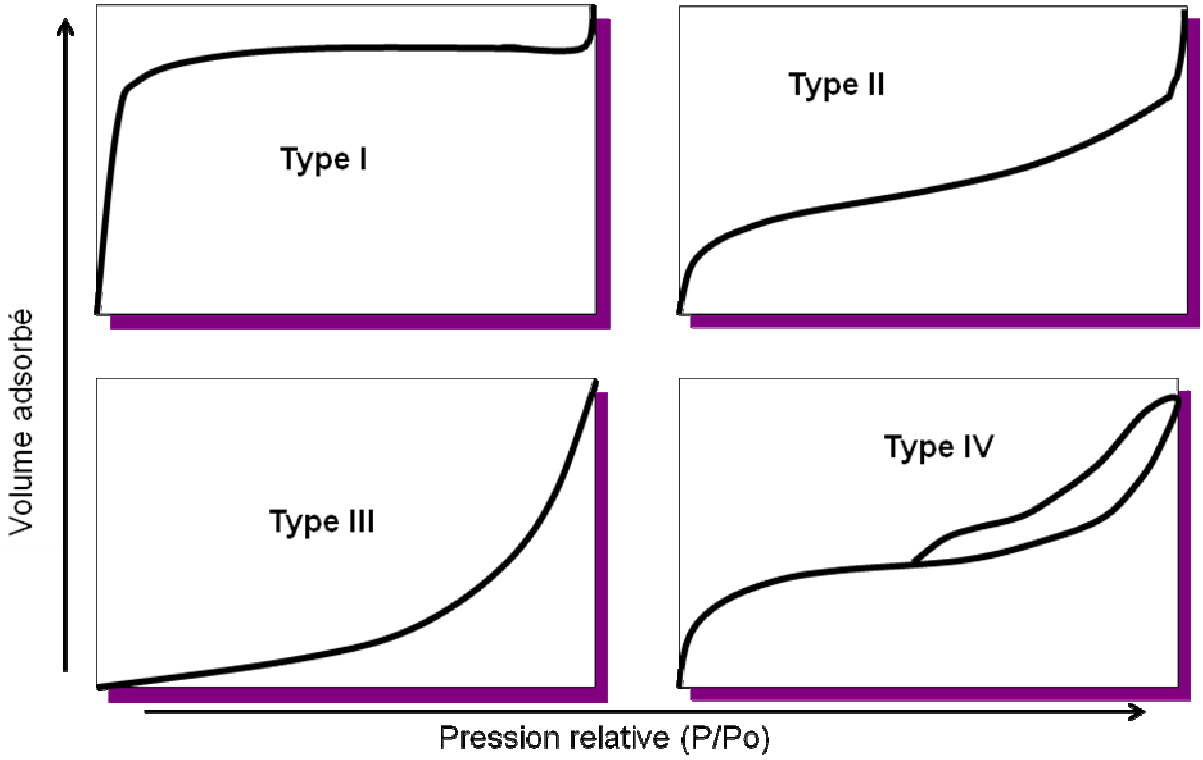


Figure 28 : les différents types d'isothermes.

Les isothermes d'adsorption/désorption présentent en général trois zones correspondant à différents modes de fixation du gaz. La première, au niveau de l'arrondi indique la formation d'une monocouche à la surface de l'échantillon. Le passage à la zone suivante s'effectue lorsque toute la surface est saturée. La seconde zone correspond à la partie de l'isotherme qui est linéaire et est liée à l'adsorption des molécules sur la monocouche initiale. Dans la dernière zone, le gaz est présent à l'état liquide dans les pores du matériau.

© 2013 To[redacted]éservés.
http://doc.univ-lille1.fr

L'équation BET est une fonction linéaire qui permet de mesurer la surface spécifique.

$$\frac{P}{(P_0 - P)V} = \left[1 + \frac{P}{P_0}(C - 1)\right]\frac{1}{CV_0} \qquad \text{Eq. 7}$$

Elle ne s'applique qu'entre 0,05 < P/P_0 < 0,35 de l'isotherme d'adsorption. [17] Le volume total des pores se lit directement sur l'isotherme à P/P_0 = 0,98.

II.4.7 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est comme son nom l'indique une technique d'observation qui utilise un faisceau d'électrons, focalisé à l'aide de lentilles magnétiques et transmis à travers l'échantillon. L'interaction de ce faisceau d'électrons avec les atomes du matériau va nous permettre d'accéder à la morphologie des matériaux étudiés à petite échelle. Le faisceau transmis est le résultat de diffusions élastique et inélastique qui sont à l'origine du contraste de l'image. Le microscope permet aussi l'étude approfondie de la structure et de la chimie des échantillons. En effet, si la matière est organisée à petite échelle et que l'orientation de l'objet se trouve dans les conditions de Bragg, on pourra réaliser une étude cristallographique grâce à la diffraction des électrons (SAED). On peut également, grâce à l'émissions de photons X provenant des interactions avec la matière excitée, réaliser une analyse des éléments présents au sein des échantillons analysés (EDS). Le microscope électronique à transmission possède un canon à électrons, source du faisceau d'électrons. Il est composé d'un cristal d'hexaborure de lanthane (LaB_6) , ou d'un filament de tungstène en forme de « V », chauffé(e) à haute température permettant la création d'un nuage d'électrons, eux-même ensuite accélérés par une différence de potentiel de l'ordre de 100 à 200keV. Ces électrons sont ensuite focalisés grâce aux lentilles magnétiques constituées de bobines de cuivre parcourues par un courant générant ainsi un champ magnétique. Le faisceau transmis après interaction avec l'échantillon est collecté par une caméra CCD. En théorie, la résolution de l'appareil est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des électrons (pm). Mais, en raison de la présence d'aberrations au niveau de lentilles, cette résolution est limitée à quelques angströms.

La morphologie des particules de TiO_2 et les informations sur leur dispersion dans la zéolithe ont été évaluées par Microscopie électronique à Transmission (MET) couplée à la spectroscopie d'analyse dispersive en énergie (EDX). Les clichés de microscopie ont été

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

obtenus sur un instrument JEOL JEM 2011 (200 kV). Les échantillons du nouveau matériau ont été préparés avec un microtome Leica afin d'obtenir des fines tranches de 70 nm d'épaisseur.

II.4.8 Résonance Paramagnétique Electronique

II.4.8.1 RPE en onde continue (RPE cw)

La résonance paramagnétique électronique (RPE) appelée parfois la résonance électronique de spin a été découverte en 1945 par Zavoisky. La RPE est une méthode spectroscopique basée sur l'absorption d'ondes électromagnétiques par des atomes, des molécules, des ions, des radicaux libres, dans des diélectriques solides, liquides ou gazeux. Elle consiste en l'étude de molécules contenant des électrons non appariés par observation des champs magnétiques pour lesquels les électrons non appariés entrent en résonance avec une radiation monochromatique.

En effet, lorsque dans une molécule tous les électrons sont appariés, le nombre quantique de spin est nul, et il n'existe aucun moment magnétique d'origine électronique. Lorsqu'il existe au contraire un ou plusieurs électrons non appariés, donc un nombre quantique non nul, l'espèce est dite paramagnétique et elle possède un moment magnétique électronique. On peut distinguer trois sortes d'espèces paramagnétiques susceptibles d'être étudiées dans notre étude :

- les ions métalliques porteurs de spins comme certains ions de métaux de transition compensateurs de charges dans les zéolithes. Les zéolithes peuvent parfois contenir des impuretés de fer (III) porteurs de spins qui donnent un signal RPE.
- les composés dans l'état triplet. C'est l'état naturel de l'oxygène, mais de nombreux composés peuvent être portés à l'état triplet par excitation des niveaux électroniques, ils ont généralement des durées de vie très courtes.
- les radicaux libres, qui sont le plus souvent des composés hautement réactifs et de faible durée de vie, issus de réactions de radiolyse, de photolyse ou d'oxydo-réduction. Cependant, certains d'entre eux sont stables aux conditions habituelles de température et de pression. Il s'agit en particulier des radicaux nitroxydes qui sont utilisés comme marqueurs dans la technique dite de marquage de spin.

© 2013 To[redacted]éservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Les spectres RPE continus (cw) et pulsés ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker ELEXYS 580-FT.

a) Principes fondamentaux

La RPE dépend comme précisé plus haut de la présence d'une couche électronique incomplète et donc d'électrons non appariés, le magnétisme de spin disparaissant quand les électrons sont arrangés par paire. Dans le cas simple d'un électron libre, le moment magnétique est :

$$\vec{\mu}_e = -g_e \beta_e \vec{S} \qquad \text{Eq. 8}$$

où g_e est le facteur spectroscopique de l'électron égal à 2,0023

β_e le magnéton de Bohr égal à 9,274 * 10^{-24} A.m^2

$\vec{S}$ est le moment angulaire intrinsèque de spin ou Spin de l'électron.

Dans le cas d'une molécule paramagnétique possédant un électron célibataire, il existe donc un moment dipolaire magnétique, qui provient de l'électron et assimilé à un dipôle magnétique tournant sur lui-même.

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i = 0 \qquad \text{Eq. 9}$$

En l'absence de champ magnétique, les dipôles magnétiques sont orientés aléatoirement. Macroscopiquement, l'aimantation M du matériau est nulle. En présence d'un champ magnétique B_0, appelé champ de polarisation, le spin de l'électron est soumis au couple $\vec{\mu} \wedge \overrightarrow{B_0}$. L'interaction entre les électrons et le champ magnétique est régie par l'hamiltonien suivant :

$$\overrightarrow{H_{ZE}} = -\vec{\mu} \,.\, \overrightarrow{B_0} = g \,.\, \beta_e \,.\, B_0 . S_z \qquad \text{Eq. 10}$$

avec g, facteur caractéristique de l'environnement de l'électron (g= g_e =2.0023 dans le cas d'un électron isolé) ; $\vec{\mu}$, moment magnétique intrinsèque ; Sz, projecteur de l'opérateur spin électronique suivant l'axe z.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

L'introduction d'un champ magnétique B_0 entraîne la levée de la dégénérescence des niveaux d'énergie des électrons qui diffèrent par leurs nombres quantiques m et s : c'est l'effet Zeeman. Les valeurs propres de l'hamiltonien représentent les différents niveaux d'énergie possible pour le système.

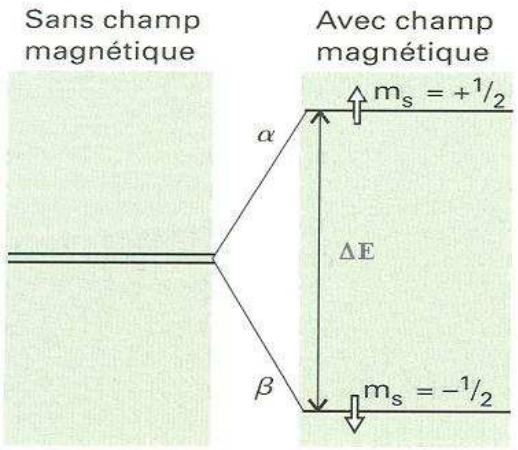


Figure 29 : Effet Zeeman.

Ainsi les niveaux d'énergie du spin d'un électron dans le champ magnétique B_0 sont :

$$E_{ms} = g\,\beta_e\,B_0\,m_s \text{ avec } m_s = \pm ½ \qquad \text{Eq. 11}$$

Le terme $g\,\beta_e\,B_0$ représente la différence d'énergie entre deux niveaux Zeeman voisins. Le nombre de ces niveaux est donné par (2S+1) où S est la valeur du spin du système. Dans le cas le plus simple où il n'y a qu'un seul électron libre S=1/2, le nombre de niveaux est donc égal à 2. Suivant la distribution de Boltzmann, il y a une faible mais essentielle différence de population des électrons entre les deux niveaux d'énergie. Il est donc ainsi possible d'effectuer des transitions permises par les règles de sélection ($\Delta ms=\pm 1$) entre les deux niveaux d'énergie en appliquant un champ magnétique B_1 oscillant perpendiculairement à B_0, à une fréquence ν dite fréquence de résonance.

En présence du champ B_0, les spins s'alignent selon deux directions préférentielles dites parallèle et antiparallèle. Cela correspond aux deux niveaux Zeeman (figures 29 et 30).

© 2013 To[redacted]éservés.
http://doc.univ-lille1.fr

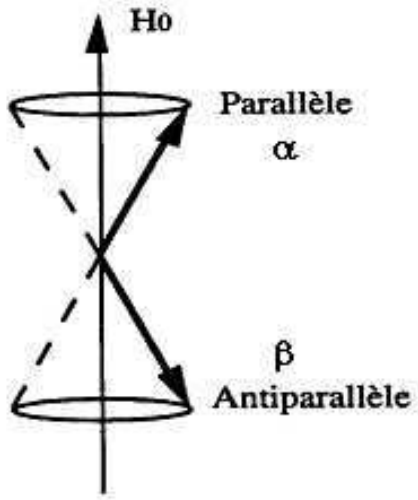


Figure 30 : Direction des spins.

A un instant t, nous avons n_1 spins dans l'état parallèle et n_2 dans l'état antiparallèle, le système est dans un état d'équilibre, il n'y a pas d'échange énergétique. Le principe de la RPE consiste à induire une transition entre ces deux niveaux par une onde électromagnétique B_1 polarisée perpendiculairement à B_0; champ dit d'excitation de fréquence ν. En appliquant celui-ci, le système est dévié de son état d'équilibre d'où apparition d'une absorption ou émission d'énergie. Il y a résonance lorsque la fréquence ν du champ magnétique B_1 est égale à la fréquence ν_0 de Larmor, (c'est-à-dire $\nu_0 = \nu_1$; fréquence naturelle propre du système).

$$h\nu_0 = \Delta E = E_{-\frac{1}{2}} - E_{+\frac{1}{2}} = -g\,\beta_e\,B_0 \qquad \text{Eq. 12}$$

Dans ce cas, on peut considérer que le moment magnétique exécute un nouveau mouvement de précession autour de B_1. La direction du moment magnétique oscille alors entre les directions extrêmes +z et -z (Figure 31). C'est le phénomène de résonance qui est entretenu par le champ de radiofréquence B_1.

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

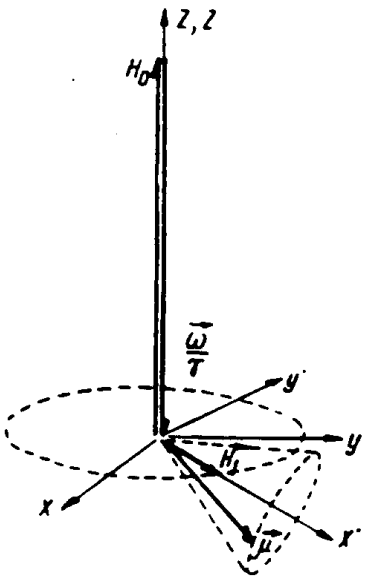


Figure 31 : La résonance est entretenue par le champ radiofréquence H_1.

La résonance se traduit par une absorption d'énergie selon l'axe z. On obtient, en traçant l'énergie en fonction de B_0, la courbe d'absorption représenté sur la Figure 32.a.

La largeur de raie est définie comme étant la largeur à mi-hauteur. Généralement, l'étude du signal RPE n'est pas faite à partir de cette courbe d'absorption du fait de l'incertitude sur le niveau de référence. Le signal RPE est une raie de résonance qui correspond à la dérivée de la courbe d'absorption (Figure 32.b):

- la mesure de g se ramène à une détection de zéro, position de la résonance qui donne des informations sur la structure électronique et la composition chimique.
- la largeur de raie est déduite de la différence entre les deux extrêmes qui est reliée à l'interaction hyperfine et à la concentration en spin.
- La forme de la raie (gaussienne, lorentzienne ou intermédiaire) qui informe sur le type d'interaction mise en jeu (interaction dipolaire, électronique / nucléaire, électronique / électronique).

© 2013 To[redacted]éservés.
http://doc.univ-lille1.fr

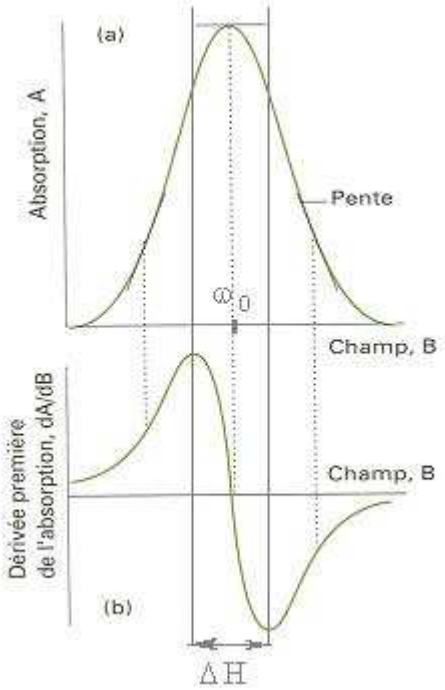


Figure 32 : (a) Courbe d'absorption et (b) spectre RPE observé.

b) Structure hyperfine et superhyperfine

La caractéristique principale des spectres RPE est leur structure hyperfine, une structure qui provient de la séparation des raies de résonance en composantes. En spectroscopie, la dénomination « structure hyperfine » désigne généralement la structure que l'on peut attribuer aux interactions entre les électrons et les noyaux autres que ceux résultant de la charge électrique ponctuelle de ces derniers. En RPE, la structure hyperfine est due à l'interaction magnétique entre le spin de l'électron et les moments dipolaires magnétiques des noyaux présents dans le radical.

L'interaction de type superhyperfin consiste en une interaction hyperfine entre l'électron non apparié et un noyau possédant un spin nucléaire non relié directement à l'électron. Dans le cas de l'interaction hyperfine, nous sommes en présence d'une interaction entre l'électron non apparié et le noyau sur lequel est cet électron, atome possédant lui même un spin nucléaire non nul.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

II.4.8.2 Résonance Paramagnétique Electronique impulsionnelle

Depuis plus de 30 ans, les techniques de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) représentent un outil majeur pour caractériser les centres paramagnétiques et les radicaux organiques générés par voie photochimique et électrochimique.

Les informations apportées par la RPE quant à la composition, la structure ou l'environnement directement lié au centre paramagnétique sont obtenues par l'analyse du couplage hyperfin et parfois par le couplage quadrupolaire, couplage provenant des interactions entre le spin électronique et le spin nucléaire associé soit aux noyaux du ligand, soit à ceux de son environnement immédiat à savoir par ^{1}H (I=1/2), ^{13}C (I=1/2), ^{14}N (I=1) ^{31}P(I=1/2), ^{19}F(I=1/2) …

L'objectif principal de l'étude des centres paramagnétique en RPE est donc de déterminer les valeurs de couplage de spin des noyaux avoisinant le centre paramagnétique (couplage hyperfin et couplage quadrupolaire). La détermination précise de ces valeurs donne des renseignements précis sur la structure chimique, électronique et moléculaire du composé étudié. Ainsi pour des échantillons solides, en poudre ou solutions congelées, que l'on dénomme polycristallins ou désordonnés, les spectres RPE obtenus sont des enveloppes contenant une somme de raies de résonance élémentaires correspondant à toutes les orientations possibles du centre paramagnétique par rapport au champ magnétique externe. Le profil d'un spectre RPE est déterminé par deux paramètres principaux que sont le tenseur **g** (facteur de Landé) et le tenseur hyperfin **A**, ainsi que la largeur de raie du spectre ; les interactions quadrupolaires non-nulles pour des spins nucléaires I >1/2 ont quant à elles des effets du second ordre. Les valeurs de ces différents paramètres se traduisent sur le spectre RPE par l'apparition de couplages.

Cependant, à l'exception des études sur les monocristaux, les spectres RPE ne sont pas résolus, de même les couplages nucléaires hyperfins et couplages quadrupolaires ne sont pas observables dans de bonnes conditions et sont non exploitables, il s'en suit donc une perte d'information quasi totale. A ce stade, les techniques de RPE impulsionnelle (mais aussi d'ENDOR, Electron Nuclear DOuble Resonance) peuvent permettre de retrouver cette information perdue. Les techniques impulsionnelles consistent à envoyer une série d'impulsions courtes d'ondes hyperfréquences sur notre système. Ces impulsions sont séparées par des périodes de relaxation où les spins évoluent librement.

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

a) Echo de Spin (Echo Field Sweep)

Lorsqu'une raie est élargie de façon inhomogène, nous avons la possibilité de pratiquer la technique dite des échos de spins. Elle consiste en une séquence de deux impulsions électromagnétiques à la fréquence de Larmor des spins dans le champ magnétique statique B_0.

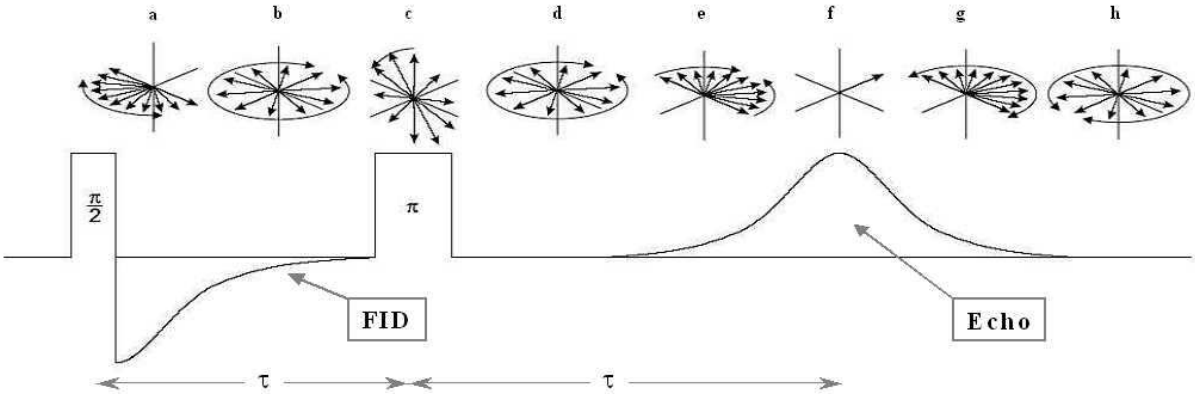


Figure 33 : Schéma d'une expérience d'écho de spin.

La première impulsion électromagnétique correspond à un pulse $\pi/2$, qui va orienter les différents paquets de spins dans le plan transverse xy. Le système est laissé tel quel durant un laps de temps τ. Pendant cette période, les différents paquets de spins se déphasent les uns par rapport aux autres (Figure 33.a et b) à cause de l'inhomogénéité du champ magnétique statique. Certains paquets tournant plus vite ont pris de l'avance tandis que d'autres tournants plus lentement ont pris du retard. S'en suit un nouveau pulse de π (Figure 33.c). Ce pulse permet d'inverser les paquets de spins. Ainsi les paquets de spins qui étaient en avance au début se retrouvent maintenant en retard et vice versa (Figure 33.d et e). Après cette impulsion, les différents paquets de spins commencent à retrouver une cohérence de phase jusqu'à générer un écho de spin après un temps τ suivant la fin de la deuxième impulsion (Figure 33.f), soit à un temps 2τ. C'est l'écho de spin ou écho de Hahn, du nom de la personne qui a découvert ce phénomène pour les spins nucléaires en 1950. Par la suite les paquets de spins continuent leur mouvement et recommencent à être déphasés (Figure 33.g et h).

Expérimentalement, on fait varier τ pour étudier l'enveloppe des échos. La décroissance de cette enveloppe en fonction de t qui est en principe de type exponentielle permet de déterminer la constante T_M (Phase Memory Time). La variation de l'intensité de

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

l'écho est directement affectée par les modulations nucléaires et la relaxation des espèces paramagnétiques. Les spectres obtenus permettent d'observer par exemple une anisotropie du facteur g qui nous renseigne sur la symétrie du système étudié et l'existence de paquet de spin avec des positions de résonance différentes donc un environnement différent. [20] Cette technique est aussi utilisée pour déterminer la position du champ à laquelle les expériences HYSCORE seront réalisées.

b) Hyperfine Sublevel CORrelation (HYSCORE)

Les spectres HYSCORE ou 2D 4 pulses ESEEM sont réalisés avec la séquence suivante **$\pi/2$ - τ - $\pi/2$ - t_1- π - t_2 - $\pi/2$ - τ - écho** (Figure 34). Cette technique est basée sur la séquence 3 pulse ESEEM. Un pulse supplémentaire de π est inséré entre le deuxième et le troisième pulse de $\pi/2$. Ce pulse de π permet de créer des corrélations entre les transitions de type nucléaire des deux moments de spin électronique m_S. Pour obtenir les spectres 2D, l'amplitude de l'écho est observée comme une fonction de t_1 et de t_2 (avec τ fixe). De manière à éliminer les échos non souhaités, il est nécessaire d'accumuler les spectres. Après élimination du bruit de fond et apodisation, les spectres 2D sont obtenus par une transformée de Fourier suivie d'un calcul en magnitude.

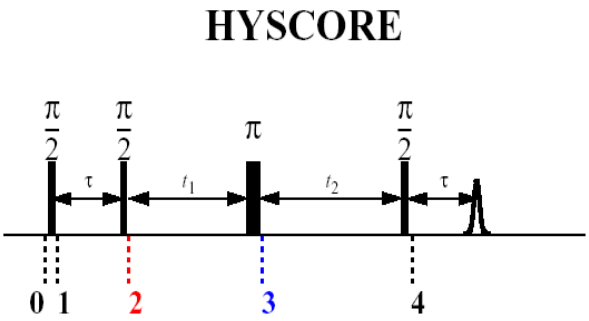


Figure 34 : Séquence de pulses utilisée lors de l'enregistrement des spectres HYSCORE.

© 2013 To[redacted]éservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Le diagramme des corrélations est donné sur la figure 35.

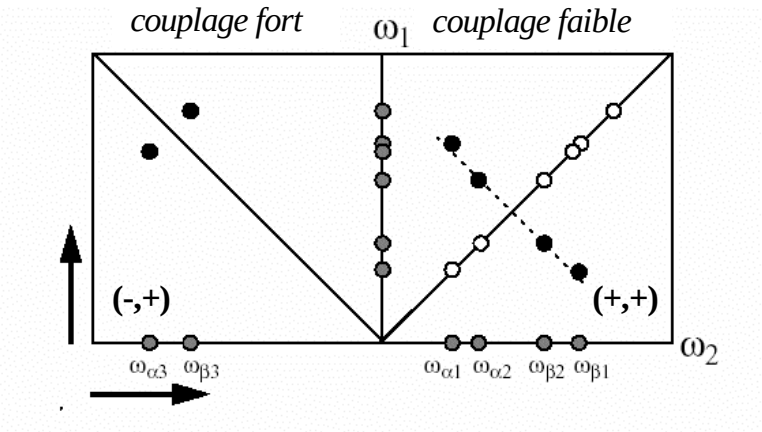


Figure 35 : Couplages observés par HYSCORE.

Deux types de couplages peuvent être mesurés sur le spectres, des couplages faibles dans le quadrant (+,+) où les pics croisés de corrélation donnent la valeur du tenseur anisotrope **A** (Figure 36), dans le quadrant négatif seront observés les couplages forts.

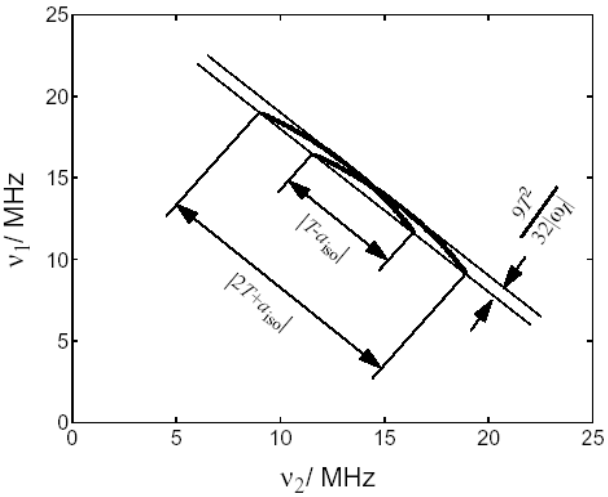


Figure 36 : Evaluation des couplages faibles observés par HYSCORE.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

II.5. Traitement des données spectrales

II.5.1 Analyse cinétique des espèces transitoires

Les cinétiques des espèces transitoires formées en milieu homogène, obéissent souvent à des processus d'ordre 1 ou 2. Les expressions mathématiques relatives à ces cinétiques sont bien connues. En milieu hétérogène (réactions à la surface d'électrodes, de semi-conducteur, d'aluminosilicate ou dans les pores des zéolithes), l'hétérogénéité du milieu conduit à des phénomènes beaucoup plus complexes. Les réactions n'obéissent pas toujours à de simples cinétiques du 1er ou du 2ème ordre.

Le modèle cinétique dispersif permet de fournir des bases pour la compréhension des problèmes complexes de cinétique concernant les systèmes solides. La nature hétérogène des sites d'adsorption a été traitée par une méthode reposant sur les travaux effectués par Albery et ses collaborateurs. [22]

Dans le modèle d'Albery [22], l'hétérogénéité du système est prise en compte par une distribution gaussienne. Etant donné que la constante de vitesse est issue de l'enthalpie libre du système (énergie libre de Gibbs pour les anglo-saxons), on considère une distribution gaussienne de l'enthalpie libre d'activation du système $\Delta G^{\ddagger}$ autour de la valeur moyenne $\overline{\Delta G^{\ddagger}}$.

$$\Delta G^{\ddagger} = \overline{\Delta G^{\ddagger}} - \gamma x RT \qquad \text{Eq. 13}$$

La distribution peut être caractérisée par une constante de vitesse moyenne k et une largeur de distribution γ telles que :

$$\ln k = \ln \bar{k} + \gamma^{x} \qquad \text{Eq. 14}$$

Le déclin cinétique résulte de la somme de toutes les contributions de chaque état microscopique. L'intégration sur une distribution gaussienne en $\exp(-x^2)$ conduit à l'équation suivante :

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

$$\frac{C(t)}{C_0(t)}=\frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\exp(-x^2).\exp(-kt.\exp(\gamma x)).dx}{\int_{-\infty}^{+\infty}\exp(-x^2).dx} \qquad \text{Eq. 15}$$

avec : $\int_{-\infty}^{+\infty}\exp(-x^2).dx=\sqrt{\pi}$

Si $\gamma = 0$ (pas de dispersion), l'équation se réduit à une cinétique de premier ordre :

$$\frac{C(t)}{C_0(t)}=\exp(-\bar{k}.t) \qquad \text{Eq. 16}$$

D'autres formalismes, pour les cinétiques hétérogènes, peuvent être utilisés, mais apportent des informations redondantes à celles fournies par le formalisme d'Albery.

II.5.2 Théorie de Marcus

La dynamique du transfert d'électron entre l'orbitale LUMO d'une molécule donneuse d'électron et la bande de conduction d'un semi-conducteur est basée sur la théorie de Marcus sur la non-adiabacité du transfert d'électron. [21] Une réaction de transfert d'électron est en fait le déplacement d'un électron du donneur D vers l'accepteur A. L'enthalpie libre de cette réaction est donnée par :

$$\Delta G= E_{ox}\,(D) - E_{red}\,(A) \qquad \text{Eq. 17}$$

avec E_{ox} (D) le potentiel d'oxydation du donneur et E_{red} (A) le potentiel de réduction de l'accepteur. Dans le cas parfait d'un transfert d'électron adiabatique, celui-ci peut avoir lieu si les orbitales D/A sont en forte interaction entre elles. En pratique, la probabilité de passage d'un électron est faible et on parle alors d'un transfert non-adiabatique. D'autres paramètres sont à prendre en compte comme le couplage électronique des orbitales D/A ainsi que l'énergie relative à ces états. Le couplage électronique va être directement lié à l'orientation des orbitales qui favorise leurs recouvrements β mais aussi à la distance *r* séparant le donneur de l'accepteur. Selon le principe de Franck-Condon, le transfert d'électron non-adiabatique a lieu lorsque les noyaux sont figés et que l'énergie d'activation du système est suffisante pour passer au-dessus du point d'intersection I (ou barrière d'activation) entre les courbes de potentiels du réactif A•••D et du produit A^{-}•••D^{+} (voir figure 37). L'enthalpie libre

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

d'activation $\Delta G^{\neq}$ dépend de l'enthalpie libre standard du système ΔG^0 et de l'énergie de réorganisation $\boldsymbol{\lambda}$. Elle peut être décrite à l'aide de l'équation 17 :

$$\Delta G^{\neq} = \frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4.\lambda} \qquad \text{Eq. 18}$$

A partir de la théorie de Marcus, la vitesse de transfert d'électron peut s'écrire par l'équation de type Arrhenius suivante :

$$k_{el} = \exp(-\beta.r).exp\left[\frac{-(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4.\lambda.k_B.T}\right] \qquad \text{Eq. 19}$$

La théorie de Marcus permet d'expliquer le rendement quantique de la séparation et du transport de charge.

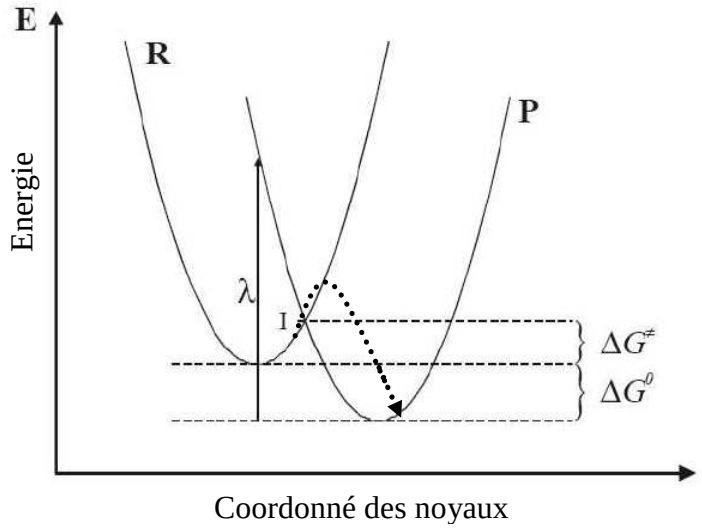


Figure 37 : Représentation de la non-adiabacité d'une réaction de transfert d'électron à l'aide de surfaces de potentiels d'un réactif R et d'un produit P.

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

[1] C.D. Chang, A.J. Silvestri, *J. Cat.* 47 **(1977)** 249-59

[2] C. J. H. Jacobsen, C. Madsen, J. Houzvicka,I. Schmidt, A. Carlosso, *J. Am. Chem. Soc.* 122 **(2000)** 7116-7117.

[3] M. Soulard, S. Bilger, H. Kessier, J. L. Guth, Zeolites 7 (1987) 463-470

[4] O. Pachtova, M. Kocirik, A. Zikanova, B. Bernauer, S. Miachon, J. A. Dalmon, *Micro. Mesoporous Mater*. 55 **(2002)** 285-296

[5] E. A. Urquieta-Gonzalez, L. Martins, R.P.S Peguin, M. S. Batista, *Mat. Res.* vol. 5, No. 3 **(2002)** 321-327

[6] H. Van Koningsveld, *Acta Cryst.* B46 **(1990)** 731-735.

[7] H. Van Koningsveld, J. C. Jansen, H. Van Bekkum, *Zeolites* 10 **(1990)** 235-242.

[8] P.A. Vaughan, *Acta Cryst.* 21 **(1966)** 983-990.

[9] W.M. Meier, *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* 115 **(1961)** 439-450

[10] T. Ohsuna, Z. Liu, O. Terasaki, K. Hirage, M. A Camblor, *J. Phys. Chem. B* 106 **(2002)** 5673-5678

[11] Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, M. A. Camblor, M-J Diaz-Cabanas, K. Hiraga, *J. Am. Chem. Soc.* 123 **(2001)** 5370-5371

[12] M. A. Saada, M. Soulard, J. Patarin, R. C. Regis, Micro. Meso. Mat. 122 (2009) 275-282

[13] J. B. Higgins, R.B. LaPierre, J.L. Schlenker, A.C. Rohrman, J.D. Wood, G.T. Kerr, W.J. Rohrbaugh, *Zeolites* 8 **(1988)** 446-452

[14] T. Wakihara, A. Sugiyama, T. Okubo, *Micro. Mesoporous Mater.* 70 **(2004)** 7-13

[15] F. Thibault-Starzyk, A. Travert, J. Saussey, J. C. Lavalley, *Topics in Catalysis* 6 **(1998)** 111-118

[16] H. Boulet, C. Bremard, M. Le Maire, *Journal of Raman Spectroscopy* 23 **(1992)** 421-423

[17] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 **(1938)** 309-319

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

[18] M. F. L. Johnson, *J. Catal.* 52 **(1978)** 425-431

[19] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 **(1951)** 373-381

[20] A.Moissette, R. F. Lobo, H. Vezin, C. Brémard, *J. Phys. Chem. C* 115 **(2011)** 6635

[21] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochem. Biophys. Acata* 811 **(1985)** 265-322

[22] W. J. Albery, P. N. Bartlett, C. P. Wilde, J. R. Darwent, *J. Am. Chem. Soc.* 107 **(1985)** 1854-1858.

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

~ Chapitre III ~

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

CHAPITRE III : NOUVEAUX ASSEMBLAGES MACROMOLECULAIRES (OXALATE DE TITANE)....113

III.1. SYSTEMES A BASE DE TIO_2 113

III.1.1 Synthèse par échange ionique à partir d'un sel de titane : l'oxalate de titane.... 113

III.1.1.1 Ferrierite (FER) 116

a. Absorption infrarouge par réflexion diffuse (DRIFT) 116

b. Spectrométrie photoélectronique X (XPS).... 119

c. Diffraction des rayons X (DRX) 122

d. Spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse 124

e. Isothermes de sorption 126

III.1.1.2 Na_nZSM-5 (avec n=3,4 pour Si/Al=27 et n=6,6 pour Si/Al=13,5).... 127

a. Absorption infrarouge par réflexion diffuse (DRIFT) 128

b. Spectrométrie photoélectronique X (XPS).... 130

c. Diffraction des rayons X 133

d. Spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse 134

e. Microscopie électronique en transmission (MET) 136

f. Isothermes de sorption 144

III.1.1.3 Mordénite (MOR).... 145

a. Absorption infrarouge par réflexion diffuse (DRIFT) 145

b. Spectroscopie photoélectronique X (XPS) 146

c. Diffraction des rayons X 149

d. Spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse 150

e. Microscopie électronique en transmission (MET) 150

f. Isothermes de sorption 154

III.1.1.4 Faujasite Na-Y.... 155

a. Absorption infrarouge par réflexion diffuse (DRIFT) 155

b. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).... 157

c. Diffraction des rayons X 160

d. Spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse 161

e. Microscopie électronique en transmission (MET) 162

f. Isothermes de sorption 165

III.1.2 Conclusion 166

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Chapitre III : Nouveaux assemblages macromoléculaires (oxalate de titane)

L'un des principaux objectifs de cette étude consiste en la réalisation de nouveaux matériaux préparés à partir d'une matrice zéolithique couplée à des matériaux ayant des propriétés semi-conductrices. Après adsorption de molécules donneuses d'électrons, ces assemblages supramoléculaires devraient permettre de valoriser les états de charges séparées stabilisés dans les zéolithes après ionisation des molécules adsorbées. Dans ce contexte, nous reportons dans ce chapitre et dans le suivant les différentes voies de synthèse que nous avons explorées et nous présentons les résultats des caractérisations pour chacun des produits obtenus. Dans ce chapitre, nous présentons les matériaux à base de TiO_2 obtenus par échange cationique à partir d'oxalate de Ti pour les zéolithes de type ferrierite, ZSM-5, mordenite et faujasite. Dans le chapitre suivant, les mêmes zéolithes sont utilisées mais TiO_2 est synthétisé par échange ionique à partir du précurseur $TiCl_3$. Dans le chapitre 4, nous nous sommes aussi intéressés à la synthèse de nouveaux composés zéolithiques comportant du ZnS, connu également pour ses propriétés semi conductrices.

La caractérisation de ces systèmes est une étape clé pour obtenir des informations sur les propriétés physiques et chimiques des clusters de semi-conducteurs tels que la coordination, leur emplacement dans la zéolithe et la phase cristalline formée.

III.1. Systèmes à base de TiO_2

III.1.1 Synthèse par échange ionique à partir d'un sel de titane : l'oxalate de titane

La présence d'atomes d'Al dans le réseau poreux en substitution des Si entraîne la présence de charges négatives qui sont contrebalancées par des cations compensateurs de charges. Ainsi, une des voies de synthèse possible de clusters de TiO_2 adsorbés dans ou sur la zéolithe repose sur un échange cationique. En effet, l'étape préliminaire de la synthèse consiste au remplacement des cations extra réseaux de la zéolithe par les espèces chargées positivement présentes dans des sels d'oxalate de titane. La formation du semi-conducteur (S-C) TiO_2 est assurée par une étape ultérieure de calcination. Dans le cadre de cette étude, nous

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

avons utilisé soit l'oxalate d'ammonium de titane ($(NH_4)_2TiO(C_2O_4)_2$), soit l'oxalate de potassium de titane ($K_2TiO(C_2O_4)_2$) comme précurseurs. Le choix du précurseur a été motivé par la nature des espèces attendues dans la zéolithe après l'échange. En utilisant l'oxalate d'ammonium, le cation initialement présent dans le réseau est échangé soit par de l'ammonium, soit par $Ti{=}O^{2+}$ en raison d'une compétition entre ces deux espèces lors de la réaction. La calcination conduit à la formation d'une zéolithe acide par évacuation de $NH_{3(g)}$. Selon les travaux réalisés antérieurement, l'utilisation de ce précurseur nous permet d'espérer des réactions d'ionisation spontanée après mise en contact de la zéolithe ainsi échangée avec une molécule donneuse d'électrons. [1,2] Ces réactions spontanées qui présentent l'avantage d'être fortes et de conduire à des états de charges séparées de longues durées de vie doivent nous permettre de mieux suivre les transferts d'électrons en présence de TiO_2 par comparaison avec les systèmes précédemment étudiés qui n'en comportent pas. [1] En revanche, avec l'oxalate de potassium, dans la zéolithe obtenue contenant K^+ et $Ti{=}O^{2+}$, aucune réaction d'ionisation spontanée n'est attendue puisque les transferts d'électrons doivent a priori être photoinduits. [3,4] Ce système nous permettrait ainsi de nous rapprocher des systèmes photovoltaïques existants.

Le protocole d'échange cationique peut être décrit de la façon suivante (figure 1):

Lors de la mise en solution du sel de titane, les espèces ioniques M^+ ($M^+ = K^+$ ou NH_4^+) et $Ti{=}O^{2+}$ sont libérées selon la réaction :

$$M_2TiO(C_2O_4)_2 + H_2O \Rightarrow Ti{=}O^{2+} + (C_2O_4^{2-})_2 + 2M^+ + H_2O \qquad \text{Eq. 1}$$

Cette solution aqueuse est ensuite versée sur la zéolithe afin de réaliser l'échange cationique des ions compensateurs de charge de la zéolithe par ceux de la solution. Cet échange est une réaction d'équilibre [42] qui s'écrit :

$$nM_{(s)}^{m+} + mN_{(z)}^{n+} \leftrightarrow nM_{(z)}^{m+} + mN_{(s)}^{n+} \qquad \text{Eq. 2}$$

avec m et n les nombres stœchiométriques des cations M et N en solution (s) ou dans la zéolithe (z). Lors de cette réaction, la quantité d'ions échangeables dépend des propriétés chimiques et structurelles de la zéolithe. De plus, le transfert d'ions d'une phase à l'autre :

- doit respecter l'électro-neutralité,
- est régulé par la concentration en ions dans les deux phases,

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

- dépend de la sélectivité, c'est-à-dire la préférence qu'a un échangeur (zéolithe ou solution) pour un ion par rapport à un autre. [41]

Ce dernier paramètre est fonction non seulement de l'énergie d'interaction entre l'ion et le réseau de la zéolithe, c'est-à-dire des interactions électrostatiques entre le cation et le site d'échange négativement chargé mais aussi de l'énergie d'hydratation (interaction ion/solution). [5]

Lorsque la solution entre en contact avec la zéolithe, le cation compensateur de charge de la zéolithe peut donc être remplacé par le cation de la solution. Cet échange est total sauf si des sites cationiques spécifiques ne sont pas accessibles à cause de la taille du cation qui n'est pas compatible avec la dimension des canaux ou du volume du site d'échange.

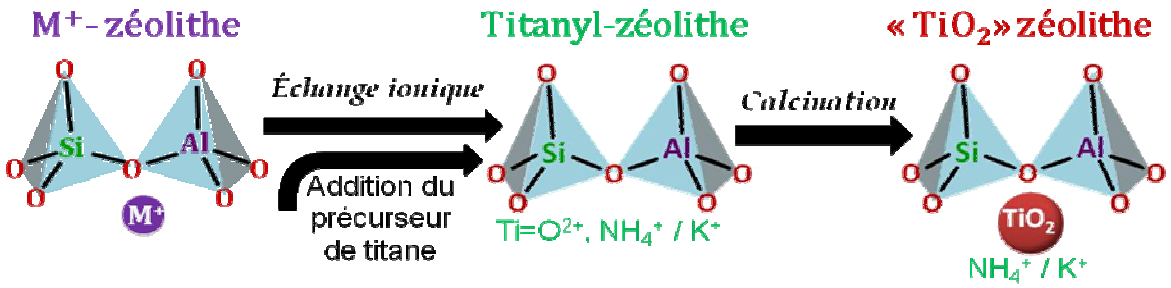


Figure 1 : Schéma de l'échange cationique à partir d'un sel de titane.

Pour toutes les zéolithes utilisées dans cette étude, le même protocole a été suivi. Les zéolithes que nous avons échangées sont NH_4-FER, Na_nZSM-5 avec n=3,4 et 6,6, NH_4-MOR et Na-Y. Les zéolithes contenant TiO_2 et notées TiO_2/M-zéolithe où M est le cation compensateur de charge de la zéolithe, ont été préparées par échange ionique à partir d'une solution aqueuse contenant 0,2 M d'oxalate de titane (Sigma Aldrich) et 5 g de zéolithe. La solution est laissée sous agitation à température ambiante pendant 24h. Ensuite l'échantillon est filtré et lavé trois fois à l'eau déminéralisée. Le solide récupéré est placé dans une étuve à 50°C pour être séché pendant la nuit avant de répéter le processus d'échange ionique plusieurs fois pour accroitre la teneur en Ti dans la zéolithe. Pour finir, la zéolithe échangée est transférée dans un four à 450°C et sous argon pour la nuit pour être déshydratée et faire disparaître toutes traces résiduelles d'agents organiques. L'eau résiduelle est donc progressivement éliminée libérant les pores et facilitant la diffusion et l'organisation des cations dans le volume poreux de la zéolithe.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Pour résumer, à l'issue de la réaction d'échange, les zéolithes $Ti{=}O^{2+}/NH_4^+$ et $Ti{=}O^{2+}/K^+$ (notées titanyl/zéolithe dans la suite du manuscrit) sont donc obtenues. L'étape de calcination ultérieure mène à la formation de TiO_2/H-zéolithe et TiO_2/K-zéolithe selon la réaction d'hydrolyse suivante :

$$Ti{=}O^{2+} + H_2O \rightarrow TiO_2 + 2H^+ \qquad \text{Eq. 3}$$

Les zéolithes ainsi obtenues avant et après calcination ont été systématiquement caractérisées par diverses techniques d'analyse afin de vérifier l'efficacité du protocole d'échange et la forme sous laquelle se retrouvent les particules de TiO_2. Nous présentons successivement les résultats obtenus pour la FER, la ZSM-5, la MOR et la FAU.

III.1.1.1 Ferrierite (FER)

La FER que nous avons utilisé contient initialement des ions NH_4^+. Après échange avec les solutions d'oxalate d'ammonium (et potassium) de titane et calcination, les matériaux formés sont attendus être de la forme TiO_2/H-FER et TiO_2/K-FER, respectivement.

a. Absorption infrarouge par réflexion diffuse (DRIFT)

Après la procédure d'échange, les échantillons ont été analysés par spectroscopie d'absorption infrarouge par réflexion diffuse afin de comprendre l'évolution du système lors de l'étape de calcination qui doit conduire à la formation du composé TiO_2/FER à partir de titanyl/FER. Ainsi, après échange avec chacun des précurseurs de Ti (ammonium ou potassium), nous avons enregistré les spectres lors de la montée en température qui simule le processus de calcination à partir de la température ambiante (25 °C) et jusqu'à 450 °C. Les composés ont été également analysés après retour à 25 °C.

La figure 2 présente les spectres obtenus lors du chauffage de l'échantillon titanyl/NH_4-FER. Le spectre noir obtenu à 25°C correspond au composé après l'échange alors que les spectres rouge, bleu et magenta ont été enregistrés à 150, 350 et 450°C. Le dernier spectre (vert) correspond au retour à la température ambiante après avoir atteint la température de calcination.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

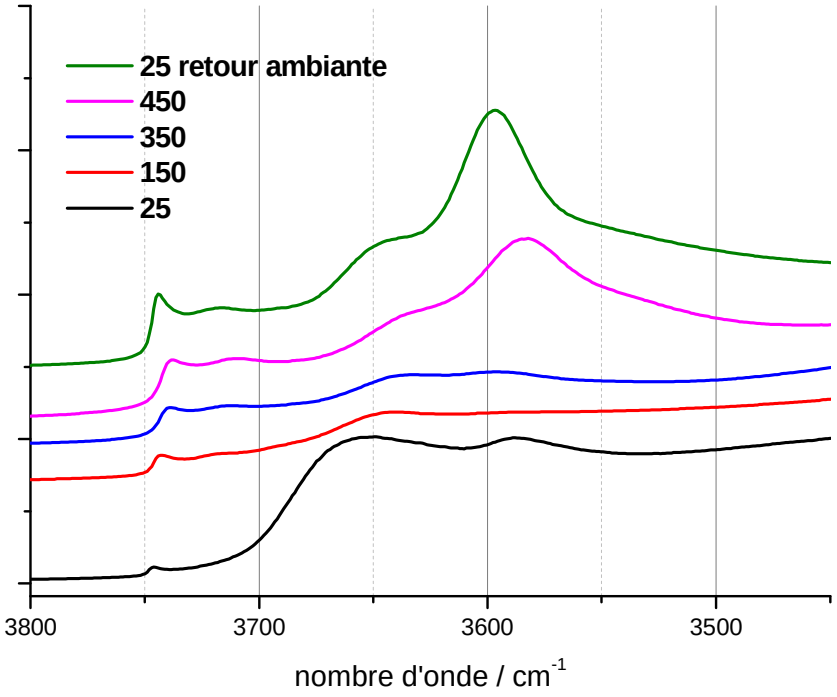


Figure 2 : Evolution des spectres infrarouge en fonction de la température lors du chauffage du composé titanyl/NH_4-FER.

La gamme spectrale représentée sur la figure 2 (3400-3800 cm^{-1}) est particulièrement intéressante car elle est associée aux vibrations d'élongation ν(OH) des groupements OH. Ainsi, la bande observée à 3743 cm^{-1} pour l'ensemble des spectres est attribuée aux silanols terminaux. En revanche, la bande à 3585 cm^{-1} qui n'est observée qu'à partir de 450°C est attribuée à la vibration d'élongation des groupements –OH pontant correspondants aux sites acides de Brønsted Si-OH-Al. [6] En effet, la montée en température entraine un dégagement de NH_3 gazeux et donc le remplacement des ions NH_4^+ par des protons conduisant à la formation de liaisons OH dans le réseau poreux. Lors du retour à la température ambiante, cette bande est observée à 3596 cm^{-1} en accord avec la valeur attendue théoriquement à 3600 cm^{-1} pour la zéolithe H-FER. [7,9] Ce déplacement peut être associé à une réorganisation du réseau de la zéolithe pendant le refroidissement. En effet, lorsque la température est à 450°C, la déshydratation de la zéolithe pourrait provoquer une diminution de l'interaction des hydrogènes pontant, donc une plus faible constante de force, entrainant un déplacement vers les plus bas nombres d'ondes des modes de vibrations ν(OH). [8] La bande relativement faible observée à 3650 cm^{-1} pourrait correspondre à des groupements OH liés à des aluminiums extra réseau. [10,11] A 450°C, la bande correspondant à l'eau adsorbée vers 1630

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

cm^{-1} n'est plus visible (non montré). Ces valeurs sont proches de celle de la H-FER relevée dans la littérature. [12] D'autre part, les vibrations d'élongations antisymétriques à 1070 cm^{-1} de Ti-O-Ti sont très difficiles à distinguer de celles de Si-O-Si et Si-O-Al (non montré). [13]

Le même traitement thermique appliqué au composé titanyl/K-FER conduit aux spectres présentés sur la figure 3. La bande caractéristique des silanols terminaux à 3746 cm^{-1} est observée à toutes les températures. Les vibrations des groupements hydroxyles ne sont quant à elles plus visibles à 3600 cm^{-1} ce qui démontre un échange cationique quasi total des NH_4^+ par les cations K^+ et TiO^{2+}. [13] Il serait intéressant d'observer cet échantillon dans le domaine du proche infrarouge pour lever l'ambigüité sur le recouvrement des déformations des molécules d'eau dans la région des 1630 cm^{-1} avec les combinaisons de Si-O-Si.

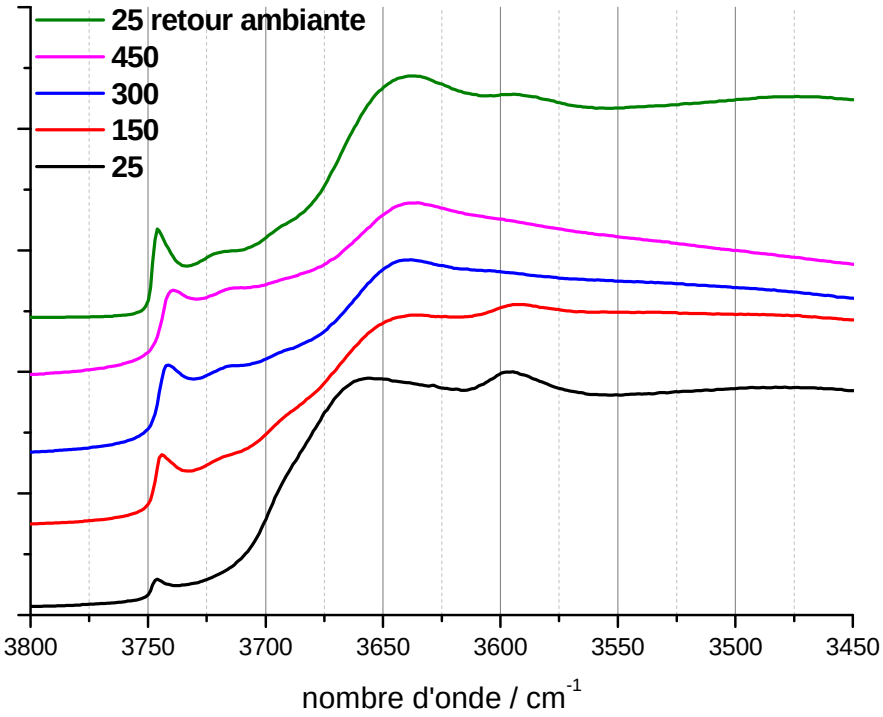


Figure 3 : Evolution des spectres infrarouge en fonction de la température lors du chauffage du composé titanyl/K-FER.

Ainsi le DRIFT nous donne uniquement des informations sur la présence de sites acides ou non au sein de nos matériaux. Malgré plusieurs tests, il n'a pas été possible d'obtenir une bande caractéristique Ti-O-Ti en raison de recouvrements spectraux importants.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Après cette étape nous ne savons pas encore si l'échange a fonctionné pour insérer du titane au sein des canaux.

b. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

De manière à révéler la présence de titane, nous avons utilisé l'XPS. La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X est une technique d'analyse quantitative qui apporte des informations sur l'efficacité de l'échange ionique. Bien qu'étant une technique d'analyse de surface, les électrons ont un parcours moyen d'environ 5 nm dans un milieu silicium/aluminium [14,15] ce qui nous permet de considérer que les trois-quatre premiers canaux de la zéolithe sont sondés (figure 4). Les résultats sont supposés, en première approximation, être représentatifs de l'ensemble de la zéolithe.

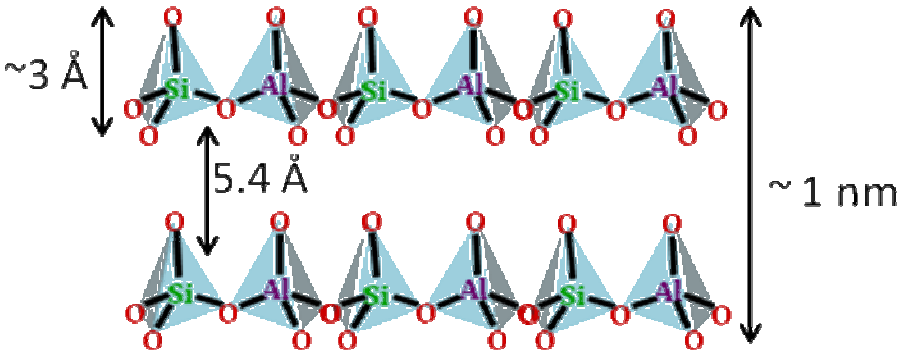


Figure 4 : Schéma représentatif de l'épaisseur d'un canal de zéolithe.

Comme pour la spectroscopie infrarouge, nous présentons séparément les résultats obtenus avec chacun des précurseurs. La figure 5 présente le spectre enregistré pour TiO_2/H-FER. Les pics observés à 459,4 et 465,2 eV sont attribués à Ti 2p et correspondent aux énergies de liaison pour Ti $2p_{3/2}$ et Ti $2p_{1/2}$. En particulier, notons que la valeur de 459,4 eV est proche de celle reportée dans la littérature pour cette même bande dans le cas de TiO_2 de taille < 50 nm (458,5 eV). [16,17] L'écart de 0,9 eV observé entre les pics Ti $2p_{3/2}$ du dioxyde de titane et de notre composé peut s'expliquer par le fait qu'à faible taux de chargement en titane, l'ion Ti peut se retrouver monoatomiquement dispersé. [18] L'énergie de liaison est liée au nombre de particules de TiO_2 composant les cristaux du S-C. Moins il y a de particules et plus l'énergie de liaison Ti $2p_{3/2}$ augmente. [17] Celle-ci est liée à l'augmentation du potentiel interatomique due à la diminution du nombre de coordination du titane et donc à la diminution des distances Ti-O. [19] Ti pourrait être majoritairement de coordination

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

tétraédrique dans TiO_2/H-FER. [21] D'autres hypothèses peuvent expliquer le déplacement de l'énergie de liaison de Ti $2p_{3/2}$. Celui-ci pourrait résulter d'un effet de charge différentielle provenant de l'égalisation des charges lors de l'analyse des échantillons par XPS. En effet, le silicium et l'aluminium sont pris comme référence lors de l'égalisation des charges de l'échantillon et la présence du titane en très faible quantité provoquerait un déplacement du signal de Ti $2p_{3/2}$ vers les plus grandes énergies de liaison. [20]

La même tendance est mise en évidence pour TiO_2/K-FER avec une valeur d'énergie de liaison de Ti $2p_{3/2}$ supérieure à celle de TiO_2.

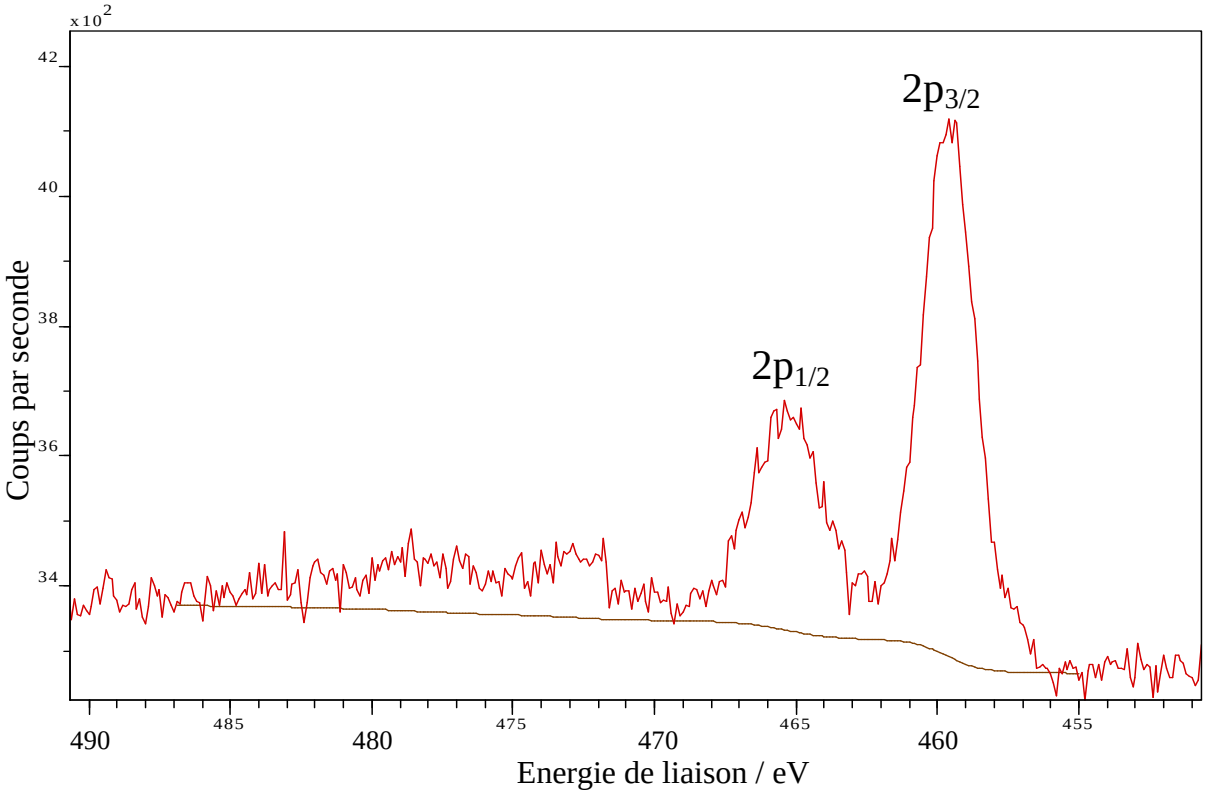


Figure 5 : Spectre XPS de Ti 2p pour TiO_2/H-FER.

L'ensemble des résultats ainsi que les quantifications obtenus par XPS pour chaque précurseur (ammonium et potassium) avant et après calcination est rassemblé dans les tableaux 1 et 2. La présence de carbone est due à une contamination extérieure lors de la préparation des échantillons avant l'analyse. Notons d'abord, que pour l'ensemble des échantillons, le rapport atomique Si/Al est toujours de l'ordre de 10, en accord avec les données des analyses chimiques. Ce résultat témoigne de la représentativité de ces donnés pour caractériser l'ensemble du matériau.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Tableau 1: Résultats XPS obtenus pour Titanyl/NH_4-FER et TiO_2/H-FER.

Préc NH_4^+	**Titanyl /NH_4-FER**			**TiO_2/H-FER**		
éléments	E.L. /eV	%At	***Atome/ U.C.***	E.L. /eV	%At	***Atome / U.C.***
C 1s	284,9	11,4	***13,5***	285,0	16,2	***19,4***
O 1s	532,6	59,7	***70,6***	532,6	55,9	***66,9***
N 1s	403,0	1,5	***1,8***	402,8	0,8	***1,0***
Si 2p	103,2	24,2	***28,6***	103,5	24,1	***28,8***
Al 2p	74,5	2,6	***3,1***	75,0	2,7	***3,2***
Ti 2p	459,8	0,6	***0,7***	459,4	0,4	***0,5***

U.C: unité cellulaire

Tableau 2: Résultats XPS obtenus pour Titanyl/K-FER et TiO_2/K-FER.

Préc K+	**Titanyl/K-FER**			**TiO_2/K-FER**		
éléments	E.L. /eV	%At	***Atome / U.C.***	E.L. / eV	%At	***Atome / U.C.***
C 1s	285,0	24,5	***30,0***	285,0	16,1	***19,0***
K 2p	294,8	1,5	***1,8***	294,6	1,7	***2,1***
O 1s	532,8	49,1	***60,2***	532,9	54,6	***64,3***
N 1s	399,7	0,6	***0,8***	-	-	-
Si 2p	103,4	21,7	***26,6***	103,7	24,9	***29,3***
Al 2p	74,6	2,3	***2,8***	75,0	2,5	***2,9***
Ti 2p	459,4	0,4	***0,5***	459,3	0,3	***0,3***

U.C: unité cellulaire

Pour interpréter ces résultats, nous pouvons nous référer à l'équation de la réaction suivante associée à l'échange cationique du NH_4^+ de la zéolithe:

$$M^+_{(s)} + Ti = O^{2+}_{(s)} + 3NH_4{}^+_{(z)} \leftrightarrow M^+_{(z)} + Ti = O^{2+}_{(z)} + 3NH_4{}^+_{(s)} \qquad \text{Eq. 4}$$

avec M = K^+ ou NH_4^+.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Avant et après échange, le rapport atomique (cations compensateurs de charge)/(aluminium) doit être égal à 1 puisque chaque déficit de charge lié à la présence d'un Al est compensé par une charge positive apportée par le cation compensateur de charge. Dans le cas présent de la zéolithe NH_4-FER, le rapport atomique théorique est $(NH_4^+{}_{(z)})/Al = 1$ avant échange alors qu'après l'échange, ce rapport devient $(M + N + 2\ Ti) / Al \approx 1$ avec M le cation du précurseur (K^+ ou NH_4^+) et N le nombre d'atomes d'azote restant après échange provenant du cation compensateur de charge NH_4^+ présent dans la zéolithe avant l'échange. La présence de N après l'échange est prise en compte pour envisager un échange non total du cation extra réseau initialement présent. Le facteur 2 devant Ti est dû à la charge « +2 » portée par l'espèce $TiO^{2+\cdot}$ Les résultats XPS montrent que l'ordre de grandeur attendu est bien obtenu puisque les valeurs des rapports atomiques avec les précurseurs NH_4^+ et K^+ sont respectivement de 1,05 et 1,31.

De plus, les résultats présentés dans le tableau 2 montrent que pour la réaction à partir du précurseur K^+, des traces d'azote sont toujours présentes dans la forme titanyl/ K-FER avant calcination soit à cause d'un échange incomplet, soit à cause de la présence d'une contamination de l'échantillon. Avec le précurseur NH_4^+ (tableau 1), l'azote est également détecté après l'échange mais dans ce cas N provient non seulement de la nature du précurseur mais aussi du cation compensateur de charge de la zéolithe de départ et par conséquent, aucune conclusion ne peut être avancée quant à l'efficacité de l'échange. Après calcination, N n'est plus détecté avec le précurseur K^+ mais est toujours observé avec le précurseur NH_4^+. Ce résultat est difficilement explicable puisque l'azote devrait être évacué dans les deux cas à 450 °C sous forme de NH_3 (g).

Enfin, les résultats montrent que l'utilisation de l'un ou l'autre des précurseurs ne permet pas d'influencer l'efficacité de l'échange. En effet, la teneur en titane dans la FER reste inférieure à 0,5% atomique après la réaction d'échange et la calcination pour chacun des cas.

c. Diffraction des rayons X (DRX)

En complément des techniques précédentes, la diffraction des rayons X est un outil indispensable dans la caractérisation des matériaux ordonnés. La Figure 6 montre les diffractogrammes obtenus pour les échantillons de NH_4-FER avant échange, de titanyl/NH_4-

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

FER après échange et de TiO_2/H-FER après calcination. Le diffractogramme de TiO_2 anatase est présenté comme référence.

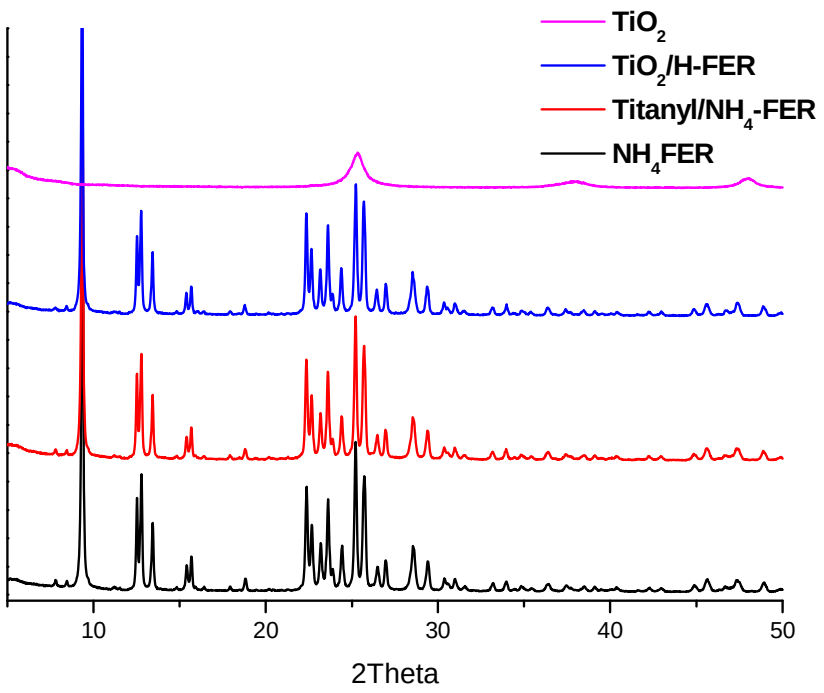


Figure 6 : Diffractogrammes obtenus pour NH_4-FER, Titanyl/NH_4-FER, TiO_2/H-FER et TiO_2 anatase.

L'examen des ces diffractogrammes montre que la structure cristalline de la zéolithe n'est pas altérée par l'échange ionique et par la formation de TiO_2 lors de l'étape de calcination à 450°C sous argon. [22] Les diffractogrammes de titanyl/NH_4-FER et de TiO_2/H-FER sont en effet identiques au spectre DRX de la zéolithe de départ, NH_4-FER. De plus, par comparaison avec le diffractogramme de l'anatase, notons qu'aucune des raies attendues pour TiO_2 n'est observée sur le diffractogramme de TiO_2/H-FER. Ce résultat n'est pas surprenant eu égard à la faible quantité de Ti présente dans l'échantillon qui a été mise en évidence par les analyses XPS. L'absence de raies caractéristiques de TiO_2 sur les diffractogrammes pourrait aussi être expliquée par la présence de TiO_2 sous forme amorphe ou sous forme cristallisée mais à une taille/quantité inférieure à la limite de détection de l'appareil (2 nm / 3-5 % massique). [23-25] La non altération de la structure de la zéolithe est également confirmée pour les échantillons titanyl/K-FER et TiO_2/K-FER.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

d. Spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse

Les spectres d'absorption UV-visible enregistrés en réflexion diffuse pour les échantillons de TiO_2/HFER et TiO_2/KFER calcinés sont présentés sur la figure 7. Les spectres de la FER seule et de TiO_2 sont également montrés afin de servir de références. Les spectres relatifs à TiO_2/FER montrent une bande large d'absorption dans la région 225-300 nm. Cette bande n'apparaît pas sur le spectre de la zéolithe seule mais est observée sur celui de l'anatase. Elle est attribuée à une contribution de TiO_2 correspondant au passage d'un électron d'une orbitale moléculaire 2p de l'oxygène vers une orbitale 3d du titane. [27,28] Un déplacement de la longueur d'onde du maximum d'absorption vers les plus basses longueurs d'onde est aussi observé sur les spectres de TiO_2/FER par rapport à TiO_2 anatase. Ce décalage, lié à la diminution de la taille des particules (« quantum size effects ») serait dû au confinement des transporteurs de charges qui induit un changement des propriétés optiques des petites particules de TiO_2. [29] Dans ce contexte, comme la taille des particules d'anatase de référence est égale à 9 nm et comme expérimentalement les longueurs d'onde des maximums d'absorption pour TiO_2/H-FER et TiO_2/K-FER sont inférieures à celle de TiO_2 anatase, nous pouvons supposer que la taille des clusters de TiO_2 formés dans la zéolithe est inférieure à 9 nm.

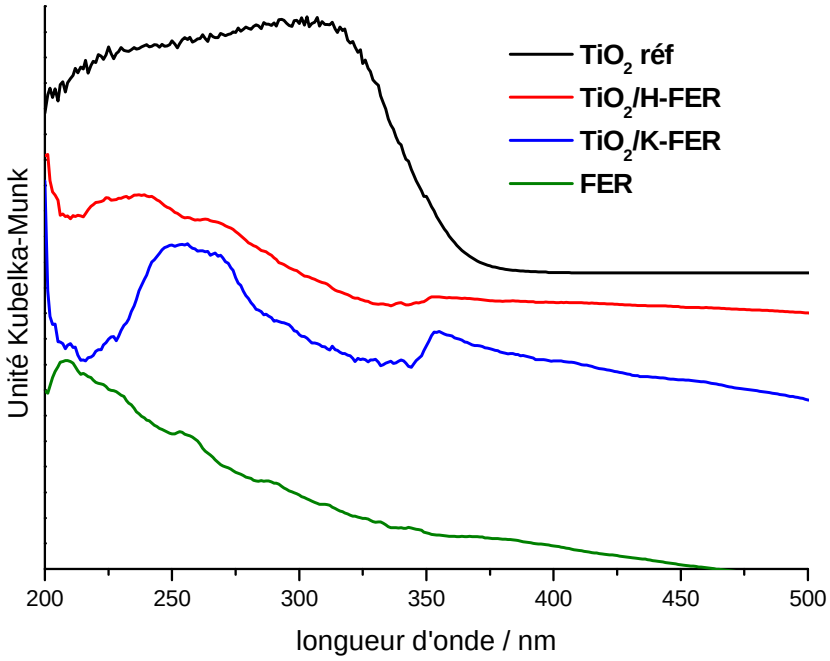


Figure 7 : Spectres UV-visible en réflexion diffuse de la FER, TiO_2/K-FER, TiO_2/H-FER et TiO_2 anatase.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

De plus, pour avoir une valeur approximative des énergies de transition entre la bande de valence et celle de conduction (bande interdite) pour TiO_2 dans les différents échantillons, nous avons effectué une extrapolation linéaire selon la méthode utilisée par Satoh et al. basée sur le diagramme de Tauc (figure 8) qui consiste à tracer l'énergie en fonction de $(K.h.\nu)^{1/2}$, la puissance ½ étant pour les semi-conducteurs de bande interdite indirecte, K l'unité Kubelka-Munk, h la constante de Planck et ν la fréquence. [17] Une fois le graphique de Tauc tracé, la valeur de l'énergie de la bande interdite se trouve à l'intersection de l'axe des abscisses avec la droite tangente à la partie linéaire de la courbe.

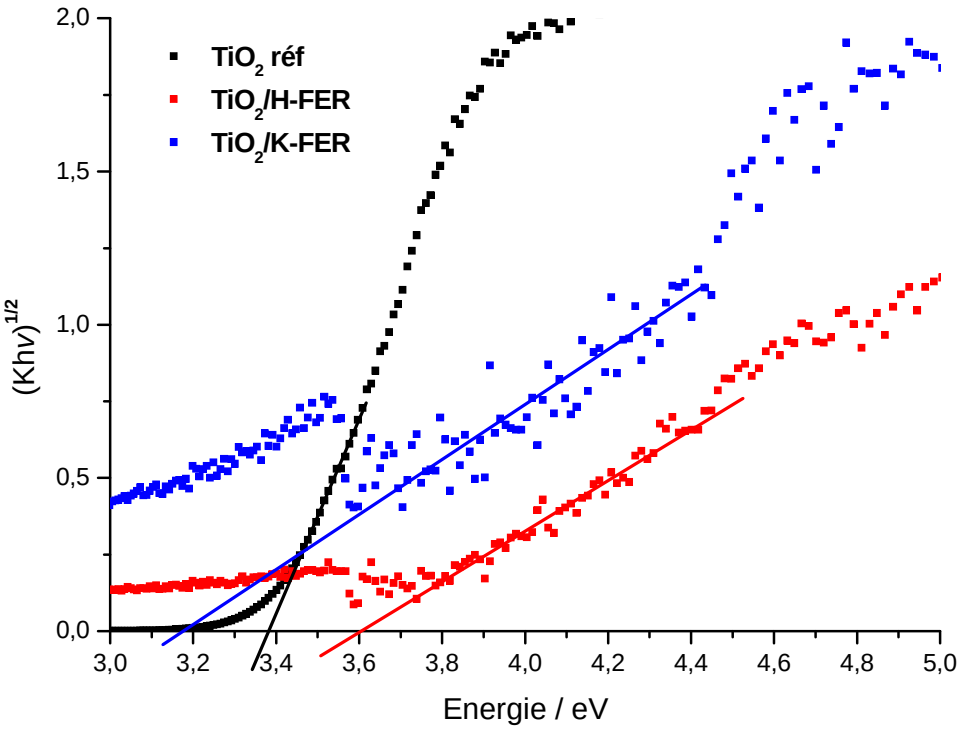


Figure 8 : Graphique de Tauc des bandes interdites indirectes pour TiO_2 anatase (noir), TiO_2/H-FER (rouge), TiO_2/K-FER (bleu).

Les valeurs obtenues en termes de longueurs d'onde et d'énergies pour TiO_2/FER (K et H) et TiO_2 anatase sont rassemblées dans le tableau 3.

Tableau 3: Longueurs d'onde et énergies de la bande interdite de TiO_2/H-FER, TiO_2/K-FER et TiO_2 anatase.

	TiO_2/H-FER	**TiO_2/K-FER**	**TiO_2 anatase**
Maximum d'absorption / nm	256	259	310
Bande interdite / eV	3,60	3,17	3,38

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Les résultats montrent que l'incorporation de TiO_2 dans la zéolithe provoque une augmentation de l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur pour TiO_2/H-FER mais pas pour TiO_2/K-FER. Ces valeurs d'énergies de transitions plus élevées peuvent être dues à la faible cristallinité de TiO_2 et/ou à la présence de défauts de structure agissant comme centres de recombinaison. [21]

e. Isothermes de sorption

Afin de mettre en évidence une modification éventuelle de la porosité des zéolithes après échange et formation des clusters de TiO_2, nous avons réalisé des mesures des isothermes de sorption par adsorption de N_2 inerte chimiquement et de taille appropriée pour pénétrer dans les pores. Les isothermes obtenus pour TiO_2/H-FER et NH_4-FER (référence) sont présentées sur la figure 9.

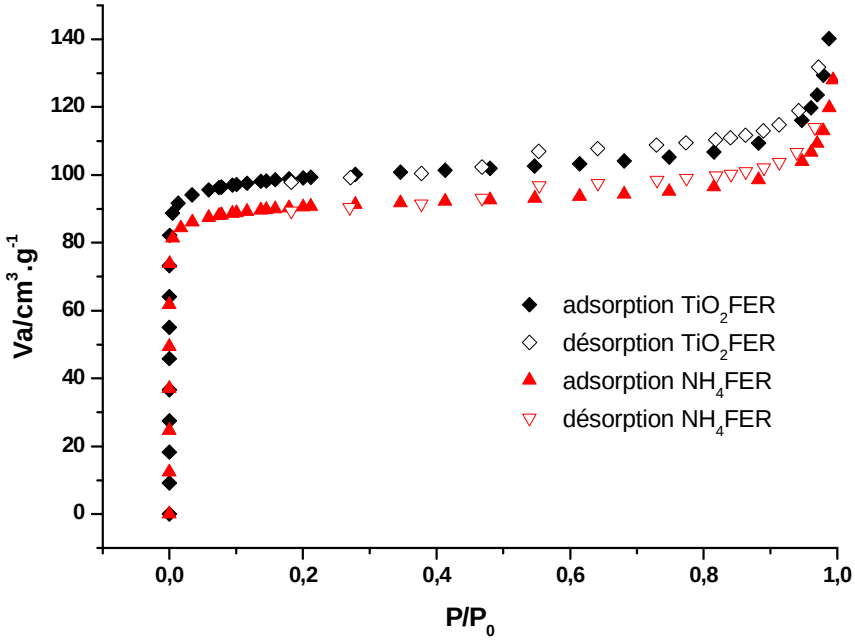


Figure 9 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote des composés NH_4-FER et TiO_2/H-FER.

La figure 9 présente pour les deux échantillons un isotherme de type 1 caractéristique des matériaux microporeux. Le tableau 4 regroupe les différentes informations obtenues à partir des isothermes de sorption.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Tableau 4: Résultats obtenus à partir des isothermes d'adsorption de N_2 de TiO_2/H-FER et NH_4-FER.

Echantillons	A_{BET} $m^2.g^{-1}$	A_{ext} $m^2.g^{-1}$	Vt $cm^3.g^{-1}$	Vmicro $cm^3.g^{-1}$	Vmeso $cm^3.g^{-1}$	Diam meso nm
TiO_2FER	393	25	0,238	0,143	0,095	12,6
NH_4FER	362	18	0,198	0,132	0,066	11,1

L'échantillon de TiO_2/H-FER présente une augmentation de la surface spécifique (A_{BET}) et de la surface extérieure (A_{ext}) par rapport à la zéolithe NH_4FER. Ce phénomène peut s'expliquer par la présence sur la surface externe et à l'embouchure des pores de particules de TiO_2. La très faible augmentation du volume total peut s'expliquer par un élargissement des pores dû à la présence du S-C. Nous pouvons noter une faible augmentation du volume mésoporeux qui peut être attribuée à une légère perte de cristallinité de la zéolithe indiquant la présence de mésopores. La formation de nanoparticules provoque la création d'une nouvelle porosité mais qui reste très faible au regard de la zéolithe de départ.

L'ensemble des résultats de caractérisation des nouveaux matériaux à base de zéolithe FER montre bien la faisabilité de la synthèse de TiO_2 par échange cationique d'un précurseur de titane avec la zéolithe. Cependant, il apparaît à la vue des résultats que pour cette zéolithe, le pourcentage de titane inséré reste relativement faible. De plus, la spectroscopie UV-visible et l'isotherme de sorption mettent en évidence la formation a priori de nanoparticules présentes à l'extérieur des pores de la zéolithe.

III.1.1.2 Na_nZSM-5 (avec n=3,4 pour Si/Al=27 et n=6,6 pour Si/Al=13,5)

Le deuxième type de structure étudiée est la ZSM-5. Les zéolithes utilisées contenant des cations extra réseau Na^+ ont été soumises au même protocole de synthèse que celui décrit précédemment. Cependant, pour cette morphologie, nous avons étudié également l'effet de la teneur en aluminium afin de déterminer son influence sur l'échange ionique et la quantité de titane incorporée par la zéolithe après la synthèse. La procédure d'échange ionique avec les solutions d'oxalate d'ammonium et de potassium de titane puis l'étape de calcination doivent conduire à la formation de composés du type TiO_2/H-ZSM-5 et TiO_2/K-ZSM-5 (Si/Al = 27 et 13,5).

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

a. Absorption infrarouge par réflexion diffuse (DRIFT)

Après l'échange, le processus de calcination a été reproduit *in situ* à l'aide de l'accessoire de réflexion diffuse du spectromètre infrarouge. Les spectres présentés sur la figure 10 montrent l'évolution du composé titanyl/(NH_4)-ZSM-5 (Si/Al=13,5) de 25°C à 450°C puis après refroidissement à l'ambiante.

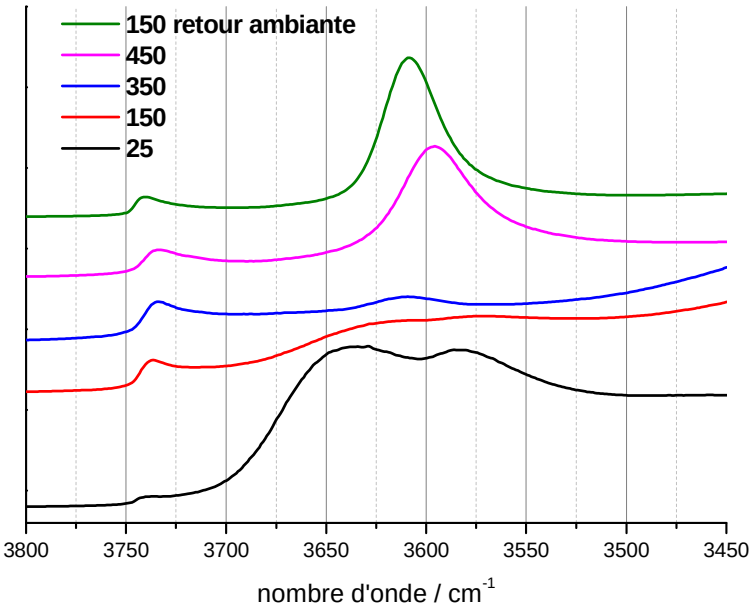


Figure 10 : Evolution des spectres DRIFT observée en fonction de la température lors du chauffage de titanyl/(NH_4)-ZSM-5 (Si/Al=13,5).

Pour cet échantillon, nous avons utilisé l'oxalate d'ammonium de titane comme précurseur et l'échange initial entraine la substitution des ions Na^+ par les ions $Ti{=}O^{2+}/NH_4^+$. Sur les spectres présentés, nous retrouvons les bandes caractéristiques des vibrations d'élongation Si-OH des silanols terminaux à 3736 cm^{-1} pour toutes les températures. A 450°C puis après retour à la température ambiante, les vibrations d'élongation ν(OH) des groupements –OH pontant des sites acides de Brønsted Si-OH-Al sont clairement observées à 3596 cm^{-1} (450°C) puis à 3608 cm^{-1} (25°C). [23] L'observation de cette dernière bande confirme le départ de $NH_{3(g)}$ lors de la montée en température et le remplacement de NH_4^+ par un proton qui forme une liaison OH dans le réseau du composé TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al= 13,5) obtenu. L'examen du spectre à plus bas nombres d'onde montre que les vibrations d'élongations antisymétriques à 1070 cm^{-1} de Ti-O-Ti sont très difficiles à différencier de celles de Si-O-Si et Si-O-Al (non montré). [13]

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

La même expérience réalisée avec la zéolithe à plus faible teneur en Al (Si/Al = 27) donne des valeurs analogues et aboutit à la formation de TiO_2/ H-ZSM-5 (non montré).

Après échange avec le précurseur à base de potassium, les composés titanyl/K-ZSM-5 ont été soumis à la même procédure. Les spectres de la figure 11 enregistrés à différentes températures avec titanyl/K-ZSM-5 (Si/Al=27) montrent la bande caractéristique des silanols terminaux à 3742 cm^{-1}.

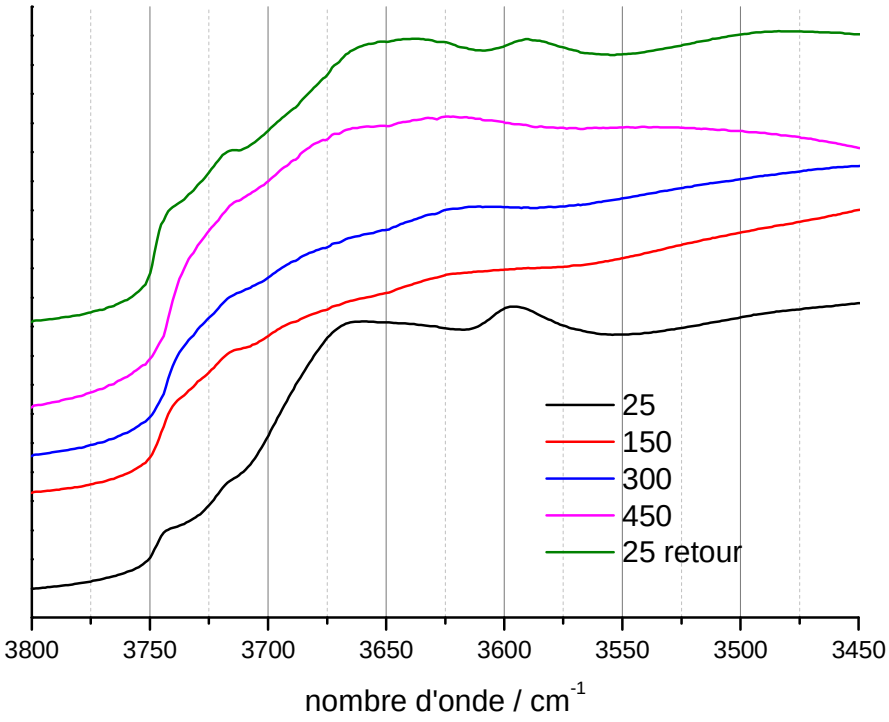


Figure 11 : Evolution des spectres DRIFT observée en fonction de la température lors du chauffage de titanyl/K-ZSM-5 (Si/Al=27).

Notons cependant, sur le spectre vert, deux bandes de faible intensité entre 3700 et 3500 cm^{-1} probablement dues à la présence d'eau lors du retour à la température ambiante. Une autre bande peu intense est observée à 3720 cm^{-1} pour les températures les plus basses (25°C, 150°C et après retour à l'ambiante) et est attribuée à des défauts de site à la surface de la zéolithe et de TiO_2 sur lesquels des molécules d'eau peuvent s'adsorber. [30-32] Des résultats analogues sont observés pour le composé titanyl/K-ZSM-5 (Si/Al=13,5). Aucune différence ne peut être mise en évidence par cette technique pour préciser l'effet de la teneur en Al.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

b. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

Dans un premier temps, nous présentons les résultats obtenus avec le précurseur ammonium après l'échange ionique pour l'échantillon avant calcination (titanyl/(NH_4)-ZSM-5) et après chauffage (TiO_2/H-ZSM-5) pour deux taux d'aluminium distincts : Si/Al=13,5 et 27. La figure 12 présente le spectre enregistré pour TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5) sur lequel nous pouvons observer des pics à 460,4 et 465,6 eV correspondant aux énergies de liaison pour Ti $2p_{3/2}$ et Ti $2p_{1/2}$ en accord avec la bande attendue pour TiO_2 (458,5 eV pour Ti $2p_{3/2}$). [16] La même tendance est observée pour TiO_2/K-ZSM-5 (Si/Al= 27) et TiO_2/K-ZSM-5 (Si/Al= 13,5) avec une valeur d'énergie de liaison de Ti $2p_{3/2}$ supérieure à celle de l'anatase.

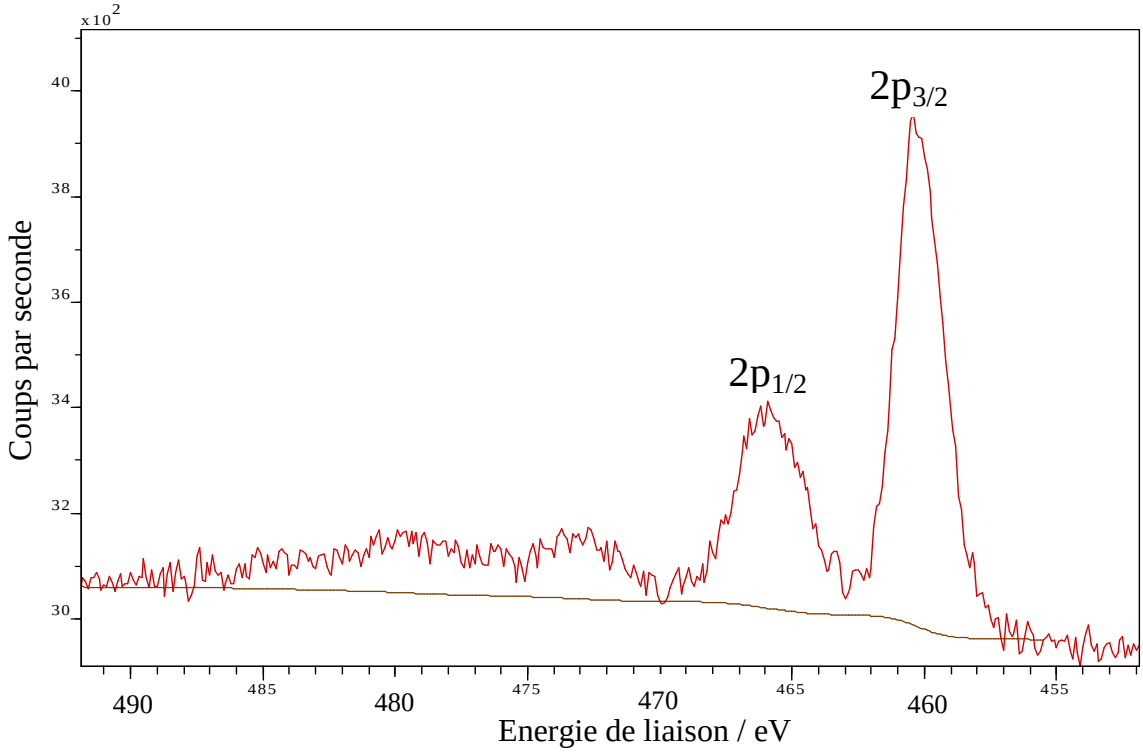


Figure 12 : Spectre XPS de Ti 2p pour TiO_2/H-ZSM-5 (Si/A1= 13,5).

Les résultats obtenus après échange avec l'oxalate d'ammonium de titane sont regroupés dans le tableau 5 pour titanyl/(NH_4)-ZSM-5 et TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al= 27 et 13,5). Dans les deux cas, la présence de carbone liée à une contamination extérieure n'est pas à prendre en compte. Il apparaît au travers des résultats que les cations Na^+ ne sont pas détectés par cette technique ce qui tend à démontrer que l'échange est quantitatif et que les ions Na^+ ont été remplacés par NH_4^+ et $Ti{=}O^{2+}$. Les études menées par Chu et Dwyer sur les propriétés d'échange ionique de la zéolithe ZSM-5 ont en effet montré que cette zéolithe était très

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

sélective pour l'ion NH_4^+ par rapport à l'ion Na^+. [33] En revanche, il a été montré que la sélectivité varie très peu avec le rapport Si/Al. [34]

Tableau 5 : Résultats XPS obtenus pour Titanyl/NH_4-ZSM-5 et TiO_2/H-ZSM-5.

Préc NH_4^+	**Titanyl /(NH_4)-ZSM-5**				**TiO_2/H-ZSM-5**			
	Si/Al=27		Si/Al=13,5		Si/Al=27		Si/Al=13,5	
éléments	BE /eV	%At ***Atome/U.C.***	BE /eV	%At ***Atome/U.C.***	BE /eV	%At ***Atome/U.C.***	BE /eV	%At ***Atome/U.C.***
C 1s	284,9	9,9 ***29,7***	285,1	10,7 ***32,9***	285,0	4,8 ***14,4***	285,0	9,6 ***29,7***
O 1s	532,7	63,5 ***190,2***	533,0	61,9 ***190,3***	532,9	64,7 ***193,8***	533,1	60,5 ***186,0***
N 1s	402,8	0,6 ***1,8***	403,1	0,6 ***1,8***	403,3	0,4 ***1,2***	403,5	0,7 ***2,2***
Si 2p	103,4	24,7 ***74,0***	103,6	24,4 ***75,0***	103,6	28,8 ***86,3***	103,7	26,6 ***81,8***
Al 2p	74,4	0,7 ***2,1***	75,1	1,8 ***5,5***	74,9	0,9 ***2,7***	75,4	2,2 ***6,8***
Ti 2p	459,9	0,6 ***1,8***	460,3	0,6 ***1,8***	459,2	0,4 ***1,2***	460,4	0,5 ***1,5***

U.C: unité cellulaire

Le rapport atomique ($Na^+_{(z)}$)/Al qui est égal à 1 avant l'échange et qui devient (M + Na^+ + 2 Ti) / Al après l'échange devrait aussi être égal à 1 avec M = NH_4^+ et où Na^+ correspond au nombre d'ions sodium encore présents dans la zéolithe en cas d'échange incomplet. Les données issues des analyses XPS montrent que les rapports valent respectivement 2,6 pour titanyl/(NH_4)-ZSM-5 (Si/Al=27) et 1 pour titanyl/(NH_4)-ZSM-5 (Si/Al=13,5). Pour la zéolithe la plus riche en aluminium (Si/Al=13,5), le rapport démontre un échange total. De plus, le calcul du rapport atomique Si/Al obtenu par XPS est égal à 24,4/1,8 = 13,6 en accord avec la valeur annoncée. En revanche, pour la zéolithe ayant une plus faible teneur en Al (Si/Al=27), la valeur de 2,6 n'est pas cohérente et pourrait être liée à un excès de N inexpliqué ; le rapport Si/Al = 24,7/0,7 = 35,3 étant proche de la valeur annoncée qui est de 27. Notons également qu'après chauffage à 450 °C, l'azote est toujours observé pour les échantillons TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al= 27 et 13,5) alors que l'ammonium aurait dû être évacué sous forme $NH_{3(g)}$ pour donner H^+.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Le tableau 6 présente les résultats des analyses XPS pour les échantillons obtenus après échange avec le précurseur à base de potassium pour les deux composés titanyl/K-ZSM-5 et TiO_2/K-ZSM-5 (Si/Al=27 et 13,5).

Tableau 6 : Résultats XPS obtenus pour Titanyl/K-ZSM-5 et TiO_2/K-ZSM-5.

Préc K^+	**Titanyl /K-ZSM-5**				**TiO_2/K-ZSM-5**			
	Si/Al= 27		Si/Al= 13,5		Si/Al= 27		Si/Al= 13,5	
éléments	BE /eV	%At ***Atome/U.C.***	BE /eV	%At ***Atome/U.C.***	BE /eV	%At ***Atome/U.C.***	BE /eV	%At ***Atome/U.C.***
C 1s	285,1	9,0 ***27,3***	285,0	20,7 ***65,6***	285,0	10,3 ***31,3***	285,0	11,6 ***36,8***
O 1s	532,7	62,6 ***190,0***	532,8	52,6 ***166,7***	533,0	60,6 ***184,0***	532,8	58,0 ***183,8***
K 2p	294,4	1,2 ***3,6***	294,7	2,3 ***7,3***	294,4	1,3 ***4,0***	294,7	2,5 ***7,9***
N 1s	400,8	0,2 ***0,6***	-	-	-	-	-	-
Si 2p	103,5	25,5 ***77,4***	103,4	21,7 ***68,8***	103,7	26,3 ***79,8***	103,3	24,9 ***78,9***
Al 2p	74,4	0,8 ***2,4***	74,4	1,8 ***5,7***	74,5	0,7 ***2,1***	74,5	2,0 ***6,3***
Ti 2p	458,4	0,8 ***2,4***	459,2	1,0 ***3,2***	458,7	0,8 ***2,4***	459,0	1,0 ***3,2***

U.C: unité cellulaire

Les rapports atomiques (K^+ + Na^+ + 2 Ti) / Al, avec K^+ et Ti les cations provenant du précurseur et Na^+ le cation de la zéolithe avant échange, sont calculés après l'échange et valent respectivement 3,5 et 2,4 pour Si/Al=27 et 13,5 ; les valeurs calculées des rapports Si/Al étant proches des valeurs attendues.

La présence d'azote observée avant calcination pour le composé le moins riche en Al est probablement due à une pollution atmosphérique.

L'absence de Na^+ tend à démontrer que l'échange est total mais les valeurs des rapports atomiques relativement élevées par rapport à la valeur de 1 attendue ne sont pas expliquées. Néanmoins, il est connu que la zéolithe est sélective pour le cation entrant K^+ par rapport à celui sortant. Matthews et Rees ont en effet montré que tous les ions Na^+ de Na-ZSM-5 sont remplacés par les autres cations de la famille des métaux alcalins quel que soit le rapport Si/Al. [33] Les cations présentant un plus grand rayon ionique sont favorisés par le

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

champ de force du site anionique des zéolithes alumino-silicates. [34] De plus, K^+ possède une plus faible énergie d'hydratation que Na^+ (77,0 < 97,0 kcal.mol^{-1}). [33]

Nous pouvons noter qu'il n'y a pas vraiment d'augmentation du pourcentage atomique de Ti lorsque la teneur en aluminium de la zéolithe augmente. Par contre, la teneur en Ti semble plus importante (0,8-1 % at.) lorsque l'oxalate de potassium de titane est utilisé comme précurseur par rapport à celle détectée pour le précurseur à base d'ammonium (0,4-0,5 % at.). Nous constatons en outre que quand la quantité de titane dans la zéolithe augmente, l'énergie de liaison Ti 2p diminue et tend à se rapprocher de celle de TiO_2.

Aucune information directe ne peut être apportée pour expliquer l'excès de cations mesuré mais il n'est pas exclu que ces cations soient présents en surface sous forme d'agrégats.

c. Diffraction des rayons X

La figure 13 montre les diffractogrammes obtenus pour les échantillons de $Na_{3.4}$-ZSM-5 (Si/Al= 27) avant échange cationique, de titanyl/(NH_4)-ZSM-5 (Si/Al= 27) après échange et de TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al= 27) après calcination.

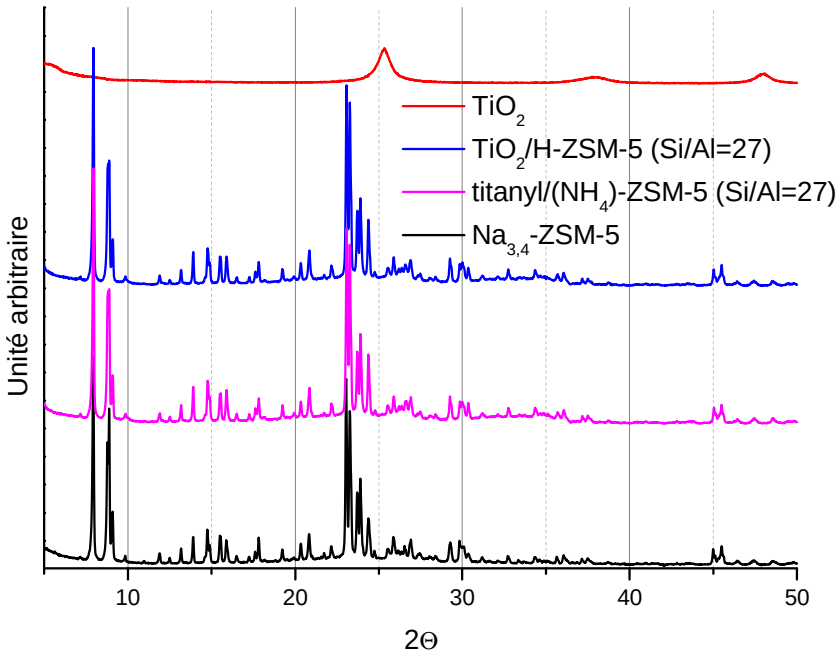


Figure 13 : Diffractogrammes de $Na_{3.4}$-ZSM-5, titanyl/(NH_4)-ZSM-5, TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al= 27) et TiO_2 anatase.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Ces trois diffractogrammes sont identiques ce qui démontre que la structure cristalline de la zéolithe n'est pas perturbée par l'échange et la montée en température. De plus, la comparaison avec le diffractogramme de TiO_2 pris en référence montre qu'aucun pic de TiO_2 ne peut être mis en évidence sur les spectres des composés zéolithiques contenant le semi-conducteur. La faible teneur en Ti détectée par XPS peut expliquer ce résultat. TiO_2 peut aussi être présent sous forme amorphe ou sous forme cristallisée mais à une taille inférieure à la limite de détection de l'appareil. [23-25]

Des résultats similaires sont obtenus pour les échantillons titanyl/(NH_4)-ZSM-5, TiO_2/H-ZSM-5 avec Si/Al=13,5, ainsi que pour titanyl/K-ZSM-5 et TiO_2/K-ZSM-5 (Si/Al=27 et 13,5).

d. Spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse

La figure 14 montre les spectres enregistrés en réflexion diffuse pour tous les échantillons de TiO_2/M-ZSM-5 ($M^+ = H^+$ et K^+ ; Si/Al= 27 et 13,5) calcinés. Les spectres de la zéolithe Na-ZSM-5 de base et de TiO_2 sont également présentés comme références.

L'examen des spectres d'absorption des composés TiO_2/M-ZSM-5 (Si/Al=27 et 13,5) met en évidence l'apparition d'une nouvelle bande large entre 250 et 350 nm. Cette bande qui n'est pas observée pour la zéolithe seule est attribuée à TiO_2 par comparaison avec le spectre de l'anatase même si les maximums d'absorption pour tous les échantillons TiO_2/M-ZSM-5 (Si/Al=27 et 13,5) sont légèrement décalés vers les basses longueurs d'ondes par rapport à TiO_2 anatase.

Comme cela a été évoqué précédemment pour la FER, ce déplacement pourrait être associé à la diminution de la taille des particules de TiO_2. Selon cette hypothèse, la taille des clusters de TiO_2 formés dans la zéolithe devrait donc être inférieure à celle des particules d'anatase prises comme références, c'est-à-dire inférieure à 9 nm. De plus, les spectres montrent que la diminution de la teneur en Al de la zéolithe avec un Si/Al passant de 13,5 à 27 entraine un déplacement légèrement plus important vers les courtes longueurs d'onde. Ce résultat pourrait indiquer que l'augmentation du nombre de Ti dans la zéolithe pourrait conduire à l'agglomération de davantage de TiO_2 et donc à la formation de clusters légèrement plus gros lorsque la teneur en Al augmente.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

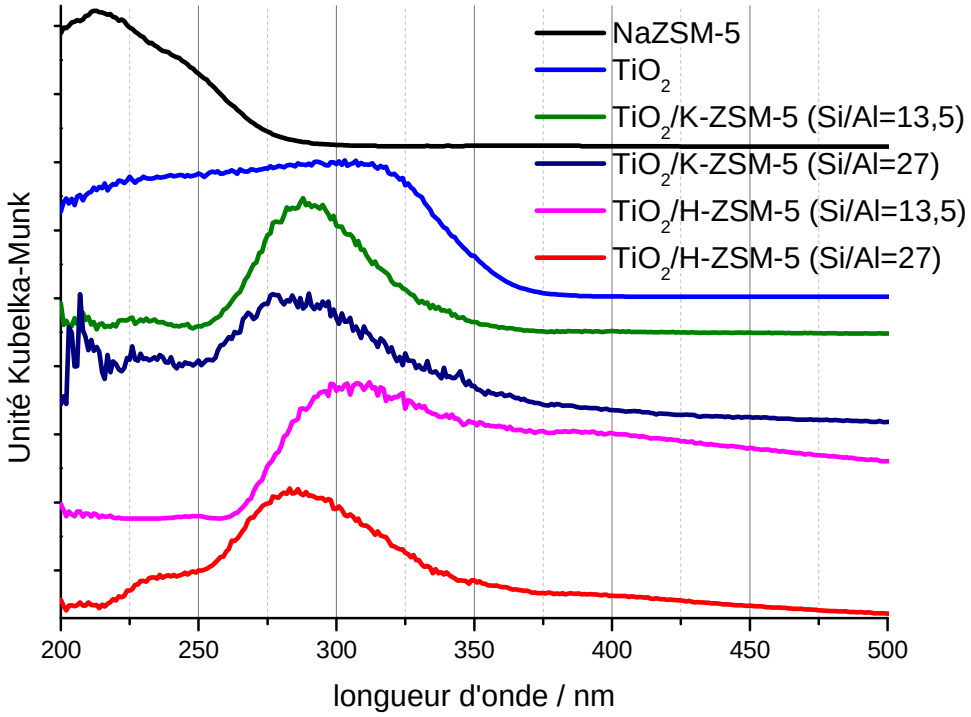


Figure 14 : Spectres d'absorption UV-visible de NaZSM-5, TiO_2/K-ZSM-5, TiO_2/H-ZSM-5 et TiO_2 anatase avec Si/Al=27 et 13,5.

A partir des spectres expérimentaux, nous avons ensuite déterminé l'énergie de la bande interdite en utilisant la méthode précédemment décrite pour la FER. Les valeurs obtenues pour tous les échantillons sont regroupées dans le tableau 7 et apparaissent très proches de celle de TiO_2 anatase.

Tableau 7 : Longueurs d'onde et énergies de la bande interdite de TiO_2/H-ZSM-5, TiO_2/K-ZSM-5 et TiO_2 anatase (avec Si/Al=27 et 13,5).

	TiO_2/H-ZSM-5		**TiO_2/K-ZSM-5**		**TiO_2 anatase**
	Si/Al=27	*Si/Al=13,5*	*Si/Al=27*	*Si/Al=13,5*	
Maximum d'absorption / nm	286	304	282	290	310
Bande interdite / eV	3,26	2,89	3,20	3,57	3,38

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

D'autre part, il a été établi récemment par Petkowich et al. qu'il existait une corrélation entre la teneur en Ti et la pente (vers les plus grande longueurs d'ondes) des spectres d'absorption UV-visible : plus la pente est forte, plus l'énergie de liaison de Ti 2p se rapproche de la valeur de la phase anatase. [21] De plus, la distribution de tailles des particules serait aussi plus homogène dans ce cas. Ainsi, à partir d'un certain taux de titane, il n'y aurait plus de différence entre le TiO_2 brut et le TiO_2 incorporé dans la zéolithe. [35] Les spectres obtenus dans cette étude semblent effectivement montrer que la pente des bandes observées pour TiO_2/M-ZSM-5 ($M^+ = H^+$ et K^+) avec Si/Al=13,5 est légèrement plus affirmée que pour TiO_2/M-ZSM-5 ($M^+ = H^+$ et K^+) avec Si/Al=27.

e. Microscopie électronique en transmission (MET)

La technique de microscopie électronique à transmission a été employée sur l'échantillon de TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al=27) afin d'obtenir localement des informations structurales comme l'emplacement des particules de semi-conducteurs. C'est pourquoi, des fines tranches de l'ordre de 50-70 nm du nouveau matériau ont été préparées par ultra-microtomie afin d'observer les nanoclusters de TiO_2 soit à l'intérieur de la zéolithe donc dans les canaux ou soit à l'extérieur en surface. Les observations sont toutefois soumises à certaines restrictions liées à la préparation d'échantillons de très faibles épaisseurs :

- la partie de l'échantillon aminci doit être représentative de l'ensemble,
- la préparation ne doit pas être endommagée par amorphisation, dislocation…
- la surface à observer doit être propre, conductrice et non magnétique.

Le cliché MET présenté sur la figure 15a montre grâce à l'analyse EDX (figure 15b), qu'il existe des zones avec (zone i3) et sans TiO_2 (zone 2b).

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

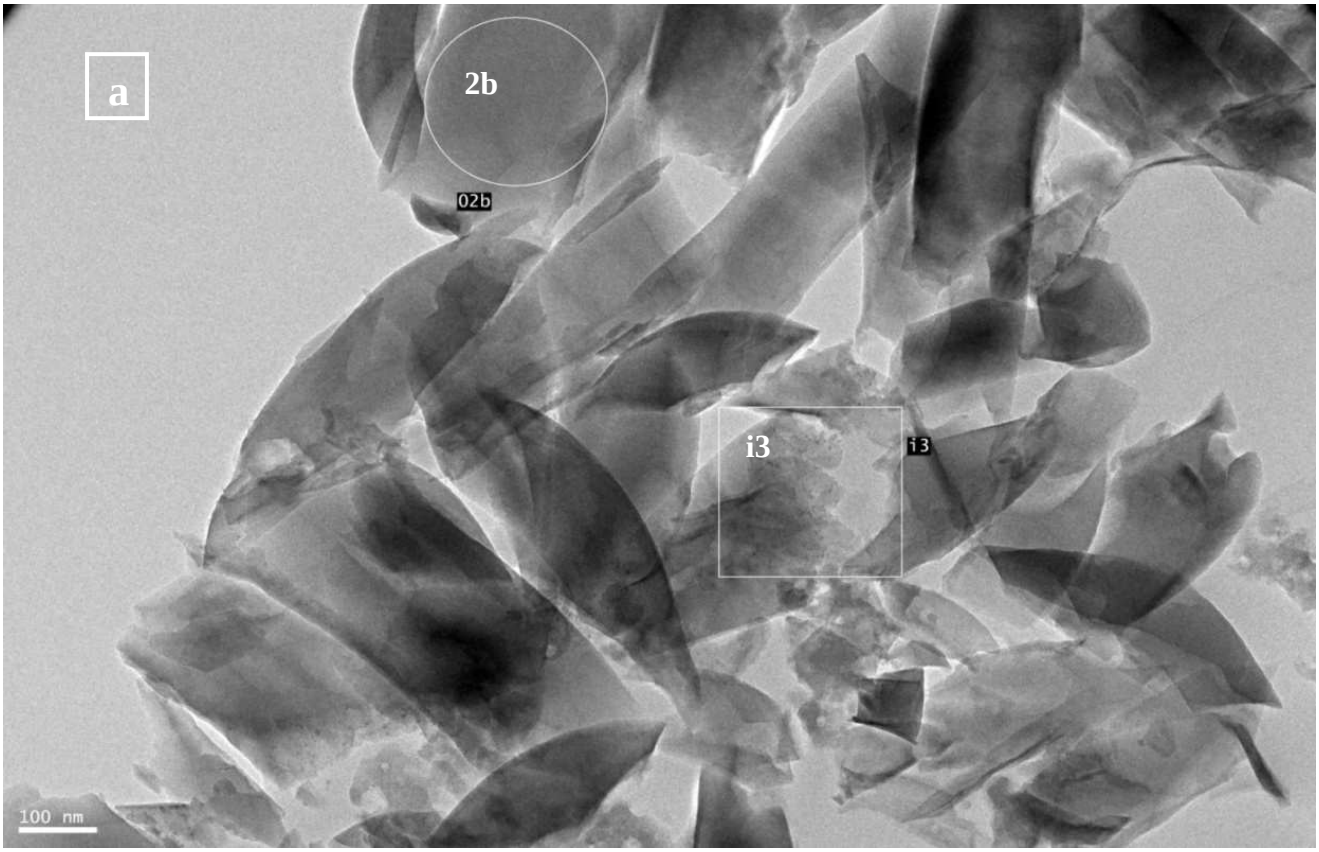


Figure 15a : microphotographie MET de TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al=27).

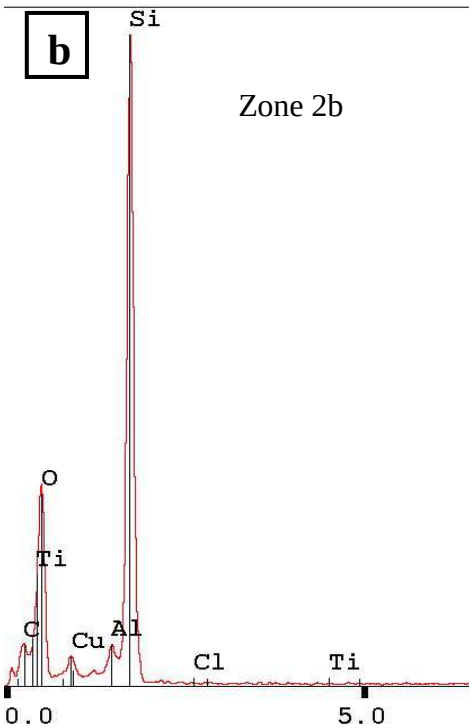


Figure 15b : spectre EDX de la zone 2 b.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Afin d'examiner plus précisément la zone i3 dans laquelle la présence de TiO_2 a été détectée, nous présentons une image avec un grossissement plus fort (figure 16a). Cette microphotographie montre la présence de particules sphériques au contraste plus sombre, celui-ci augmentant avec le numéro atomique Z. Ces particules sont attribuées à TiO_2 grâce a l'analyse EDX réalisée sur cette zone (figure 16b).

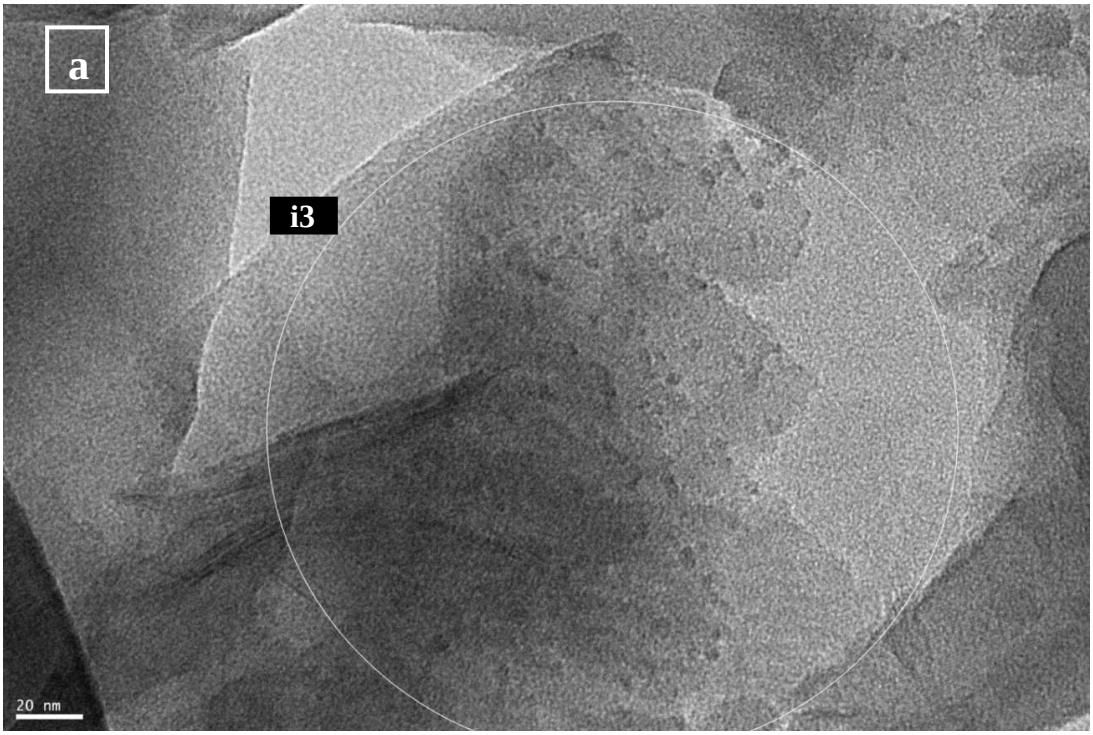


Figure 16a: microphotographie MET de la zone i3 de TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al=27).

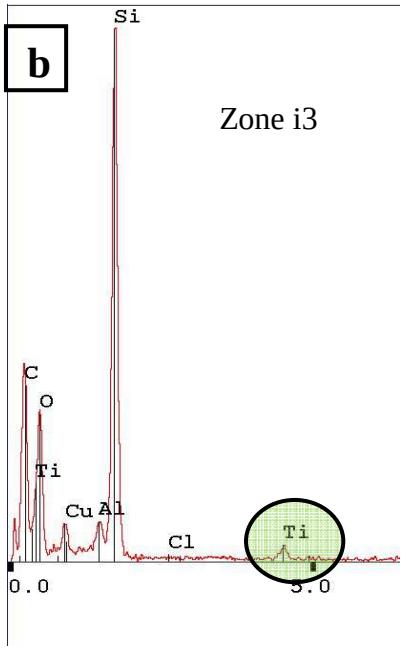


Figure 16b : spectre EDX de la zone i3.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Afin d'affiner la caractérisation de l'échantillon TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al=27), nous avons ensuite pris une photo haute résolution de ces clusters de TiO_2 (figure 17). En mesurant directement sur l'image la distance entre deux franges du réseau (ou en utilisant la transformée de Fourier de l'image), on accède directement à la distance des plans cristallins qui est de 3,5 Å, valeur caractéristique du plan réticulaire (101) de la phase anatase du TiO_2. [36,37]

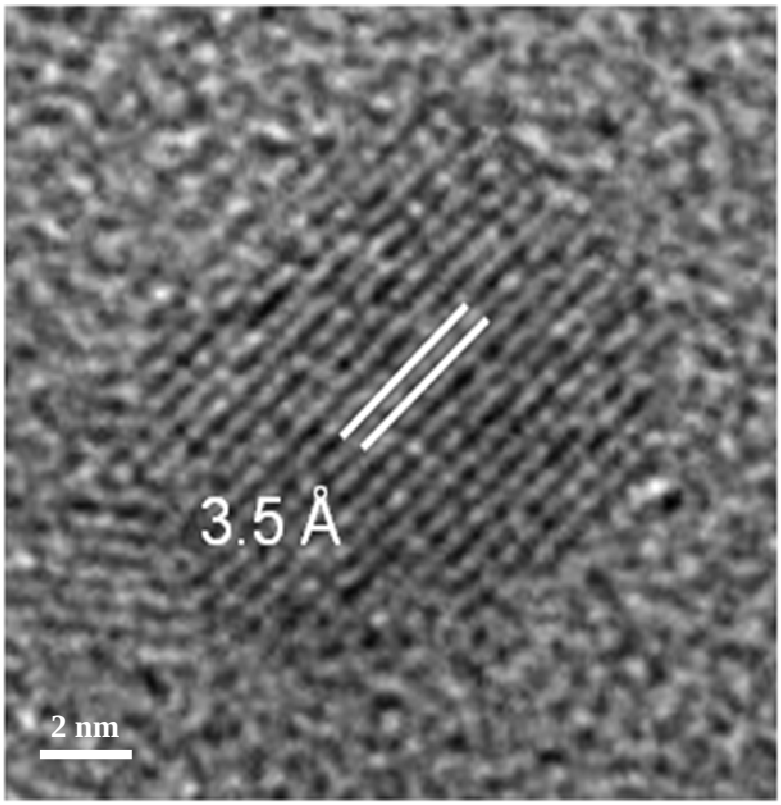


Figure 17 : image HRMET des particules sphériques observables sur l'échantillon de TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al=27).

La taille de ces particules varie entre 5 et 8 nm. Elles sont supposées être soit en surface de la zéolithe (figure 16a), soit à l'intérieur de la zéolithe comme dans l'image 18 où l'on peut observer les canaux de la zéolithe et la présence de taches plus sombres correspondant à des particules de TiO_2. Il est difficile parfois de faire la distinction entre ce qui est au dessus ou en dessous de l'image. La dispersion des particules se fait de façon hétérogène.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

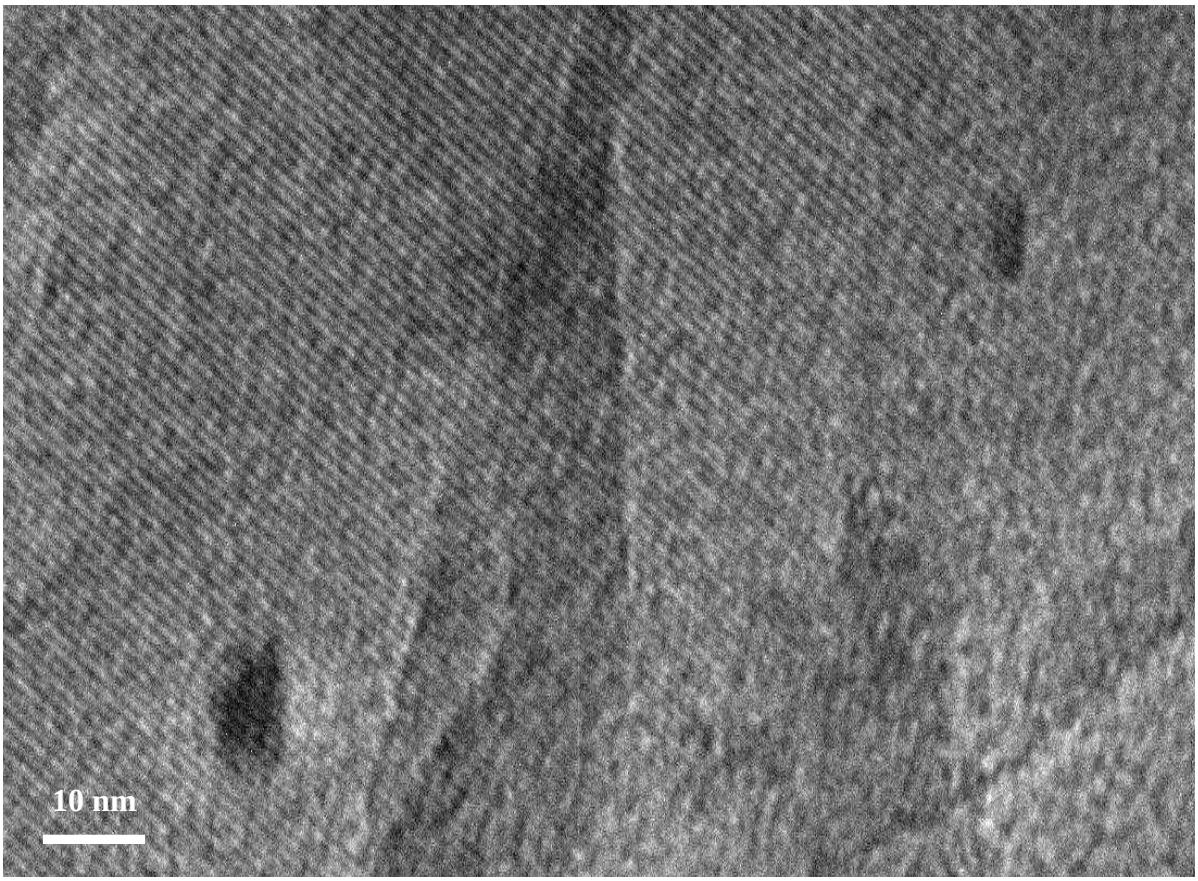


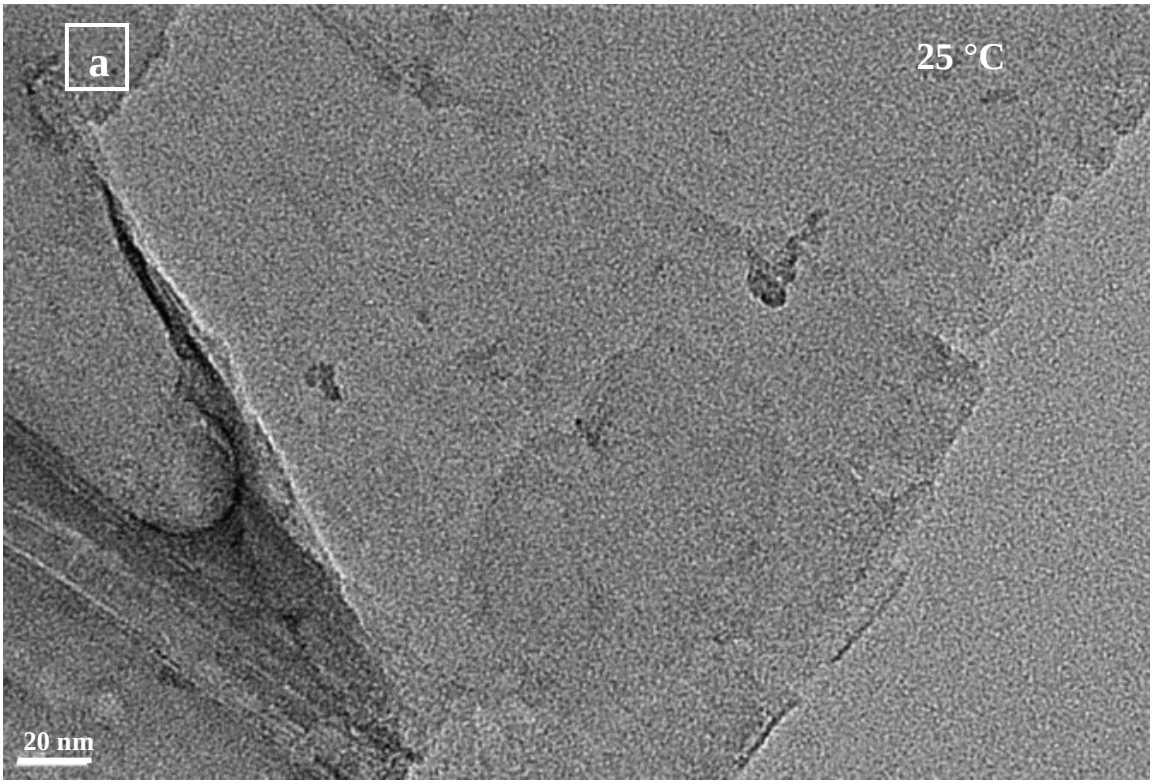
Figure 18 : Image MET de particules sphériques de TiO_2 et du réseau de l'échantillon TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al=27).

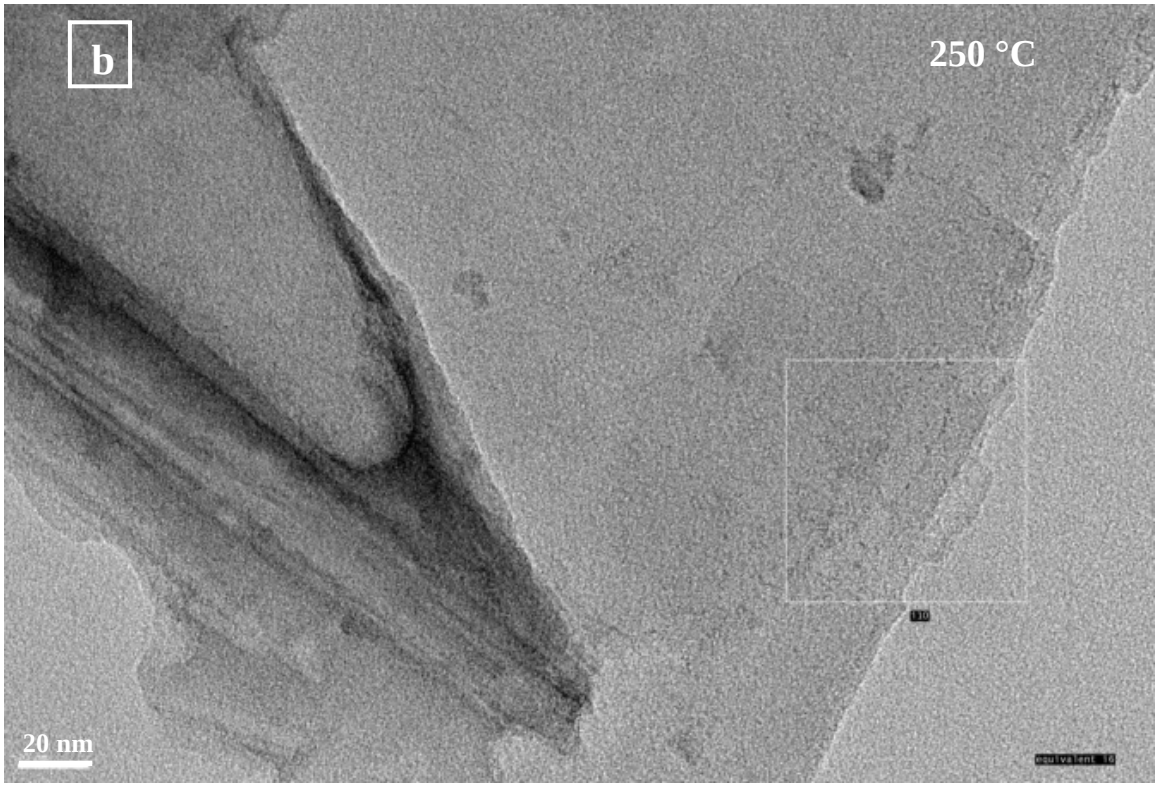
De plus, au travers de ces différentes photos, il apparait que la structure de la zéolithe est bien préservée puisque l'on observe le réseau de la zéolithe dans la majorité des cas.

Pour compléter la caractérisation de ces composés, nous avons ensuite mis à profit cette technique de microscopie électronique pour essayer de comprendre le mécanisme de formation des clusters de TiO_2. Ainsi, en partant de l'échantillon titanyl/NH_4-ZSM-5 (Si/Al=27), nous avons tenté de reproduire et de suivre *in situ* le processus de calcination de l'échantillon en enregistrant des photos MET entre 25°C et 450°C (figures 19 a, b, c, d).

© 2013 Tous droits réservés.

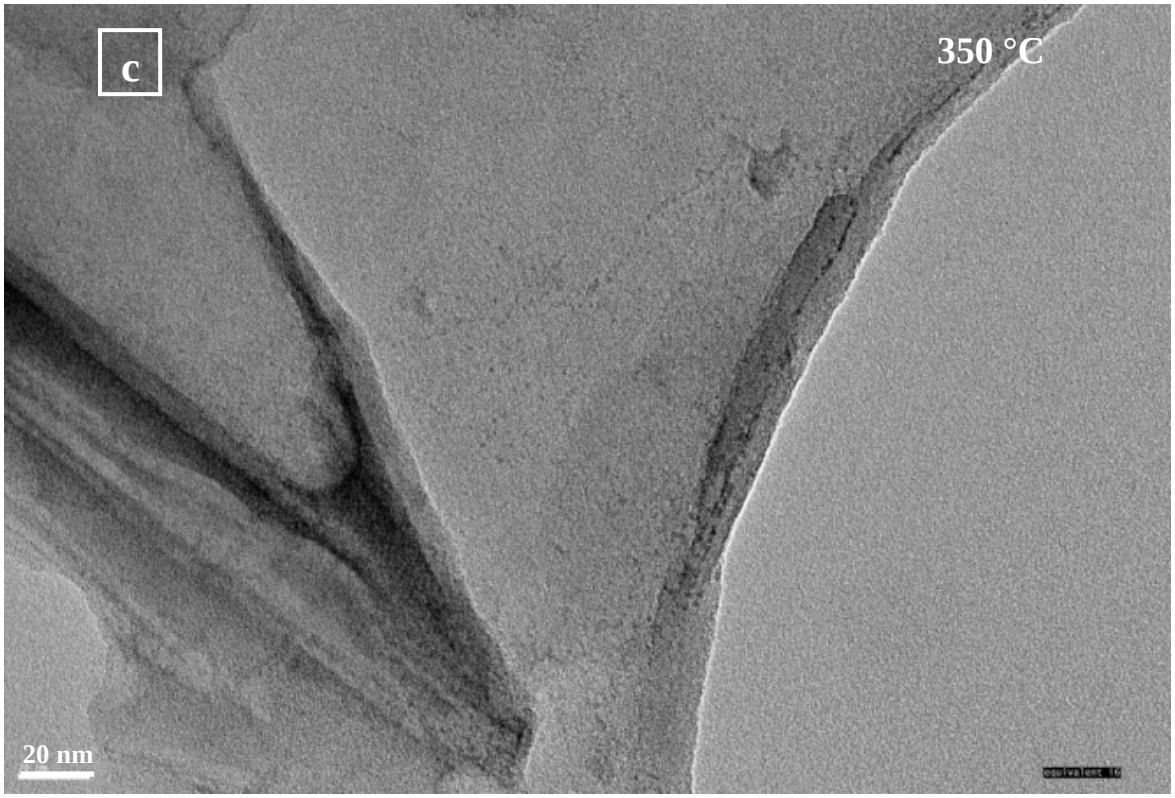
http://doc.univ-lille1.fr





© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr



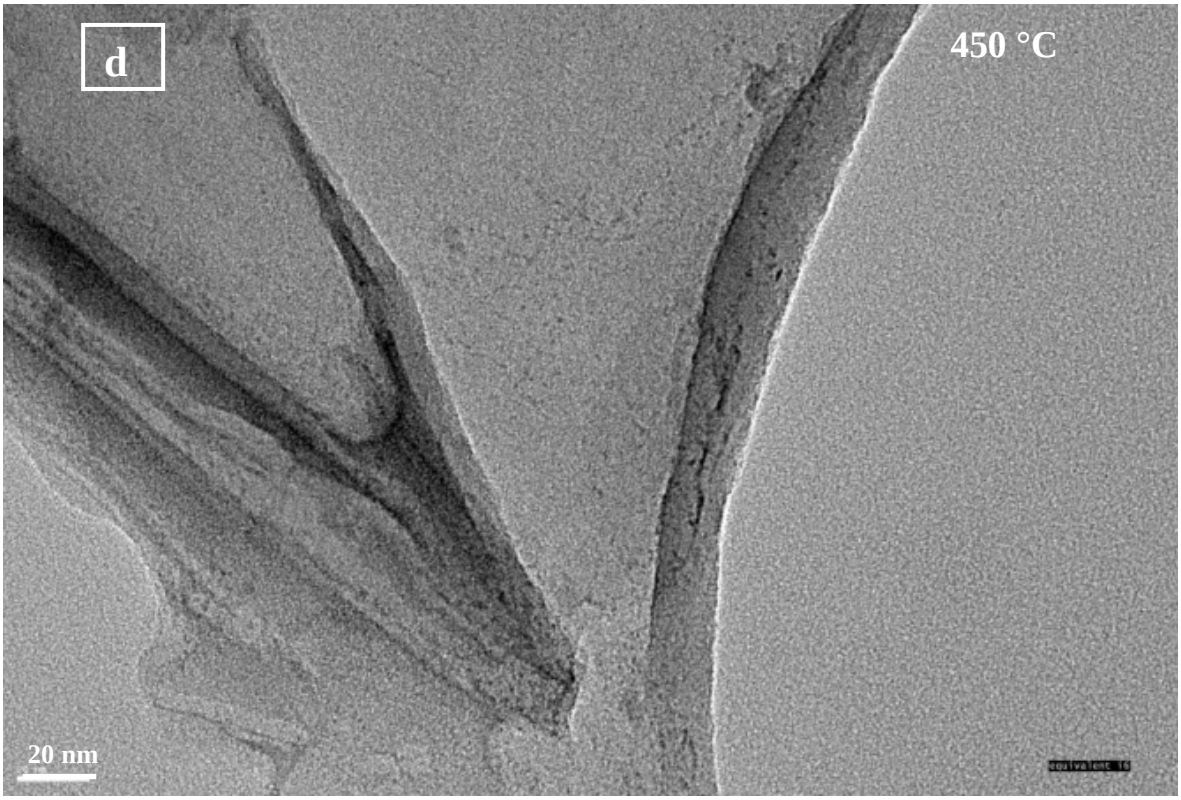


Figure 19 : Suivi *in situ* du processus de calcination de l'échantillon titanyl/NH_4-ZSM-5 (Si/Al=27) par imagerie MET à : a) 25 °C, b) 250 °C, c) 350 °C et d) 450 °C.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Les figures 19 a, b, c et d montrent les photos MET obtenues lors de la montée en température et la formation de TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al=27) à partir de titanyl/NH_4-ZSM-5 (Si/Al=27). Sur la photo de la figure 19a enregistrée à 25°C, aucune trace de particule de TiO_2 n'est visible. L'échantillon correspondant à ce cliché provient directement de l'échange entre la zéolithe et le précurseur, Ti étant supposé être sous la forme $Ti{=}O^{2+}$. A 120°C, nous obtenons la même réponse (non montré). En revanche, à 250 °C, quelques points plus contrastés commencent à apparaitre (figure 19b) et deviennent de plus en plus marqués pour des températures plus élevées (figures 19c et d). A 450°C, température de calcination des zéolithes échangées, la concentration de ces taches est clairement plus importante.

Le comportement observé sur ces images nous laisse penser que lors de la montée en température, une partie des Ti pourrait migrer vers la surface. Néanmoins, ces zones pour lesquelles nous observons la migration des particules restent minoritaires et sont difficilement observables.

Cette approche nous démontre donc la présence de TiO_2 à l'intérieur de la zéolithe et qu'une faible proportion migre vers les bouches de pores lors de l'augmentation de température.

La microscopie électronique en transmission nous a ainsi permis pour la première fois dans les caractérisations d'obtenir une preuve directe de l'existence d'agrégats de TiO_2 au sein de notre matériau. L'existence de nanoparticules est clairement démontrée, cependant l'observation directe d'agrégats au sein des canaux n'a pu être réalisée.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

f. Isothermes de sorption

L'utilisation des isothermes de sorption va ainsi nous permettre de répondre à cette question en permettant le calcul du volume poreux de la zéolithe. La figure 20 présente les isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 pour TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5) et de $Na_{6,6}$-ZSM-5. La différence entre les isothermes de la zéolithe seule et de la zéolithe contenant TiO_2 est plus marquée que pour la ferrierite.

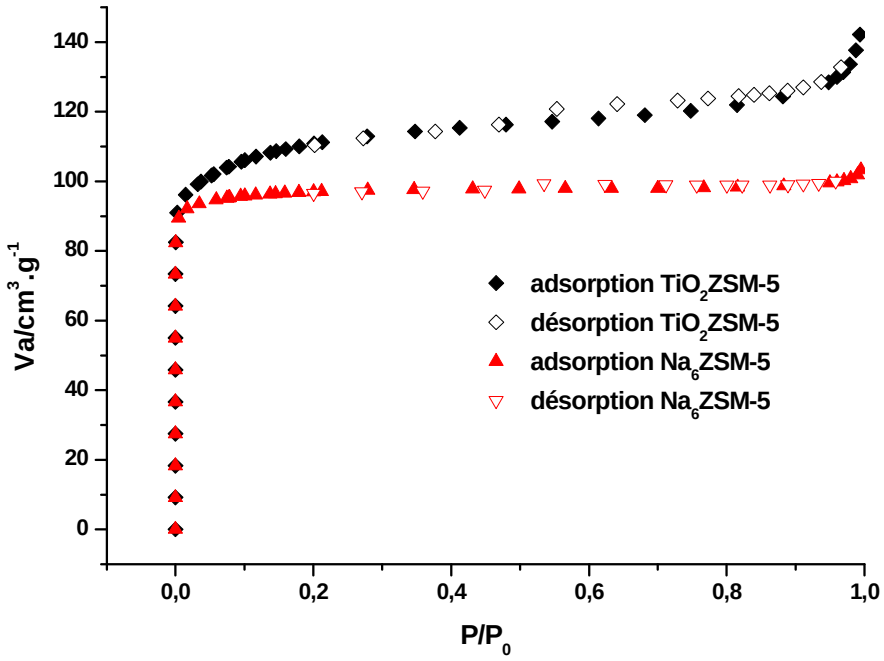


Figure 20 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote des composés $Na_{6,6}$-ZSM-5 et TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5).

TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5) présente une nette augmentation de la surface extérieure et une plus faible augmentation de la surface spécifique (voir tableau 8).

Tableau 8 : Résultats obtenus à partir des isothermes d'adsorption de N_2 de $Na_{6,6}$-ZSM-5 et TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5).

Echantillons	A_{BET} $m^2.g^{-1}$	A_{ext} $m^2.g^{-1}$	Vt $cm^3.g^{-1}$	Vmicro $cm^3.g^{-1}$	Vmeso $cm^3.g^{-1}$	Diam meso nm
TiO_2/ZSM-5	419	31	0,22	0,162	0,058	6,4
$Na_{6,6}$-ZSM-5	394	5	0,16	0,148	0,012	18

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

En effet, la pente accentuée du plateau (en bleu) correspond à la formation de multicouches caractéristiques de la présence de particules de TiO_2 en surface et en bouche de pore mais aussi à la création de mésoporosité. Le volume mésoporeux passe de 0,012 $cm^3.g^{-1}$ pour $Na_{6,6}$-ZSM-5 à 0,058 $cm^3.g^{-1}$ pour TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5). L'augmentation du volume total est lié à l'élargissement des canaux de la zéolithe dû à la présence de TiO_2 qui a surement migré vers la surface lors du processus de calcination comme observé lors du suivi in situ par imagerie MET.

L'ensemble des résultats nous permet donc de conclure quant à l'existence de nanoparticules en contact direct avec la zéolithe utilisée. Cependant, il apparaît que les quantités restent faibles et que la dispersion est hétérogène.

III.1.1.3 Mordénite (MOR)

Après la FER et la ZSM-5, nous nous sommes intéressés à la zéolithe de type mordénite qui présente également une structure poreuse constituée de canaux mais dont le diamètre est légèrement plus large que ceux de le ZSM-5 et de la FER. La zéolithe MOR utilisée pour cette étude contient des cations extra réseau NH_4^+. Le même protocole de synthèse que celui décrit précédemment a été appliqué avec les précurseurs ammonium et potassium pour former après échange ionique et calcination les composés TiO_2/H-MOR et TiO_2/K-MOR.

a. Absorption infrarouge par réflexion diffuse (DRIFT)

Après échange avec le précurseur ammonium, les spectres enregistrés en fonction de la température de calcination pour l'échantillon titanyl/NH_4-MOR présentent une évolution analogue à celle déjà observée avec la FER et la ZSM-5. La bande caractéristique des élongations OH des silanols terminaux est observée à 3736 cm^{-1} à chaque température alors que la bande associée aux ν(OH) des sites acide de Brønsted Si-OH-Al n'est observée à 3605 cm^{-1} qu'après chauffage à 450°C.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

La figure 21 montre les spectres enregistrés entre 25 et 450°C pour l'échantillon titanyl/K-MOR après échange avec le précurseur potassium. La bande observée à 3738 cm^{-1} correspond aux silanols terminaux. Par contre, aucune bande n'est visible à 3600 cm^{-1} ce qui démontre la bonne efficacité de l'échange de NH_4^+ par K^+. Les bandes à 3655 et 3575 cm^{-1} qui apparaissent lors du retour à la température ambiante sont dues à la présence d'eau et sont identiques à celles présentes sur le spectre de l'échantillon à 25 °C avant la montée en température.

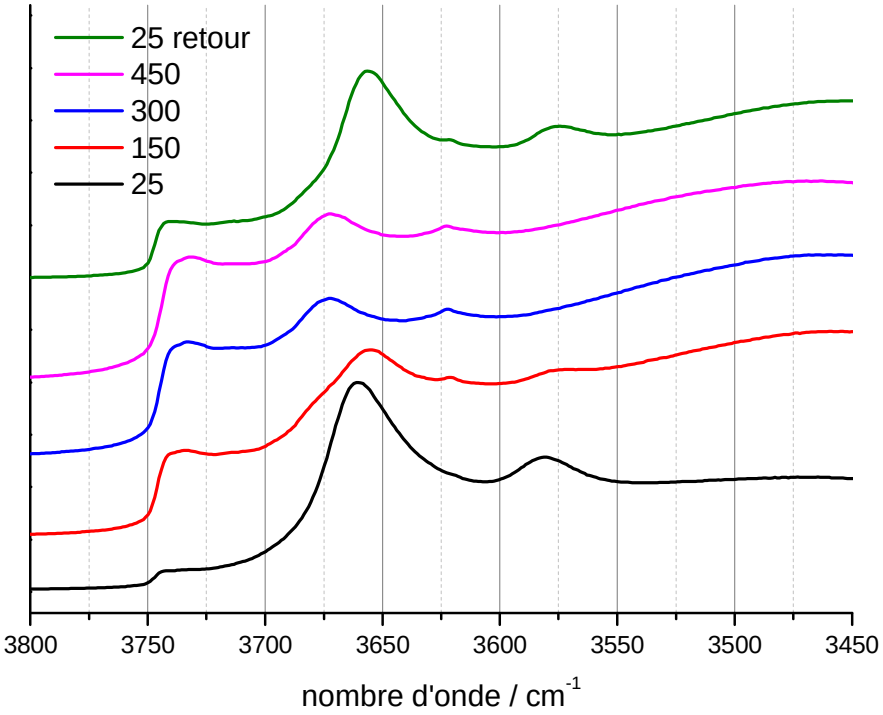


Figure 21 : Evolution des spectres DRIFT en fonction de la température lors du chauffage du composé de titanyl/K-MOR.

b. Spectroscopie photoélectronique X (XPS)

La figure 22 présente le spectre XPS enregistré pour TiO_2/H-MOR et met en évidence les pics caractéristiques des énergies de liaison pour Ti $2p_{3/2}$ et Ti $2p_{1/2}$ à 460,2 et 465,5 eV.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

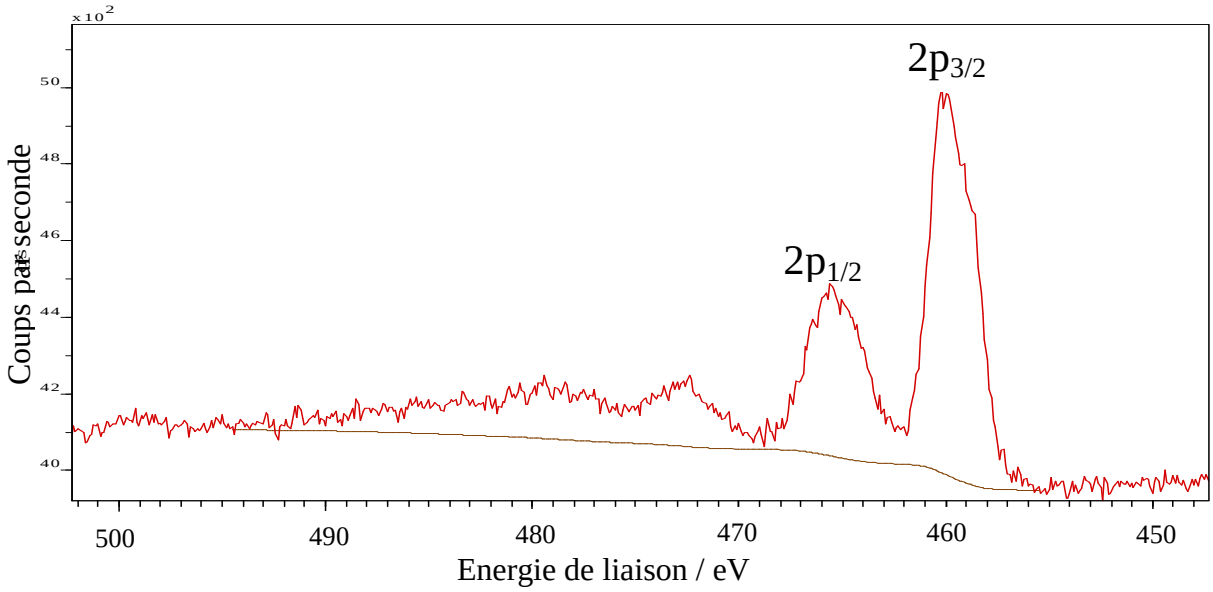


Figure 22 : Spectre XPS de Ti 2p pour TiO_2/H-MOR.

La valeur observée pour Ti $2p_{3/2}$ est proche de celle de TiO_2 (458,5 eV). Comme cela a été discuté précédemment, le fait que la valeur de Ti $2p_{3/2}$ soit légèrement supérieure à celle de TiO_2 peut s'expliquer par le faible taux de chargement en titane.

L'ensemble des données XPS pour les différents atomes détectés après échange avec le précurseur ammonium est rassemblé dans le tableau 9 pour les composés titanyl/NH_4MOR avant calcination et TiO_2/H-MOR après calcination.

Tableau 9 : Résultats XPS obtenus pour Titanyl/NH_4-MOR et TiO_2/H-MOR.

Préc NH_4^+	**Titanyl /NH_4-MOR**			**TiO_2/H-MOR**		
éléments	BE /eV	%At	***Atome/ maille***	BE /eV	%At	***Atome / maille***
C 1s	284,8	12,0	***18,5***	285,0	19,4	***31,0***
O 1s	532,8	59,2	***91,4***	532,8	55,2	***88,2***
N 1s	403,3	2,0	***3,0***	402,9	1,2	***1,9***
Si 2p	103,5	23,4	***36,2***	103,4	21,9	***35,0***
Al 2p	74,6	2,4	***3,8***	74,6	1,9	***3,0***
Ti 2p	460,1	0,9	***1,4***	460,2	0,5	***0,8***

La valeur du rapport Si/Al est bien de l'ordre de 10 comme cela est attendu en fonction des analyses chimiques. La présence de carbone qui est encore détectée ne doit pas être considérée en raison d'une contamination. A partir des pourcentages atomiques de N, Ti

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

et Al, le calcul du rapport atomique (cation extra réseau)/Al conduit à la valeur de 1,6. Cependant, après échange avec l'oxalate d'ammonium de titane, nous ne pouvons pas faire la distinction entre le cation NH_4^+ de la zéolithe et celui apporté par le précurseur avec $Ti{=}O^{2+}$. Par conséquent, nous ne pouvons pas quantifier l'efficacité de l'échange par ce biais. Néanmoins, comme lors de la mise en solution du précurseur ammonium, un atome de Ti est libéré pour 2 atomes de N (équation 1). Expérimentalement, nous montrons que le rapport atomique N/Ti déduit des analyses XPS est égal à 2,3. Nous pouvons affirmer que l'échange a donc bien permis d'introduire du titane et de l'azote.

Les résultats XPS obtenus après calcination montrent que le chauffage à 450°C n'a pas permis d'éliminer totalement l'ammonium.

Le tableau 10 regroupe les résultats issus des analyses XPS après échange avec l'oxalate de potassium de titane pour les composés titanyl/K-MOR avant calcination et TiO_2/K-MOR après calcination. La valeur de l'énergie de liaison de Ti $2p_{3/2}$ qui est identique à celle de TiO_2 nous indique que Ti adopte aussi principalement une coordination octaédrique dans les composés zéolithiques comme dans l'anatase.

Tableau 10 : Résultats XPS obtenus pour Titanyl/K-MOR et TiO_2/K-MOR.

Préc K+	**Titanyl/K-MOR**			**TiO_2/K-MOR**		
éléments	BE /eV	%At	***Atome / maille***	BE / eV	%At	***Atome / maille***
C 1s	285,0	27,7	***44,9***	285,0	38,0	***65,6***
K 2p	294,5	1,9	***3,1***	294,7	1,6	***2,8***
O 1s	532,9	47,7	***77,3***	533,1	42,8	***73,9***
N 1s	399,7	0,5	***0,8***	399,7	0,4	***0,7***
Si 2p	103,4	19,8	***32,1***	103,6	15,1	***26,1***
Al 2p	74,5	1,9	***3,0***	74,6	1,5	***2,6***
Ti 2p	458,6	0,6	***1,0***	458,5	0,5	***0,7***

La présence de N après l'échange peut témoigner d'un échange imparfait ou d'une contamination extérieure. Pourtant, une étude antérieure a montré par le calcul de constantes d'équilibres thermodynamiques et d'énergies libres standards pour différents isothermes d'échange ionique que pour une zéolithe de type NH_4MOR, l'affinité dépendait du cation

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

selon la séquence suivante : $Cs^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Ba^{2+} > Li^+$. [38] En prenant en compte la présence de l'azote, le rapport atomique (cation extra-réseau)/Al est égal à 2. Notons cependant que le pourcentage atomique final en Ti est identique quel que soit le précurseur utilisé.

Ainsi, comme dans les cas précédents, l'échange permet bien d'adsorber du Ti au sein de la zéolithe mais en faible proportion.

c. Diffraction des rayons X

Comme pour les échantillons précédents, il n'y a pas de modification de la structure cristalline de la zéolithe après l'échange ionique et la formation de TiO_2. Les diffractogrammes de titanyl/NH_4-MOR et de TiO_2/H-MOR sont identiques à celui de la zéolithe de départ, NH_4-MOR (figure 23). De plus, aucune contribution de l'espèce TiO_2 n'a pu être mise en évidence pour les échantillons calcinés.

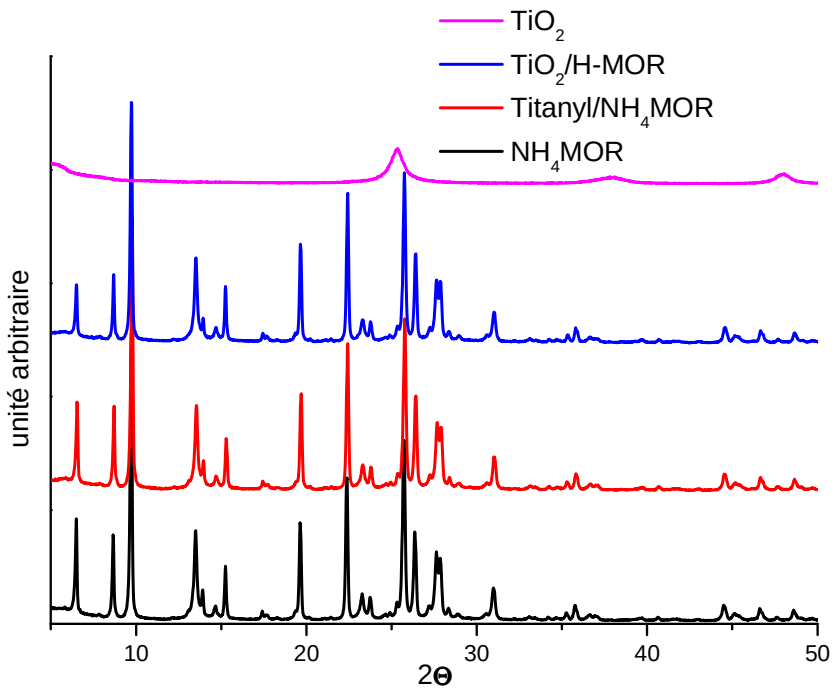


Figure 23 : Diffractogrammes de NH_4-MOR, titanyl/(NH_4)-MOR, TiO_2/H-MOR et TiO_2 anatase.

L'examen des diffractogrammes enregistrés pour titanyl/K-MOR et TiO_2/K-MOR conduisent aux mêmes conclusions.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

d. Spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse

L'étude des échantillons TiO_2/K-MOR et TiO_2/H-MOR après calcination à 450°C par spectroscopie d'absorption UV-visible montre la présence de bandes larges dans la région 225-350 nm. Le tableau 11 rassemble les longueurs d'onde des maximums d'absorption et les énergies de la bande interdite déterminées selon la méthode décrite précédemment (paragraphe 1.1.1.d). Les valeurs suivent la même tendance que celle observée pour la FER et la ZSM-5 pour lesquelles les maximums d'absorption sont légèrement décalés vers les courtes longueurs d'onde.

Tableau 11 : Longueurs d'onde et énergies de la bande interdite de TiO_2/H-MOR, TiO_2/K-MOR et TiO_2 anatase.

	TiO_2/H-MOR	**TiO_2/K-MOR**	**TiO_2 anatase**
Maximum d'absorption / nm	251	234	310
Bande interdite / eV	3,80	4,20	3,38

e. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microphotographie reproduite sur la figure 24 a été obtenue sur l'échantillon TiO_2/H-MOR. L'observation du réseau cristallin montre que la structure cristalline de la zéolithe a bien été préservée lors du processus de calcination.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

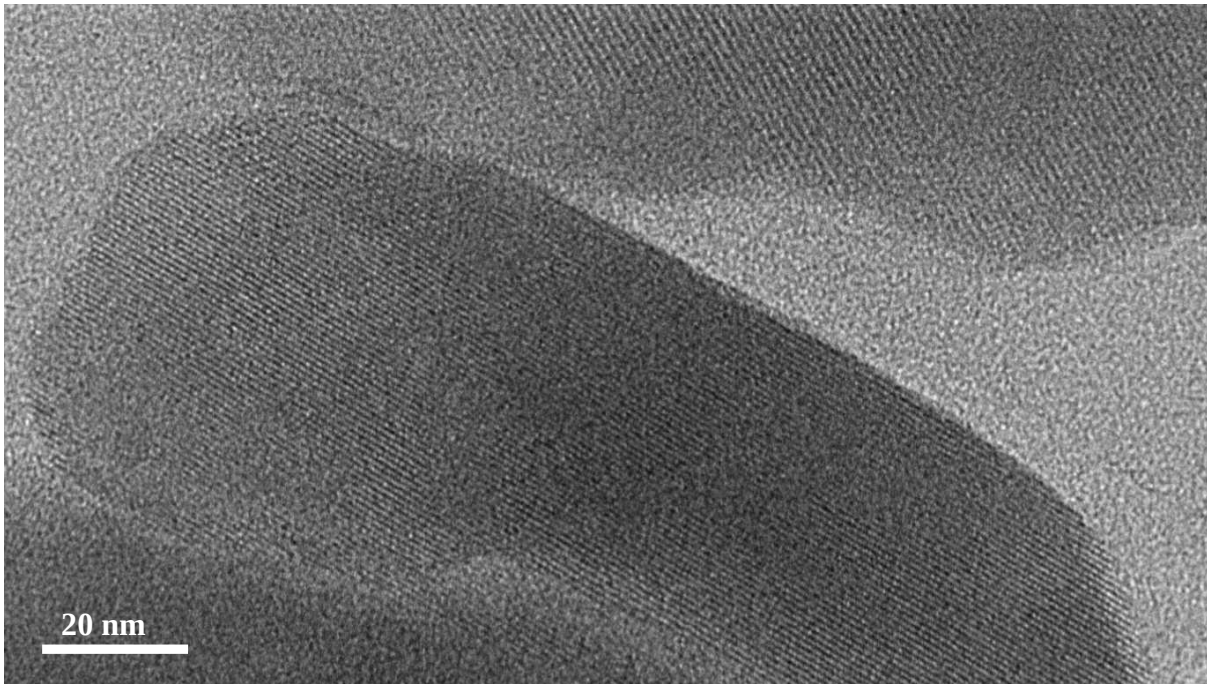


Figure 24 : Observation du réseau de TiO_2/H-MOR par imagerie MET.

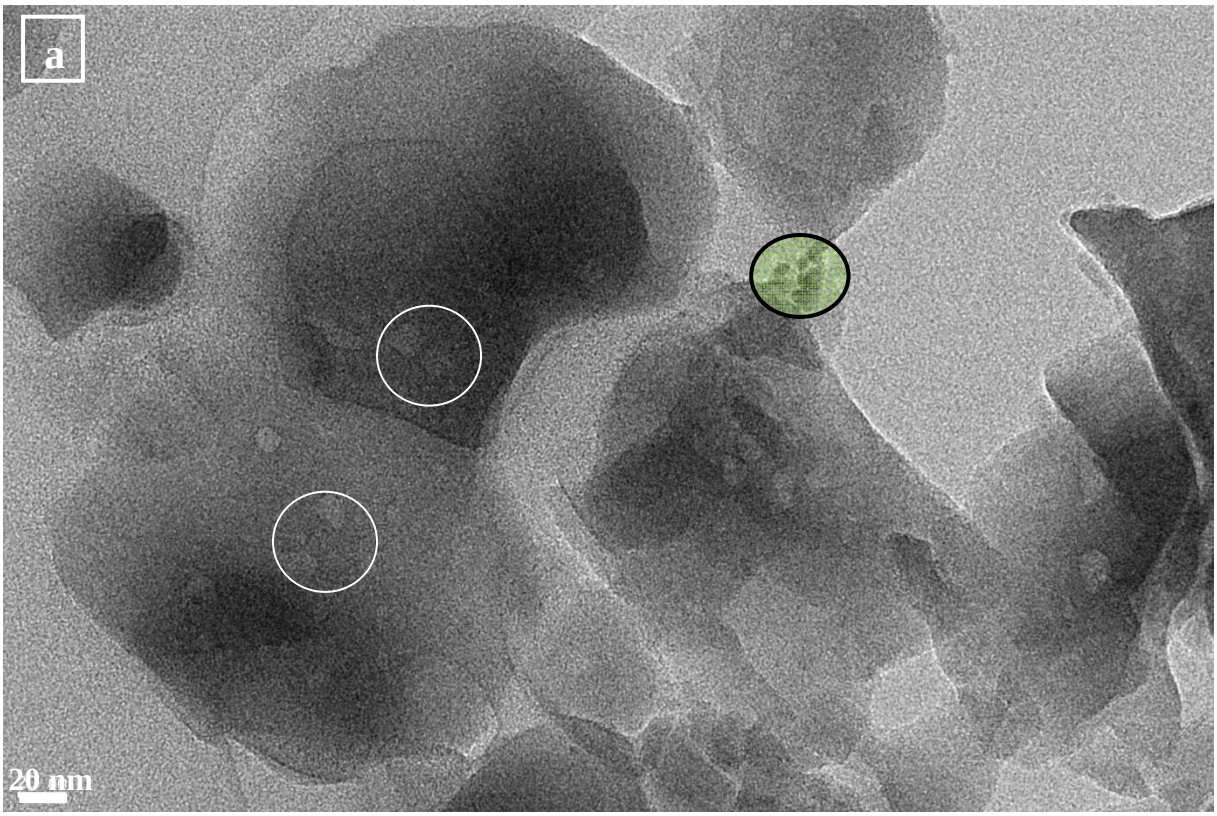
La figure 25a nous indique que pour TiO_2/H-MOR, il existe des zones dans lesquelles nous n'observons pas de Ti alors que des agrégats externes de Ti de 20 nm environ sont observés localement dans d'autres régions (cercle vert).

La figure 26a nous montre qu'il existe des zones où Ti est présent au cœur de la zéolithe (cercle vert). Ces résultats sont confirmés par les analyses EDX réalisées sur les zones vertes (figures 25b et 26b).

De plus, notons également la présence de mésopores (cercle blanc) sur certaines photos pouvant provenir d'une déalumination partielle de la zéolithe lors de l'échange ionique.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr



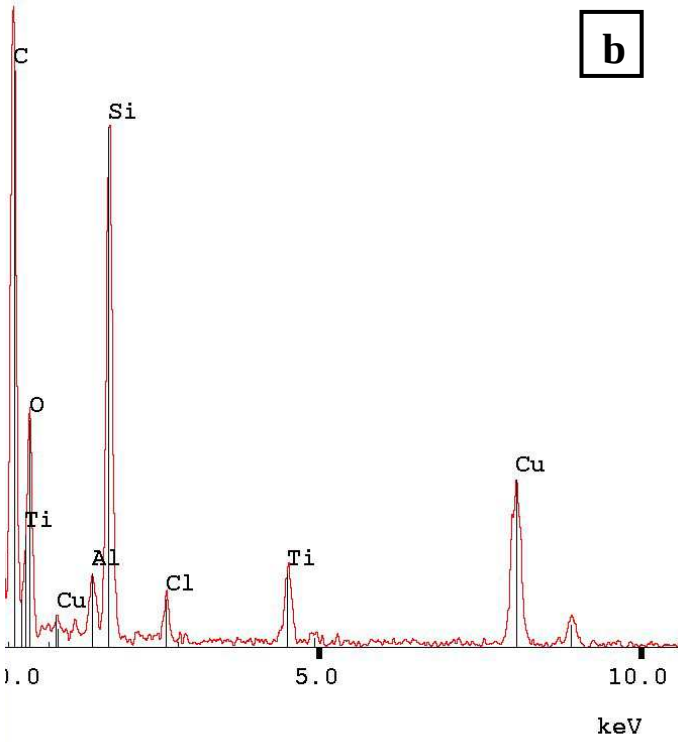
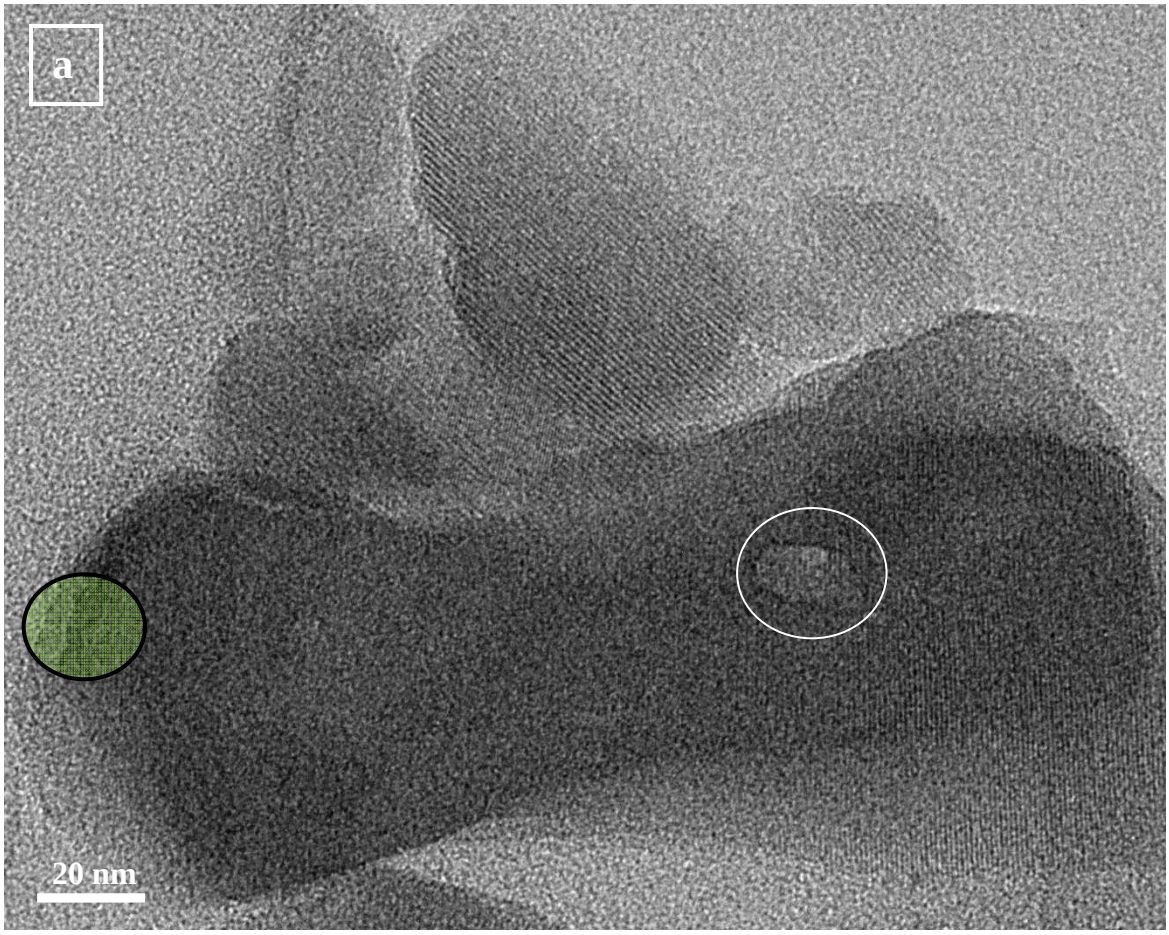


Figure 25 : (a) microphotographie MET de TiO_2/H-MOR, (b) spectre EDX de la zone délimitée par un cercle vert.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr



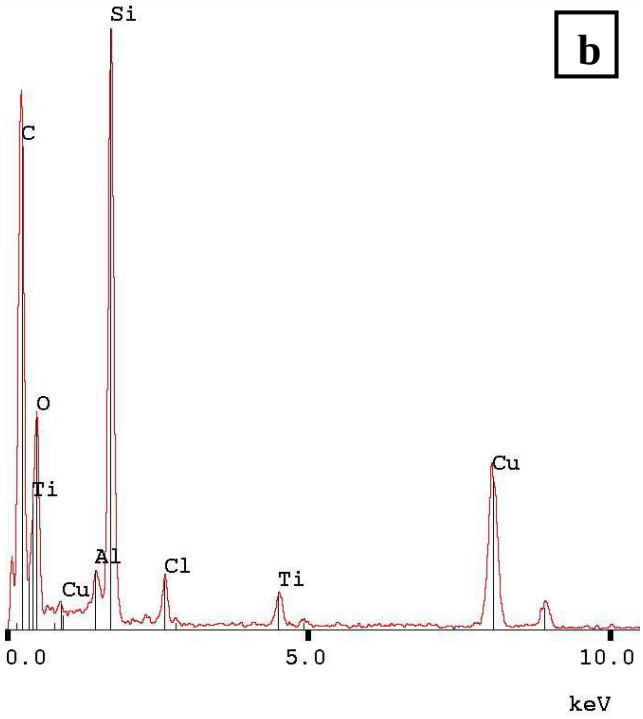


Figure 26 : (a) microphotographie MET de TiO_2/H-MOR, (b) spectre EDX de la zone délimitée par le cercle vert.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

L'ensemble des clichés obtenus pour la mordenite nous montre donc la présence très hétérogène de nanoparticules de TiO_2. Cependant, la dispersion du Ti semble plus faible que dans le cas de la ZSM-5.

f. Isothermes de sorption

La figure 27 présente les isothermes de sorption de TiO_2/H-MOR et de la zéolithe de référence, la NH_4MOR.

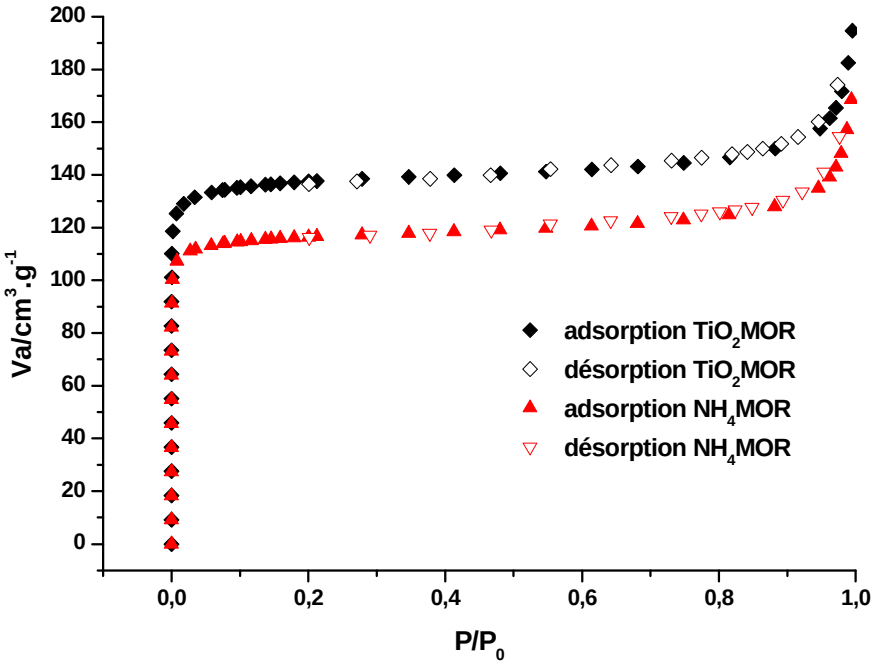


Figure 27 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote des composés NH_4-MOR et TiO_2/H-MOR.

Comme les autres zéolithes à canaux, TiO_2/H-MOR présente une augmentation de la surface spécifique par rapport à la zéolithe de départ tandis que la surface extérieure reste constante comme le montre le tableau 12 présentant les valeurs obtenues à partir du graphique.

Tableau 12 : Résultats obtenus à partir des isothermes d'adsorption de N_2 de TiO_2/H-MOR et NH_4-MOR.

Echantillons	A_{BET} $m^2.g^{-1}$	A_{ext} $m^2.g^{-1}$	Vt $cm^3.g^{-1}$	Vmicro $cm^3.g^{-1}$	Vmeso $cm^3.g^{-1}$	Diam meso nm
TiO_2/H-MOR	553	30	0,301	0,2	0,101	16
NH_4-MOR	471	30	0,218	0,169	0,049	16,7

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

TiO_2 serait présent majoritairement en bouche de pore mais aussi plus rarement en surface (A_{ext} constant). Ceci est appuyé aussi par les résultats obtenus en microscopie. Le semi-conducteur serait aussi présent ou a pu être présent dans les canaux puisqu'il y a augmentation du volume total par rapport à la NH_4-MOR. TiO_2/H-MOR présente une augmentation du volume mésoporeux suite à la création de mésoporosité lors de la synthèse visant à former des particules de TiO_2 par échange ionique comme observé aussi en MET.

Ainsi, les différentes caractérisations montrent l'insertion de titane dans la mordenite et la présence de TiO_2 sous forme de nanoparticules en surface mais aussi à l'intérieur des canaux. Il est bon de noter que la faible augmentation de la taille des canaux semble a priori favoriser la présence du TiO_2 à l'intérieur des canaux. Le phénomène est principalement visible en comparant les clichés obtenus pour la ZSM-5 et la mordenite.

III.1.1.4 Faujasite Na-Y

En complément des trois zéolithes constituées par des réseaux de canaux, nous nous sommes également intéressés à une zéolithe de type faujasite dont la structure s'articule autour d'un réseau de cages et de cavités et qui présente une taille de cavité plus importante. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé une faujasite de type Y dont les cations compensateurs de charge sont des Na^+. Cette zéolithe a été soumise au protocole d'échange et de calcination décrit pour les autres zéolithes qui doit conduire à la formation de TiO_2/H-Y et TiO_2/K-Y à partir des précurseurs de Ti à base d'ammonium et de potassium, respectivement.

a. Absorption infrarouge par réflexion diffuse (DRIFT)

La figure 28 montre les spectres enregistrés au cours de la montée en température de 25°C à 450°C pour l'échantillon titanyl/NH_4-Y obtenu après l'échange.

Hormis la bande à 3736 cm^{-1} correspondant aux silanols terminaux qui est toujours présente, nous observons une bande à 3630 cm^{-1} qui n'apparait qu'à 450°C et qui est attribuée à l'élongation OH des sites acides de Brønsted Si-OH-Al formés lors du départ de NH_3. Une autre bande à 3545 cm^{-1} correspond aux groupements –OH pontant en interaction électrostatique additionnelle avec les oxygènes adjacents. [32]

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Ces données spectrales témoignent donc du remplacement du cation compensateur de charge Na^+ par ceux apportés par l'oxalate d'ammonium de titane conduisant à la formation à 450 °C de TiO_2/H-Y.

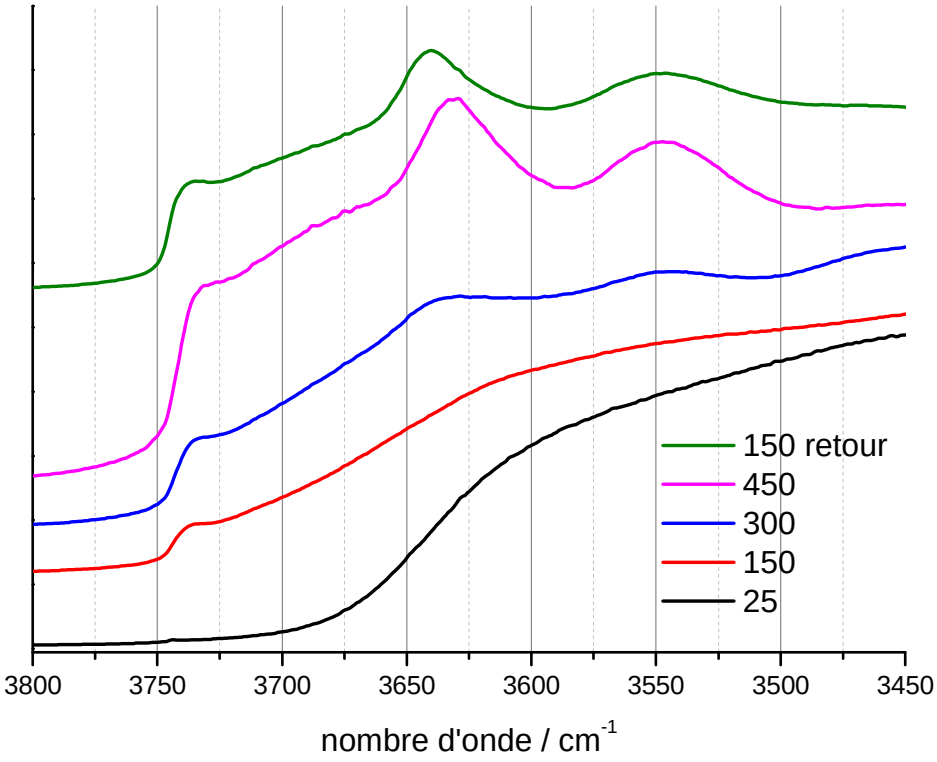


Figure 28 : Evolution des spectres DRIFT en fonction de la température lors du chauffage du composé de titanyl/H-Y.

La figure 29 montre les spectres obtenus lors du chauffage de titanyl/K-Y formé après échange avec le précurseur à base de potassium. La bande des silanols terminaux apparait à 3735 cm^{-1}. La bande large observée entre 3650 et 3550 cm^{-1} à 25 °C après la calcination correspond à la réhydratation de l'échantillon lors du retour à la température ambiante.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

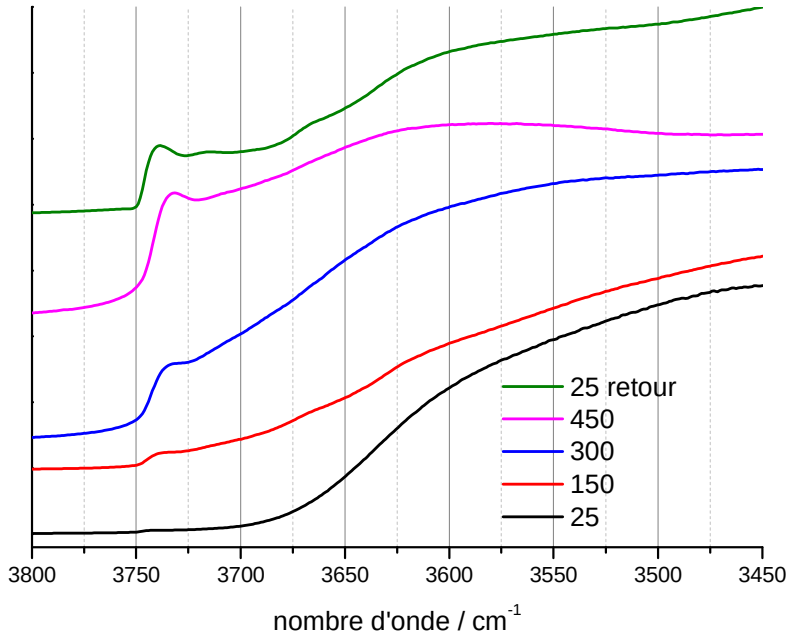


Figure 29 : Evolution des spectres DRIFT en fonction de la température lors du chauffage du composé titanyl/K-Y.

b. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Après analyse par XPS des composés titanyl/NH_4-Y et TiO_2/H-Y formés après l'échange avec le précurseur à base d'ammonium, nous avons rassemblé l'ensemble des résultats dans le tableau 13.

Tableau 13 : Résultats XPS obtenus pour Titanyl/NH_4-Y et TiO_2/H-Y.

Préc NH_4^+	**Titanyl /NH_4-Y**			**TiO_2/H-Y**		
éléments	BE /eV	%At	***Atome/ maille***	BE /eV	%At	***Atome / maille***
C 1s	284,9	14,4	***91,5***	285,0	10,3	***64,7***
O 1s	532,5	58,6	***372,2***	532,9	61,5	***386,5***
N 1s	402,6	2,6	***16,5***	403,1	0,9	***5,7***
Si 2p	103,0	19,5	***123,9***	103,4	24,6	***154,6***
Na	1072,6	0,1	***0,6***	-	-	-
Al 2p	74,3	2,2	***14,0***	75,1	2,1	***13,2***
Ti 2p	459,7	2,5	***15,9***	459,1	0,6	***3,8***

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

La présence de Na^+ en faible quantité (0,1%) en plus de N et de Ti, dans l'échantillon titanyl/NH_4-Y, indique un échange imparfait. Na^+ n'est pas détecté pour l'échantillon TiO_2/H-Y. Le carbone encore détecté n'a a priori aucun lien avec l'échantillon et ne doit pas être pris en compte.

Le calcul du rapport atomique (cations extra-réseau/Al) = (%Na+%N+2%Ti)/(%Al)) après échange est égal à 3,5 alors que l'on attend une valeur de 1. Après calcination, le pic observé à 459,1 eV qui est associé à l'énergie de liaison pour Ti $2p_{3/2}$, est très proche de la valeur attendue pour TiO_2 (458,5 eV). [16] De plus, nous constatons que l'azote est toujours présent bien qu'il soit supposé être éliminé par départ de NH_3 et que pourcentage atomique de titane ait fortement diminué.

Pour TiO_2/K-Y (tableau 14), la valeur de l'énergie de liaison de Ti $2p_{3/2}$ est également très proche de celle de TiO_2 en accord avec une coordination octaédrique. Après l'échange, le sodium présent dans la zéolithe de départ n'est plus détecté ce qui démontre l'efficacité de l'échange cationique. De plus, il apparaît que la teneur en Ti avant et après calcination est très supérieure à celle mesurée après échange avec le précurseur ammonium. Ce résultat montre que l'échange est plus efficace lorsque l'on substitue Na^+ par K^+/Ti=O^{2+}. En effet, même si l'affinité de Na-Y pour NH_4^+ est relativement forte, [39] elle l'est encore davantage pour K^+. [40]

Tableau 14 : Résultats XPS obtenus pour Titanyl/K-Y et TiO_2/K-Y.

Préc K+	**Titanyl/K-Y**			**TiO_2/K-Y**		
éléments	BE /eV	%At	***Atome / maille***	BE / eV	%At	***Atome / maille***
C 1s	288,9	18,9	***111,1***	285,0	10,8	***59,4***
K 2p	293,3	6,1	***36,1***	293,1	8,8	***48,3***
O 1s	532,2	55,1	***323,8***	529,8	56,2	***308,0***
N 1s	399,8	0,5	***2,8***	-	-	-
Si 2p	103,3	8,7	***51,2***	103,2	12,1	***66,1***
Al 2p	74,5	1,3	***7,4***	74,8	2,1	***11,3***
Ti 2p	458,8	9,4	***55,0***	458,1	10,1	***55,5***

© 2013 To[redacted]servés.

http://doc.univ-lille1.fr

De plus, les spectres XPS de l'O 1s de titanyl-/K-Y et TiO_2/K-Y présentés sur la figure 30 montrent deux contributions qui sont facilement séparées par déconvolution. La première à 532 eV correspond à l'oxygène lié aux Si et Al du réseau de la zéolithe alors que la seconde à 529 eV est due à l'oxygène sous forme d'oxyde cristallisé, c'est-à-dire TiO_2. [21] Les pourcentages respectifs de ces deux formes sont 39,5% pour l'oxyde cristallisé et 60,5% pour l'O 1s du réseau de la zéolithe. A partir de ces valeurs nous pouvons établir le rapport $O_{(529\ eV)}$/Ti qui est égal à (39.5/100*56,2)/10,11 = 2,2 où 56,2% correspond à la teneur globale de l'oxygène dans l'échantillon. La valeur obtenue est proche de la valeur attendue si l'on suppose que la totalité du titane est sous la forme TiO_2 pour laquelle O/Ti=2,0. Ces résultats permettent également d'observer que Ti est déjà sous forme d'oxyde $Ti{=}O^{2+}$ avant calcination.

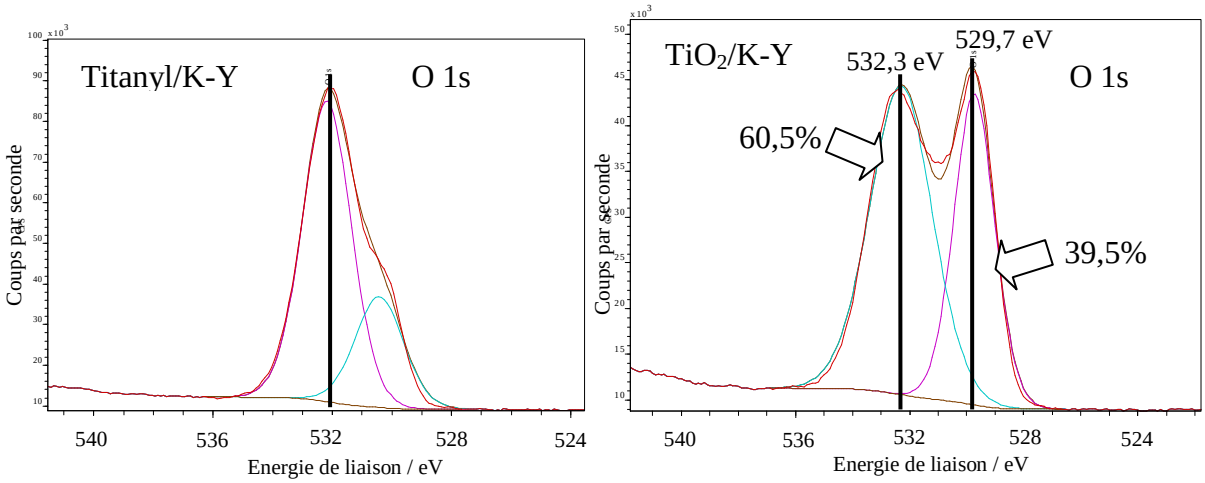


Figure 30 : Spectre XPS de l'O 1s de titanyl/K-Y et TiO_2/K-Y.

Pour les deux types de précurseur, on trouve un rapport Si/Al≈ 6-9 qui est relativement élevé par rapport à celui attendu pour la faujasite (Si/Al= 2,43). Aucune proposition définitive ne peut être avancée à ce jour. Nous pouvons cependant envisager :

- soit une déalumination partielle du réseau comme dans le cas de TiO_2/H-FAU pour lequel le nombre d'atomes par maille de Si (~154 atomes/maille) est proche de celui attendu (136 atomes/maille) alors que celui de l'Al (13 atomes/maille) est bien en dessous de la valeur théorique (56 atomes/maille)

- soit un dépôt de TiO_2 en surface qui entraine une plus grande quantité de Ti détectée lors de l'analyse XPS. Le résultat n'est alors plus représentatif de la stœchiométrie attendue pour la zéolithe. Ainsi, dans le cas de l'échantillon TiO_2/K-FAU, la proportion des atomes du réseau est de 66 atomes/maille pour Si et de 11

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

atomes/maille pour Al. Dans ce cas, nous observons 15 fois plus de titane que dans TiO_2/H-FAU.

c. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes présentés sur la figure 31 ont été enregistrés pour les échantillons titanyl/NH_4-Y et TiO_2/H-Y après échange avec le précurseur ammonium. Ces diffractogrammes sont représentatifs de l'évolution observée pour titanyl/K-Y et TiO_2/K-Y après échange avec le précurseur potassium. Les diffractogrammes montrent une forte diminution de l'intensité des pics après l'échange et une quasi amorphisation après calcination. Pour expliquer ce comportement, nous pouvons émettre l'hypothèse d'une destruction de la structure cristalline de la zéolithe lors de l'échange ionique. Cependant, le % atomique de Ti dans TiO_2/H-Y n'est pas supérieur à ceux observés dans les autres zéolithes (FER, ZSM-5 et MOR). De plus, les diffractogrammes montrent que l'amorphisation a lieu essentiellement pendant l'étape de calcination du titanyl et non au cours de l'échange. C'est pourquoi, nous proposons une autre hypothèse qui tendrait à démontrer que la présence de TiO_2, dans le volume poreux ou en surface, pourrait induire une perte de cristallinité de la zéolithe. [26] Une autre hypothèse serait que le traitement d'échange entre la FAU et les ions H^+ ainsi que le traitement thermique entraineraient la formation de mésoporosité.

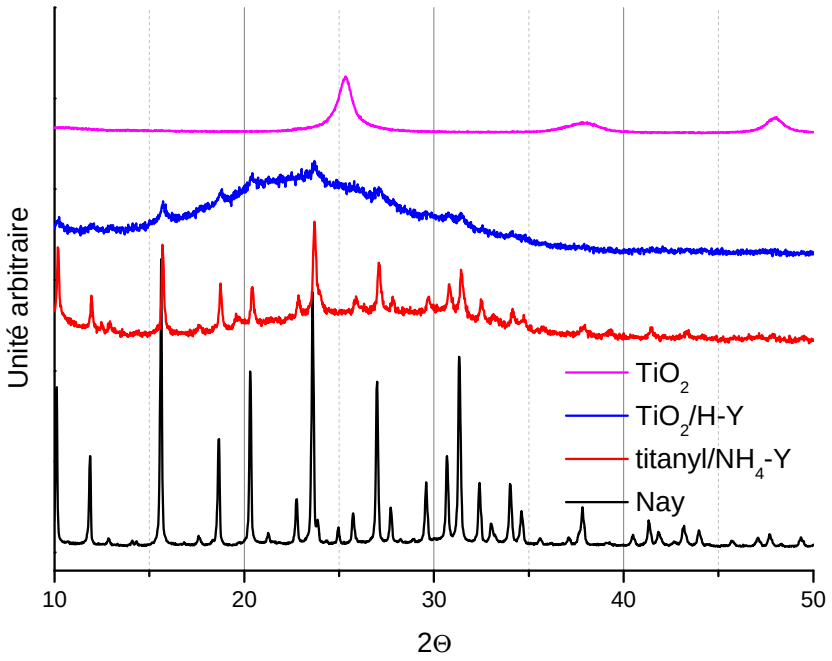


Figure 31 : Diffractogrammes DRX de titanyl/NH_4-Y, TiO_2/H-Y et TiO_2 anatase.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

De plus les diffractogrammes obtenus pour titanyl-Y et TiO_2Y montrent la présence d'un bruit de fond important qui provient d'un phénomène de fluorescence X du titane.

d. Spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse

Dans le tableau 15 sont regroupées les longueurs d'onde et les énergies de la bande interdite des spectres UV-visible en réflexion diffuse de TiO_2/X-Y (X=K et H) et de TiO_2 anatase. Les échantillons de TiO_2/FAU montrent une bande d'absorption dans la région 225-350 nm.

Tableau 15 : Longueurs d'onde et énergies de la bande interdite de TiO_2/H-FAU, TiO_2/K-FAU et TiO_2 anatase.

	TiO_2/H-Y	**TiO_2/K-Y**	**TiO_2 anatase**
Maximum d'absorption / nm	246	304	310
Bande interdite / eV	3,98	3,62	3,38

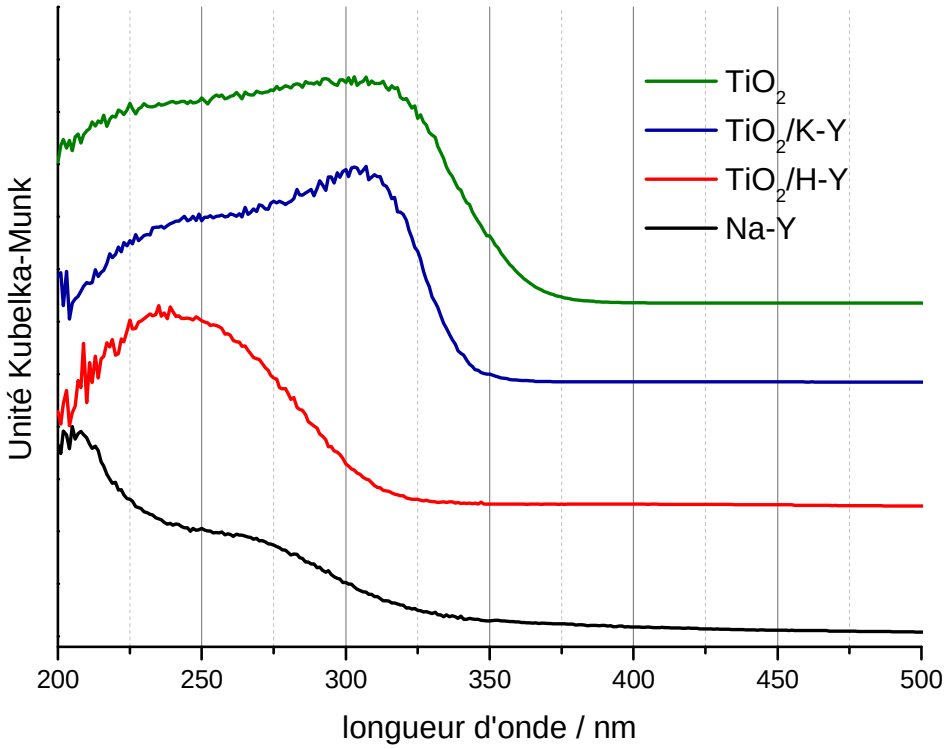


Figure 32 : Spectres UV-visible par réflexion diffuse de NaY, TiO_2/H-Y, TiO_2/K-Y et TiO_2 anatase.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Les spectres UV-visible par réflexion diffuse des échantillons TiO_2/H-Y, TiO_2/K-Y obtenus après échange et calcination sont présentés sur la figure 32. Les spectres de la zéolithe de base et de TiO_2 sont donnés comme référence. Le maximum d'absorption des spectres des composés zéolithiques contenant TiO_2 apparaissent tous à plus basse longueur d'onde que celui de TiO_2 anatase. Ce déplacement, déjà observé avec les autres zéolithes est attribué à l'effet de taille des particules. Nous notons également une forte similitude entre le spectre de TiO_2/K-Y et celui de l'anatase qui pourrait être liée au taux de chargement en Ti élevé de cet échantillon entrainant une réponse spectrale proche de celle de l'anatase.

e. Microscopie électronique en transmission (MET)

La figure 33 montre une microphotographie prise pour l'échantillon TiO_2/H-Y, sur laquelle nous constatons que la structure cristalline de la zéolithe ne semble pas avoir été altérée par la calcination. Ce résultat est contradictoire avec les résultats de la diffraction des rayons X pour lesquels nous avions mis en évidence un phénomène d'amorphisation. Dans ce contexte, nous pouvons donc corréler la diminution de l'intensité des raies de diffraction à la présence de TiO_2 dans le volume poreux.

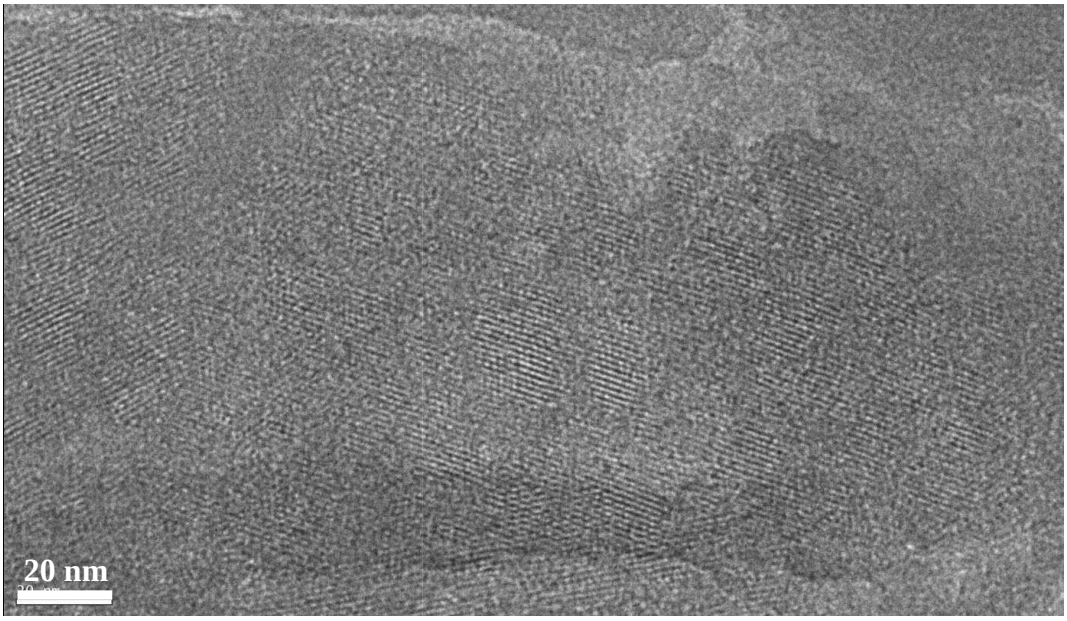


Figure 33 : Observation du réseau de la Faujasite.

De plus, les analyses EDX réalisées sur le composé TiO_2/H-Y montrent que les atomes de Ti sont répartis de manière homogène sur l'ensemble de la zone analysée et que TiO_2 se trouve à la fois en surface et à l'intérieur du volume poreux de la zéolithe (figures 34 a et b).

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

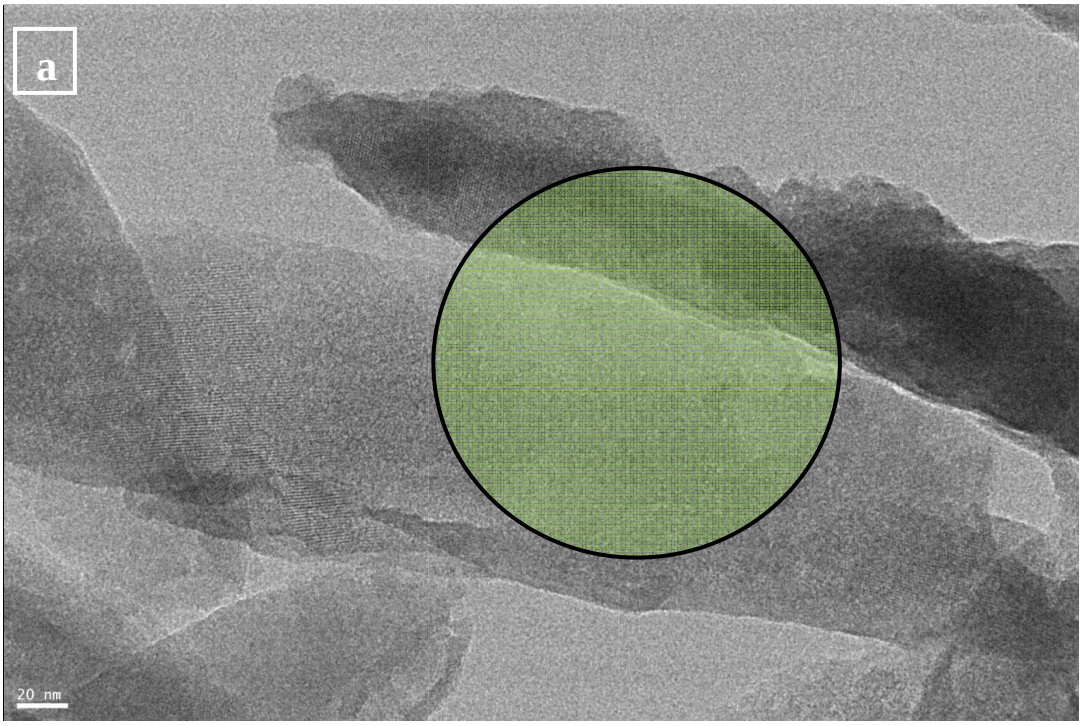


Figure 34(a) : microphotographie MET de TiO_2/H-FAU

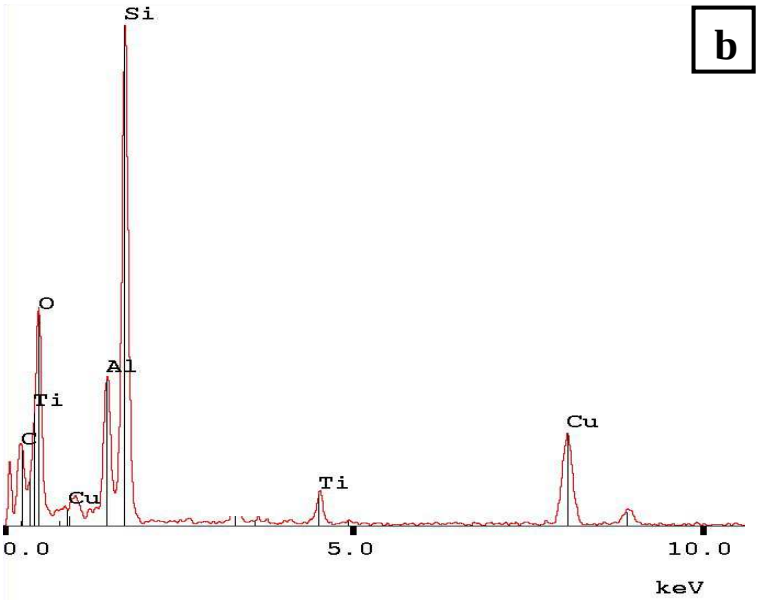


Figure 34(b) : spectre EDX de la zone délimitée par le cercle vert.

La figure 35 montre le cliché MET obtenu pour TiO_2/K-Y ainsi que les analyses EDX correspondantes. La forte teneur en Ti de la zone 2 et l'absence de Si et Al montrent que TiO_2 existe sous forme d'agrégats dont la taille est de l'ordre de 100 nm. De plus, sur la zone 1 (figures 35 a et b) TiO_2 est réparti homogènement sur la surface et à l'intérieur de la zéolithe avec une teneur en titane beaucoup plus marquée que sur le cliché MET de la figure 34.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

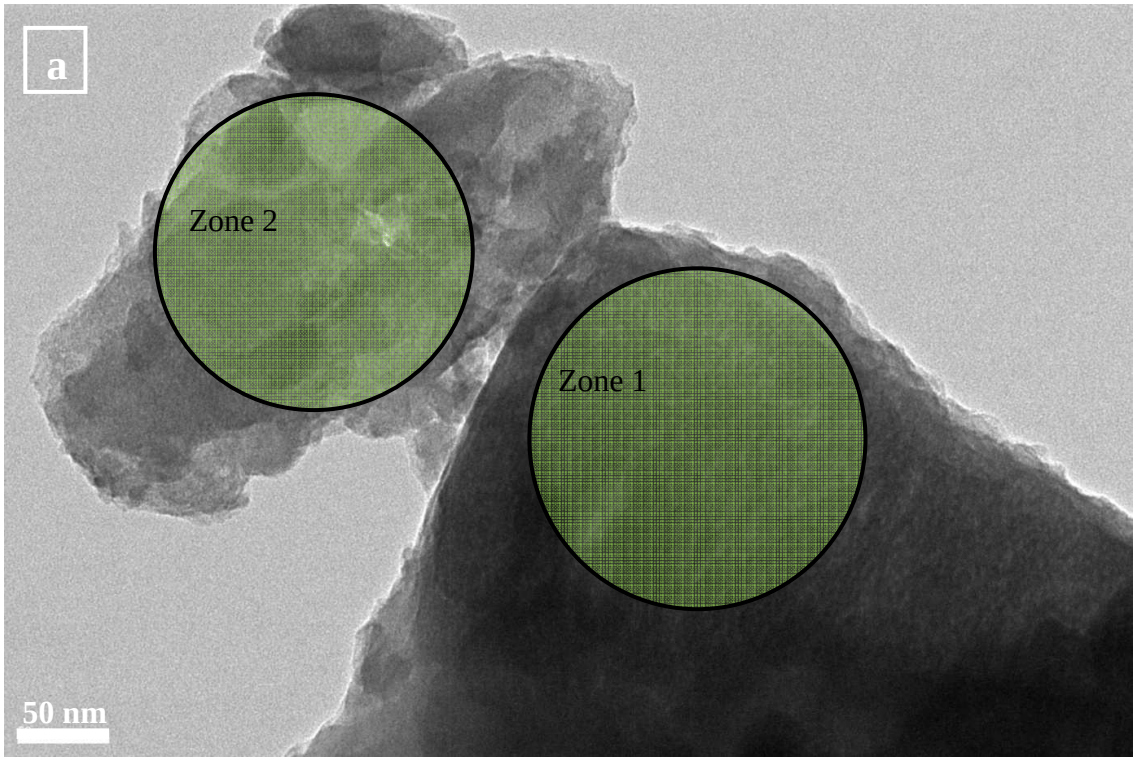


Figure 35(a) : microphotographie MET de TiO_2/H-FAU

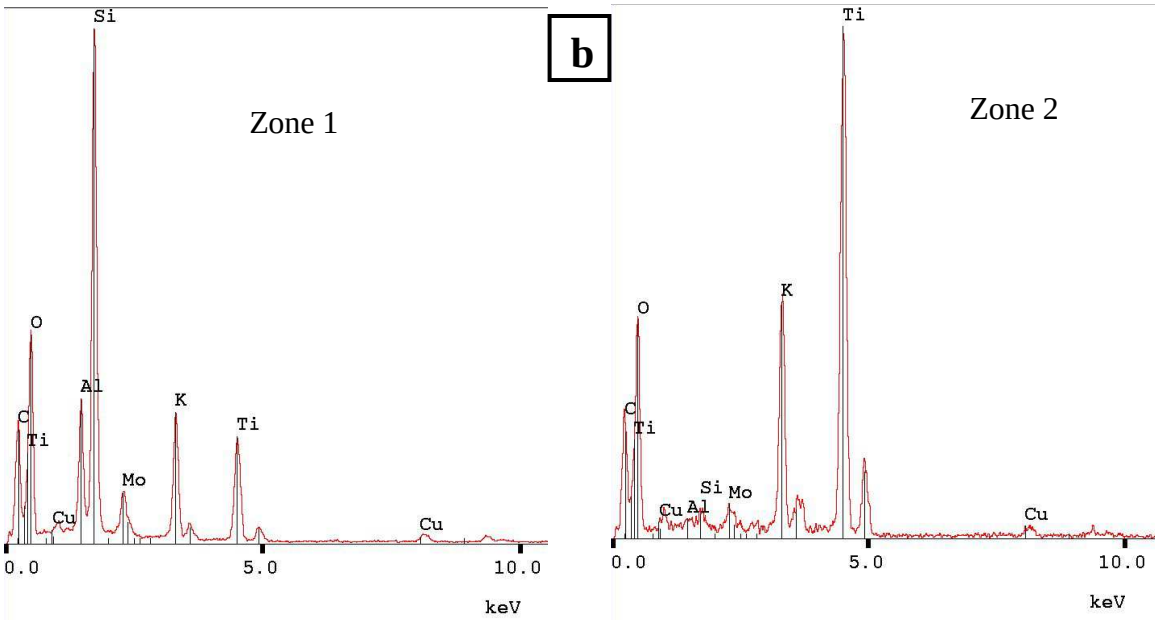


Figure 35(b) : spectres EDX des zones délimitées par les cercles verts 1 et 2.

La présence de mésopores est également mise en évidence sur certaines photos et pourrait être expliquée par une déalumination partielle de la zéolithe lors de l'échange ionique.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

f. Isothermes de sorption

Sur la figure 36 sont présentés les isothermes de sorption de TiO_2/H-Y et de Na-Y. Une grande différence est observée entre les deux courbes en raison de la diminution de surface spécifique et du volume total qui est attribuée à un blocage de la microporosité par la présence de TiO_2 à l'embouchure des pores, à l'intérieur et en surface (d'où l'augmentation de la surface extérieure et la diminution du volume total et du volume microporeux). Nous pouvons en déduire que le semi-conducteur enrobe la faujasite, comme cela était observé sur les clichés MET. L'augmentation de la surface externe peut être aussi connectée à la formation de mésoporosité comme le montre l'augmentation du volume mésoporeux par rapport à la zéolithe seule. Cette création peut provenir soit de la présence de TiO_2 ou du traitement d'échange pendant la synthèse.

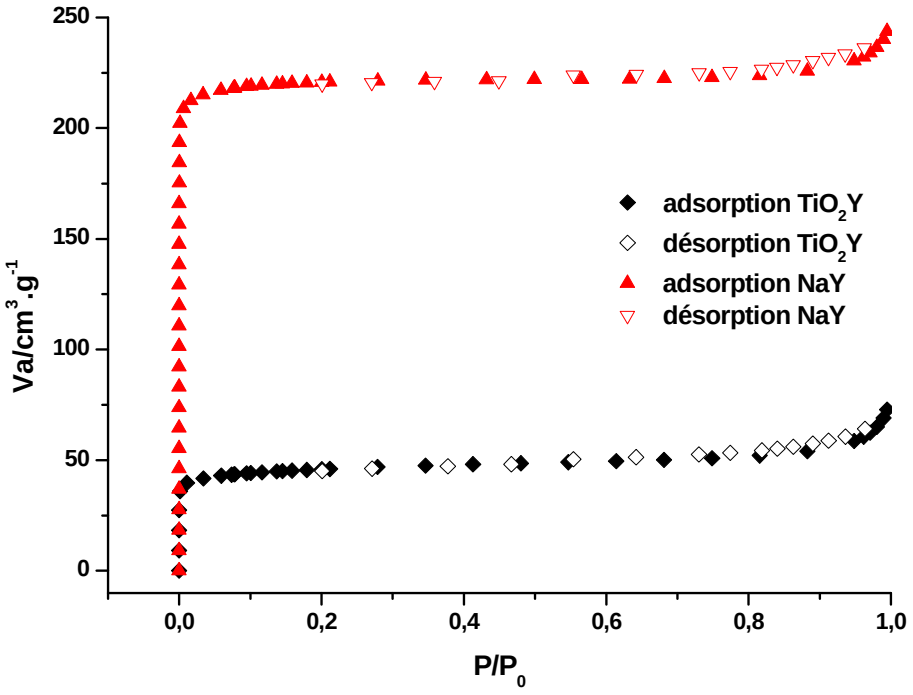


Figure 36 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote des composés Na-FAU et TiO_2/H-FAU.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Le tableau 16 résume ces résultats en regroupant les valeurs obtenues à partir des isothermes de sorption.

Tableau 16 : Résultats obtenus à partir des isothermes d'adsorption de N_2 de TiO_2/H-Y et Na-Y.

Echantillons	A_{BET} $m^2.g^{-1}$	A_{ext} $m^2.g^{-1}$	Vt $cm^3.g^{-1}$	Vmicro $cm^3.g^{-1}$	Vmeso $cm^3.g^{-1}$	Diam meso nm
TiO_2/H-Y	175	19	0,081	0,064	0,017	24
Na-Y	910	6,5	0,344	0,34	0,004	25

Les différentes caractérisations réalisées sur la faujasite montrent l'insertion de titane dans la zéolithe et la présence de nanoparticules de TiO_2 homogènement réparties en surface de la zéolithe mais aussi à l'intérieur du volume poreux. La présence de cages et cavités beaucoup plus grandes que pour les zéolithes précédentes favorisent grandement la présence de TiO_2 à l'intérieur de la FAU.

III.1.2 Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus lors de la caractérisation des échantillons démontre la nécessité d'utiliser différentes techniques complémentaires pour obtenir des informations sur la qualité de l'échange et sur la formation de TiO_2.

L'absorption infrarouge, d'abord, est très utile pour mettre en évidence la formation des sites acides de Brønsted. Ainsi, toutes les zéolithes échangées à partir du précurseur oxalate d'ammonium de titane doivent conduire à l'observation de sites acides Si-OH-Al après calcination suite au départ de NH_3. Avec l'autre précurseur à base de potassium, ce type de signal n'est pas observé. De plus, la synthèse de composés titanyl à partir des zéolithes NH_4FER et NH_4MOR et du précurseur K^+ se traduit par la disparition des bandes relatives à l'acidité de Brønsted puisque la réaction mène à un cation compensateur de charges K^+.

La technique XPS nous a permis de caractériser l'échange d'une manière plus précise par la détermination des pourcentages atomiques et donc des rapports atomiques après échange. Ainsi, lorsque le cation compensateur de charge initial est Na^+ (Na-ZSM-5 et Na-FAU), nous avons pu montrer que l'échange était total pour les zéolithes Na-ZSM-5 quel que soit le précurseur (K^+ ou NH_4^+) et pour Na-Y avec le précurseur K^+. Le précurseur NH_4^+

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

conduit à un échange imparfait pour Na-Y. En revanche pour des zéolithes ayant initialement des cations compensateurs de charge de type NH_4^+, il est plus difficile de faire la distinction entre le cation NH_4^+ de la zéolithe et celui provenant du précurseur et donc de statuer sur l'échange. En outre, cette technique montre que la quantité de titane incorporée durant l'échange varie d'une zéolithe à l'autre mais reste relativement faible sauf pour la faujasite qui possède le plus grand volume poreux. Pour cette dernière il est même possible d'observer la contribution de l'oxygène cristallisé sous forme TiO_2 sur le spectre de l'O 1s. Enfin, à travers les valeurs des énergies de liaison relevées pour le Ti (Ti $2p_{3/2}$) dans tous les composés, il apparait que ces valeurs sont très proches de celle de l'oxyde de titane.

Par diffraction des rayons X, nous avons pu confirmer la conservation de la structure des zéolithes après l'échange et après calcination menant à la formation de particules de S-C. En effet, pour les zéolithes à canaux, la structure zéolithique est conservée après l'incorporation du titane dans le volume poreux. Seule la faujasite présente une amorphisation, signe d'une perte de cristallinité. Dans aucun des cas la DRX n'a permis de mettre en évidence la présence de TiO_2 à cause de la faible quantité de Ti présent dans les échantillons.

La nature de la phase cristalline formée est confirmée par les spectres d'absorption UV-visible grâce auxquels nous avons pu estimer les énergies de la bande interdite pour le TiO_2 formé dans ou sur les zéolithes. Les valeurs obtenues sont en effet très proches de celle de l'anatase utilisée comme référence. Les déplacements vers les plus basses longueurs d'onde du maximum d'absorption par rapport au TiO_2 anatase s'expliquent par un effet de taille des particules qui sont plus petites que celle de la référence (7-10 nm).

La microscopie électronique à transmission nous a permis d'établir visuellement la présence de TiO_2 à proximité de la zéolithe ou/et adsorbé dans le réseau poreux. La MET a également permis de préciser de manière définitive la phase anatase sous laquelle se trouve TiO_2 grâce à l'imagerie haute résolution.

Deux cas ont cependant été mis en évidence :

- Le TiO_2 se trouve majoritairement en surface, dispersé de façon hétérogène sous forme d'agrégats ou de nanoparticules. C'est le cas pour la ZSM-5 et la FER même si aucune observation MET n'a été réalisée pour cette dernière.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

- Le TiO_2 se trouve majoritairement en surface, dispersé de façon relativement plus homogène et à l'intérieur des échantillons. C'est le cas de la MOR et de la FAU.

Au travers de ces résultats, il semble exister une taille limite pour le diamètre de pores des zéolithes permettant l'incorporation de TiO_2 dans le volume poreux des zéolithes, par la méthode de synthèse d'échange cationique avec les précurseurs ammonium et potassium oxalate de titane.

Enfin les mesures de porosité établies grâce aux isothermes de sorption sont en accord avec l'ensemble des résultats précédents. Ces mesures montrent que les zéolithes possédant un diamètre de pore étroit ont leur surface externe qui augmente à cause de la présence de TiO_2 en surface (FER et ZSM-5). Par contre, pour la FAU, dont le volume poreux est plus important, on a une forte diminution du volume total et de la surface spécifique par rapport à la zéolithe sans S-C à cause de TiO_2 présent en surface, à l'embouchure des pores et à l'intérieur du réseau poreux. La mordenite se situe entre ces deux cas extrêmes puisque la surface externe ne semble pas modifiée.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

[1] A. Moissette, R.F. Lobo, H. Vezin, K.A. Al-Majnouni, C. Brémard, *J. Phys. Chem. C* 114 **(2010)** 10280-10290

[2] M. Hureau, A. Moissette, H. Vezin, C. Bremard, M. Orio, *J. Phys. Chem. C* 116 **(2012)** 1812

[3] M. Hureau, A. Moissette, A. Legrand, F. Luchez, M. Sliwa, C. Bremard, *J. Phys. Chem. C* 116 **(2012)** 9092

[4] A. Moissette, C. Bremard, M. Hureau, H. Vezin, *J. Phys. Chem. C* 111 **(2007)** 2310

[5] M. Jeffroy, A. Boutin, A. H. Fusch, *J. Phys. Chem. B* 115 **(2011)** 15059

[6] V. Blasin-Aubé,O. Marie, J. Saussey, A. Plesniar, M. Daturi, N. Nguyen, C. Hamon, M. Mihaylov, E. Ivanova, K. Hadjiivanov, *J. Phys. Chem. C* 113 **(2009)** 8387-8393

[7] C. Paze, B. Sazak, A. Zecchina, J. Dwyer, *J. Phys. Chem. B* 103 **(1999)** 9978

[8] B. Lee, J. N. Kondo, F. Wakabayashi, K. Domen, Bull. Chem. Soc. Jpn. 71 (1998) 2149-2152

[9] L. Domokos, L. Lefferts, K. Seshan, J.A. Lercher, *J. Mol. Cat. A 162* **(2000)** 147–157

[10] R. Rachwalik, Z. Olejniczak, J. Jiao, J. Huang, M. Hunger, B. Sulikowski, *J. Catal.* 252 **(2007)** 161-170

[11] G. Onyestyak, F. Lonyi, J. Valyon, *J. of Thermal Analysis and Calorimetry* 79 **(2005)** 561

[12] S. Bordiga, G. Turnes Palomino, C. Paze, A. Zecchina, *Micropor. Mesopor. Mater.* 34 **(2000)** 67-80

[13] Z. Sobalik, Z. Tvaruzkova, B. Wichterlova, *J. Phys. Chem. B* 102 **(1998)** 1077-1085

[14] G. Dantsin, K.S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* 122 **(2000)** 5214-5215

[15] W. Grünert, R. Schlögl, H.G. Karge, *J. Phys. Chem.* 97 **(1993)** 8638-8645

[16] B. M. Reddy, B. Chowdhury, I. Ganesh, E. P. Reddy, T. C. Rojas, A. Fernadez, *J. Phys. Chem. B* 102 **(1998)** 10176

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

[17] N. Satoh, T. Nakashima, K. Kamikura, K. Yamamoto, *Nature Nanotechnology* 3 **(Fév. 2008)** 106-111

[18] S. Contarini, P. A. W. van der Heide, A. M. Prakash, L. Kevan, *Electron Spectro. Related Phenomena* 125 **(2002)** 25-33

[19] Z. Luan, E. M. Maes, P. A. W. van der Heide, D. Zhao, R. S. Czernuszewicz, L. Kevan, *Chem. Mater.* 11 **(1999)** 3680

[20] A. J. Pertsin, Y. M. Pashunin, *Appl. Surf. Sci.*, 44 **(1990)** 171-178

[21] D. I. Petkowicz, R. Brambilla, C. Radtke, C. D. Silva da Silva, Z. N. da Rocha, S. B. C. Pergher, J. H. Z. dos Santos, *Appl. Cat. A : Gen.* 357 **(2009)** 125-134

[22] Y. Kim, M. Yoon, *J. Mol. Cat. A : Chem.* 168 **(2001)** 257-263

[23] M. Bonne, S. Pronier, F. Can, X. Courtois, S. Valange, J. M. Tatibouet, S. Royer, P. Marécot, D. Duprez et al., *Solid State Science* 12 **(2010)** 1002

[24] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, *J. Phys. Chem.* 99 **(1995)** 16646

[25] Donné constructeur Bruker

[26] G. Cosa, M. S. Galletero, L. Fernandez, F. Marquez,H. Garcia, J. C. Scaiano, *New J. Chem.* 26 **(2002)** 1448-1455

[27] R. Asahi, Y. Taga, *Phys. Rev. B* 61 **(2000)** 7459-7465

[28] H. Yamashita, M. Anpo, *Current opinion in Solid State end Materials Science* 7 **(2003)** 471-481

[29] X. Liu, K. K. Iu, J. K. Thomas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 **(1993)** 1861-1865

[30] A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, L. Marchese, *J. Phys. Chem.* 96 **(1992)** 4991-4997

[31] G. Martra, *Applied Catalysis A : General* 200 **(2000)** 275-285

[32] http://www.iza-online.org/synthesis/VS_2ndEd/IR_Spectroscopy.htm

[33] P. Chu, F.G. Dwyer, *Zeolites* 8 **(1988)** 423-426

© 2013 Tous droits réservés.

[34] HandBook of Zeolite Science and Technology, Chapitre 21 : Ion Exchange par Howard S. Sherry 2003

[35] S. Zhang, N. Fujii, Y. Nosaka, *J. Mol. Cat. A : Chem.* 129 **(1998)** 219-224

[36] J.C. White, P. K. Dutta, *J. Phys. Chem. C* 115 **(2011)** 2938-3947

[37] Y. Kotani, A. Matsuda, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 19 **(2000)** 585-588

[38] R. M. Barrer, J. Klinowski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 70 **(1974)** 2362-2367

[39] Y. Watanabe, H. Yamada, J. Tanaka, Y. Komatsu et Y. Moriyoshi, *Separation Scienece and Technology* 39 **(2005)** 2091

[40] H.S. Sherry, *J. Phys. Chem.* 70 **(1966)** 1158-1168

[41] DP Matthews, LVC Rees, *Advanced in Catalysis Science and Technology* **(1985)** 493

[42] C. Colella, *Mineral Deposita* 31 **(1996)** 554-562

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

~ Chapitre IV ~

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

CHAPITRE IV : NOUVEAUX ASSEMBLAGES SUPRAMOLECULAIRES ($TICL_3$ ET ZNS) 177

IV.1. SYNTHESE DE CLUSTERS DE TIO_2 PAR ECHANGE IONIQUE A PARTIR DE $TICL_3$ 177

IV.1.1 Protocole expérimental 177

IV.1.2 Systèmes TiO_2 zéolithe : Caractérisation des clusters de TiO_2 synthétisés par échange ionique dans la NH_4-Ferrierite, Na_n-ZSM-5 (n=3,4 et 6,6), NH_4-MOR et NaY 179

a. Absorption infrarouge par réflexion diffuse (DRIFT) 179

b. Spectrométrie photoélectronique X (XPS) 181

c. Diffraction des rayons X 185

d. Absorption UV-visible par réflexion diffuse 186

e. Microscopie électronique en transmission 188

IV.1.3 Conclusion 195

IV.2. SYNTHESE DE ZNS PAR ECHANGE IONIQUE A PARTIR DE $ZNCL_2$ ET NA_2S 197

IV.2.1 Préparation de nouveaux matériaux à base de zéolithe 198

a. Méthode 1 : Une étape 198

b. Méthode 2 : Deux étapes 198

IV.2.2. Caractérisation des clusters de ZnS dans la NH_4-Ferrierite, Na_n-ZSM-5 (n=3,4 et 6,6), NH_4-MOR et NaY 199

a. Absorption infrarouge par réflexion diffuse 199

b. Spectrométrie photoélectronique X 200

c. Diffraction des rayons X 205

d. Absorption UV-visible par réflexion diffuse 207

e. Microscopie Electronique à Transmission 209

IV.2.3 Conclusion 213

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Chapitre IV : Nouveaux assemblages supramoléculaires ($TiCl_3$ et ZnS)

IV.1. Synthèse de clusters de TiO_2 par échange ionique à partir de $TiCl_3$

Dans cette partie, nous décrivons la seconde voie de synthèse que nous avons choisie de suivre pour former des clusters de TiO_2 intrazéolithiques. Pour cette autre approche, également basée sur un échange cationique, nous avons utilisé $TiCl_3$ comme précurseur de Ti. Ce composé donne Ti^{3+} lors de sa mise en solution et présente le double avantage d'avoir non seulement un rayon ionique plus faible que $Ti{=}O^{2+}$ mais aussi et surtout d'éviter toute compétition avec un deuxième cation (comme K^+ ou NH_4^+) lors de l'échange. Cette méthode est supposée nous assurer un meilleur contrôle de la formation des clusters de TiO_2. Comme précédemment avec les autres précurseurs, nous présentons les résultats des caractérisations pour chacun des produits obtenus avec les zéolithes de type ferrierite, ZSM-5, mordenite et faujasite. Nous avons regroupé les résultats par technique de caractérisation et les apports de chaque technique sont discutés systématiquement pour l'ensemble des quatre zéolithes étudiées.

IV.1.1 Protocole expérimental

Les échantillons TiO_2/M-zéolithe, M étant le nouveau cation compensateur de charge de la zéolithe (NH_4^+ ou Na^+), ont été préparés par échange ionique à partir d'une solution aqueuse contenant 0,2 M de chlorure de titane (III) (Alfa Aesar) et 3g de zéolithe (NH_4-FER, Na_n-ZSM-5 (n=3,4 et 6,6), NH_4-MOR et Na-Y). Quand la solution entre en contact avec la zéolithe, le cation compensateur de charge (*N*) est remplacé par le cation trivalent de la solution (Ti^{3+}). La réaction se produisant lorsque le précurseur de titane est en solution est la suivante [4]:

$$TiCl_{3(l)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Ti^{3+}_{(aq)} + 3Cl^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad \text{Eq. 1}$$

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

La solution est laissée sous agitation à température ambiante pendant 24h sous argon afin d'éviter qu'une partie de $TiCl_3$ ne s'oxyde à l'air pour former TiO_2. En effet, en présence d'air, la réaction décrite par l'équation 2 pourrait avoir lieu à l'extérieur des canaux [1]:

$$Ti^{3+}_{(aq)} + O_{2(g)} \rightarrow Ti^{4+}\text{-}O\text{-}O^{-}_{(aq)} \qquad \text{Eq. 2}$$

$$Ti^{4+}\text{-}O\text{-}O^{-}_{(aq)} \rightarrow TiO_{2(s)} + 3\ e^{-}$$

Ensuite, l'échantillon échangé sous argon est filtré et lavé trois fois à l'eau déminéralisée sous atmosphère ambiante. Le solide récupéré est alors placé dans une étuve à 50°C pour être séché pendant la nuit. Ce processus est répété plusieurs fois afin d'obtenir un échange optimum. Les nouveaux matériaux sont ensuite calcinés à 450°C. C'est durant cette étape que l'oxydation de Ti^{3+} permet la formation de TiO_2 comme cela est décrit par l'équation 2. L'eau résiduelle est progressivement éliminée libérant les pores et facilitant la diffusion et l'organisation des cations et de TiO_2 dans le volume poreux de la zéolithe.

Notons durant la calcination, qu'une partie de Ti^{3+} peut aussi réagir avec H_2O pour donner des H^+ selon la réaction d'hydrolyse décrite par l'équation 3. [4] Ces protons peuvent entrer en compétition avec Ti^{3+} durant l'échange.

$$Ti^{3+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow TiOH^{2+}_{(aq)} + H^{+}_{(aq)} \qquad \text{Eq. 3}$$

Le processus d'oxydation peut alors avoir lieu avec l'oxygène dissout :

$$TiOH^{2+}_{(aq)} + O_{2(g)} \rightarrow \text{espèces oxo Ti(IV)}_{(aq)} + O_2^{-}{}_{(aq)} \rightarrow TiO_{2(s)} \qquad \text{Eq. 4}$$

Les espèces oxo Ti(IV) sont supposées être des intermédiaires entre $TiOH^{2+}$ et TiO_2 constitués par des hydroxydes polymérisés de Ti(IV) partiellement déshydratés. [4]

L'échange est total sauf si des sites spécifiques d'échanges ne sont pas accessibles à cause de la taille du cation qui n'est pas compatible avec la dimension des canaux ou de l'accessibilité du site d'échange. Après échange, les zéolithes Ti^{3+}/M^{+}, avec M le nouveau cation compensateur de charge de la zéolithe (notée Ti/M-zéolithe dans la suite du manuscrit), sont obtenues et après calcination, les matériaux formés sont attendus être de la forme TiO_2/M-zéolithe (figure 1).

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

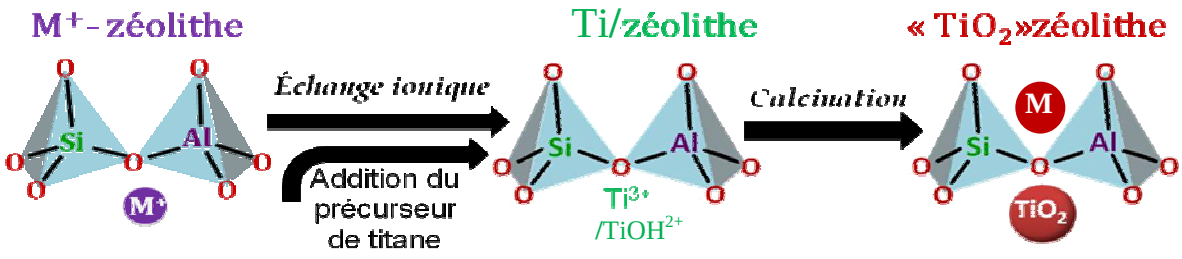


Figure 1 : Schéma de l'échange cationique à partir du précurseur chlorure de titane (III).

Jusqu'à présent, peu d'études traitant de ce type d'échange ionique entre une zéolithe et $TiCl_3$ (en solution avec HCl) ont été décrites dans la littérature. Nous pouvons citer les travaux de Bossman et al. qui utilisent $TiCl_3$ comme source de Ti pour former TiO_2 dans la zéolithe Y ; cependant, $TiCl_3$ est utilisé sous sa forme solide pure qui est très réactive à l'air et nécessite de travailler à basse température (-60°C) sous argon. [2] $TiCl_{3(aq)}$ est plus souvent utilisé dans la synthèse de la zéolithe titanosilicate (TS-1). [3]

IV.1.2 Systèmes TiO_2 zéolithe : Caractérisation des clusters de TiO_2 synthétisés par échange ionique dans la NH_4-Ferrierite, Na_n-ZSM-5 (n=3,4 et 6,6), NH_4-MOR et NaY

a. Absorption infrarouge par réflexion diffuse (DRIFT)

Afin de comprendre le processus de calcination, nous avons reproduit la montée en température grâce à l'accessoire de réflexion diffuse. Les spectres présentés sur la figure 2 ont été enregistrés pour la zéolithe de départ de type $Na_{6,6}$ZSM-5 d'abord à 25°C après l'échange puis à 100, 300 et 450°C correspondant à la température maximum de notre traitement thermique. Le dernier spectre a été obtenu à 25°C après retour à la température ambiante.

Les spectres montrent l'apparition à partir de 300°C d'une bande vers 3600 cm^{-1}. Cette bande qui est caractéristique des élongations OH des sites acides de Brønsted et qui n'était pas observée à plus basse température témoigne de la réaction de $Ti^{3+}_{(aq)}$ avec $H_2O_{(l)}$ pour former $TiOH^{2+}_{(aq)}$ et $H^+_{(aq)}$ come cela est décrit par l'équation 3. [4] La formation de $TiOH^{2+}$ constitue une étape intermédiaire avant obtention de TiO_2 alors que les ions H^+ contribuent à la formation de zéolithes acides H-ZSM-5 (Si/Al=13,5). Le composé final après retour à la température ambiante est donc de la forme TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5). Nous observons également sur l'ensemble des spectres une bande vers 3740 cm^{-1} qui est attribuée aux

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

groupements silanols terminaux. Enfin, l'effet de réorganisation du réseau que nous avons décrit et expliqué précédemment (Chapitre 3, 1.1.1.a) et qui se traduit par un léger déplacement en nombres d'onde de la bande à 3600 cm^{-1} est toujours observable lors du refroidissement.

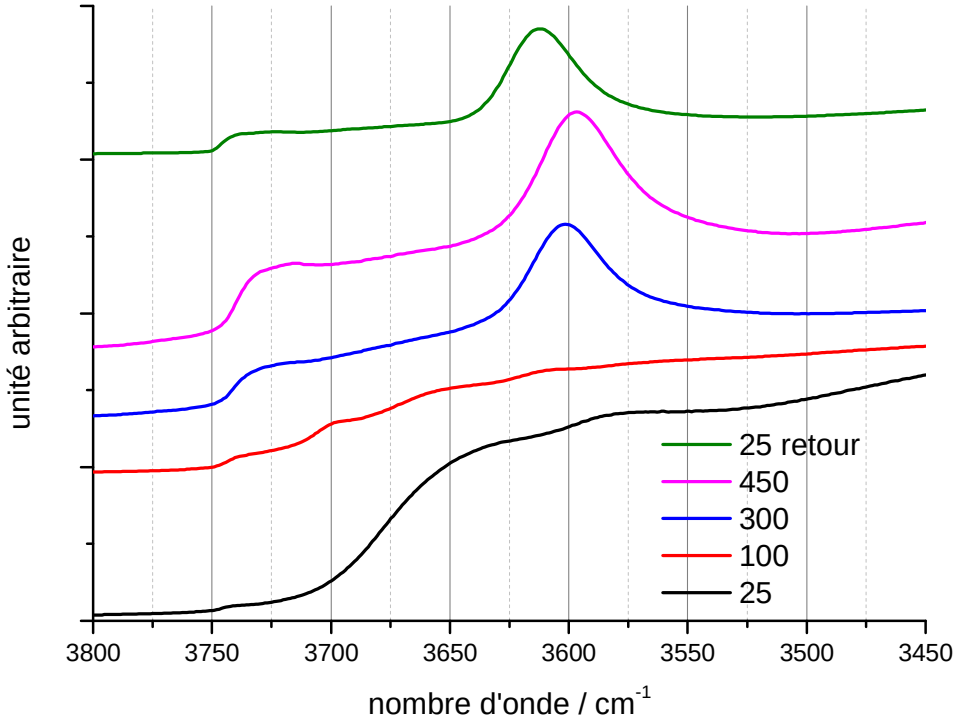


Figure 2 : Evolution des spectres DRIFT en fonction de la température lors du chauffage du composé de Ti/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5).

Des résultats identiques sont obtenus avec les zéolithes $Na_{3,4}$-ZSM-5 et Na-Y qui renferment le même cation extra-réseau Na^+. La réaction d'échange ionique ayant lieu avec ces zéolithes peut donc être résumée par les équations suivantes :

$$Ti^{3+}_{(s)} + H^{+}_{(s)} + 4Na^{+}_{(z)} \leftrightarrow Ti^{3+}_{(z)} + H^{+}_{(z)} + 4Na^{+}_{(s)} \qquad \text{Eq. 5a}$$

$$Ti^{3+}_{(z)} + H^{+}_{(z)} + O_2 + 3\,e^- \xrightarrow{air} H^{+}_{(z)} + TiO_{2\,(z)} \qquad \text{Eq. 5b}$$

Pour les zéolithes NH_4-FER et NH_4-MOR, nous observons un comportement analogue avec l'apparition de sites de Brønsted en accord avec la formation de zéolithes acides où les cations compensateurs de charges seraient des protons. Cependant, dans ces deux cas pour lesquels le cation compensateur de charge est NH_4^+, il est impossible de faire la distinction

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

entre les H^+ provenant de la réaction de Ti^{3+} en solution et ceux issus de l'évacuation de NH_3 gazeux selon la réaction $NH_4^+ \rightarrow NH_{3(g)} + H^+$ lors de l'augmentation de la température.

b. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

La caractérisation des échantillons après calcination est complétée par les analyses XPS afin de déterminer les espèces présentes en surface et dans les premières couches de la zéolithe. Deux types d'informations peuvent être tirés des spectres XPS :

- l'efficacité de l'échange et l'affinité de la zéolithe pour certains cations
- la présence de titane et de TiO_2 en surface mais aussi en profondeur dans les premières couches (5 nm) grâce aux signaux XPS de Ti 2p et de l'O 1s.

Les énergies de liaisons (E.L.) et le pourcentage atomique des différents éléments détectés sont présentés dans le tableau 1. Les données XPS démontrent d'abord l'efficacité de l'échange effectué pour les zéolithes Na_n-ZSM-5 et Na-Y comme en témoigne l'absence de Na^+ dans les signaux enregistrés. Ce résultat confirme donc pleinement les observations obtenues par spectroscopie infrarouge. Nous notons cependant la présence anormale de traces d'azote qui pourrait provenir d'une possible contamination extérieure. En ce qui concerne les zéolithes FER et MOR dont le cation initial est NH_4^+, l'échange peut être considéré comme quantitatif si la totalité de l'azote a disparu après calcination en raison du départ de NH_3. Or les données reportées dans le tableau indiquent que N est toujours présent dans les deux échantillons. Le signal de l'azote 1s est détecté par la présence de deux contributions à 403 et 400 eV correspondant respectivement à un atome N quaternaire (NH_4^+) et à de l'azote coordinné à trois hydrogènes (NH_3). [28-30] Les mesures des aires de ces deux bandes montrent que 80% de l'azote est sous forme NH_4^+ et 20% sous forme NH_3. La présence de NH_4^+ est donc associée à un échange imparfait alors que NH_3 pourrait provenir de molécules évacuées lors du chauffage et ré-adsorbées en surface sur la zéolithe. La teneur en azote reste toutefois très faible pour l'ensemble des échantillons.

La comparaison du pourcentage atomique de Ti dans les différentes zéolithes révèle que Na-Y et $Na_{6,6}$-ZSM-5 sont les deux zéolithes pour lesquelles le taux de Ti est le plus important. En outre, les résultats présentés dans le tableau 1 montrent que la zéolithe a beaucoup plus d'affinité avec Ti^{3+} (précurseur $TiCl_3$) que $Ti{=}O^{2+}$ (précurseur oxalate). En effet, le pourcentage atomique de titane incorporé est généralement inférieur à 1 (sauf pour la

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

FAU) pour les précurseurs oxalates alors qu'il varie de 1,2 à 13,9 % avec $TiCl_3$. Cependant, nous ne pouvons exclure qu'une partie de Ti^{3+} ait pu réagir avec l'air pour former TiO_2 avant que l'échange cationique n'ait été effectué ce qui pourrait expliquer le rapport atomique Ti/Al bien supérieur à 1 observé dans la plupart des cas (sauf ferrierite). A la lumière de ces résultats, la présence de clusters ou d'agrégats de TiO_2 en surface des zéolithes semble probable. De plus, on observe une diminution du nombre d'atomes par maille de Si, Al et O du réseau de la zéolithe par rapport à celui attendu. La structure de la zéolithe n'est donc a priori pas altérée puisque le rapport Si/Al reste proche de la valeur théorique. Il est probable que les agrégats de S-C en surface soient à l'origine de la diminution relative du signal des atomes du réseau de la zéolithe. Les expériences réalisées par microscopie électronique sur ces mêmes échantillons devraient permettre de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

L'examen des spectres montre que les valeurs des énergies de liaison associées à Ti $2p_{3/2}$ pour tous les échantillons après calcination sont de l'ordre de 459,0 eV, très proches de celle de TiO_2 (458,5 eV). D'autre part, pour ces mêmes composés, deux contributions de l'O 1s sont observées pour les forts taux de chargements en Ti (<1%at.) (figure 3). La première contribution, à ~532,7 eV, correspond aux oxygènes liés aux aluminiums et siliciums du réseau de la zéolithe alors que la seconde à 530,5 eV est attribuée par Lassaletta et al. à l'oxygène sous forme d'oxyde cristallisé donc sous forme TiO_2. [5] L'augmentation du taux de titane devrait donc être directement liée à celui de la seconde contribution de l'oxygène. Plus le taux de titane est important et plus la contribution de l'oxygène cristallisé devrait augmenter. Or, le pourcentage atomique de l'oxygène correspondant à la seconde contribution est à peu près égal à celui du titane (voir figure 3) soit 1 titane pour 1 oxygène. Notons cependant, le cas particulier de la structure à base de mordenite pour laquelle nous obtenons un rapport $O1s_{(530,5\ eV)}$/Ti égal à 2,13. Cette valeur proche de la valeur attendue ($O1s_{(530,5\ eV)}$/Ti = 2) démontre que dans cette zéolithe le titane est a priori intégralement sous la forme TiO_2. En revanche, pour les autres zéolithes, les valeurs reportées dans le tableau 1 étant proches de 1, il apparait un déficit en oxygène ou un excès de titane par rapport à ce qui est attendu. Pour expliquer ce résultat, nous pouvons envisager que Ti est présent sous la forme Ti^{3+} ou que, de par la faible intensité de la contribution O $1s_{(530,5\ eV)}$ nous sous-estimions la proportion de cette espèce. Enfin, notons que les valeurs des rapports Si/Al pour l'ensemble des matériaux obtenus par la synthèse 2 restent représentatives de ceux de la zéolithe de départ (tableau 1).

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Tableau 1 : Résultats XPS obtenus après échange avec Ti^{3+} pour les différentes zéolithes utilisées.

zéolithes	TiO_2/H-FER			TiO_2/H-MOR			TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al=27)			TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5)			TiO_2/H-Y		
éléments	EL /eV	%At	*Atome/U.C.*	EL /eV	%At	*Atome/U.C.*	EL /eV	%At	*Atome/U.C.*	EL /eV	%At	*Atome/U.C.*	EL /eV	%At	*Atome/U.C.*
C 1s	285,0	20,1	***24,13***	285,0	23,3	***37,0***	285,1	18,9	***57,32***	285,0	16,0	***43,6***	285,0	24,6	***147,6***
O 1s	532,6	97,9	53,7	533,0	92,1	51,3	533,2	89,7	54,6	532,9	70,7	53,8	532,6	78,3	49,4
O 1s*	530,9	2,1	***64,5***	531,0	7,9	***81,4***	530,5	10,3	***165,6***	530,3	29,4	***146,7***	530,6	21,7	***296,4***
N 1s	403,2	80,2	0,7	403,5	82,9	1,2	403,1	-	0,3	403,2	-	0,5	402,1	-	0,5
N 1s*	400,5	18,8	***0,8***	400,1	17,1	***2,1***	-	-	***0,9***	-	-	***1,4***	-	-	***3,0***
Si 2p	103,5	22,1	***26,5***	103,6	20,6	***32,7***	103,7	21,5	***65,2***	103,7	14,6	***39,8***	103,2	14,9	***89,4***
Al 2p	74,9	2,2	***2,6***	75,0	1,7	***2,7***	75,5	0,6	***1,82***	75,3	1,2	***3,3***	74,9	1,6	***9,6***
Ti 2p	458,9	1,2	***1,4***	459,1	1,9	***3,0***	459,0	4,2	***12,7***	459,0	13,9	***37,9***	459,1	9,0	***54,0***
Si/Al	10,0 (10)			12,1 (10)			35,8 (27)			12,2 (13,5)			9,3 (2,4)		
Ti/Al	0,6			1,1			7,0			11,6			5,6		
$O_{(1s)*}$ / Ti	0,9 (2)			2,1 (2)			1,3 (2)			1,1 (2)			1,2 (2)		

(X) : valeurs théoriques

U.C. : unité cellulaire

Thèse d'Alexandre Legrand, Lille 1, 2012

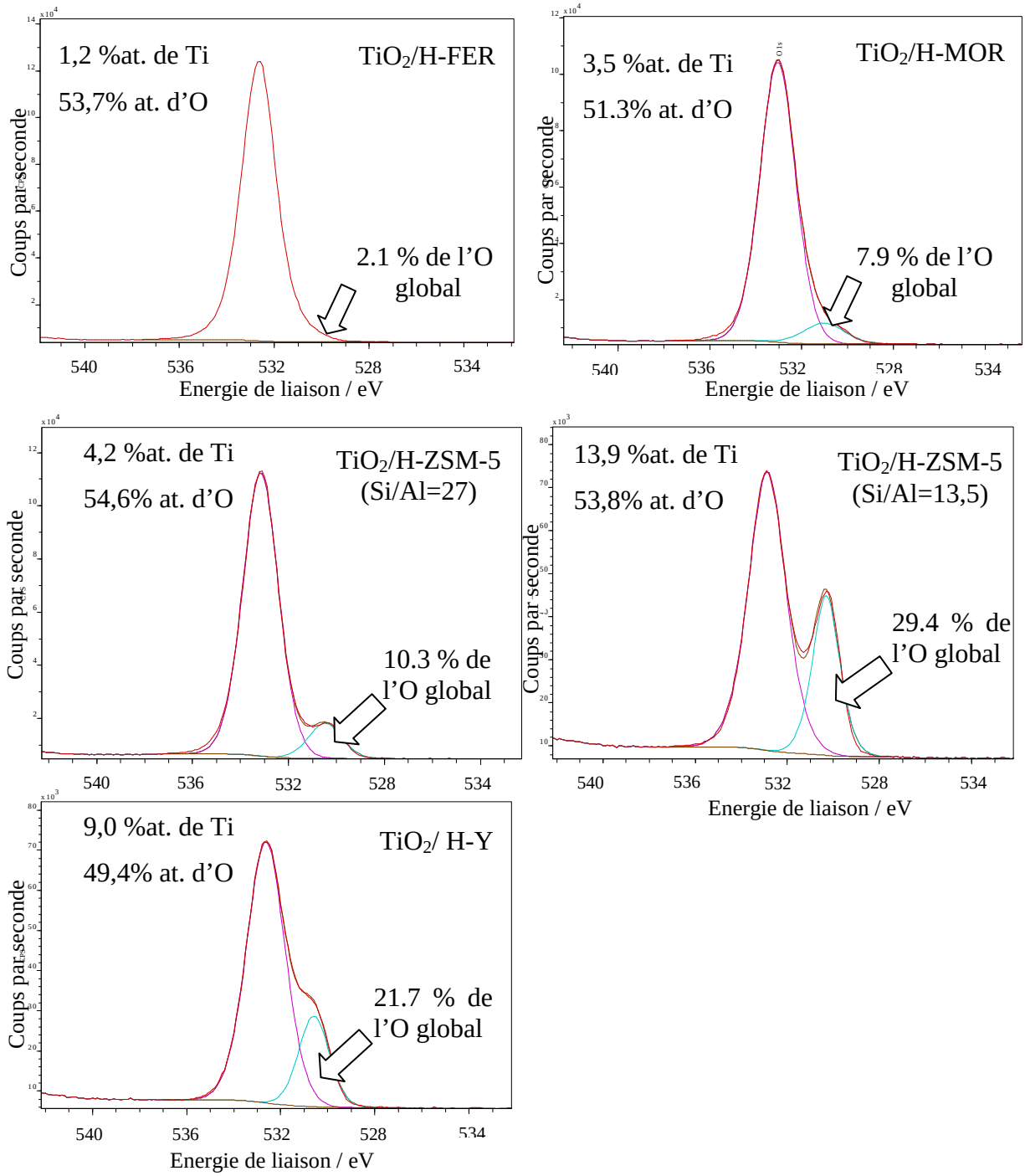


Figure 3 : Spectres XPS de l'O 1s des différentes zéolithes après échange ionique avec Ti^{3+} et formation de TiO_2.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

c. Diffraction des rayons X

Après échange avec le précurseur $TiCl_3$ et calcination, les diffractogrammes des échantillons de zéolithes à canaux (FER, ZSM-5 et MOR) analysés par DRX ne montrent pas de différence par rapport aux spectres de la zéolithe de départ (non montré). La structure cristalline de la zéolithe n'est donc pas altérée par la formation de TiO_2. Notons également qu'aucun des pics caractéristiques de TiO_2 anatase (ou du rutile) n'est observé sur les diffractogrammes de ces composés bien que le taux de titane ne soit pas négligeable. Pour expliquer ce résultat, nous pouvons émettre deux hypothèses :

- TiO_2 se présente sous forme amorphe soit à l'extérieur soit à l'intérieur. Dans ce dernier cas, TiO_2 serait formé de quelques tétraèdres mono-dispersés sur la surface interne et il aurait été impossible de l'observer par diffraction des rayons X qui nécessite un ordre à longue distance. Chaque particule devrait occuper une position parfaitement définie de l'espace par rapport aux premiers voisins mais également par rapport à l'ensemble des particules du système.

- La quantité de TiO_2 cristallisé et incorporé (1-10%) qui reste très minoritaire par rapport aux 90-99% de zéolithe cristallisée rend son observation quasi impossible par cette technique.

En revanche, le spectre de TiO_2/H-Y présenté sur la figure 4 montre une amorphisation du signal DRX qui peut être due à la destruction des réseaux de la zéolithe lors de la synthèse ou à la présence de clusters de TiO_2 dans le volume poreux de la faujasite. [23] Pour comparaison, nous avons reporté sur la figure 4 le diffractogramme de TiO_2 anatase (rouge), le spectre de la faujasite avant échange (bleu) en plus du diffractogramme de TiO_2/H-Y (noir). Malheureusement, la mauvaise qualité du diffractogramme de TiO_2/H-Y ne nous permet pas d'analyser l'élargissement du pic (101) de l'anatase centré à 25° (amorphisation ou présence de TiO_2) et donc d'utiliser l'équation de Scherrer, qui aurait permis de calculer un diamètre approximatif des particules de TiO_2. L'élargissement de ces pics de diffraction est en théorie caractéristique de la présence de nanocristaux. [18]

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

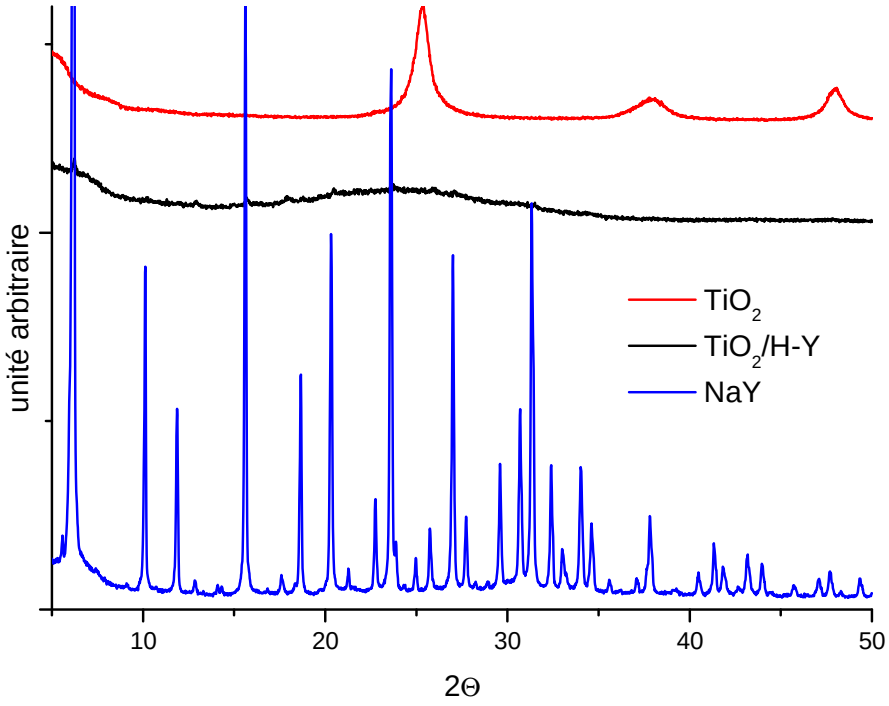


Figure 4 : Diffractogrammes RX de l'échantillon TiO_2/H-Y, et de TiO_2 anatase et de NaY pris comme références.

d. Absorption UV-visible par réflexion diffuse

Les spectres des nouveaux matériaux ont été enregistrés entre 200 et 800 nm en prenant comme référence la zéolithe de départ (figure 5). Pour toutes les zéolithes contenant TiO_2, un déplacement du maximum d'absorption vers les plus basses longueurs est observé par rapport au maximum d'absorption de TiO_2 anatase à 343 nm. Dans la littérature, ce déplacement est attribué à la petite taille des particules qui modifie les propriétés optiques et électroniques du semi-conducteur, comme la position de la bande de valence. [6] La taille des particules de l'anatase qui est prise comme référence a été déterminée grâce à la formule de Scherrer à partir de son spectre DRX et est de l'ordre de 9 nm. Par conséquent, nous pouvons supposer que toutes les particules de TiO_2 dans les zéolithes ont une taille inférieure à 9 nm.

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

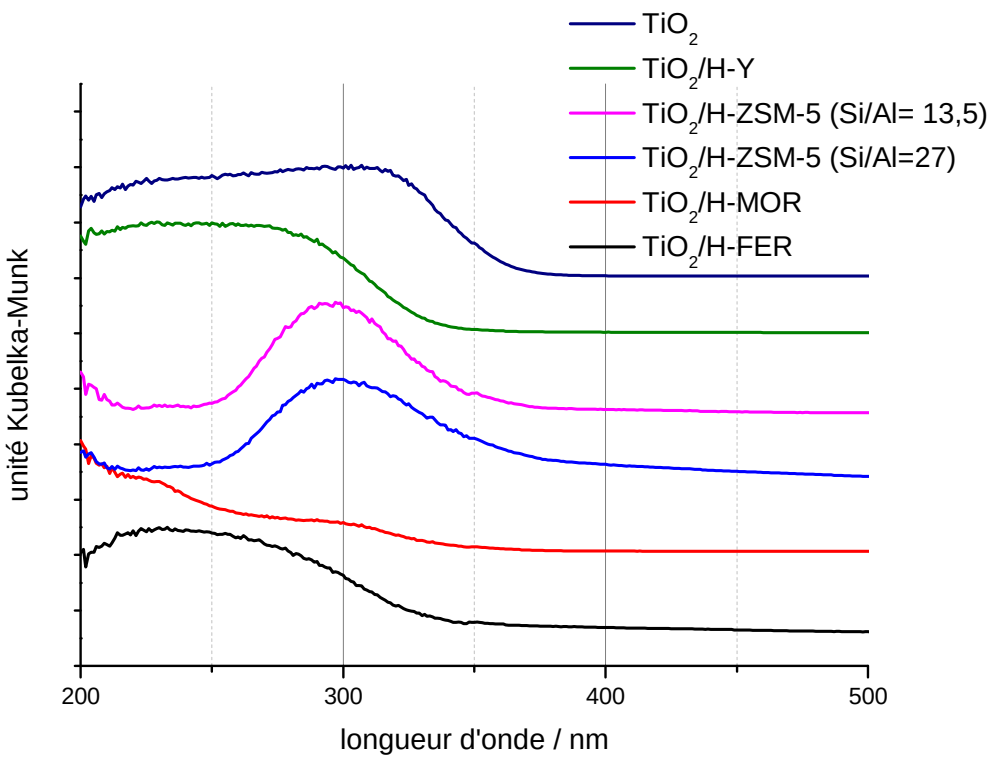


Figure 5 : Spectres d'absorption UV-visible en réflexion diffuse de TiO_2 dans les différentes zéolithes après échange ionique et celui de la référence TiO_2.

Dans le tableau 2, nous avons reporté, pour tous les échantillons, les valeurs des maximums d'absorption et de l'énergie de la bande interdite déterminée par la méthode de Tauc. Les zéolithes les plus chargées en titane ont leur maximum d'absorption proche du spectre de l'anatase. L'énergie de la bande interdite est supérieure à la valeur théorique de l'anatase dans presque tous les cas (3,21 eV). Cela est dû aux petites tailles des particules qui augmentent l'énergie de la bande interdite. [6,7]

Tableau 2 : Valeurs des longueurs d'onde d'absorption et des bandes interdites de TiO_2 dans les différents échantillons.

	TiO_2/H-FER	**TiO_2/H-MOR**	**TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al=27)**	**TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5)**	**TiO_2/H-Y**
Maximum d'absorption / nm	305	326	340	328	310
Bande interdite / eV	3,50	3,58	3,17	3,42	3,69
% at. Ti	1,2	3,5	4,2	13,9	9,0

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

e. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique à transmission en complément des techniques de spectroscopie moléculaire et de diffraction des rayons X constitue un outil puissant qui permet l'observation des échantillons et devrait permettre d'affiner et préciser les hypothèses émises lors des analyses précédentes.

Pour la ferrierite, les clichés MET montrent que les clusters de TiO_2 sont dispersés de façon hétérogène et majoritairement en surface de la zéolithe sous la forme d'agrégats indépendants de 20 nm composés de petites particules sphériques dont la taille est comprise entre 2 et 5 nm (figure 6). La structure cristalline apparait bien préservée comme le démontre l'observation des réseaux des cristaux (figures 6A et 6B) sur la plupart des clichés de la zéolithe. Au cœur de la zéolithe, l'analyse élémentaire ne révèle aucune trace de titane. La transformée de Fourier des images hautes résolutions des particules de semi-conducteurs nous a permis d'estimer les distances des plans réticulaires de 3,5 Å, caractéristiques de TiO_2 sous forme anatase (non montré).

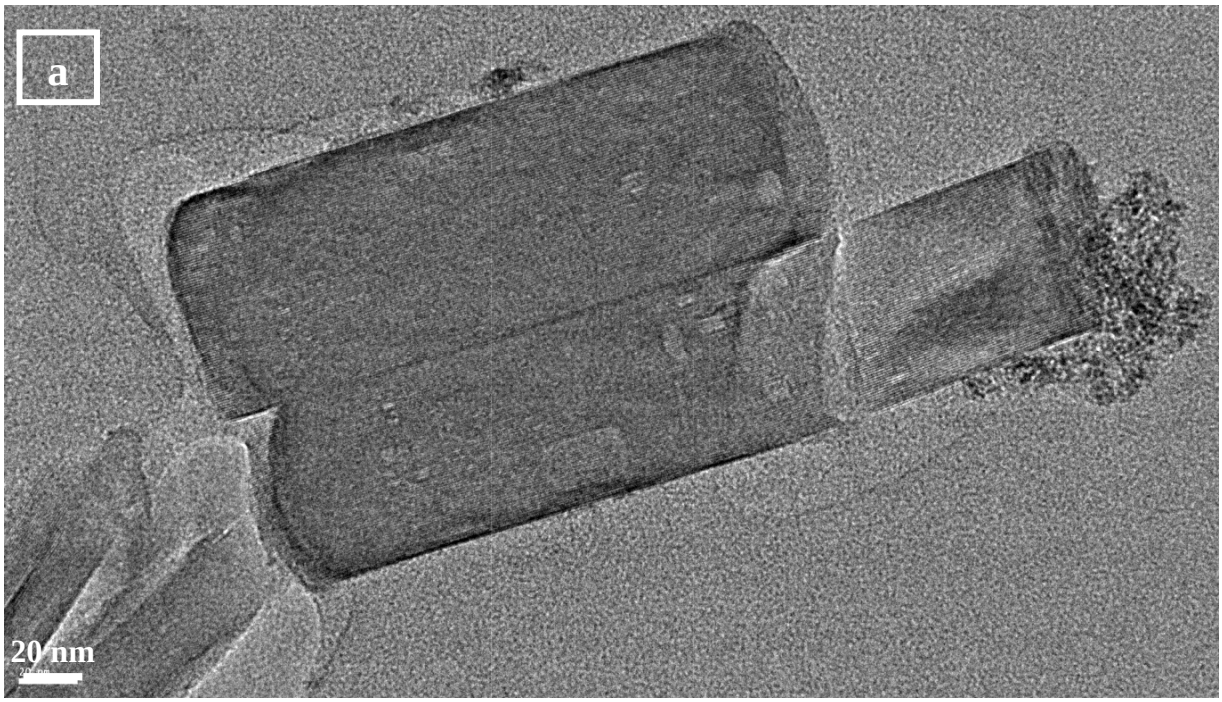
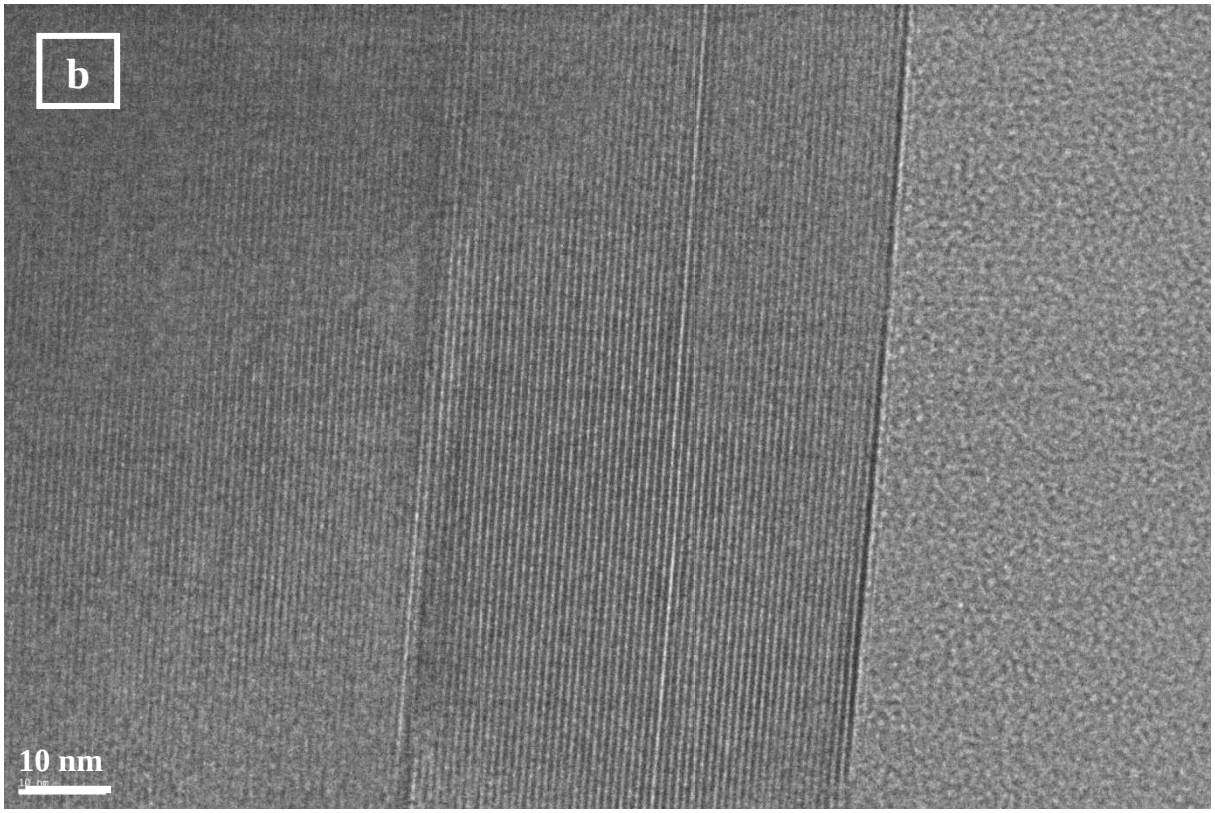


Figure 6a : Images MET de cristaux de TiO_2/H-FER.

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr



Figures 6b : Images MET d'une vue des canaux de TiO_2/H-FER.

Avec TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5), nous observons de gros agrégats de TiO_2 indépendants ou qui enrobent la surface de la zéolithe (figure 7). Ces agrégats sont :

- soit sous forme de baguettes avec des valeurs des plans réticulaires caractéristiques du rutile (image 8 zone 1 et image 9)

- soit formés de particules sphériques de ~5 nm, que l'imagerie haute résolution nous révèle être de l'anatase (figure 8 zone 2, figure 10).

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

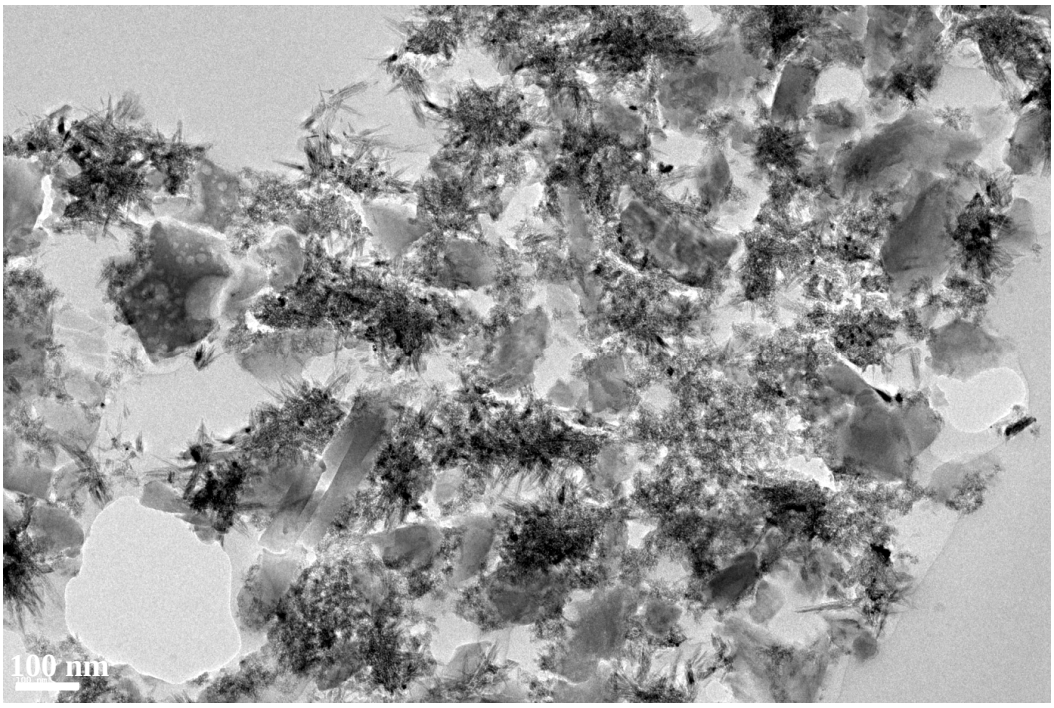


Figure 7 : Image MET de TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5).

La nature de la phase peut être déterminée soit à partir de la transformée de Fourier de l'image soit en mesurant la distance entre une crête sombre et une crête claire. Nous avons utilisé la transformée de Fourier de l'image HRMET qui se présente sous la forme de points concentriques. La mesure de la distance entre 2 points symétriques l'un à l'autre par rapport au centre nous donne la valeur en Angström du plan cristallin. Pour la zone 1, des distances de 3,25, 2,5 et 2,2 Å ont été trouvées. Ces valeurs correspondent aux plans (110), (101) et (111) de la phase rutile (voir tableau 3). Pour la zone 2, les points forment un cercle de 3,5 Å de diamètre, signe de la présence d'une orientation préférentielle et majoritaire d'un plan cristallin. Cette distance correspond au plan (101) de la phase anatase. Le plan (103) est minoritaire mais présent avec une distance de 2,4 Å.

La présence de cette phase rutile est inattendue. Elle peut être liée au fort chargement en Ti ainsi qu'à l'obtention d'une taille critique de particules qui permet la formation de rutile à des températures relativement basses (150°C) alors que cette phase s'obtient généralement en chauffant la phase anatase à plus de 500°C. [8] Néanmoins, il a déjà été montré dans des travaux antérieurs qu'il était possible d'obtenir du rutile à basse température à partir du précurseur de $TiCl_3$ dans certaines conditions (température, pH de la solution contenant le précurseur…). [9] Enfin, pour cette zéolithe, aucune preuve de la présence de TiO_2 dans le volume poreux n'a pu être mise en évidence.

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

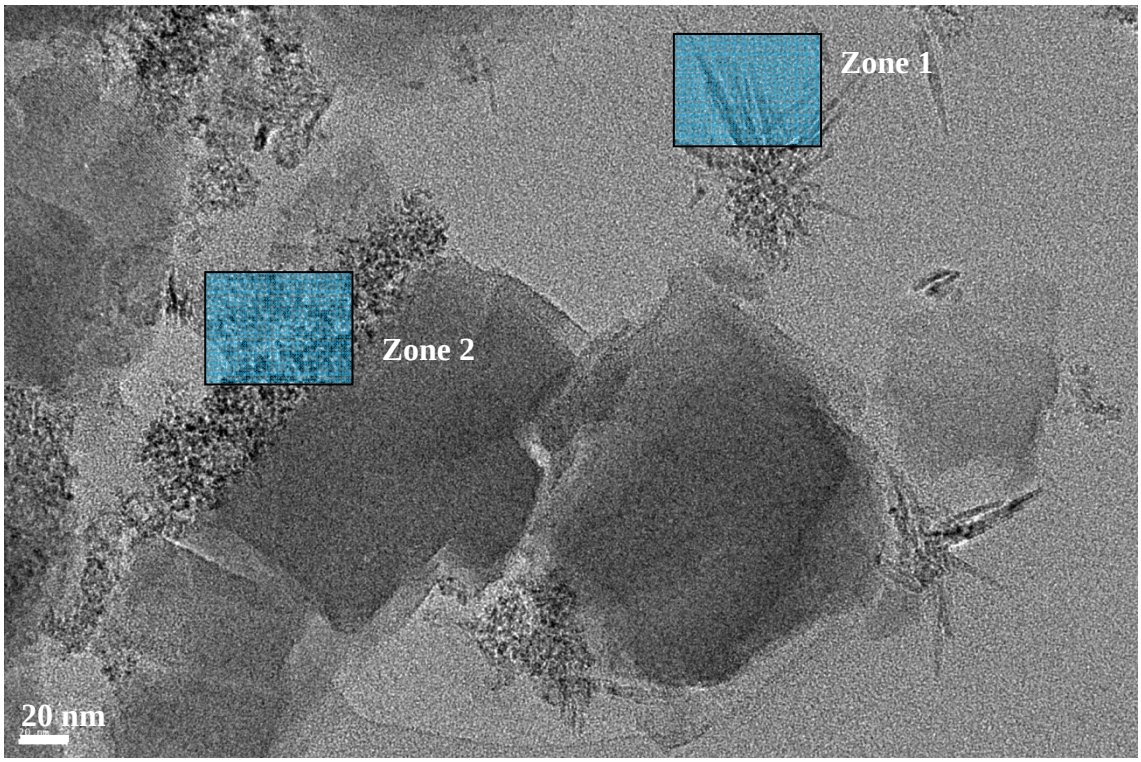


Figure 8 : Image MET de TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5) avec TiO_2 sous forme rutile (zone 1) et sous forme anatase (zone 2).

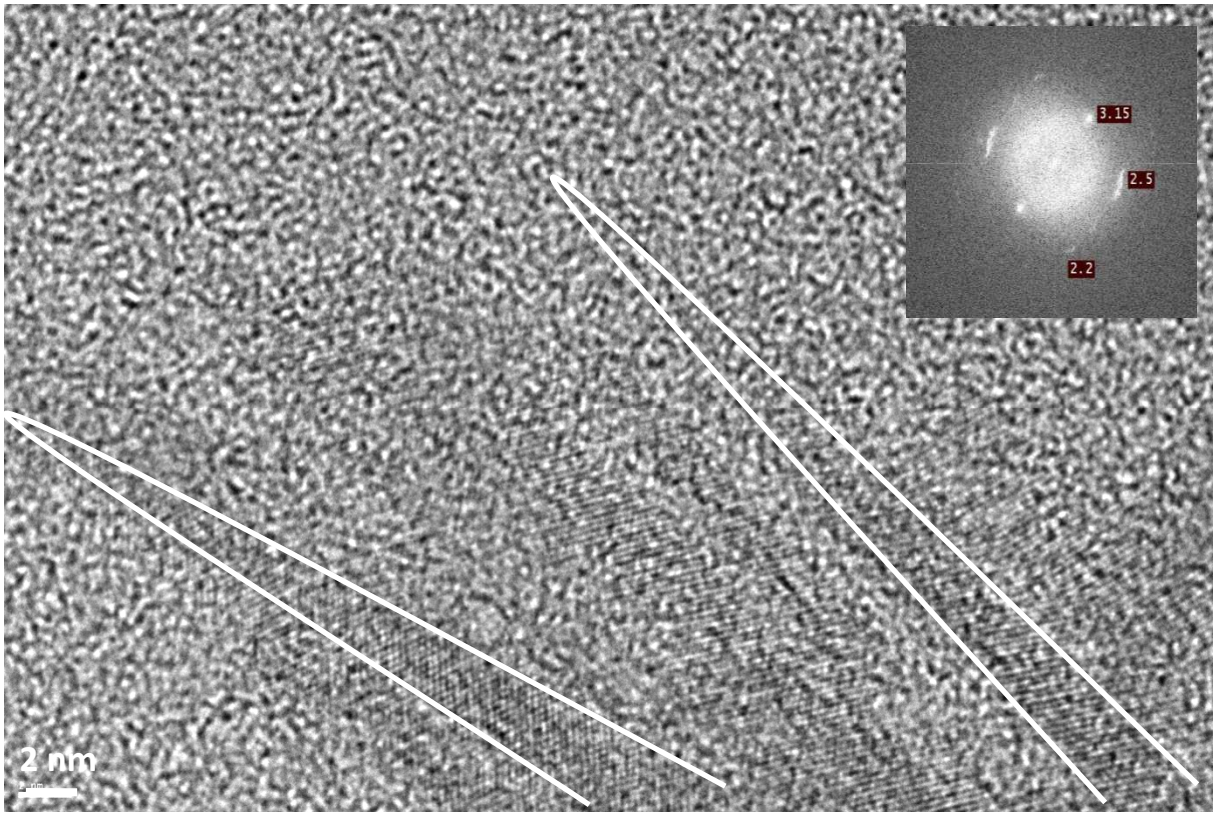


Figure 9 : Image haute résolution de la zone 1 de TiO_2 sous forme rutile avec des baguettes dans TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5). Insert : transformée de Fourier de l'image.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

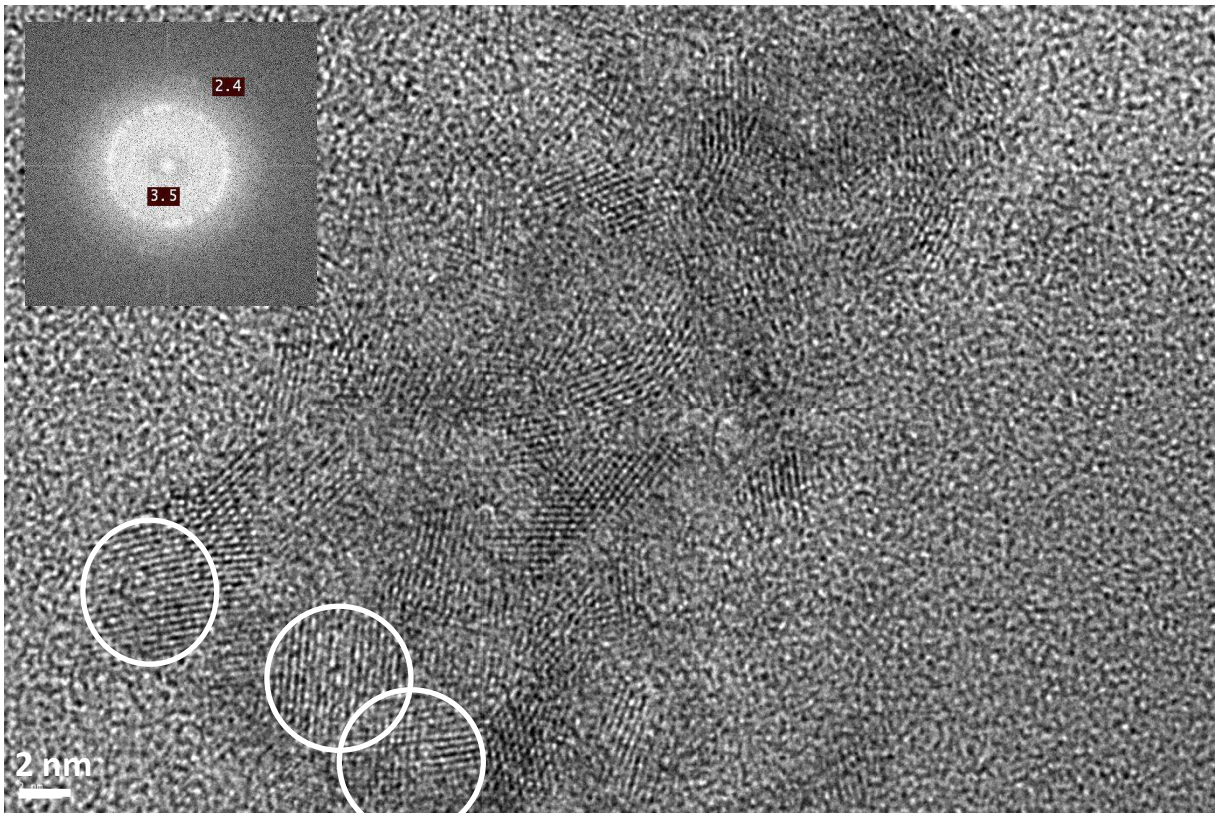


Figure 10 : Image haute résolution de la zone 2 de TiO_2 sous forme anatase avec des particules sphériques (zones délimitées par un cercle) dans TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5). Insert : transformée de Fourier de l'image.

A titre de comparaison, nous avons reporté dans le tableau 3 les valeurs extraites de la littérature correspondant aux plans cristallins des phases anatase et rutile du dioxyde de titane. [10]

Tableau 3 : Indices de Miller et distances des plans réticulaires de TiO_2 anatase et rutile.

TiO_2 anatase			**TiO_2 rutile**		
d/ Å	*Intensité relative*	*(hkl)*	*d/ Å*	*Intensité relative*	*(hkl)*
3,52	100	(101)	3,247	100	(110)
2,431	10	(103)	2,487	50	(101)
2,378	20	(004)	2,188	25	(111)
1,8920	35	(200)	1,6874	60	(211)

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

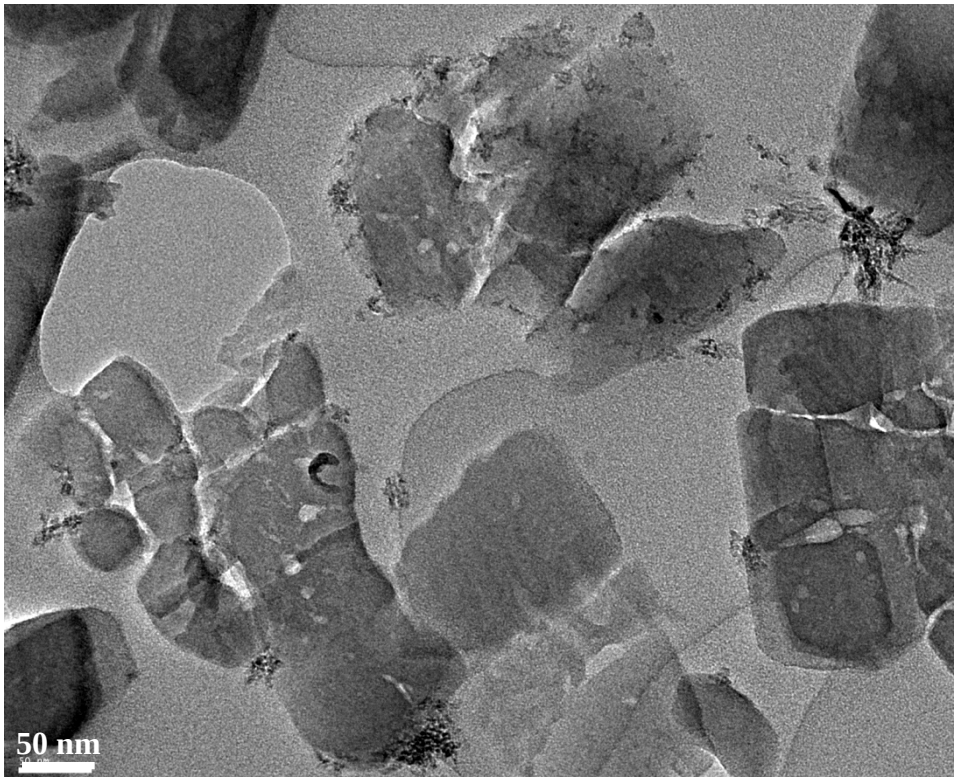


Figure 11 : image MET de TiO_2/H-MOR.

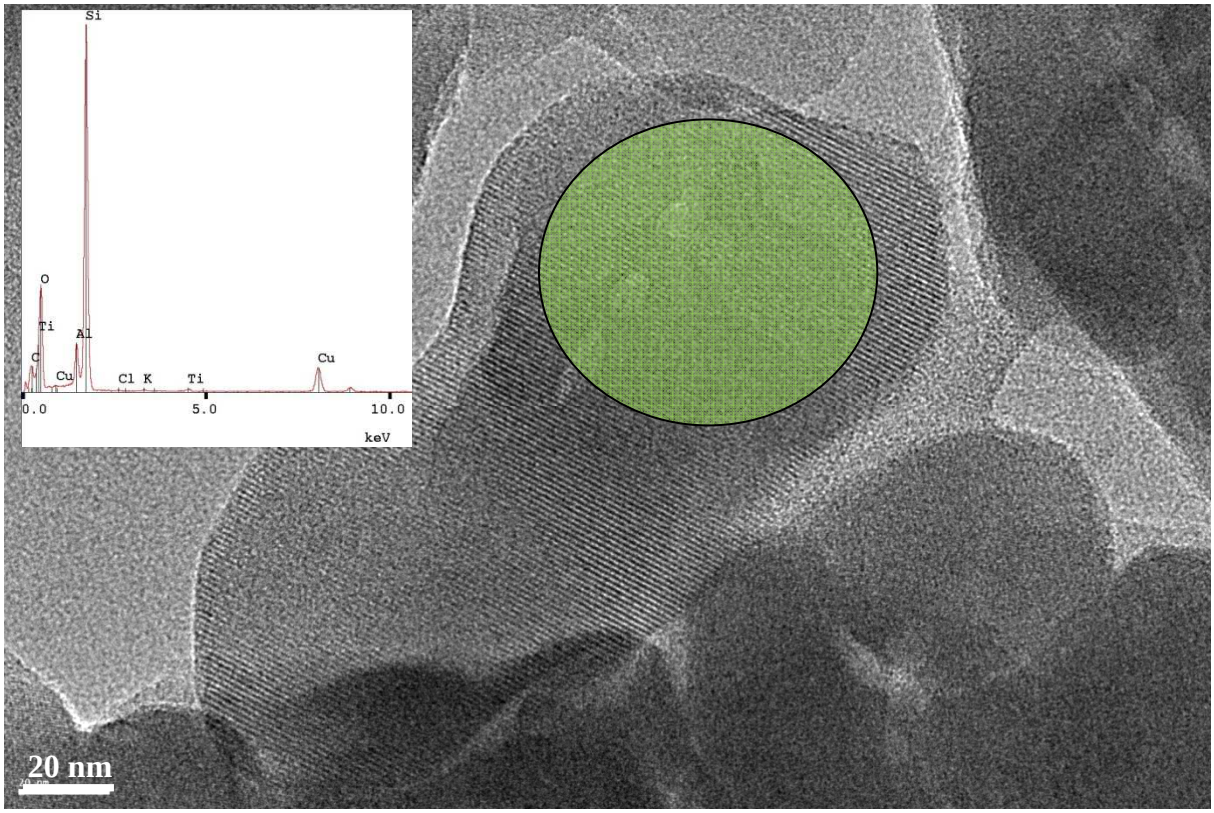


Figure 12 : Analyse EDX (insert) de la zone délimitée par un cercle sur l'image MET de TiO_2/H-MOR.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Pour la mordenite, les agrégats de TiO_2 anatase sont répartis de façon hétérogène en surface ou séparés de la zéolithe (figure 11). Sur certaines zones, le titane semble cependant réparti de manière homogène sur la surface et « dans » la zéolithe mais en quantité très faible comme le montre la figure 12 sur laquelle nous avons reporté l'image MET et l'analyse EDX de la zone indexée.

Enfin, pour le composé TiO_2/H-Y, les clichés MET couplés à l'EDX nous montrent des particules de TiO_2:

- indépendantes formant des agrégats en surface de la zéolithe (figure 13)
- dans le volume poreux, reparties de façon homogène (figure 14).

A partir de la transformée de Fourier des images haute résolution, nous montrons que la phase anatase est la phase principale des particules de TiO_2 présentes en surface. Ces clusters sont formés de particules sphériques de tailles inférieures à 5 nm. Notons qu'il est difficile d'observer les réseaux de la zéolithe par MET, ce qui confirmerait l'amorphisation de la faujasite. Cette possible amorphisation peut être due à la destruction de la zéolithe en milieu acide car le taux d'aluminium intraréseau est important dans la FAU et le précurseur de $TiCl_3$ utilisé est stabilisé dans HCl.

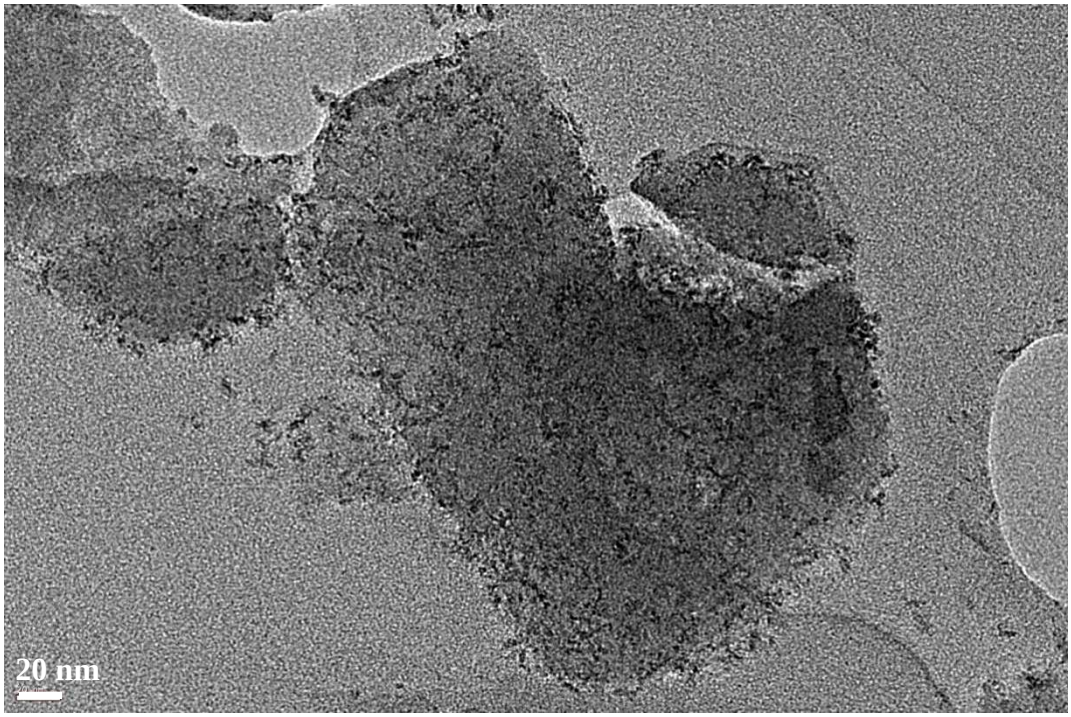


Figure 13 : Cliché MET de TiO_2/H-Y.

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

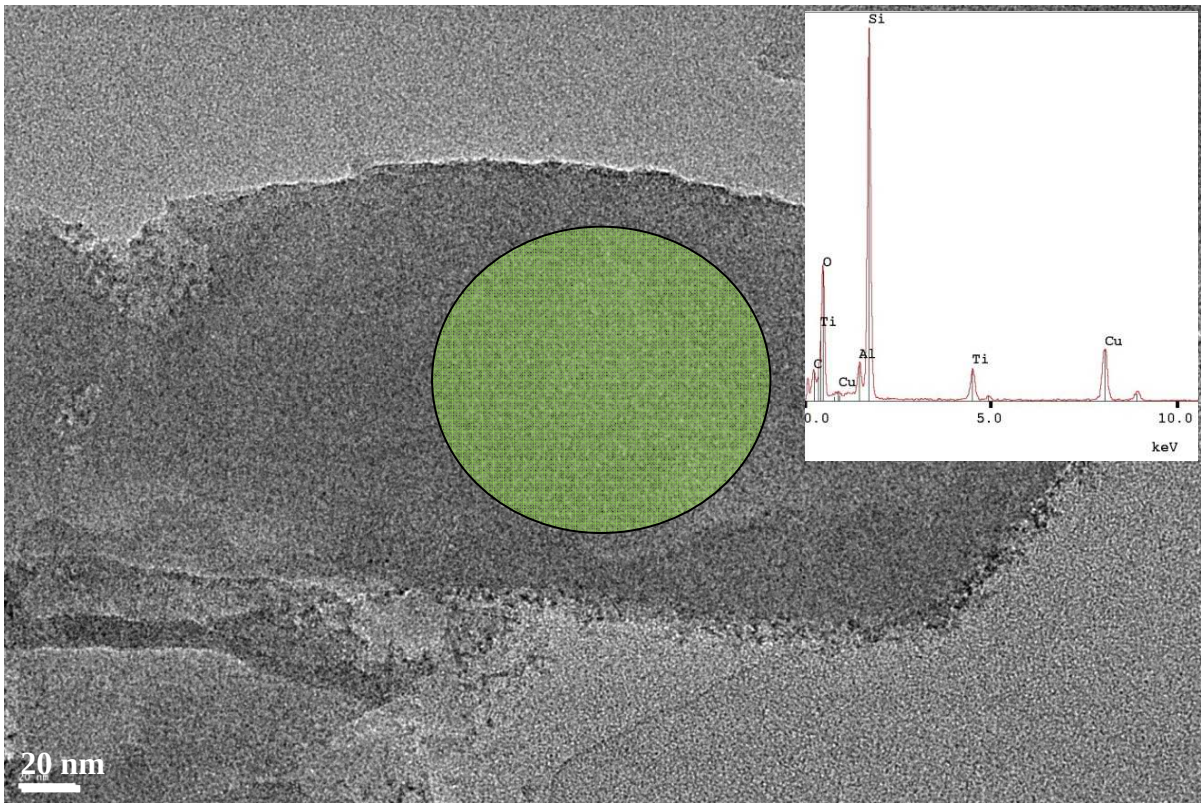


Figure 14 : Cliché MET couplé à l'EDX pris au cœur d'un cristal de zéolithe (zone délimitée par un cercle).

Pour l'ensemble des morphologies, des mésopores de 5 à 20 nm sont observés et seraient dus à une destruction partielle de la zéolithe. Néanmoins, la cristallinité et la microporosité de la zéolithe sont globalement préservées (sauf pour la faujasite). Aucune preuve directe de la présence de TiO_2 dans le volume poreux des échantillons n'a pu être établie. En effet, si les particules étaient adsorbées dans les canaux, leurs tailles seraient contraintes par la dimension des pores (5-7 Å) et le pouvoir de séparation du microscope ne permettrait pas de faire la distinction entre les canaux de la zéolithe et l'éventuelle présence de particules de TiO_2 dans le réseau. [24]

IV.1.3 Conclusion

La complémentarité des informations, apportée par les différentes techniques de caractérisation utilisées sur les nouveaux matériaux synthétisés à partir du précurseur de $TiCl_3$, permet d'avoir une vision d'ensemble sur la formation de TiO_2.

La technique de DRIFT a été très utile pour déterminer la nature du nouveau cation compensateur de charge après l'échange ionique réalisé entre $TiCl_3$ et les différents types de

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

zéolithes. Toutes les zéolithes échangées ont montré les caractéristiques spectrales des sites acides de Brønsted.

L'XPS nous apporte des informations plus précises sur la qualité de l'échange. Lorsque la zéolithe de départ possède un cation compensateur de charge Na^+, comme c'est le cas pour les zéolithes Na-ZSM-5 et Na-FAU utilisées, la réaction d'échange avec le précurseur est totale puisque l'XPS ne montre plus de trace de l'ion sodium. Après échange des zéolithes de départ NH_4-FER et NH_4-MOR, un doute subsiste quant à la présence d'azote qui pourrait être liée à un échange imparfait mais est plus certainement due à une contamination de l'échantillon. Le pourcentage atomique en titane présent est plus faible dans les zéolithes FER et MOR par rapport à celui présent dans les zéolithes ZSM-5 et FAU. La quantité de titane incorporé augmente lorsque le diamètre des pores de la zéolithe s'agrandit. Cependant, pour toutes les zéolithes, on observe deux contributions de l'O 1s sur les spectres XPS correspondant à l'O lié au réseau de la zéolithe et à l'O sous forme d'oxyde cristallisé donc TiO_2. Ceci est confirmé par les valeurs de l'énergie de liaison du Ti $2p_{3/2}$ qui sont très proches de celle de TiO_2 pur pour l'ensemble des systèmes. Bien que les synthèses soient identiques, le pourcentage atomique de titane incorporé dans les zéolithes grâce au précurseur $TiCl_3$ est plus important qu'avec l'oxalate de titane (ammonium ou potassium).

Les diffractogrammes obtenus par DRX ne montrent aucune modification de la structure des zéolithes à canaux. Par contre, la FAU connait une amorphisation de son signal lors de l'ajout de TiO_2 par rapport à la zéolithe seule. Bien que la teneur en Ti soit plus importante avec la méthode utilisant $TiCl_3$, aucune trace de TiO_2 n'a pu être détectée sur les diffractogrammes.

La spectroscopie d'absorption UV-visible montre un déplacement vers les plus basses longueurs d'ondes, par rapport au TiO_2 anatase qui nous sert de référence, dû à la diminution de la taille des particules qui serait inférieure à 9 nm (celle de notre référence). L'énergie de la bande interdite déterminée pour tous les échantillons est proche de celle de l'anatase.

La nature de la phase cristalline est confirmée par l'observation directe des particules sphériques de TiO_2 anatase (~5 nm) dans les échantillons grâce à l'imagerie haute résolution et la transformée de Fourier de l'image qui nous donne la distance des plans cristallins caractéristiques à chaque phase. Seule la zéolithe ZSM-5 présente une phase rutile, non attendue à cette température, reconnaissable par sa forme d'aiguille ou baguette.

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

TiO_2 se trouve à deux endroits distincts :

- Il est majoritairement sous forme d'agrégats répartis de façon hétérogène à la surface des zéolithes dont le diamètre des canaux est inférieur à 5,4 Å et enrobe parfois les zéolithes possédant un taux élevé en titane comme avec la ZSM-5 ou la FAU.

- Sur certaines zones des échantillons il est possible d'observer un signal EDX correspondant à la présence du titane au cœur de la zéolithe comme c'est le cas dans la mordenite ou dans la faujasite.

On retrouve, comme dans le chapitre précédent avec le précurseur oxalate, cette notion de taille critique des diamètres des pores des zéolithes qui pourrait jouer un rôle lors de l'adsorption du S-C dans les canaux.

IV.2. Synthèse de ZnS par échange ionique à partir de $ZnCl_2$ et Na_2S

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la synthèse de nouveaux matériaux zéolithiques contenant du ZnS. Le sulfure de zinc est un composé inorganique polymorphe qui cristallise sous deux formes : la sphalérite (cubique) ou la wurtzite (hexagonale). ZnS est aussi un semi-conducteur avec une bande interdite directe d'énergie 3,54 eV pour la phase cubique et 3,91 eV pour la phase hexagonale. Nous présentons ici les travaux que nous avons mis en œuvre pour tenter d'adsorber ZnS au sein du réseau poreux des zéolithes étudiées (FER, MOR, ZSM-5 et Y) puis nous exposons les résultats obtenus par l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées.

La préparation de ces échantillons peut être réalisée selon deux voies de synthèse différentes. Une première approche qui se déroule en une seule étape consiste à mélanger simultanément $ZnCl_2$ et Na_2S, les deux précurseurs de ZnS. La seconde méthode consiste à réaliser d'abord un échange cationique entre le cation compensateur de charge de la zéolithe et Zn^{2+} qui est introduit sous la forme $ZnCl_{2(aq)}$ puis de mettre en contact le système avec Na_2S pour former ZnS. Dans les deux cas, ZnS/M-zéolithe est obtenu, où M correspond au nouveau cation compensateur de charge du matériau poreux.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

La réaction se produisant lorsque les précurseurs de ZnS sont en solution est la suivante:

$$ZnCl_{2(s)} + Na_2S_{(l)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)} + 2\ Na^+_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad \text{Eq. 6}$$

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)} + 2Na^+_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow ZnS_{(s)} + 2\ Na^+_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

IV.2.1 Préparation de nouveaux matériaux à base de zéolithe

a. Méthode 1 : Une étape

Le protocole expérimental est le suivant : 8g de zéolithe sont placés dans un ballon tricol de 250 mL dans lequel 120 mL d'eau millipore sont ajoutés. La solution est mise sous flux d'argon pendant 5h afin d'effectuer un dégazage. Pendant ce temps, 7 g de $ZnCl_2$ sont placés dans un ballon avec 100 mL d'eau distillée pour obtenir une solution à 0,05 mol/L puis la solution est dégazée pendant 3h sous argon. Pour éviter la formation de ZnO qui a lieu en milieu basique, la solution de zéolithe est acidifiée à l'aide de quelques gouttes d'acide nitrique (HNO_3). Lors du mélange de ces deux solutions, une réaction d'échange ionique se produit entre le cation compensateur de charge de la zéolithe et Zn^{2+}. 80 mL de sulfure de sodium (Na_2S) sont ensuite ajoutés à la solution contenant la zéolithe échangée de manière à remplacer Zn^{2+} par Na^+ et à induire la formation de ZnS. Pour finir, la solution est décantée 14 heures dans le noir, toujours sous argon, puis le mélange est filtré et rincé trois fois avec 150 mL d'eau. La poudre obtenue est séchée avant d'effectuer la caractérisation. Les échantillons synthétisés par cette méthode sont nommés ZnS/M-zéolithe S1.

La réaction d'équilibre menant à l'échange ionique serait donc :

$$Zn^{2+}_{(s)} + 2N^+_{(z)} + Na_2S_{(s)} \leftrightarrow Zn^{2+}_{(z)} + 2N^+_{(s)} + S^{2-}_{(s)} + 2Na^+_{(s)} \leftrightarrow ZnS_{(z)} + 2Na^+_{(z)} + 2N^+_{(s)} \qquad \text{Eq. 7}$$

s : solution, z : zéolithe et N : cation compensateur de charge de la zéolithe de départ (N= Na^+ ou NH_4^+).

b. Méthode 2 : Deux étapes

Le protocole expérimental est le suivant: 5g de zéolithe sont broyés et ajoutés à 100 mL d'une solution de $ZnCl_2$ à 1M. Celle-ci est agitée avec un barreau aimanté pendant 24h. Un équilibre chimique se crée entre la solution et la zéolithe. Le cation compensateur de

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

charge de la matrice poreuse passe en solution et est remplacé par Zn^{2+}. Le processus est répété trois fois pour la ferrierite, la ZSM-5 et la faujasite et six fois pour la mordenite qui est plus difficile à échanger. Entre chaque étape, la zéolithe est filtrée puis rincée à l'eau millipore afin d'éliminer toutes traces d'éventuels cations présents à la surface de la zéolithe. Une fois les ions Zn^{2+} présents dans les canaux, la formation de ZnS après ajout de Na_2S devrait avoir lieu principalement dans le matériau microporeux et non en surface. Nous avons procédé comme dans la première méthode avec quatre phases de préparations : dégazage, ajout de Na_2S, décantation et filtration. Les échantillons synthétisés par cette méthode seront nommés ZnS/M-zéolithe S2.

La réaction d'équilibre menant à l'échange ionique peut s'écrire :

$$Zn^{2+}_{(s)} + 2N^{+}_{(z)} \leftrightarrow Zn^{2+}_{(z)} + 2N^{+}_{(s)}$$

puis

$$Zn^{2+}_{(z)} + Na^{+}_{(s)} + S^{2-}_{(s)} \leftrightarrow ZnS_{(z)} + Na^{+}_{(z)}$$

Eq. 8

s : solution, z : zéolithe et N : cation compensateur de charge de la zéolithe de départ (N= Na^+ ou NH_4^+).

IV.2.2. Caractérisation des clusters de ZnS dans la NH_4-Ferrierite, Na_n-ZSM-5 (n=3,4 et 6,6), NH_4-MOR et NaY

a. Absorption infrarouge par réflexion diffuse

Les spectres présentés sur la figure 15 ont été enregistrés pour le composé ZnS/Na-MOR S1 lors de la montée en température qui a suivi l'échange ionique à partir de la zéolithe NH_4MOR. A 450°C, l'absence des *ν*(-OH) des groupements hydroxyles pontants caractéristiques des sites acides de Brønsted vers 3600 cm^{-1} démontre le remplacement des cations compensateurs de charges NH_4^+ par les ions Na^+ de la solution (voir équations 7 et 8).

En effet, si l'échange n'était pas efficace, lors du chauffage à 450 °C, l'ammonium libérerait NH_3 et H^+ entrainant la formation des sites de Brønsted. La bande à 3735 cm^{-1} caractéristique des vibrations des silanols terminaux est également observée.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Pour le composé ZnS/Na-MOR S2 comme pour ZnS/Na-FER S1 et ZnS/Na-FER S2, les résultats sont identiques. Pour Na-ZSM-5 et Na-Y, le cation extra réseau reste le même et nous ne pouvons accéder à ces mêmes conclusions.

De plus, l'examen des spectres montre que pour la synthèse de type 1, une bande large est observée à 3400 cm^{-1} correspondant à une grande quantité d'eau adsorbée sur les particules de ZnS à cause de son énergie de surface élevée. [14] Cette bande est beaucoup moins importante dans le cas de la méthode de synthèse de type 2 (S2).

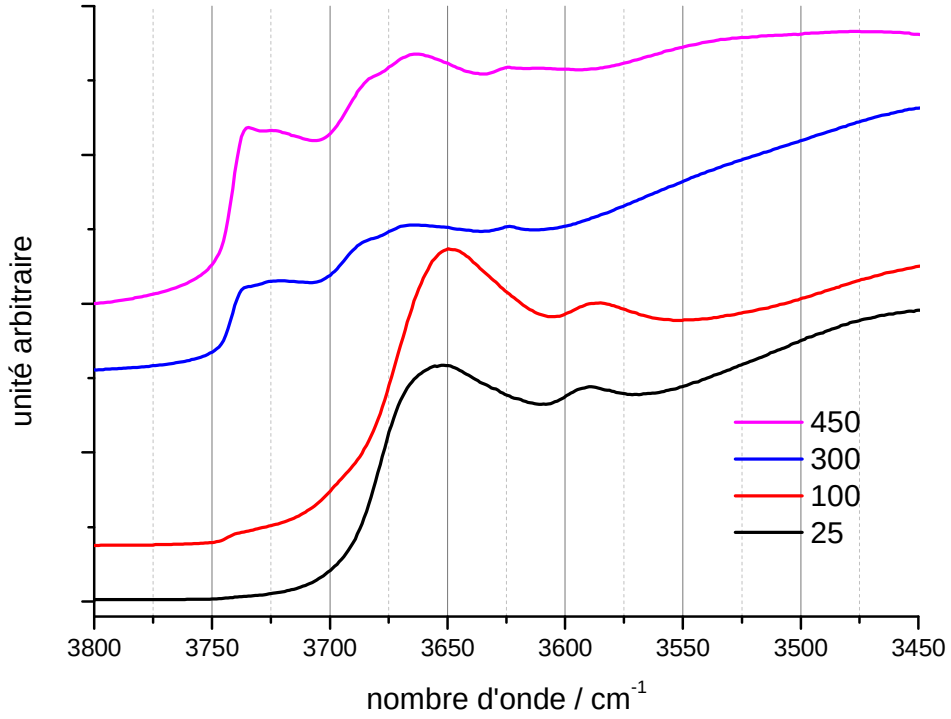


Figure 15 : Evolution des spectres DRIFT en fonction de la température lors du chauffage du composé ZnS/Na-MOR S1.

b. Spectrométrie photoélectronique X

Les données XPS obtenues pour chacun des composés préparés selon la méthode 1 sont présentées dans le tableau 4 et celles correspondant à la méthode 2 sont reportées dans le tableau 5.

Il apparait au travers de ces résultats que la méthode de synthèse en une étape comme celle en deux étapes appliquées aux zéolithes ferrierite et mordenite conduit à un échange

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

ionique efficace de NH_4^+ par Na^+. En effet, après la réaction d'échange, l'azote n'est plus détecté et le sodium se trouve en proportion stœchiométrique avec l'aluminium comme en témoigne la valeur du ratio Na/Al qui est proche de 1. Cette valeur est en accord avec celle attendue en théorie puisqu'il est nécessaire de compenser l'excédent de charge négative apporté par la substitution d'un atome de silicium (SiO_4^{4-}) par un atome d'aluminium (AlO_4^{5-}) dans le réseau de la zéolithe.

Pour les composés issus des zéolithes Na-ZSM-5 et Na-Y, dont le cation compensateur de charge était déjà Na^+, le ratio Na/Al reste proche de 1 quelle que soit la voie de synthèse (S1 ou S2). Nous ne pouvons cependant pas en tirer de conclusion sur la qualité de l'échange.

Ces données montrent également que la quantité de zinc et de soufre incorporée est généralement plus abondante avec la méthode S1 qu'avec la S2. Les analyses des composés ZnS/Na-Y indiquent un comportement différent avec des pourcentages atomiques en Zn et en S presque identiques dans les deux cas (S1 et S2). On retrouve ici aussi pour S1 et S2 comme avec $TiCl_3$, une diminution du nombre d'atome par maille de Si, Al et O du réseau des zéolithes du fait de la grande quantité de ZnS présent en surface mais la structure des zéolithes sont préservées puisque les rapports Si/Al sont proches des valeurs théoriques. En conséquence, il est probable que les agrégats de S-C en surface soient à l'origine de la diminution relative du signal des atomes du réseau de la zéolithe.

De plus, les valeurs des énergies de liaisons du soufre 2p et du zinc $2p_{3/2}$ observées vers 162 et 1022 eV sont très proches de celles reportées dans la littérature pour ZnS. [11,12] Ce résultat démontre la formation de ZnS à l'issue de la synthèse. Cependant, il n'est pas possible de faire la distinction entre les formes wurtzite et sphalérite à partir des énergies de liaisons du soufre et du zinc.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Tableau 4 : Résultats XPS de la 1ère voie de synthèse des différentes zéolithes ayant servi à l'échange ionique.

zéolithes	ZnS/Na-FER			ZnS/Na-MOR			ZnS/Na-ZSM-5 (Si/Al=13,5)			ZnS/Na-Y		
éléments	E.L /eV	%At ***Atome/U.C.***		E.L /eV	%At ***Atome/U.C.***		E.L /eV	%At ***Atome/U.C.***		E.L /eV	%At ***Atome/U.C.***	
C 1s	285,0	18,1 ***16,2***		285,0	9,0 ***10,4***		285,0	10 ***19,5***		285,0	15,7 ***62,2***	
O 1s	532,5	38,3 ***34,3***		532,6	46,5 ***53,5***		532,4	34,7 ***67,8***		531,9	27,1 ***107,4***	
Na 1s	1072,5	4,2 ***3,8***		1073,2	2,5 ***2,9***		1072,8	2,1 ***4,1***		1072,5	5,5 ***21,8***	
Si 2p	103,2	15,8 ***14,1***		103,4	18,5 ***21,3***		103,1	13,3 ***26,0***		103,0	7,9 ***31,3***	
Al 2p	74,5	1,6 ***1,4***		74,7	1,9 ***2,2***		74,4	1,2 ***2,3***		74,5	3,4 ***13,5***	
Zn 2p$_{3/2}$	1021,9	10,7 ***9,6***		1022,0	10,7 ***12,3***		1022,1	19,7 ***38,5***		1022,0	19,1 ***75,7***	
S 2p$_{3/2}$ S^{2-}	161,7	84,7	10,6	-	-	10,9	-	-	18,9	161,8	84,2	19,6
S 2p$_{3/2}$ S^{-}	162,8	13,2		-	-		-	-		163,0	10,2	
S 2p$_{3/2}$ S^{0}	165,0	1,0	***9,5***	-	-	***12,5***	-	-	***36,9***	164,4	4,2	***77,7***
S 2p$_{3/2}$ S^{6+}	168,6	1,1		-	-		-	-		169,0	1,4	
Cl 2p	198,8	0,7 ***0,6***		-	-		-	-		199,0	1,8 ***7,1***	
Zn/S	1,2			1,0			1,0			1,2		
Na/Al	1,6			1,1			1,5			1,6		
Si/Al	**9,9 (10)**			**9,7 (10)**			**11,1 (13,5)**			**2,3 (2,4)**		

Thèse d'Alexandre Legrand, Lille, 2015

Tableau 5 : Résultats XPS de la 2ème voie de synthèse des différentes zéolithes ayant servi à l'échange ionique.

zéolithes	ZnS/Na-FER			ZnS/Na-MOR			ZnS/Na-ZSM-5 (Si/Al=13,5)			ZnS/Na-Y		
éléments	E.L /eV	%At ***Atome/U.C.***		E.L /eV	%At ***Atome/U.C.***		E.L /eV	%At ***Atome/U.C.***		E.L /eV	%At ***Atome/U.C.***	
C 1s	285,0	29,8 ***36,7***		285,0	7,8 ***10,8***		285,0	11,2 ***29,8***		285,0	18,2 ***72,8***	
O 1s	532,1	44,2 ***54,4***		532,5	55,7 ***77,0***		532,3	50,4 ***134,2***		532,1	28,5 ***114,1***	
Na 1s	1072,1	4,0 ***4,9***		1072,9	5,4 ***7,5***		1072,6	3,0 ***8,0***		1072,9	3,1 ***12,4***	
Si 2p	102,9	19,4 ***23,9***		103,0	23,7 ***32,8***		103,0	24,0 ***63,9***		102,8	8,4 ***33,6***	
Al 2p	74,2	1,5 ***1,9***		74,6	1,8 ***2,5***		74,2	1,9 ***5,1***		74,6	2,3 ***9,2***	
Zn 2p$_{3/2}$	1021,4	0,6 ***9,6***		1021,8	3,0 ***4,2***		1022,0	5,4 ***14,4***		1022,2	19,8 ***79,2***	
S 2p$_{3/2}$ S^{2-}	161,5	82,2	0,4	-		2,7	-		4,1	162,1	87,2	18,2
S 2p$_{3/2}$ S^{-}	162,5	17,8		-	-		-	-		163,2	6,5	
S 2p$_{3/2}$ S^{0}	-	-	***9,5***	-	-	***3,7***	-	-	***10,9***	165,3	6,3	***72,8***
S 2p$_{3/2}$ S^{6+}	-	-		-	-		-	-		-	-	
Cl 2p	198,7	0,2 ***0,6***		-	-		-	-		199,4	1,5 ***6,0***	
Zn/S	1,8			1,11			1,3			1,2		
Na/Al	1,1			1,6			1,2			0,9		
Si/Al	**12,9 (10)**			**13,2 (1)**			**12,6 (13,5)**			**3,65 (2,4)**		

Thèse d'Alexandre Legrand, Lille 1, 2012

La figure 16 présente le spectre du S 2p entre 160 et 171 eV pour le composé ZnS/Na-FER S1. A partir de ce signal, il est en effet possible d'accéder aux différents états d'oxydation du soufre. [13]

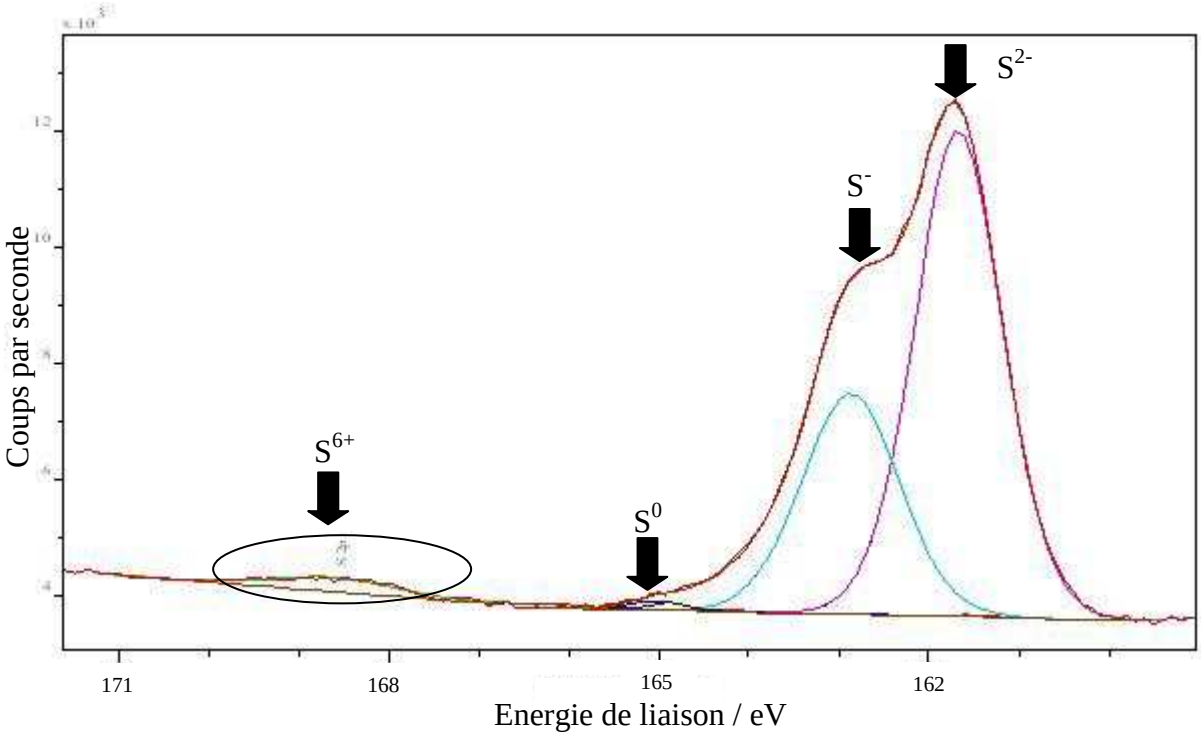


Figure 16 : Spectre XPS du soufre 2p de ZnS/Na-FER S1.

La déconvolution de ce spectre permet de séparer quatre contributions. La première à 161,7 eV correspond à l'ion sulfure S^{2-} dans ZnS et contribue à 84,7 %at. de la bande. La seconde contribution a été identifiée à 162,8 eV et correspond au soufre S^{-} (13,2%). La troisième est attribuée au soufre non réactif S^{0} (1,0%), avec une valeur d'énergie de liaison de 165,0 eV. Enfin la dernière bande centrée à 168,6 eV (1,2%) correspond aux sulfates (S^{6+}) dus à l'oxydation de ZnS en surface pour former $ZnSO_4$.[14] Ces contributions sont majoritairement observées sur les échantillons de la synthèse 1. Pour les échantillons synthétisés avec la deuxième méthode, les contributions S^{2-}, S^{-} et S^{0} apparaissent aussi sur le spectre XPS de S 2p contrairement à S^{6+} comme le montre le spectre obtenu pour ZnS/Na-Y S2 (figure 17). Avec cette seconde voie de synthèse, ZnS semble apparemment préservé de l'oxydation. Nous pouvons émettre l'hypothèse que la présence de ZnS dans le volume poreux de la zéolithe protège le semi-conducteur de l'oxydation. Ce n'est pas le cas de la synthèse 1, pour laquelle les particules de ZnS sont en surface de la zéolithe et donc en contact direct avec l'atmosphère d'où l'apparition des sulfates sur le spectre XPS.

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

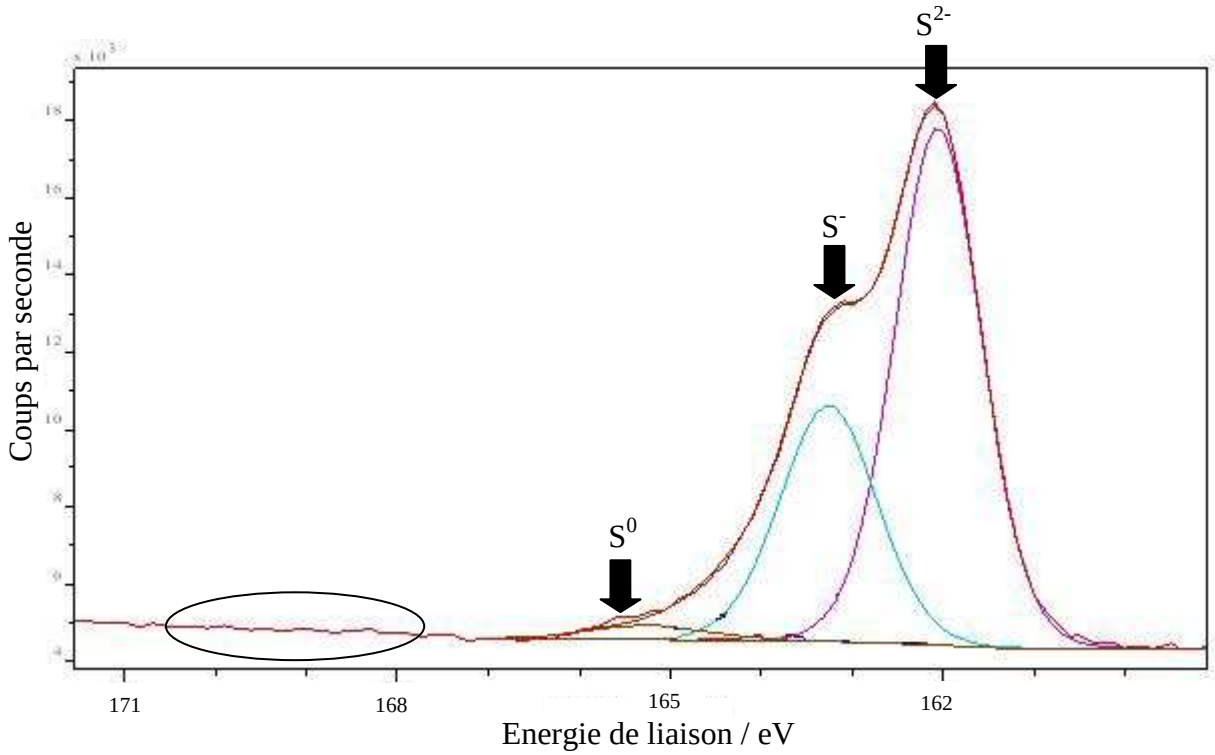


Figure 17 : Spectre XPS du S 2p de ZnS/Na-Y S2.

Enfin, le calcul des rapports Zn/S montre que l'on obtient des valeurs proches de 1. Ce résultat tend donc à confirmer la formation de ZnS puisque dans cette espèce, le zinc et le soufre se trouvent dans des proportions stœchiométriques.

c. Diffraction des rayons X

Nous avons reporté sur la figure 18 les diffractogrammes obtenus pour les échantillons ZnS/Na-MOR S1 et S2, ainsi que celui de la zéolithe NH_4-MOR de départ. Les diffractogrammes observés après l'échange sont très similaires à celui de la NH_4-MOR de référence. Ceci démontre que la matrice zéolithique ne subit pas de transformation structurale significative lors de l'échange. Toutefois, un élargissement net de certains pics de diffraction est observé à 28,52 et 47,96° lors de la synthèse de type S1. Ce phénomène a déjà été observé par Garcia et al. lors d'une étude consacrée à la croissance des nanoparticules de CdS et ZnS dans une zéolithe de type mordenite. [15]

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

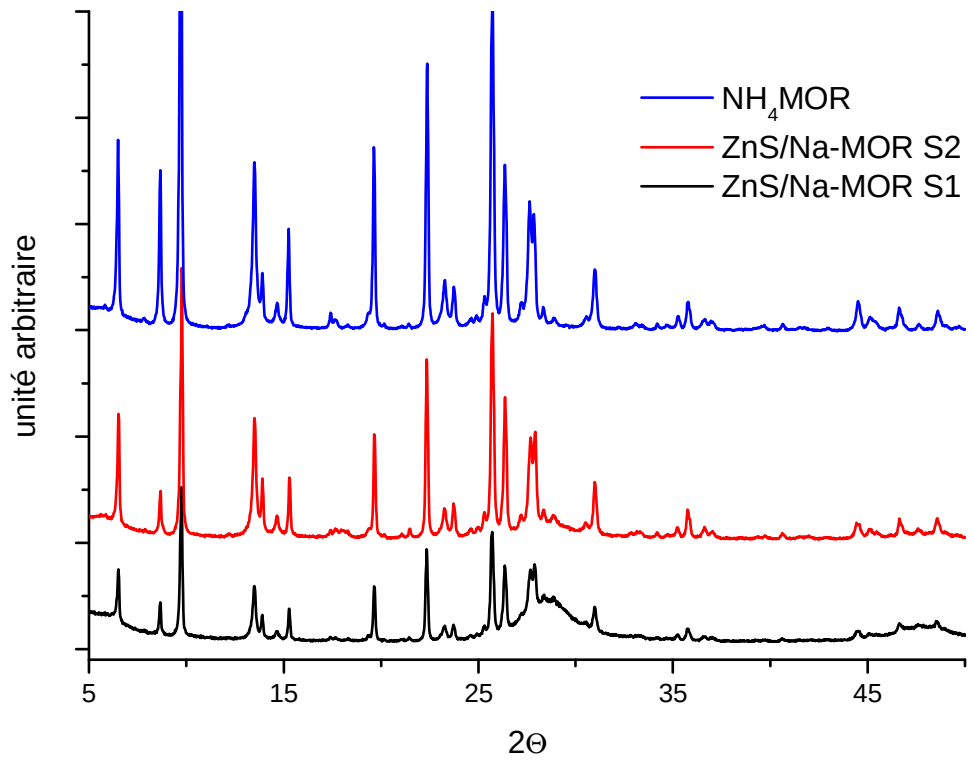


Figure 18 : Comparaison des diffractogrammes des échantillons ZnS/Na-MOR issus des synthèses 1 et 2 avec celui de la NH_4-MOR.

A partir de ces résultats et des données de la littérature, les pics de diffractions à 28,52 et 47,96° peuvent être attribués soit aux plans (002) et (110) de ZnS sous forme hexagonale (wurtzite), soit aux plans (111) et (220) de la forme cubique (sphalérite). [16,17] Par conséquent, nous ne pouvons conclure quant à la forme de ZnS réellement formée. Néanmoins, l'élargissement de ces pics de diffraction est caractéristique de la présence de nanocristaux dans les échantillons. [18] Grâce à la formule de Scherrer (équation 9), la taille des particules est estimée, dans le cas de la synthèse 1 à 2,6 et 3,6 nm pour les orientations (002) ou (111) d'une part et pour (110) ou (220) d'autre part. [19] En revanche, pour la synthèse 2, il est beaucoup plus difficile de déterminer la taille des particules car l'élargissement des pics de diffraction à 28,5 et 47,96° est moins visible. Seule la taille des particules du plan (002) ou (111) a pu être estimée à 3,0 nm.

$$D = \frac{k.l}{H.cos\frac{\theta}{2}} \qquad \text{Eq. 9}$$

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

avec *D*, le taille du cristallite ou son diamètre dans le cas d'une particule sphérique ;
k, un facteur de correction généralement pris égal à 0,9 lorsque l'on mesure la largeur de pic à mi-hauteur car c'est le rapport entre largeur à mi-hauteur et largeur intégrale pour ce profil de pic.
l, la longueur d'onde de la raie Kα du cuivre en Å ;
et *H*, la largeur à mi-hauteur du pic.

Notons cependant que cette équation ne donne qu'une approximation de la taille des particules car dans les échantillons de poudre, les cristallites n'ont pas tous la même taille et il existe une distribution de tailles des particules.

Pour l'ensemble des autres échantillons synthétisés avec les méthodes S1 ou S2, nous avons trouvé des tailles de particules de l'ordre d'environ 3 nm. De plus, aucune trace d'amorphisation n'a été relevée sur les diffractogrammes de ces échantillons après formation de ZnS.

d. Absorption UV-visible par réflexion diffuse

Les spectres UV-visible obtenus pour les composés ZnS/Na-MOR S1 et S2 sont représentés sur la figure 19 et sont comparés au spectre de ZnS. Les longueurs d'onde des maximums d'absorption sont observées à 310 (S1) et à 315 nm (S2) alors que celles des références sphalérite et wurtzite, dans la littérature, sont respectivement à 345 et 326 nm. [32-34] Comme cela a été reporté précédemment pour les autres échantillons, le déplacement vers les basses longueurs d'onde peut s'expliquer par une diminution de la taille des particules par rapport à la référence. [20] En outre, les valeurs des énergies de la bande interdite déterminées selon la méthode de Tauc sont égales à 3,57 eV pour ZnS/Na-MOR S1 et à 3,61 eV pour ZnS/Na-MOR S2. Or, la valeur de l'énergie de la bande interdite de ZnS reportée dans la littérature pour la forme sphalérite cubique vaut ~3,6 eV alors que celle de la forme hexagonale wurtzite est de ~3,8 eV. [32-34] Il apparaît donc que les deux composés ZnS/Na-MOR S1 et S2 présentent un comportement proche de celui de la sphalérite. De plus, ces données spectrales montrent que le déplacement en longueur d'onde par rapport à la référence est plus faible avec ZnS (~5 à 25 nm) qu'avec $TiCl_3$ (~3 à 40 nm) ce qui tend à démontrer une modification moindre des propriétés optiques et électroniques du SC.

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

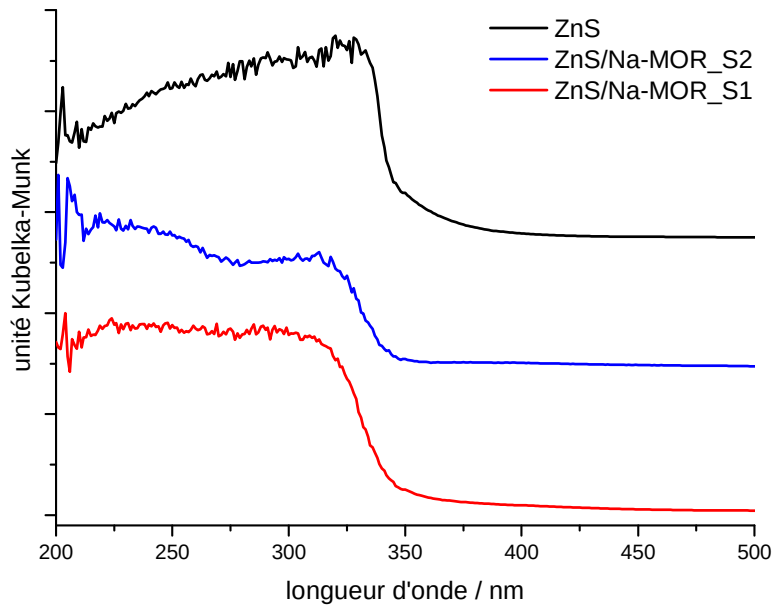


Figure 19 : Spectres d'absorption UV-visible en réflexion diffuse de ZnS/Na-MOR (S1 et S2) et la référence de ZnS.

Le même comportement en termes de valeurs de bande interdite (3,47 à 3,59 eV) et de déplacement vers les basses longueurs d'onde est observé pour l'ensemble des autres composés synthétisés pour les différentes morphologies. La seule différence observée sur les spectres concerne l'intensité des bandes qui semble plus forte pour les composés issus de la synthèse S1 que pour ceux provenant de S2. En effet, la synthèse 1 conduit systématiquement à des pourcentages atomiques supérieurs en Zn (tableau 6).

Tableau 6 : Valeurs des longueurs d'onde d'absorption et des bandes interdites de ZnS dans les différents échantillons.

	ZnS/Na-FER		**ZnS/Na-MOR**		**ZnS/Na-ZSM-5 (Si/Al=13,5)**		**ZnS/Na-Y**		**ZnS**	
									sphalerite	**wurtzite**
	S1	**S2**	**S1**	**S2**	**S1**	**S2**	**S1**	**S2**		
Maximum d'absorption / nm	315	297	310	315	318	315	320	319	345	325
Bande interdite / eV	3,52	3,47	3,57	3,61	3,47	3,59	3,36	3,48	3,60	3,80
% at. Zn	10,7	0,6	10,7	3,0	19,7	5,4	19,1	19,8		

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

e. Microscopie Electronique à Transmission

La microphotographie présentée sur la figure 20 est une vue large d'une coupe microtomique du composé ZnS/Na-MOR S2. En utilisant des grossissements plus importants, nous observons une répartition hétérogène des particules de ZnS en surface de la zéolithe sous forme de gros clusters (image 21) et autour des cristaux de zéolithes sous forme d'agrégats indépendants (image 22). De plus, l'analyse EDX reportée sur la figure 21 montre la présence de zinc, de soufre, de silicium et d'aluminium, et témoigne de la présence de clusters de ZnS en surface de la zéolithe. En revanche, l'analyse EDX appliquée à la zone présentée sur la figure 22 révèle uniquement la présence de zinc et de soufre, signes de clusters purement ZnS indépendants de la zéolithe. ZnS est aussi présent au cœur de la zéolithe réparti de façon homogène comme le montre le spectre EDX réalisé sur la figure 23.

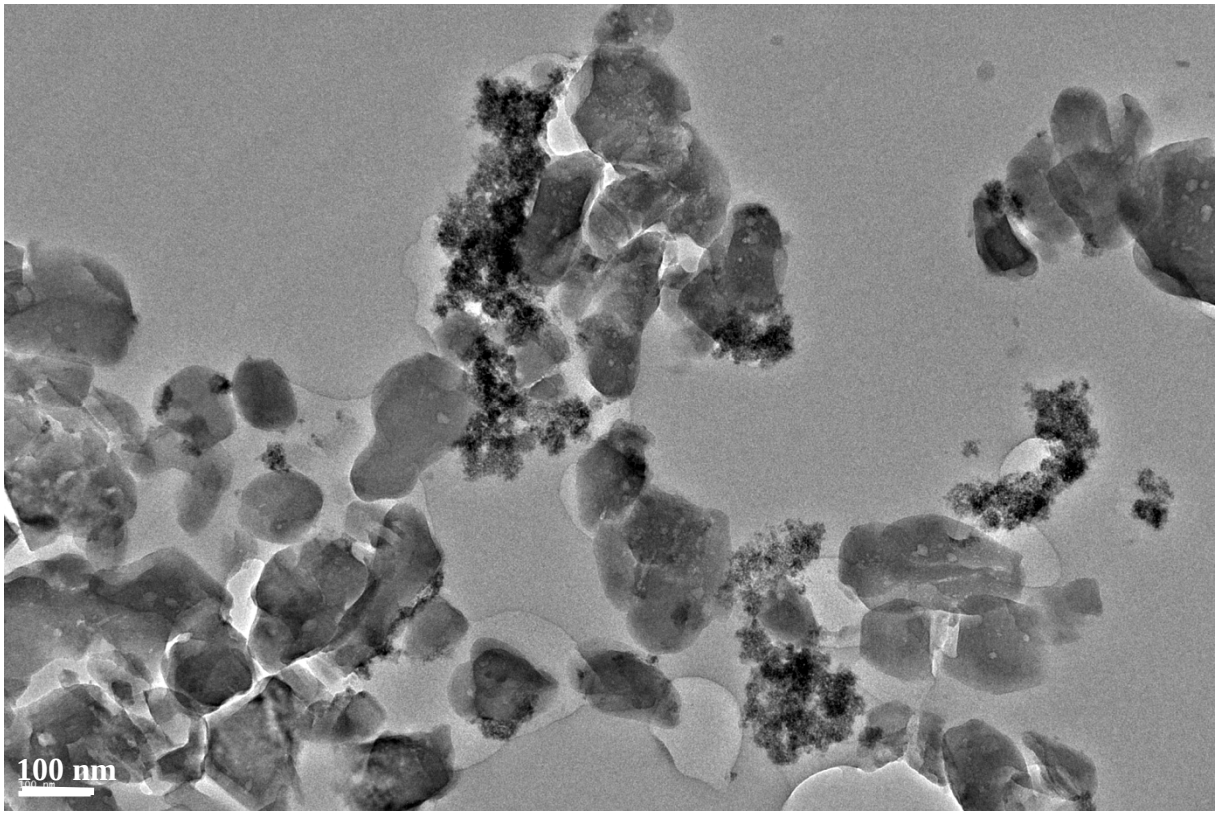


Figure 20 : Cliché MET d'une vue élargie de ZnS/Na-MOR S2.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

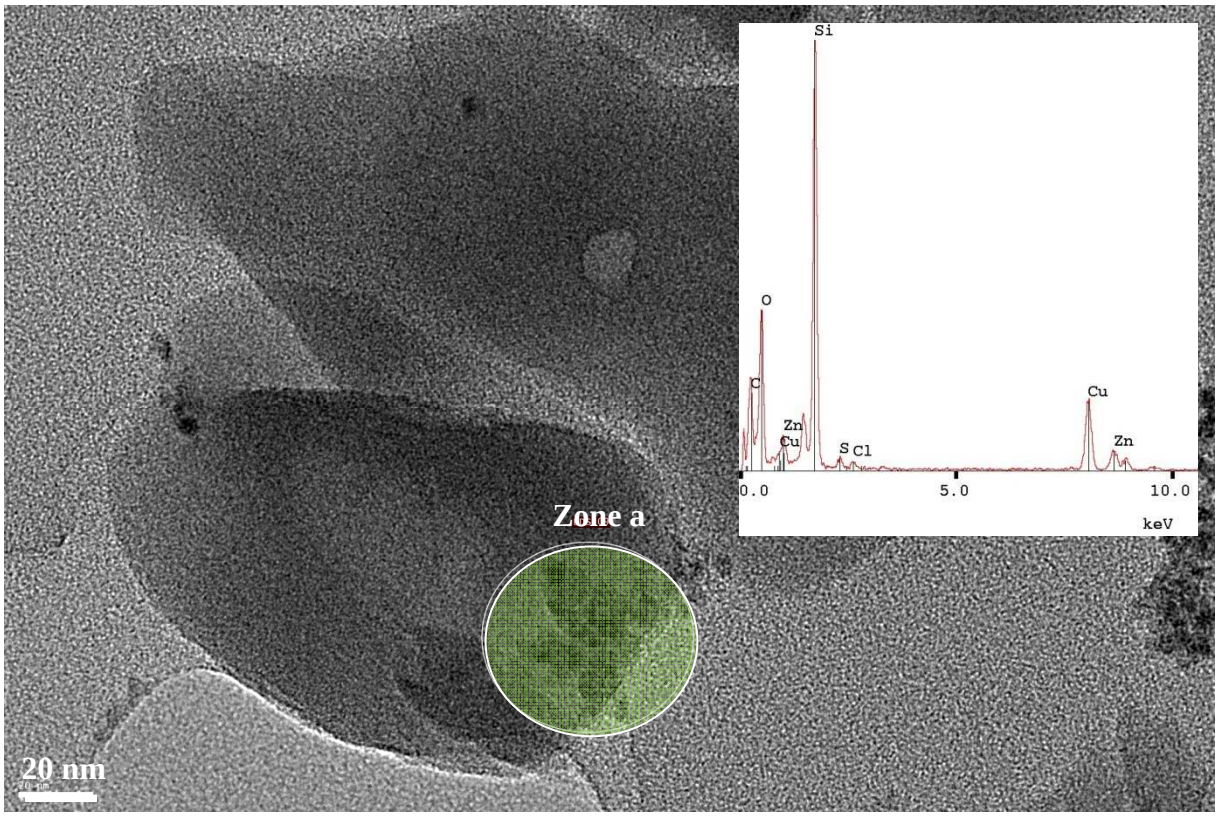


Figure 21 : Cliché MET de particule de ZnS sur la surface de la mordenite de l'échantillon ZnS/Na-MOR obtenu à partir de la synthèse 2. Insert : Analyse EDX de la zone a.

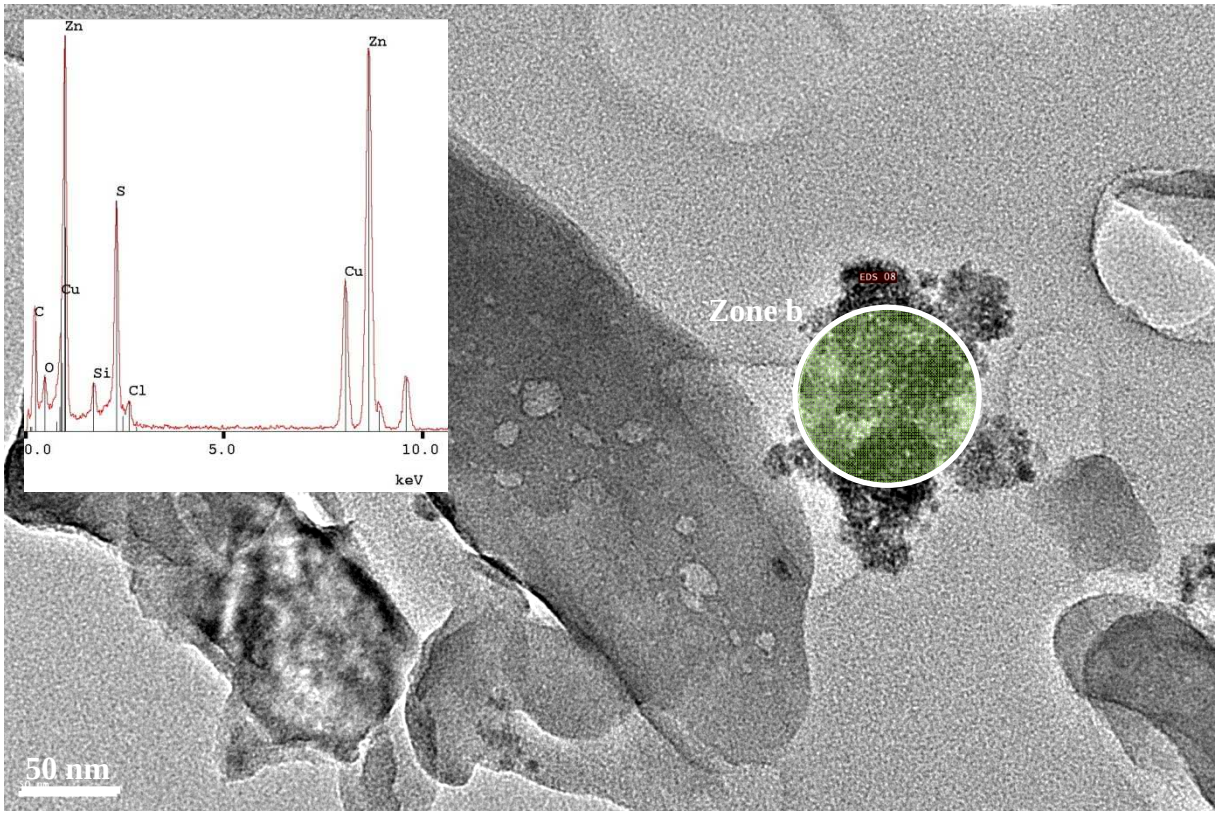


Figure 22 : Cliché MET de particule de ZnS autour de la mordenite de l'échantillon ZnS/Na-MOR obtenu à partir de la synthèse 2. Insert : Analyse EDX de la zone b.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

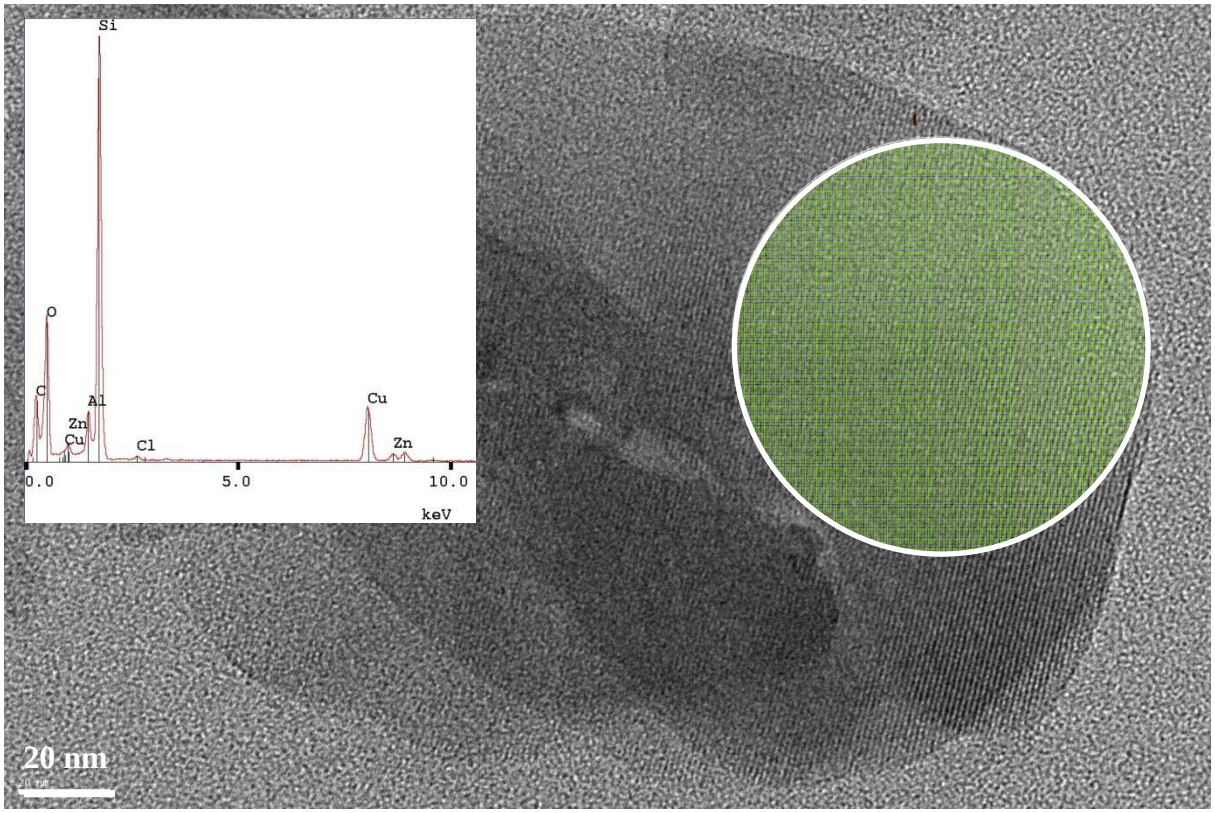


Figure 23 : Cliché MET de l'échantillon ZnS/Na-MOR obtenu à partir de la synthèse 2. Insert : Analyse EDX de la zone verte délimitée par le cercle blanc réalisé au cœur de la zéolithe.

Pour compléter cette étude, nous avons étudié cet échantillon par imagerie haute résolution. La figure 24 montre une microphotographie des clusters préalablement détectés sur laquelle nous pouvons observer, difficilement (à cause du recouvrement des particules entre elles), des particules sphériques d'environ 3,8 nm (zones délimitées par un cercle blanc) liées les unes aux autres formant des agrégats ou des clusters. Cette valeur est similaire à celle obtenue par DRX à partir de la formule de Scherrer. La transformée de Fourier de l'image nous donne trois distances de plans cristallins: 3,05, 1,9 et 1,7 Å. Ces valeurs peuvent aussi bien être attribuées aux plans réticulaires (111), (220) et (311) comme cela est décrit dans la littérature, caractéristiques de ZnS sous forme cubique (sphalérite) ou aux plans (002), (110) et (112) de la forme wurtzite de ZnS. [21,22] Bien que la phase wurtzite ne soit stable qu'à haute température, elle peut exister sous forme métastable à basse température comme le montre Zhao et al.. [25] Ce dernier confirme la difficulté de différencier la phase cubique de la phase hexagonale à partir des diffractogrammes à cause de leurs structures similaires. Dans la littérature, il est préconisé d'utiliser l'imagerie haute résolution pour les distinguer. [25,26] Les valeurs obtenues à partir de la transformée de Fourier de l'image HRTEM ne nous permettent pas de faire cette distinction entre les polytypes de ZnS.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Le tableau 7 permet néanmoins de comparer les valeurs trouvées à celles de la littérature.

Tableau 7 : Comparaison des valeurs expérimentales de DRX et HRTEM de ZnS avec celles de ses polytypes présents dans la littérature.

Expérimentales		**ZnS sphalerite (cubique)**			**ZnS wurtzite (hexagonale)**		
HRMET	*DRX*	*HRMET*	*DRX*	*(hkl)*	*HRMET*	*DRX*	*(hkl)*
distance des plans/ nm	°2Θ	distance des plans/ nm	°2Θ		distance des plans/ nm	°2Θ	
3,05	28,5	3,07	28,91	(111)	3,13	28,8	(002)
1,9	47,96	1,88	48,11	(220)	1,91	47,54	(110)
1,7	-	1,60	57,10	(311)	1,63	56,37	(112)
réf		[16,21,27]			[17,22,25,26]		

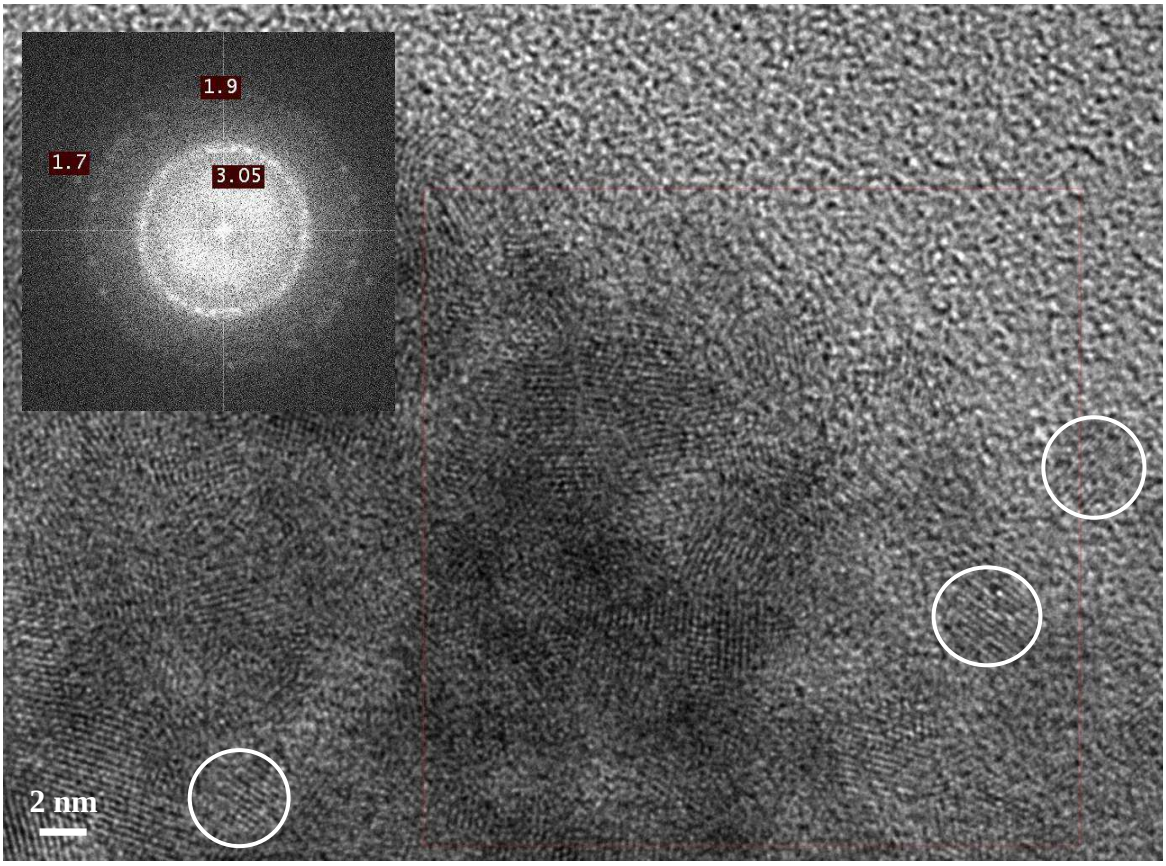


Figure 24 : Image haute résolution des particules de ZnS provenant de l'échantillon ZnS/Na-MOR S2.

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Notons également la présence très minoritaire de mésoporosité (~15 nm) sur certains clichés due à l'altération de la structure cristalline de la zéolithe durant la synthèse. En effet, pour certains pics de DRX, nous avions observé ponctuellement une augmentation de la largeur à mi-hauteur de certains pics qui peut être attribuée à une perte de cristallinité.

Les analyses MET des autres échantillons sont en cours de réalisation.

IV.2.3 Conclusion

Une fois de plus l'étape de caractérisation s'est révélée fort utile pour nous éclairer sur la formation de ZnS dans les matériaux microporeux utilisés. La DRIFT nous a permis de démontrer, pour les deux types de synthèses de ZnS (S1 et S2), que le cation compensateur de charge des zéolithes utilisées n'est pas un proton. En effet, les spectres infrarouges suivis en température ne montrent aucune bande des groupements hydroxyles pontant caractéristiques des sites acides de Brønsted. Pour les zéolithes NH_4-FER et NH_4-MOR, le cation NH_4^+ est remplacé par Na^+ comme le confirme les résultats XPS. Pour ces deux échantillons, l'échange est efficace puisque le sodium est en proportion stœchiométrique avec l'Al et le ratio Na/Al est proche de 1, valeur théorique. Après échange des zéolithes de départ Na-ZSM-5 et Na-FAU suivant les réactions de synthèses 1 et 2, il est impossible de juger la qualité de la réaction d'échange puisque dans ces deux cas on remplace le cation Na^+ par Na^+.

L'XPS nous informe aussi que ZnS est bien présent dans nos matériaux puisque le zinc et le soufre sont présents en proportion égale (Zn/S≈1). La quantité de zinc et de soufre incorporée dans nos matériaux est plus importante avec S1 que S2. La formation des particules de S-C se ferait donc majoritairement en surface dans le cas de la synthèse 1. Cette hypothèse est confirmée par la présence de la contribution des sulfates (S^{6+}) sur le spectre XPS correspondant à l'oxydation de ZnS en surface. Dans le cas de la synthèse 2 cette bande n'est pas observée. Nous en concluons que ZnS est présent dans le volume poreux de la zéolithe, ce qui le protège du processus d'oxydation.

La structure des zéolithes reste préservée quels que soient l'échantillon et le type de synthèse (S1 ou S2). Nous observons pour la première fois les pics de diffraction des particules de S-C mais il est impossible de distinguer la phase sphalérite de la phase wurtzite. On peut cependant estimer la taille de nos clusters de ZnS qui sont de l'ordre de 3 nm en faisant l'approximation que les particules sont sphériques.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

La spectroscopie UV-visible montre que la taille des particules formées provoque un déplacement du maximum d'absorption vers les plus basses longueurs d'ondes par rapport au spectre de ZnS de référence. L'énergie de la bande interdite de ZnS dans tous les échantillons est proche des valeurs reportées dans la littérature pour ZnS sous forme sphalérite.

Enfin, la microscopie électronique, réalisée uniquement sur la mordenite échangée grâce à la synthèse numéro 2, montre pour cet échantillon une répartition hétérogène des particules de ZnS en surface sous forme de clusters ou sous forme d'agrégats indépendants de la zéolithe. On observe aussi pour certaines zones, qui en apparence ne montrent pas de particules de S-C, la présence de Zn et S (grâce à l'EDX) au cœur de la zéolithe, répartis de façon homogène. Ce constat était attendu au vu des résultats obtenus à partir des techniques de caractérisations précédentes. L'imagerie haute résolution permet d'observer, en surface, des particules sphériques de ~3,4 nm de diamètre. La transformée de Fourier ne permet pas de faire la distinction entre les phases wurtzite et sphalérite car les valeurs des distances des plans cristallins de ces phases sont trop proches.

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

[1] Y. Ono, K. Suzuki, T. Keii, *J. Phys. Chem.* 78 **(1974)** 218-220

[2] H.S Bossman, C. Turro, C. Schnabel, M. R. Pokhrel, L. M. Payawan, B. Baumeister, M. Worner, *J. Phys. Chem. B* 105 **(2001)** 5374-5382

[3] H. Gao, W. Lu, Q. Chen, *Micro. Mesoporous Mater.* 34 **(2000)** 307-315

[4] E. Hosono, S. Fujihara, K. Kakiuchi, H. Imai, *J. Am. Chem. Soc.* 126 **(2004)** 7790-7791

[5] G. Lassaletta, A. Fernandez, J. P. Espinos, A. R. Gonzalez, *J. Phys. Chem.* 99 **(1995)** 1484

[6] N. Satoh et al., *Nature Nanotechnology* 3 **(2008)** 106-111

[7] S. Zhang, N. Fujii, Y. Nosaka, *J. Mol. Cat. A : Chem.* 129 **(1998)** 219-224

[8] J. Ovenstone, K. Yanagisawa, *Chem. Mater.* 11 **(1999)** 2770-2774

[9] S. Cassaignon, M. Koelsch, J.P. Jolivet, *J. Phys. Chem. Solids* 68 **(2007)** 695-700

[10] International Center for Diffraction Data

[11] A. R. Gerson, T. Bredow, *Surf. Interface Anal.* 29 **(2000)** 145-150

[12] S. Chen, W. Liu, *Langmuir* 15 **(1999)** 8100-8104

[13] P. Balaz, M. Balontova, Z. Bastl, J. Briancin, V. Sepelak, *Solid State Ionics* 101-103 **(1997)** 45-51

[14] S. W. Lu, H. K. Schmidt, *Materials Research Bulletin* 43 **(2008)** 583-589

[15] M. M. Garcia, H. Villavicencio, M. Hernandez-Vélez, O. Sanchez, J.M Martinez-Duart, *Materials Science and Engineering C* 15 *(2001)* 101-104

[16] S. Patra, B. Satpati, S. K. Pradhan, *J. Appl. Phys*. 106 **(2009)** 034313-1

[17] J.-S. Hu, L.-L. Ren, Y.-G. Guo, H.-P. Liang, A.-M. Cao, L.-J. Wan, C.-L. Bai, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 **(2005)** 1269-1273

[18] Q. Yitai, S. Yi, X. Yi, C. Qianwang, C. Zuyao, *Materials Research Bulletin* 30 **(1995)** 601-605

[19] A. L. Patterson, *Physical Review*, 56 **(1939)** 978-982

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

[20] I. Yu, T. Isobe, M. Senna, *J. Phys. Chem. Solids* 57 **(1996)** 373-379

[21] N. Saravanan, G. B. Teh, S. Y. Peen Yap, K. M. Cheong, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 19 **(2008)** 1206-1208

[22] R. Kho, C. L. Torres-Martinez, R. K. Mehra, *Journal of Colloid and Interface Science* 227 **(2000)** 561-566

[23] G. Cosa, M. S. Galletero, L. Fernandez, F. Marquez, H. Garcia, J.C. Scaiano, *New. J. Chem.* 26 **(2002)** 1448-1455

[24] O. Terasaki, T. Ohsuna, *Catalysis Today* 23 **(1995)** 201-218

[25] Y. Zhao, Y. Zhang, H. Zhu, G. C. Hadjipanayis, J. Q. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* 126 **(2004)** 6874-6875

[26] S. Senthilkumaar, R. Thamiz Selvi, *Applied Physics A* 94 **(2009)** 123-129

[27] Q. Zhang, W. Chi, W. Zhang, C. Lv, J. Li, *New J. Chem.* 36 **(2012)** 119-124

[28] P. Hammer, R. G. Lecerda, R. Droppa Jr, F. Alvarez, *Diamond Relat. Mater.* 9 **(2000)** 577

[29] J. M. Ripalda, F. J. Garcia de Abajo, I. Montero, L. Golan, M. A. Van Hove, *Appl. Phys. Lett.* 77 **(2000)** 3394

[30] J. T. Titantah, D. Lamoen, *Diamond Relat. Mater.* 16 **(2007)** 581-588

[31] K.R Murali, A. C. Dhanemozhi, R. John, *J. of Alloys and Compounds* 464 **(2008)** 383-386

[32] P. O'Brien, N. L. Pickett, *Chem. Mater.* 13 **(2001)** 3843

[33] S. Xiong, B. Xi, C. Wang, D. Xu, X. Feng, Z. Zhu, Y. Qian, *Adv. Funct. Mater.* 17 **(2007)** 2728

[34] J. Nanda, S. Sapra, D. D. Sarma, *Chem. Mater.* 12 **(2000)** 1018

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

~ Chapitre V ~

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

CHAPITRE V : ADSORPTION DE *T*-ST DANS LES NOUVEAUX SYSTEMES 221

V.1. RAPPELS SUR LES PROCESSUS D'ADSORPTION ET D'IONISATION DU *T*-STILBENE DANS LES ZEOLITHES 223

V.1.1 Modélisation moléculaire 223

V.1.2 Adsorption et ionisation 224

V.2. ADSORPTION DU *TRANS*-STILBENE DANS LES ZEOLITHES CONTENANT TIO_2 226

V.2.1 Ionisation spontanée 226

V.2.1.1 Adsorption de *t*-St dans $TiO_{2(oxalate)}$/M-FER (M=H^+, K^+) et $TiO_{2(TiCl3)}$/H-FER 226

V.2.1.2 Adsorption de *t*-St dans la $TiO_{2(oxalate)}$/M-ZSM-5 (M=H^+, K^+) et $TiO_{2(TiCl3)}$/H-ZSM-5 (avec Si/Al= 13,5 ou 27) 229

a) $TiO_{2(oxalate)}$/H-ZSM-5 avec Si/Al=13,5 ou 27..... 229

b) $TiO_{2(oxalate)}$/K-ZSM-5 avec (Si/Al=13,5 et 27) 234

c) $TiO_{2(TiCl3)}$/H-ZSM-5 avec (Si/Al=13,5 et 27)..... 235

V.2.1.3 Adsorption de *t*-St dans $TiO_{2(oxalate)}$/M-MOR (M=H^+, K^+) et $TiO_{2(TiCl3)}$/H-MOR 239

V.2.1.4 Adsorption de *t*-St dans $TiO_{2(oxalate)}$/M-FAU (M=H^+, K^+) et $TiO_{2(TiCl3)}$/H-FAU 243

V.2.1.5 Discussion des mécanismes..... 244

V.2.2 Ionisation photoinduite 248

V.2.2.1 Photoexcitation du *t*-St adsorbé dans les systèmes $TiO_{2(oxalate)}$/M-FER (M=H^+, K^+) et $TiO_{2(TiCl3)}$/H-FER 248

V.2.2.2 Photoexcitation du *t*-St adsorbé dans les systèmes $TiO_{2(oxalate)}$/M_n-ZSM-5 (M=H^+, K^+) et $TiO_{2(TiCl3)}$/H_n-ZSM-5(avec n= 3,4 ou 6,6) 252

a) $TiO_{2(oxalate)}$/K-ZSM-5 (Si/Al=13,5 et 27)..... 252

b) $TiO_{2(oxalate)}$/H-ZSM-5 et $TiO_{2(TiCl3)}$/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5 et 27) 254

V.2.2.3 Photoexcitation du *t*-St dans les systèmes $TiO_{2(oxalate)}$/M-MOR (M=H^+, K^+) et $TiO_{2(TiCl3)}$/H-MOR 258

V.2.2.4 Photoexcitation du *t*-St dans les systèmes $TiO_{2(oxalate)}$/M-FAU (M=H^+, K^+) et $TiO_{2(TiCl3)}$/H-FAU . 261

V.2.2.5 Discussion des mécanismes..... 264

V.3. ADSORPTION DU *TRANS*-STILBENE DANS LES ZEOLITHES CONTENANT ZNS270

V.3.1 Adsorption du t-St dans la $ZnS_{(S2)}$/Na-zéolithe synthétisée à partir de la méthode « deux étapes » 270

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Discussion des résultats 275

V.3.2 Adsorption du t-St dans la $ZnS_{(S1)}$/Na-zéolithe synthétisée à partir de la méthode « une étape »276

V.3.3 Conclusion 278

CONCLUSION.....279

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Chapitre V : Adsorption de *t*-St dans les nouveaux systèmes

En stabilisant des états de charges séparées pendant de longues durées, les cages et canaux des zéolithes ont démontré que ces matériaux pouvaient offrir un environnement favorable pour valoriser les réactions photochimiques mises en jeu lors de la conversion de l'énergie lumineuse. [1,2] Dans ce contexte, le but de cette étude est de tirer parti de cette propriété avantageuse en adsorbant des molécules donneuses d'électrons dans les zéolithes puis en associant ces systèmes avec des matériaux de type semi-conducteurs (S-C). En effet, nous espérons bénéficier de la proximité des électrons piégés dans le réseau poreux avec les clusters de semi-conducteurs pour engendrer un saut de ces électrons vers la bande de conduction du S-C. Ainsi, nous avons mis en œuvre des expériences en adsorbant des molécules donneuses d'électrons dans des matériaux poreux contenant des clusters de S-C que nous avons préalablement préparés par échange cationique.

Dans le cadre de cette étude, le trans-stilbène (*t*-St) a été choisi comme molécule sonde en raison de son faible potentiel d'ionisation (7,8 eV) qui lui confère des propriétés de donneur d'électron. En outre, la petite taille de la molécule lui permet de s'insérer dans les canaux des différentes zéolithes utilisées. Le diamètre des pores, allant de 5,4 Å pour la ferrierite à 7,4 Å pour la faujasite, permet d'étudier l'effet du confinement sur la molécule adsorbée. Comme cela a été décrit dans le chapitre 2, l'adsorption d'un atome de *t*-St par maille élémentaire de zéolithe est réalisée sans solvant, par mélange sous atmosphère sec d'argon de la molécule solide avec la zéolithe calcinée à 450 °C sous argon. L'adsorption des molécules a lieu en phase gaz et nécessite plusieurs semaines voire plusieurs mois pour être terminée.

Les matrices poreuses contenant soit TiO_2 soit ZnS ont été synthétisées à partir de diverses zéolithes de structures et morphologies différentes. Les protocoles d'échanges et les caractérisations des composés obtenus sont reportés dans le chapitre 3. Les clusters de TiO_2 ont été préparés à partir de deux précurseurs (oxalate de titane et $TiCl_3$) par échange ionique dans des zéolithes dont le diamètre des ouvertures de canaux augmente de la ferrierite à la ZSM-5 puis à la mordenite. Des échantillons ont également été préparés à partir de la faujasite constituée par des cages et cavités. Pour ZnS, les échantillons ont été synthétisés selon deux voies de synthèse différentes en utilisant $ZnCl_2$ et Na_2S, les deux précurseurs de ZnS. Les

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

différentes techniques employées pour caractériser ces échantillons ont montré que les clusters de semi-conducteurs (ZnS ou TiO_2) peuvent se trouver soit :

- à l'embouchure des pores de la zéolithe
- sous forme d'agrégats en surface ou séparés de la zéolithe
- sous forme de particules individuelles monodispersées
- à l'intérieur de l'espace poreux

De plus, les données issues de la caractérisation ont mis en évidence le relativement faible taux de titane incorporé dans les zéolithes. Ce résultat nous permet de supposer qu'un nombre de pores non négligeable reste accessible aux molécules de *t*-St et par conséquent devrait nous permettre de suivre l'évolution du système grâce à l'utilisation de diverses techniques spectroscopiques. Parmi les différentes techniques, la spectroscopie UV-visible par réflexion diffuse permet de suivre in situ non seulement les processus de diffusion et d'adsorption mais aussi d'ionisation de la molécule sonde. Les spectres sont ainsi systématiquement enregistrés aussitôt après la mise en contact et pendant plusieurs semaines après le mélange.

Même si les processus d'ionisation et de transferts d'électrons présentent des similitudes avec les systèmes ne comportant pas de matériaux S-C, des différences sont attendues lors de l'adsorption de *t*-St dans nos nouveaux matériaux. C'est pourquoi, les temps de vie des espèces radicalaires et des complexes de transfert de charges seront systématiquement comparés à ceux observés dans un système *t*-St@M-zéolithe en l'absence de semi-conducteur.

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

V.1. Rappels sur les processus d'adsorption et d'ionisation du *t*-stilbène dans les zéolithes

V.1.1 Modélisation moléculaire

Les calculs de modélisation moléculaire par la méthode Monte-Carlo et minimisation d'énergie ont permis de mettre en évidence les sites préférentiels d'adsorption du *t*-St dans les différentes zéolithes utilisées au cours de cette étude. Les résultats sont issus de travaux antérieurs réalisés au laboratoire et ont été publiés récemment [2,12,13] :

- dans la FER, *t*-St est localisée dans le canal droit à proximité du cation compensateur de charge
- dans la ZSM-5, *t*-St est située à l'intersection du canal droit et du canal sinusoïdal (figure 1) en interaction avec le cation compensateur de charge. [13]
- dans la MOR, *t*-St est adsorbé dans le canal unidirectionnel rectiligne à proximité du cation
- dans la FAU, *t*-St est dans la super-cage à proximité du cation compensateur de charge du site II. [3,4]

Pour l'ensemble des cas, les résultats de la simulation montrent une interaction directe entre la molécule et le cation compensateur de charge de la zéolithe via la double liaison centrale du *t*-St et/ou les cycles benzéniques.

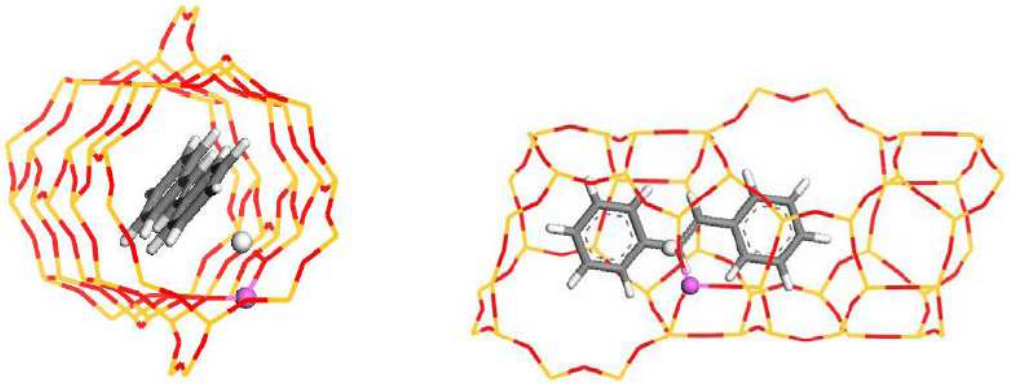


Figure 1 : Représentation du site préférentiel d'adsorption du *t*-St dans la H-ZSM-5 obtenue avec la modélisation moléculaire par la méthode de Monte-Carlo.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

V.1.2 Adsorption et ionisation

Après le mélange du *t*-St avec une zéolithe, deux situations ont été rapportées dans la littérature pour décrire la formation d'états de charges séparées de longues durées de vie.

a) L'ionisation est spontanée et conduit immédiatement après mise en contact à la formation d'un radical cation. Ce phénomène est généralement observé en présence de cations compensateurs de charge très polarisants comme H^+ (zéolithes acides), Li^+, et parfois Na^+. Notons cependant que le processus d'ionisation est aussi intimement lié à l'effet de confinement et sera d'autant plus marqué que les distances entre la molécule et les parois des canaux seront petites. L'ionisation qui entraine une coloration bleutée de l'échantillon, se traduit par l'apparition de nouvelles bandes d'absorption dans le domaine spectral du visible. [2,9,14-18]

b) La mise en contact n'entraine aucun phénomène d'ionisation et seules la diffusion et l'adsorption du *t*-St sont observées. Le processus d'adsorption peut être suivi par spectroscopie d'absorption UV-visible à travers l'augmentation de la bande caractéristique de *t*-St à 300 nm. Après plusieurs semaines, lorsque le système est stabilisé, la bande à 300 nm n'évolue plus. L'adsorption du *t*-St s'effectue sans modification chimique selon l'équation 1.

$$t\text{-St} + \text{M-zéolithe} \rightarrow t\text{-St@M-zéolithe} \qquad \text{Eq. 1}$$

où *t*-St@M-zéolithe correspond à la molécule adsorbée dans le réseau poreux.

L'ionisation du *t*-St doit alors être photoinduite par excitation photonique en utilisant une longueur d'onde excitatrice à 300 nm correspondant au maximum d'absorption de la molécule de *t*-St. [12,19-23]

Que l'ionisation soit spontanée ou photoinduite, nous observons à chaque fois la formation du radical cation de la molécule adsorbée selon l'équation 2.

$$t\text{-St@M-zéolithe} \rightarrow t\text{-St}^{\bullet+}\text{@M-zéolithe}^{\bullet-} \qquad \text{Eq. 2}$$

Après ionisation, le radical cation peut alors soit se recombiner directement avec l'électron initialement éjecté (recombinaison géminée), soit capturer un autre électron de la zéolithe et créer un trou positif dans le réseau poreux (équation 3). Ce mécanisme intervient grâce au pouvoir oxydant du radical cation vis-à-vis de la zéolithe et conduit à la formation d'une paire électron/trou. Cette nouvelle espèce se traduit par la présence d'une bande très

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

intense dans le visible entre 500 et 700 nm. La paire électron/trou est associée à un complexe de transfert de charges (CTC). Cette attribution est faite par analogie aux résultats obtenus lors de l'adsorption d'autres molécules polyaromatiques (biphényle, naphtalène, anthracène) à faible potentiel d'ionisation dans des zéolithes acides. [10,24,25]

$$t\text{-St}^{\bullet+}\text{@M-zéolithe}^{\bullet-} \rightarrow t\text{-St@M-zéolithe}^{\bullet+\bullet-} \qquad \text{Eq. 3}$$

Ces états de charges séparées sont très stables dans le temps et peuvent être observés de quelques heures à plusieurs mois. Pour expliciter plus clairement ce mécanisme réactionnel, nous avons reproduit le processus de formation des différents intermédiaires réactionnels sur la figure 2.

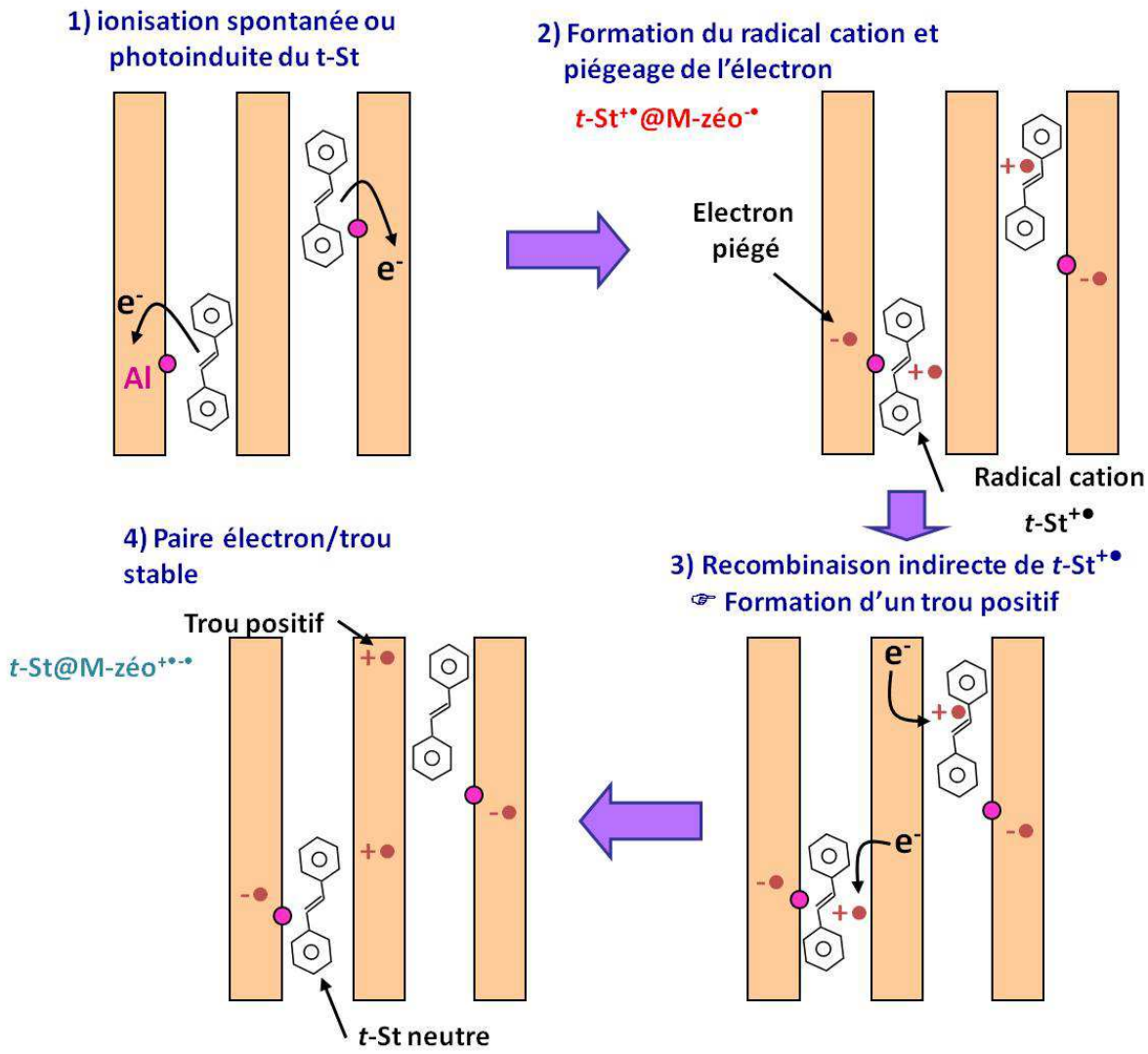


Figure 2 : Description du mécanisme de transfert d'électron.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

V.2. Adsorption du *trans*-stilbène dans les zéolithes contenant TiO_2

Après avoir ajouté une quantité pesée de *t*-St (~22 mg) à la zéolithe (~0,90 g) contenant TiO_2, nous avons observé comme précédemment en l'absence de S-C, un processus d'ionisation spontanée pour certains échantillons alors que pour d'autres le mélange ne conduit qu'à la simple adsorption des molécules au sein du réseau poreux. Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons d'abord les résultats relatifs à tous les systèmes pour lesquels nous avons observé un phénomène d'ionisation spontanée puis nous décrirons les mécanismes d'ionisation photoinduits observés après excitation photonique. Pour plus de clarté, dans la suite du manuscrit, les échantillons contenant TiO_2 synthétisés à partir de l'oxalate de titane seront appelés $TiO_{2(oxalate)}$/M-zéolithe (avec M = H^+ ou K^+) et ceux obtenus à partir de $TiCl_3$ seront notés $TiO_{2(TiCl3)}$/H-zéolithe.

V.2.1 Ionisation spontanée

Dans ce paragraphe, nous décrivons successivement les résultats obtenus après mélange de *t*-St avec les composés comportant du TiO_2 préparés à partir des zéolithes constituées de canaux de type FER, ZSM-5 et MOR puis dans la FAU.

V.2.1.1 Adsorption de *t*-St dans $TiO_{2(oxalate)}$/M-FER (M=H^+, K^+) et $TiO_{2(TiCl3)}$/H-FER

L'adsorption de *t*-St dans $TiO_{2(oxalate)}$/H-FER et $TiO_{2(TiCl3)}$/H-FER devrait mener à l'ionisation spontanée de *t*-St si l'on se base sur le pouvoir polarisant des ions H^+. De précédentes études ont en effet montré que le *t*-St s'ionise spontanément lors de sa mise en contact avec H-FER pour former le radical cation *t*-St$^{\bullet+}$ et que cette espèce est observée pendant plus de 9 mois. [2] Or, en présence de TiO_2, les spectres UV-visible des deux systèmes montrent essentiellement une forte augmentation de l'intensité de la bande centrée à 300 nm (figure 3 : TiO_2 synthétisé à partir de l'oxalate et figure 4 : TiO_2 synthétisé à partir de $TiCl_3$). L'accroissement de cette bande est directement lié au processus d'adsorption à travers les différentes contributions provenant de la diffusion intrazéolithique de *t*-St mais aussi de son adsorption en surface, en bouche de pores ou au niveau des défauts de surface (mésopore) de la zéolithe ou du S-C. Après plus d'un mois, une bande supplémentaire très peu intense est

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

observée à 475 nm (figures 3 et 4). Cette contribution est attribuée à la formation du radical cation en très faible quantité. La faible ionisation spontanée des deux systèmes pourrait être expliquée par le fait qu'une partie de TiO_2 obstrue une partie des pores d'entrée de la zéolithe et l'intérieur des canaux rendant difficile l'accès puis la diffusion de la molécule vers un site d'adsorption à proximité du cation compensateur de charge. De ce fait, les conditions favorables à l'ionisation spontanée ne sont pas réunies et une plus faible quantité de molécules de *t*-St parvient à s'ioniser spontanément. Afin de mieux suivre l'évolution des espèces transitoires formées dans ce système, cet échantillon sera irradié pour induire une plus forte séparation de charges. Les résultats correspondants sont décrits dans la deuxième partie de ce chapitre.

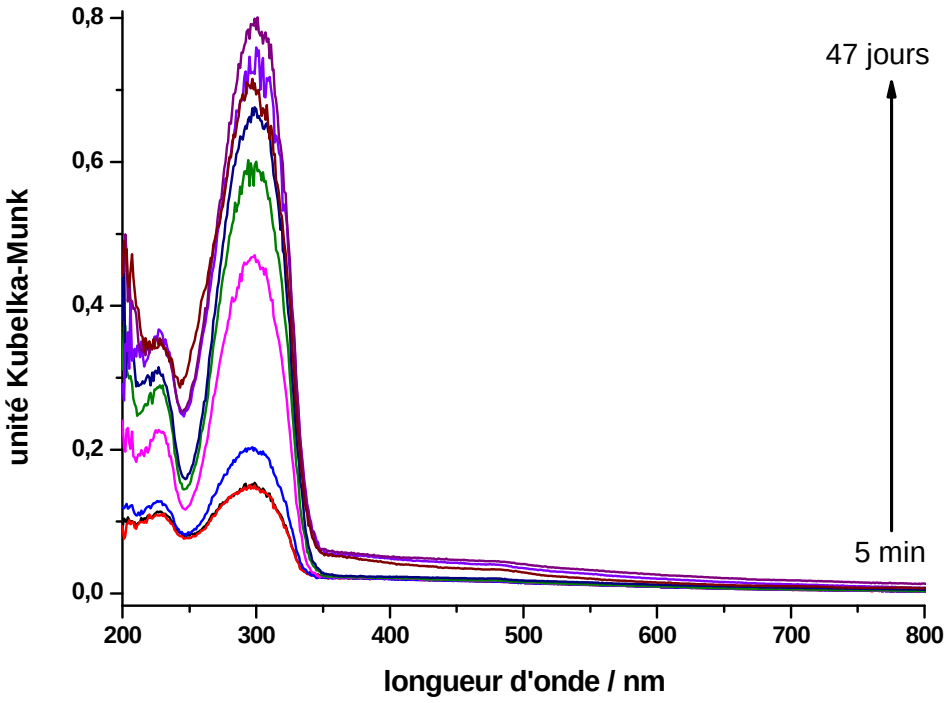


Figure 3 : Evolution des spectres UV-visible en réflexion diffuse enregistrés à différentes périodes de temps pendant 47 jours après le mélange du *t*-St avec $TiO_{2(oxalate)}$/H-FER.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

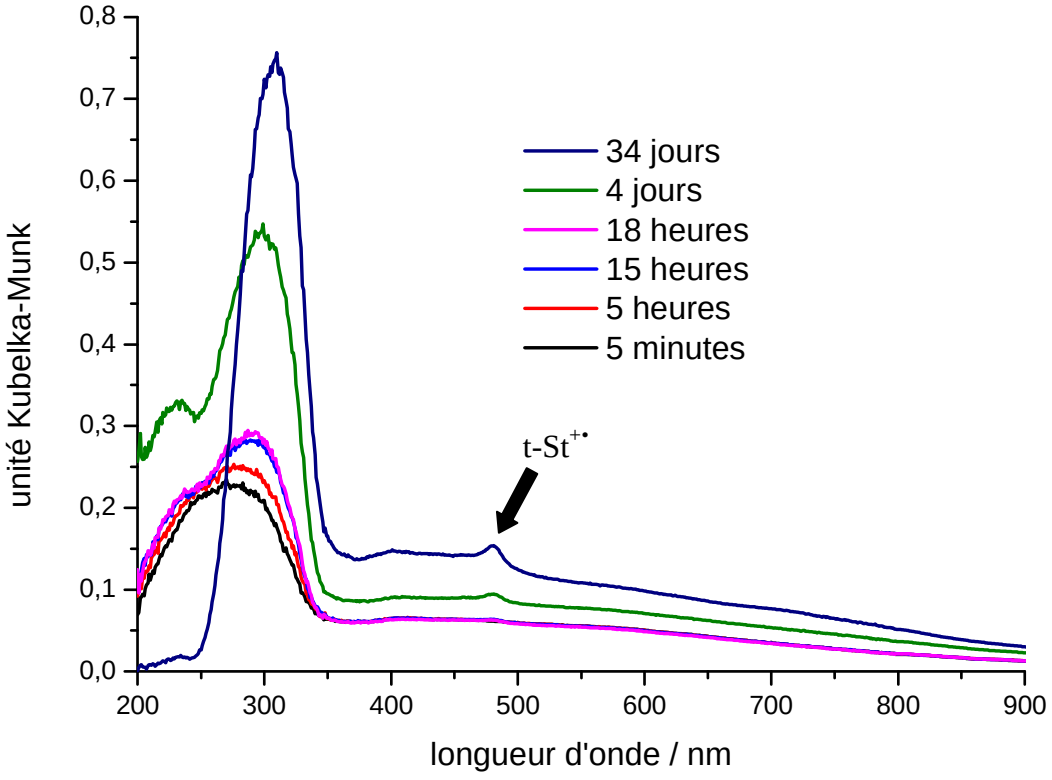


Figure 4 : Evolution des spectres UV-visible en réflexion diffuse enregistrés pendant 34 jours après le mélange du *t*-St avec $TiO_{2(TiCl3)}$/H-FER.

Même si l'ionisation est faible après le mélange de *t*-St avec l'échantillon $TiO_{2(TiCl3)}$/H-FER, l'évolution lente du système a pu être suivie par résonance paramagnétique électronique (RPE) en onde continue (figure 5). Le spectre RPE présenté a été enregistré 2 jours ½ après le mélange du *t*-St avec $TiO_{2(TiCl3)}$/H-FER et se caractérise par un signal centré sur g=2. Le signal observé présente une structure hyperfine correspondant au radical cation *t*-$St^{\bullet+}$. [9] Ce signal résolu est superposé à un signal plus large attribué à l'électron éjecté. [15] Le signal résultant des couplages hyperfins des protons avec les radicaux cations et le signal large attribué à l'électron éjecté sont toujours observés après environ 2 mois (non montré). Ce résultat est en accord avec les données de la spectroscopie UV-visible qui démontrent la persistance de la seule espèce radicalaire pendant cette durée. Aucun transfert d'électrons supplémentaire n'est observé pour ces échantillons.

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

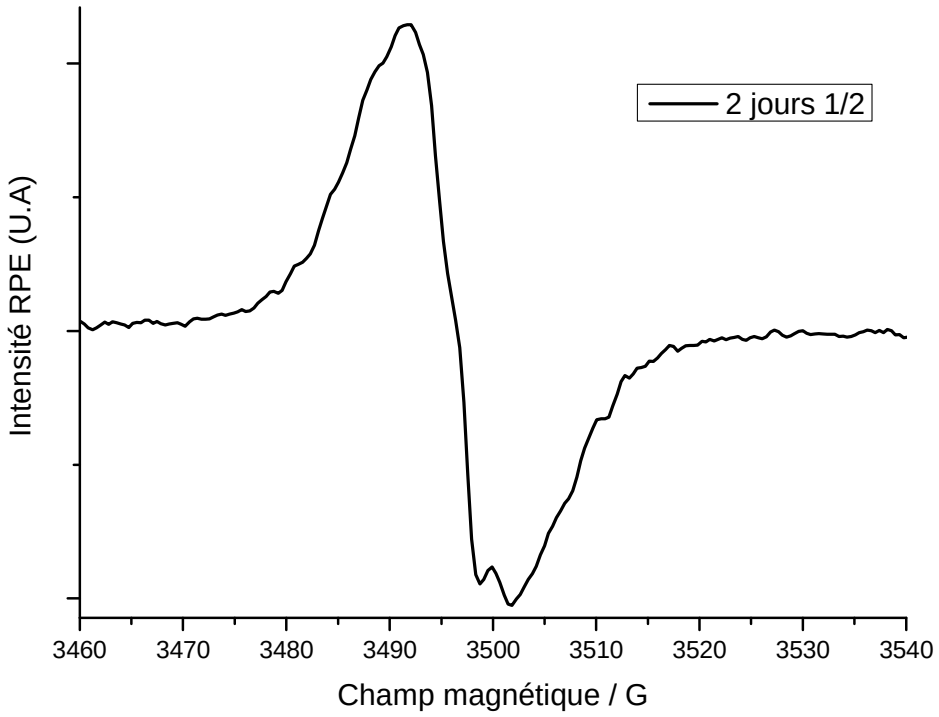


Figure 5 : Spectre RPE enregistré 2 jours ½ après l'adsorption du *t*-St dans $TiO_{2(TiCl3)}$/H-FER.

V.2.1.2 Adsorption de *t*-St dans la $TiO_{2(oxalate)}$/M-ZSM-5 ($M=H^+$, K^+) et $TiO_{2(TiCl3)}$/H-ZSM-5 (avec Si/Al= 13,5 ou 27)

A partir de la structure de type ZSM-5, nous avons non seulement préparé les composés contenant TiO_2 selon deux voies de synthèse différentes en utilisant soit de l'oxalate de titane, soit du $TiCl_3$ mais nous nous sommes également intéressés à l'influence de la teneur en aluminium. Nous décrivons d'abord les résultats obtenus avec les échantillons synthétisés à partir des précurseurs oxalates d'ammonium et de potassium avant de présenter ceux obtenus pour les composés préparés avec $TiCl_3$.

a) $TiO_{2(oxalate)}$/H-ZSM-5 avec Si/Al=13,5 ou 27

L'ajout de *t*-St aux composés $TiO_{2(oxalate)}$/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5 ou 27) entraine une coloration bleue de l'échantillon et se traduit par l'apparition quasi immédiate de nouvelles bandes dans le domaine du visible. Les spectres enregistrés en fonction du temps après le mélange de *t*-St et $TiO_{2(oxalate)}$/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5) sont reportés sur la figure 6 (2 jours) et

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

sur la figure 7 (10 mois). Les figures montrent une augmentation progressive de l'intensité de la bande centrée à 308 nm qui est corrélée au processus d'adsorption des molécules.

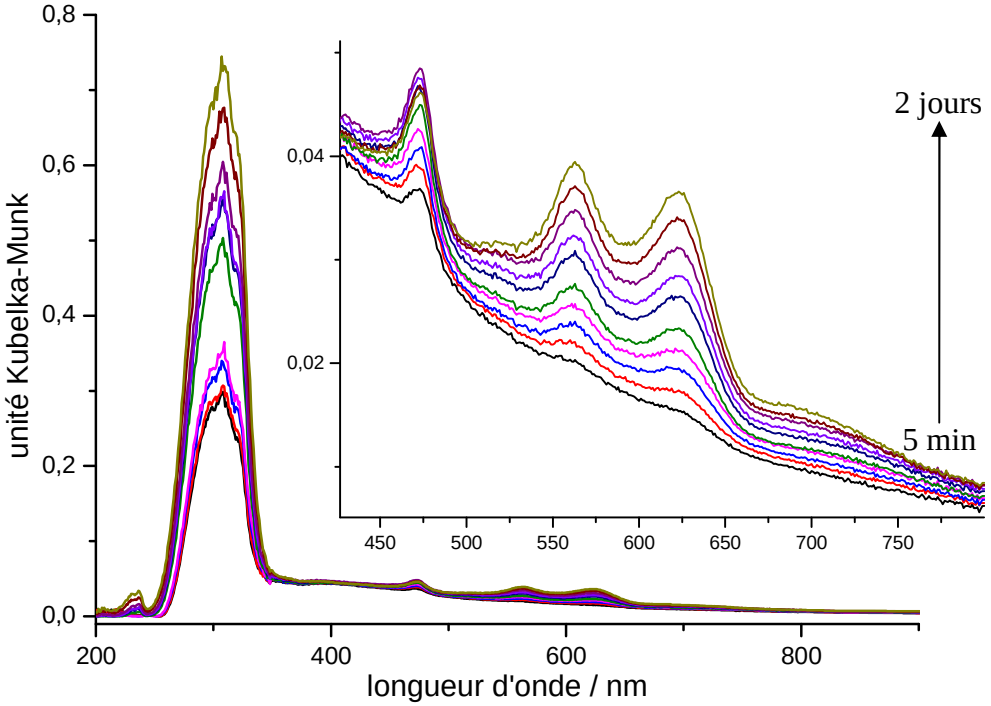


Figure 6 : Evolution des spectres UV-visible en réflexion diffuse enregistrés à différentes périodes de temps pendant 2 jours après le mélange du *t*-St et de $TiO_{2(oxalate)}$/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5).

Dans la partie visible du spectre, dès la mise en contact, trois bandes centrées à 473, 563 et 624 nm sont observées. Cependant, l'augmentation de l'intensité de la bande à 473 nm est clairement décorrélée de l'évolution des bandes à 563 et 624 nm. Sur la base des travaux antérieurs réalisés sur des systèmes sans TiO_2 [2,12,19], la bande à 473 nm est attribuée à la formation spontanée de radical cation *t*-St$^{\bullet+}$ selon la réaction :

$$t\text{-St@TiO}_2\text{/H-ZSM-5} \rightarrow t\text{-St}^{\bullet+}\text{@TiO}_2\text{/H-ZSM-5}^{\bullet-} \qquad \text{Eq. 4}$$

L'intensité maximum de cet état de charges séparées est atteinte après 35 h. Par contre, la deuxième bande du radical cation attendue vers 750 nm reste très faible.

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

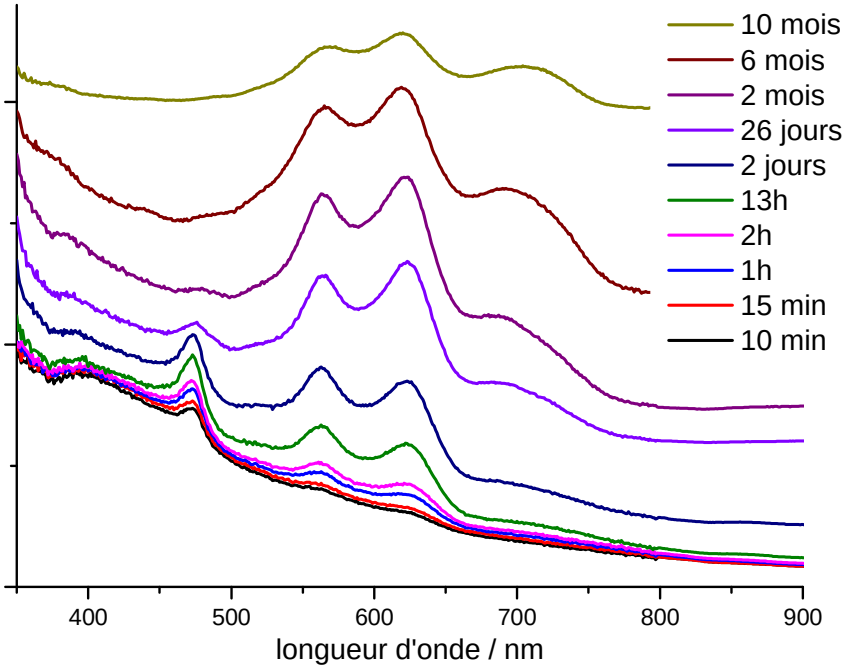


Figure 7 : Evolution des spectres UV-visible en réflexion diffuse enregistrés pendant 10 mois après le mélange du *t*-St et de $TiO_{2(oxalate)}$/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5). Les spectres ont été décalés verticalement pour une meilleure lisibilité.

Pour des durées plus longues, les spectres présentés sur la figure 7 montrent que la bande à 473 nm correspondant à *t*-St$^{\bullet+}$ tend à disparaitre au profit d'un massif centré sur 600-620 nm avec des contributions à 563, 624 puis à 696 nm. Ces bandes sont attribuées au complexe de transfert de charge. Le radical cation disparait totalement après 1 mois. Nous avons vu précédemment que le radical cation peut se recombiner selon deux voies parallèles compétitives. La première correspond à la recombinaison directe du radical cation vers sa forme neutre (équation 5). La deuxième consiste en la capture d'un autre électron du réseau zéolithique par le radical cation, grâce à son pouvoir oxydant, créant un déficit d'électron localisé. L'électron éjecté et le trou positif ainsi formés créent une paire électron-trou aussi appelé complexe de transfert de charge, noté CTC (équation 6).

$$t\text{-St}^{\bullet+}@\text{TiO}_2/\text{H-ZSM-5}^{\bullet-} \xrightarrow{k_{RC1}} t\text{-St}@\text{TiO}_2/\text{H-ZSM-5} \quad (\text{Si/Al=13,5}) \qquad \text{Eq. 5}$$

$$t\text{-St}^{\bullet+}@\text{TiO}_2/\text{H-ZSM-5}^{\bullet-} \xrightarrow{k_{CTC}} t\text{-St}@\text{TiO}_2/\text{H-ZSM-5}^{\bullet+\bullet-} \quad (\text{Si/Al=13,5}) \qquad \text{Eq. 6}$$

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Le CTC atteint son maximum après 7 mois avant de commencer à décroitre. La paire électron trou se recombine selon l'équation :

$$t\text{-St@TiO}_2\text{/H-ZSM-5}^{\bullet+\bullet-} \xrightarrow{k_{RC2}} t\text{-St@TiO}_2\text{/H-ZSM-5} \quad (\text{Si/Al=13,5}) \qquad \text{Eq. 7}$$

Lorsque la teneur en aluminium diminue, le comportement observé est identique. Nous observons en effet le même mécanisme réactionnel après la mise en contact de *t*-St avec le composé $TiO_{2(oxalate)}$/H-ZSM-5 (Si/Al=27) moins riche en aluminium. La figure 8 montre l'évolution des spectres UV-visible enregistrés sur une période de 15 mois pour cet échantillon.

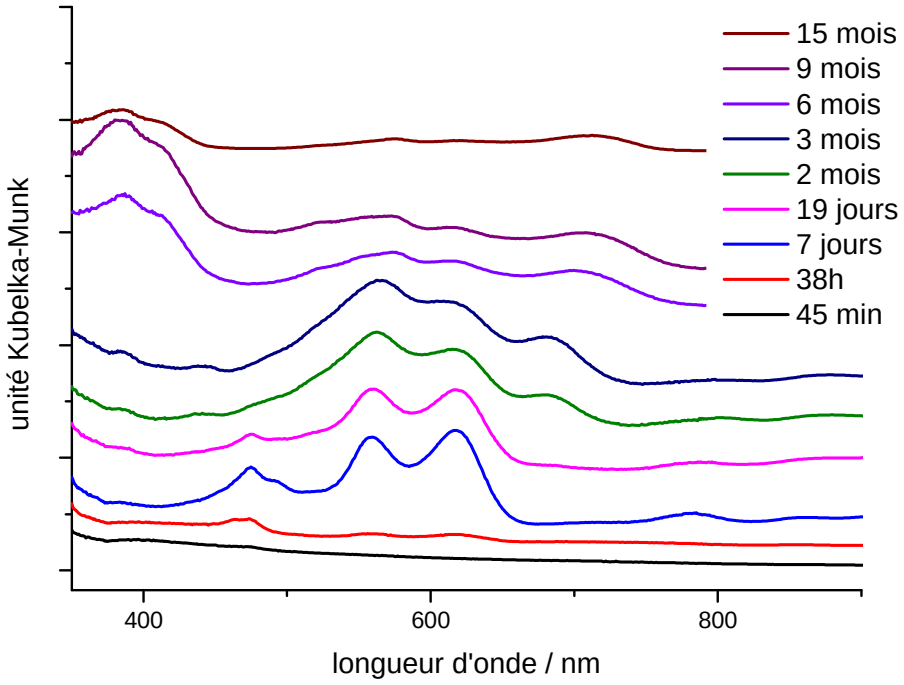


Figure 8 : Evolution des spectres UV-visible en réflexion diffuse du système *t*-St@$TiO_{2(oxalate)}$/H-ZSM-5 (Si/Al=27) suivis pendant 15 mois après le mélange. Les spectres ont été décalés verticalement pour une meilleure lisibilité.

La signature spectrale du radical cation *t*-$St^{\bullet+}$ à 475 nm est observée 45 minutes après le contact pour atteindre un maximum au bout de 7 jours puis décroitre pour totalement disparaitre au bout de 2 mois. La deuxième contribution spectrale du radical cation attendue à 780 nm n'est observée que quand l'intensité de la bande à 475 nm a atteint son maximum. En parallèle, les caractéristiques spectrales du complexe de transfert de charges à 563, 620 et 683

© 2013 To[redacted]éservés.
http://doc.univ-lille1.fr

nm apparaissent entre 45 min et 38h pour atteindre un maximum après 3 mois et ensuite décliner au profit d'une nouvelle bande à 387 nm qui reste observée au-delà d'un an. Cette bande qui apparaît pour de très longues durées est attribuée par analogie avec les données obtenues sans TiO_2 à la formation d'un intermédiaire lors de la recombinaison de la paire électron-trou ou à la formation d'un complexe de transfert de charges de type 2 en raison d'une possible réorganisation des électrons non-appariés autour de *t*-St. [2]

L'ensemble des résultats obtenus lors de l'adsorption de *t*-St dans les composés $TiO_{2(oxalate)}$/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5 et 27) est regroupé dans le tableau 1 afin d'être comparé aux données précédemment acquises pour des systèmes ne comportant pas de TiO_2.

Tableau 1 : Temps caractéristiques du *t*-St$^{\bullet+}$ et du CTC observés après ionisation spontanée du *t*-St adsorbé dans $TiO_{2(oxalate)}$/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5 et 27) et comparés aux systèmes sans S-C.

système	***t*-St$^{\bullet+}$**			**CTC**		
	apparition	*début déclin*	*disparition*	*apparition*	*début déclin*	*disparition*
$TiO_{2(oxalate)}$/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5)	<10 min	35 heures	1 mois	1 h	7 mois	~ 10 mois
H-ZSM-5 (Si/Al=13,5)	<1 min	?	15 jours	>90 min	21 jours	~ 3 mois
$TiO_{2(oxalate)}$/H-ZSM-5 (Si/Al=27)	45 min	7 jours	2 mois	50 min	3 mois	~ 15 mois
H-ZSM-5 (Si/Al=27)	<7 h	7-9 jours	16 jours	~27 h	42 jours	~ 4 mois

Les durées de vie ainsi reportées montrent que le radical cation comme le CTC sont plus stabilisés dans les zéolithes comportant du TiO_2 par rapport à celles n'en contenant pas. A titre d'exemple, nous pouvons citer le cas du CTC dont la durée de vie est de l'ordre de 10 mois dans $TiO_{2(oxalate)}$/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5) alors que dans H-ZSM-5 (Si/Al=13,5), il a quasiment disparu après seulement 3 mois. A la vue de ces résultats, nous pouvons émettre l'hypothèse que TiO_2 capte des électrons et ainsi ralentit les processus de transferts d'électrons en stabilisant davantage les états de charges séparées. Autre hypothèse, les

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

vitesses de diffusion des espèces dans le volume poreux sont beaucoup plus lentes car elles sont gênées stériquement par la présence de nanoparticules.

b) $TiO_{2(oxalate)}$/K-ZSM-5 avec (Si/Al=13,5 et 27)

L'adsorption de *t*-St dans $TiO_{2(oxalate)}$/K-ZSM-5 donne lieu à une très faible ionisation spontanée pour Si/Al=13,5 (figure 9) mais pas pour Si/Al=27 (non représenté).

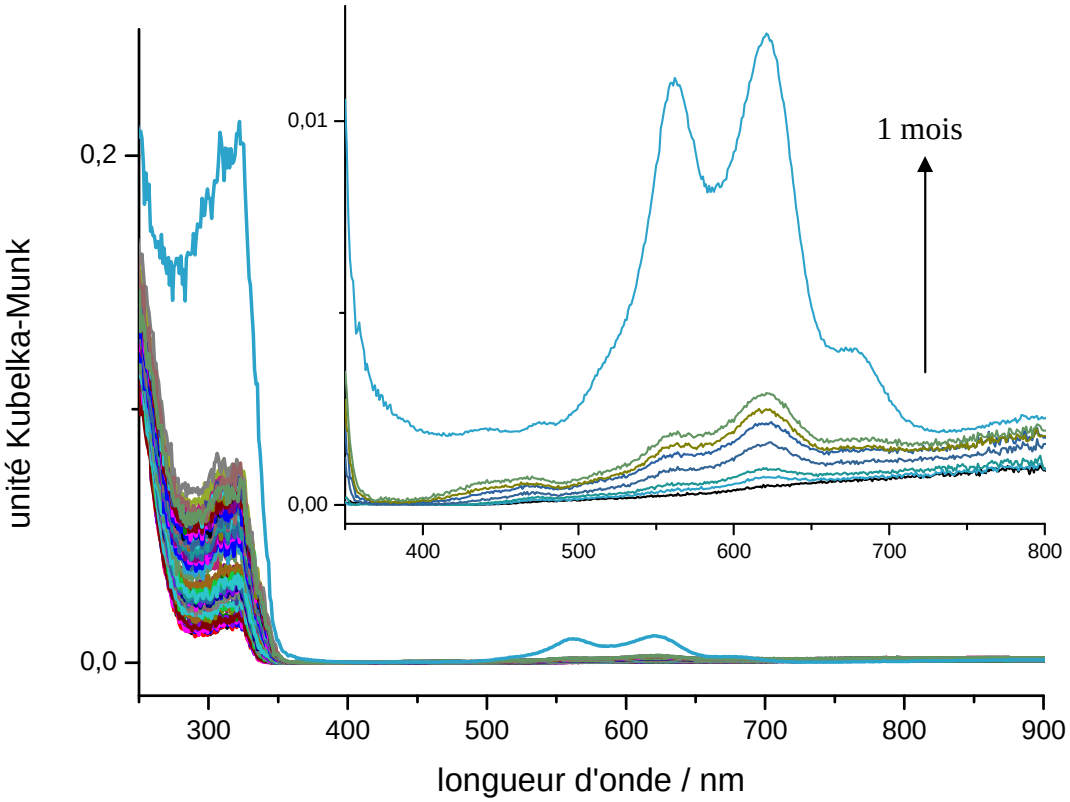


Figure 9 : Evolution des spectres UV-visible enregistrés à différentes périodes de temps pendant 1 mois après le mélange du t-St et de $TiO_{2(oxalate)}$/K-ZSM-5 (Si/Al=13,5).

Cette différence pourrait s'expliquer par le taux d'aluminium plus élevé ainsi que par la présence d'espèces oxydantes extra-réseau dans la zéolithe K-ZSM-5 (Si/Al=13,5). En effet, des études précédentes ont montré que dans les zéolithes à fort taux d'aluminium, il peut exister de l'Al extra-réseau de coordination VI qui pourrait générer une ionisation spontanée grâce à son pouvoir oxydant (acidité de Lewis). [7,8] Les spectres montrent la formation initiale de *t*-St$^{\bullet+}$ caractérisée par la bande à 475 nm puis l'apparition des bandes relatives au complexe de transfert de charges à 562, 621 et 682 nm. Ces bandes restent

© 2013 To[redacted]éservés.
http://doc.univ-lille1.fr

néanmoins peu intenses devant celle à 300 nm dont l'augmentation d'intensité témoigne du processus d'adsorption.

c) $TiO_{2(TiCl3)}$/H-ZSM-5 avec (Si/Al=13,5 et 27)

La figure 10 montre l'évolution des spectres UV-visible par réflexion diffuse sur une période de 5 mois pour le système *t*-St@$TiO_{2(TiCl3)}$/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5). Les spectres indiquent un comportement analogue à ce qui a été mis en évidence précédemment en utilisant le précurseur oxalate d'ammonium de titane : la formation initiale de *t*-$St^{\bullet+}$ est observée pendant environ 1 mois avant d'évoluer vers le complexe de transfert de charge. Le même phénomène est obtenu pour *t*-St@$TiO_{2(TiCl3)}$/H-ZSM-5 (Si/Al=27) mais n'a pu être mené à terme en raison d'un problème technique.

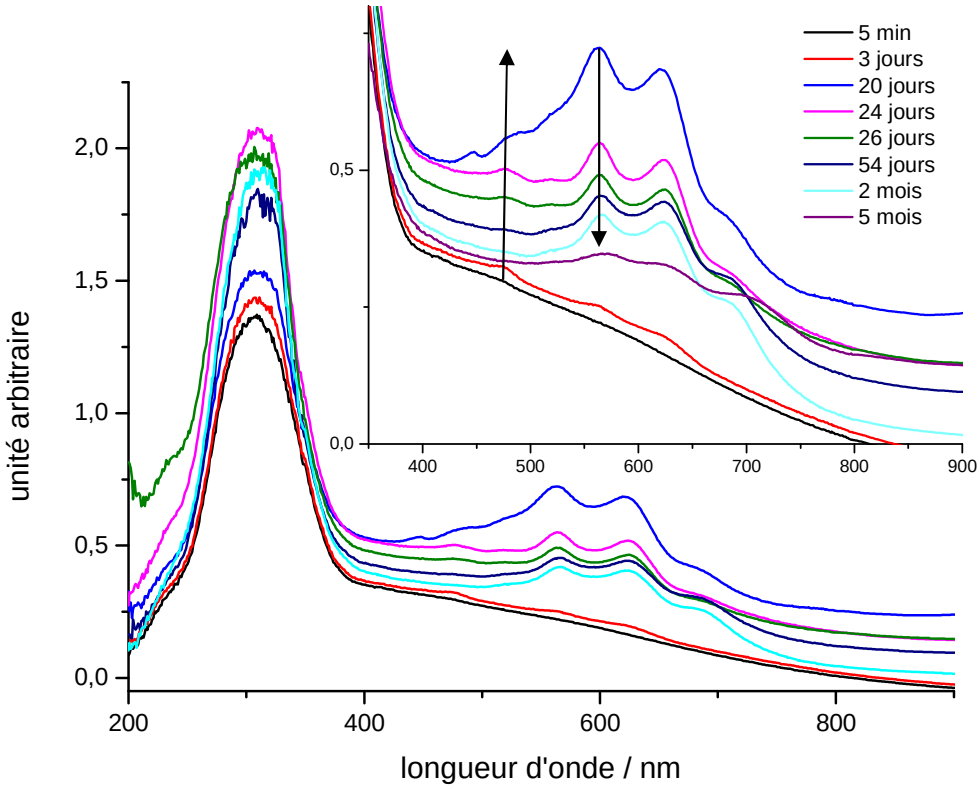


Figure 10 : Evolution des spectres UV-visible en réflexion diffuse enregistrés pendant 5 mois après le mélange du *t*-St et de $TiO_{2(TiCl3)}$/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5).

Afin de mettre en évidence l'effet de la présence de TiO_2, les durées de vie du radical cation et du complexe de transfert de charge sont reportées dans le tableau 2 et comparées à

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

celles obtenues sans le semi-conducteur. Les résultats démontrent là encore le rôle stabilisant de TiO_2 aussi bien pour le radical cation que pour le CTC.

Tableau 2 : Temps caractéristiques du *t*-St$^{\bullet+}$ et du CTC observés après ionisation spontanée du *t*-St adsorbé dans $TiO_{2(TiCl3)}$/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5 et 27) et comparés aux systèmes sans S-C.

système	***t*-St**			**CTC**		
	apparition	*début déclin*	*disparition*	*apparition*	*début déclin*	*disparition*
$TiO_{2(TiCl3)}$/ H-ZSM-5 (Si/Al=13,5)	15-158 min	20 jours	54 jours	15-158 min	20 jours	>5 mois
H-ZSM-5 (Si/Al=13,5)	>10 min	?	15 jours	>90 min	21 jours	>3 mois
$TiO_{2(TiCl3)}$/ H-ZSM-5 (Si/Al=27)	<5 min	-	-	-	-	-
H-ZSM-5 (Si/Al=27)	<7 h	7-9 jours	16 jours	~27 h	42 jours	> 4 mois

A ce niveau, il nous est malheureusement impossible de comparer l'effet du mode de préparation des composés H-ZSM-5 contenant TiO_2 ($TiO_{2(oxalate)}$ et $TiO_{2(TiCl3)}$) sur la stabilisation des états de charges séparées car la préparation des matériaux semi-conducteurs à partir de $TiCl_3$ est beaucoup plus récente et les systèmes n'ont pas fini d'évoluer. La comparaison entre ces deux modes de préparation sera réalisée après photoexcitation des échantillons obtenus par chaque voie de synthèse.

Afin de poursuivre la caractérisation de l'échantillon *t*-St@$TiO_{2(TiCl3)}$/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5), nous l'avons également étudié par RPE pulsée. Le spectre 2D-HYSCORE enregistré 2 mois après le mélange est représenté sur la figure 11.

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

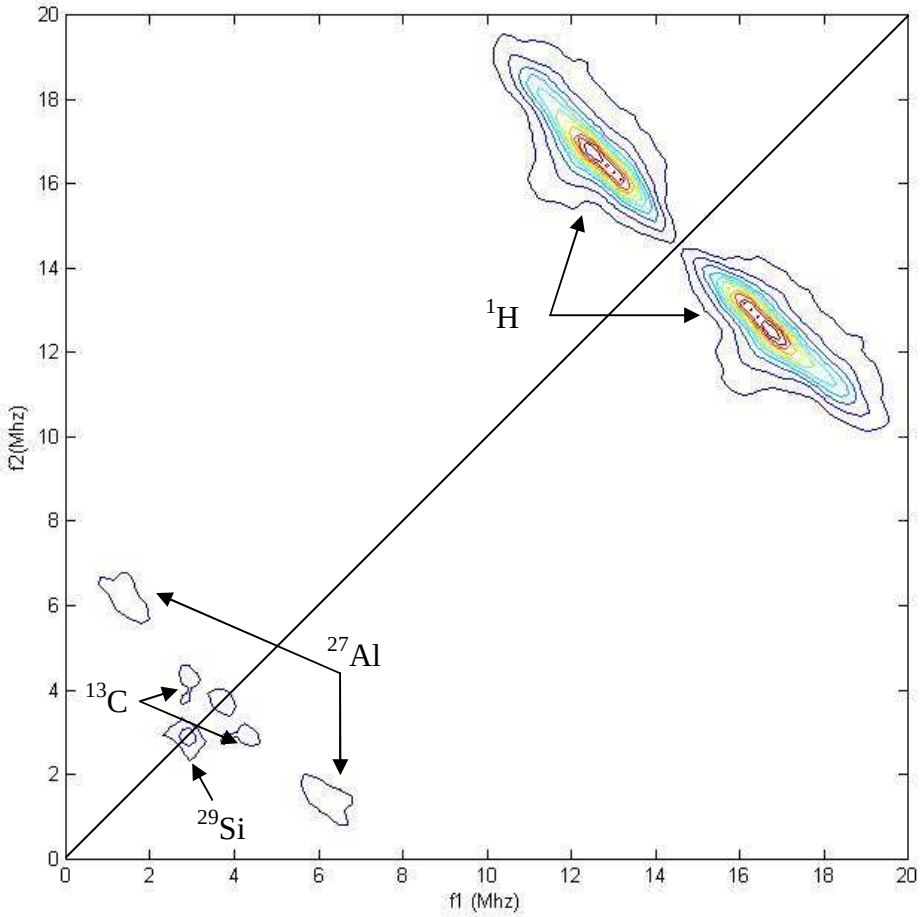


Figure 11 Spectre expérimental 2D-HYSCORE enregistré à température ambiante (25°C) de *t*-St@TiO$_{2(TiCl3)}$/H-ZSM-5$^{\bullet+\bullet-}$ (Si/Al=13,5), 2 mois après le mélange des poudres.

A ce stade d'évolution, l'échantillon est alors uniquement sous la forme CTC (voir données UV-vis), le radical cation étant totalement recombiné. Le spectre montre 4 massifs dans le cadran (+,+) dans lequel sont observés les couplages faibles. Le premier centré à 14,5 MHz est caractéristique de la fréquence nucléaire de Larmor du proton ^{1}H. Le second à 3,9 MHz est caractéristique de l'aluminium ^{27}Al, le troisième correspond au couplage avec ^{13}C à 3,7 MHz alors que le dernier à 2,9 MHz est représentatif de ^{29}Si. Les contributions transversales des pics centrés à 14,5 et 3,9 et 3,7 MHz indiquent la présence de couplage de type superhyperfin entre l'électron et le noyau d'un des atomes du système (^{1}H, ^{27}Al et ^{13}C). Pour le ^{13}C, l'interaction a lieu avec les électrons de la paire électron/trou par mécanisme de polarisation de spin via l'interaction dipolaire. Concernant les protons en interaction avec ces électrons, il est clair que le couplage provient à la fois des protons de la zéolithe mais aussi de ceux de la molécule organique et principalement véhiculé par l'interaction dipolaire.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Le couplage électron/proton est l'interaction majoritaire du système car le plus intense (cercle concentrique rouge). Pour l'aluminium, les couplages électron/noyau mis en évidence par la présence de pics de part et d'autre de la diagonale montrent aussi l'existence d'interaction entre les électrons et l'aluminium mais dans des proportions beaucoup plus faibles que ce qui est observé pour le proton. L'interaction électron/aluminium n'est probablement pas représentative de l'ensemble de l'échantillon mais correspond plutôt à des zones proches des bouches de pores encombrées par la présence de TiO_2. En effet, seule la présence de semi-conducteur localisé majoritairement en surface et en bouche de pores sur l'échantillon de ZSM-5 peut expliquer l'observation d'un couplage superhyperfin d'une partie des atomes d'aluminium ^{27}Al. Comparativement aux études réalisées avec le *t*-St dans H-ZSM-5, l'ajout de TiO_2 induit la présence d'un fort couplage (4 MHz) avec l'aluminium principalement dominé par l'interaction de Fermi. Il semble donc probable que le TiO_2 en bouche de pore conduis à rejeter la densité de spin principalement au niveau de l'^{27}Al.

Notons que les contributions transversales de l'aluminium sont observées pour la première fois à température ambiante. En effet, pour un système sans TiO_2, il est habituellement nécessaire d'enregistrer le spectre 2D-HYSCORE à 4K afin d'avoir des temps de relaxation spin-réseau T_1 plus long pour certains noyaux. Une partie des électrons constituants les états de charges séparées formés lors de l'ionisation spontanée semble donc localisée près de l'aluminium alors que pour les systèmes t-St@H-ZSM-5, sans TiO_2, les électrons sont délocalisés sur l'ensemble du système.

A partir de ces données, il semblerait que la présence de TiO_2 dans le volume poreux ou à la surface de la zéolithe perturbe la compartimentalisation (répartition) des charges.

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

V.2.1.3 Adsorption de *t*-St dans $TiO_{2(oxalate)}$/M-MOR (M=H^+, K^+) et $TiO_{2(TiCl3)}$/H-MOR

Les différents processus d'adsorption de *t*-St dans les nouveaux échantillons synthétisés à partir de la mordenite ont été suivis par spectroscopie UV-visible et sont représentés sur les figures 12 et 13.

Les spectres obtenus après mélange de *t*-St avec $TiO_{2(oxalate)}$/H-MOR ne sont caractérisés que par une augmentation importante de la bande à 300 nm témoignant de l'adsorption de *t*-St dans le réseau poreux (figure 12). Aucun processus d'ionisation spontanée n'a pu être détecté pour cet échantillon avec cette technique. Dans $TiO_{2(oxalate)}$/K-MOR, une très faible ionisation spontanée a été observée par la mise en évidence des bandes très peu intenses du complexe de transfert de charge mais le phénomène reste négligeable. Les processus de transferts d'électrons dans ces échantillons seront étudiés après photoexcitation.

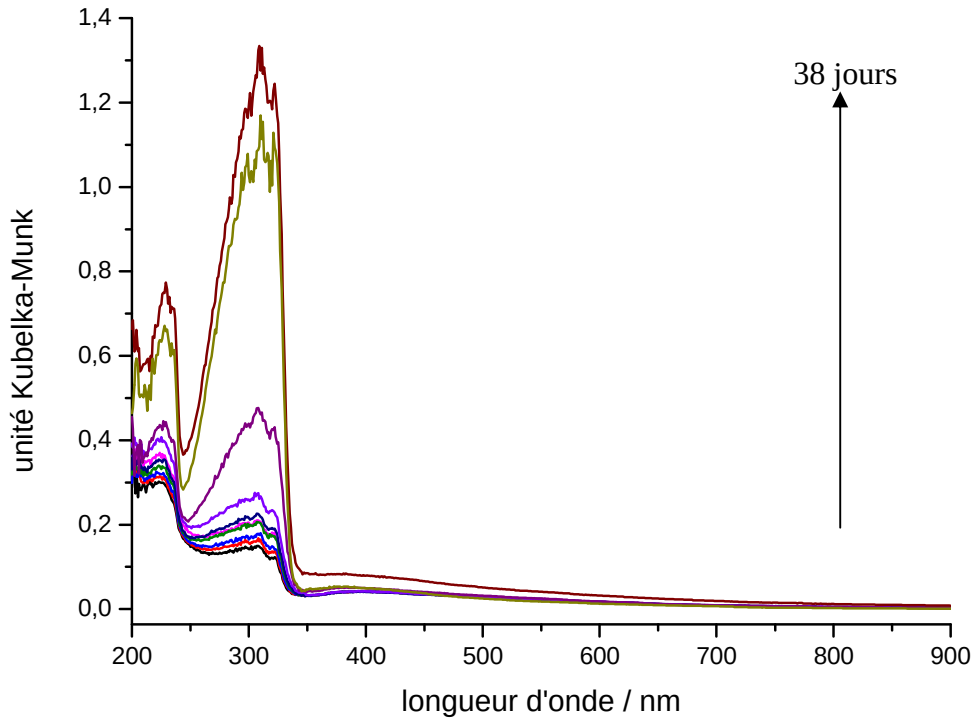


Figure 12 : Evolution des spectres UV-visible en réflexion diffuse enregistrés à différentes périodes de temps pendant 38 jours après le mélange du *t*-St avec $TiO_{2(oxalate)}$/H-MOR.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

En revanche, la mise en contact de *t*-St avec $TiO_{2(TiCl3)}$/H-MOR entraine une réaction d'ionisation spontanée comme en témoignent les spectres d'absorption UV-visible enregistrés pendant 1 mois après le mélange (figure 13).

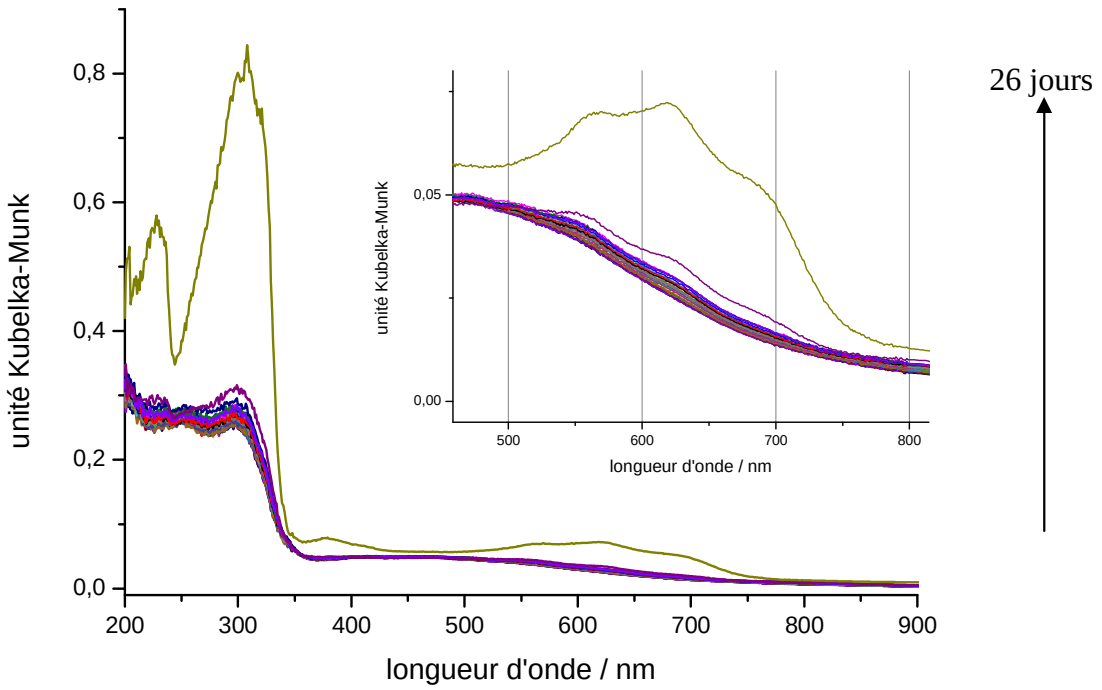


Figure 13 : Evolution des spectres UV-visible en réflexion diffuse enregistrés pendant 26 jours après le mélange du *t*-St avec $TiO_{2(TiCl3)}$/H-MOR.

Les spectres montrent en effet après quelques jours l'apparition d'un massif caractérisé par trois bandes à 564, 621 et 691 nm. Ce spectre est attribué à la formation du complexe de transfert de charge (CTC) comme cela avait été observé dans le cas de la H-MOR en l'absence de TiO_2. Si l'on se réfère aux résultats antérieurs obtenus avec la zéolithe H-MOR, le mécanisme réactionnel associé à la formation de cette espèce doit donc répondre aux équations suivantes:

$$t\text{-St@TiO}_{2(TiCl3)}\text{/H-MOR} \rightarrow t\text{-St}^{\bullet+}\text{@TiO}_{2(TiCl3)}\text{/H-MOR}^{\bullet-} \qquad \text{Eq. 8}$$

$$t\text{-St}^{\bullet+}\text{@TiO}_{2(TiCl3)}\text{/H-MOR}^{\bullet-} \rightarrow t\text{-St@TiO}_{2(TiCl3)}\text{/H-MOR}^{\bullet+\bullet-} \qquad \text{Eq. 9}$$

Or, comme cela a été évoqué lors des rappels bibliographiques présentés au chapitre 1, la formation du CTC se fait grâce au pouvoir oxydant du radical cation qui permet la capture d'un autre électron d'un site donneur de la zéolithe entrainant la création d'un trou positif,

© 2013 To[redacted]éservés.
http://doc.univ-lille1.fr

constituant ainsi une paire électron-trou (équation 9). Cependant, notons que la formation préalable du radical cation n'est pas observée ici par spectroscopie UV-visible. L'absence de bande vers 475 nm démontre la rapidité du transfert d'électrons. Ce résultat s'explique par le plus faible effet de confinement dans les canaux de la MOR par rapport à la ZSM-5 et à la FER, qui ne favorise pas la stabilisation de l'espèce radicalaire. [12] L'implication de la molécule de *t*-St dans le complexe de transfert de charge est vérifiée par la mesure de l'écart qui est de l'ordre de 1600 cm^{-1} entre les différentes bandes de la structure vibronique du massif centré autour de 620 nm. Cette valeur correspond à la fréquence de vibration d'une élongation de type C=C.

De plus, en comparant la cinétique d'avancement de la réaction de transfert de charges pour les systèmes avec et sans TiO_2, il apparait que la présence de TiO_2 ralentit significativement la réaction. En effet, alors que le CTC est déjà présent après quelques heures dans le système sans TiO_2, il n'est détecté qu'au bout de 3 jours avec le semi-conducteur. Cependant, il est bon de noter que l'intensité du CTC reste quand même inférieure à celle obtenue sans TiO_2 à taux de chargement égal.

Après le mélange de *t*-St avec $TiO_{2(TiCl3)}$/H-MOR, l'évolution du système a aussi été suivie par RPE en onde continue. Les spectres enregistrés durant les 24 premières heures suivant le contact sont présentés sur la figure 14. La spectroscopie d'absorption UV-visible, de par son seuil de détection peu élevé, ne permet pas l'observation du radical cation. Par contre, les spectres RPE en onde continue enregistrés peu après la mise en contact de $TiO_{2(TiCl3)}$)/H-MOR et de *t*-St montrent un signal centré à g=2 avec une structure hyperfine caractéristique du radical cation (figure 14). Pour des durées plus longues, ce signal structuré disparait au profit d'un signal isotrope plus intense attribué à la paire électron/trou ou complexe de transfert de charge. Rappelons que lors du mélange de *t*-St avec H-MOR en l'absence de TiO_2, jamais la signature spectrale du *t*-$St^{\bullet+}$ n'avait pu être mise en évidence. La durée de vie plus longue de *t*-$St^{\bullet+}$ dans ce cas traduit un ralentissement des processus de transferts d'électrons et notamment de la recombinaison géminée. Nous pouvons avancer l'hypothèse qu'une partie des électrons nécessaires à ce processus de recombinaison directe a été captée par TiO_2.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

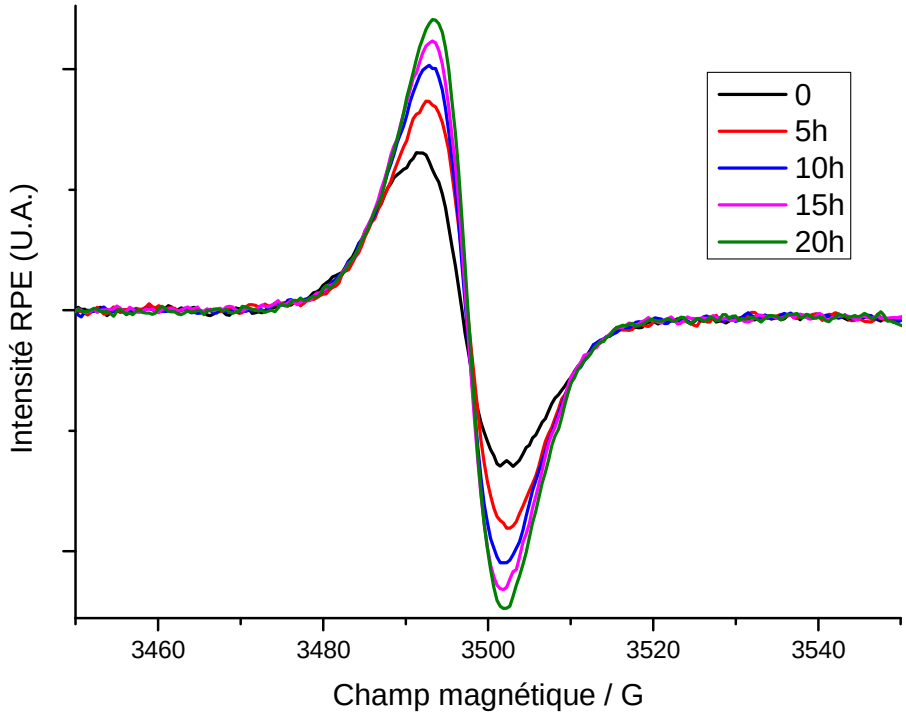


Figure 14 : Evolution des signaux RPE enregistrés pendant 20 h après l'adsorption d'1 atome de *t*-St par maille élémentaire (1 atome/u.c.) dans $TiO_{2(TiCl3)}$/H-MOR.

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

V.2.1.4 Adsorption de *t*-St dans $TiO_{2(oxalate)}$/M-FAU (M=H^+, K^+) et $TiO_{2(TiCl3)}$/H-FAU

Les spectres d'absorption UV-visible enregistrés après la mise en contact de *t*-St et de $TiO_{2(oxalate)}$/H-FAU sont représentés sur la figure 15. L'évolution observée sur ces spectres est analogue à celle obtenue après mélange de *t*-St avec $TiO_{2(oxalate)}$/K-FAU et $TiO_{2(TiCl3)}$/H-FAU.

L'augmentation de l'intensité de la bande à 282 nm correspond à la diffusion des molécules de *t*-St vers leurs sites d'adsorption dans les super cages. Aucun processus d'ionisation n'est observé pour ces échantillons.

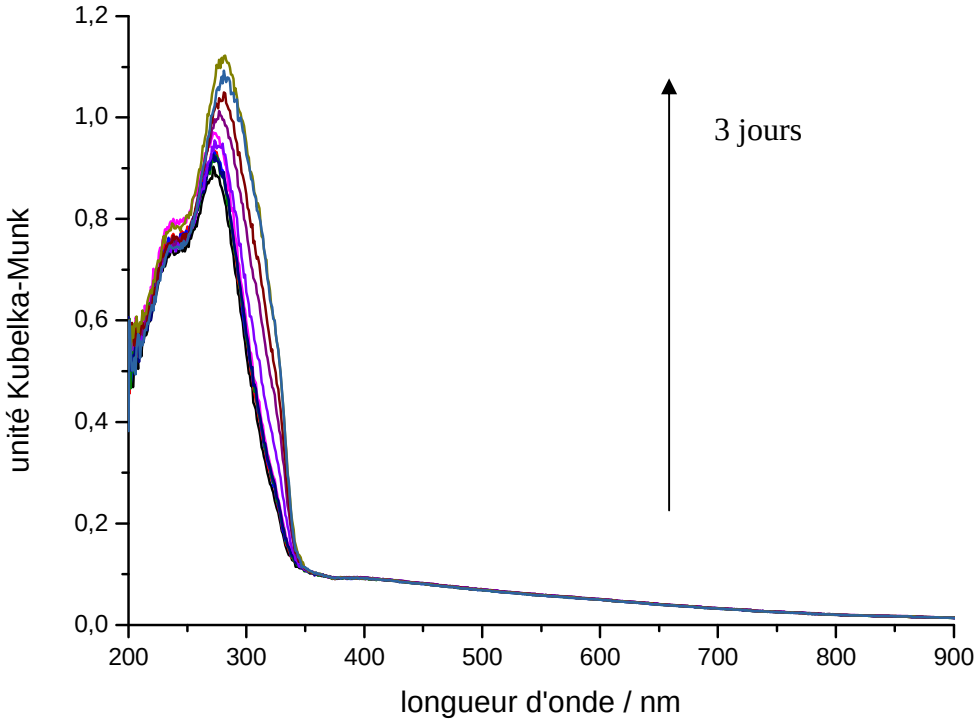


Figure 15 : Evolution des spectres UV-visible en réflexion diffuse enregistrés à différentes périodes de temps pendant 3 jours après le mélange du *t*-St avec $TiO_{2(oxalate)}$/H-FAU.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

V.2.1.5 Discussion des mécanismes

L'ensemble des expériences que nous venons de décrire a été réalisé avec des composés contenant tous TiO_2 mais à partir de structures zéolithiques présentant des morphologies différentes. Cependant, les mécanismes réactionnels observés pour ces différents systèmes reposent tous sur les mêmes séquences et peuvent être résumés comme suit :

Quel que soit le type de la structure de base (FER, ZSM-5 ou MOR), l'étape initiale correspond à la formation du radical cation caractérisé par l'apparition d'une bande à 475 nm. L'ionisation de *t*-St en *t*-St$^{\bullet+}$ a donc toujours lieu selon la réaction suivante :

$$t\text{-St@M-Zéo} \rightarrow t\text{-St}^{\bullet+}\text{@M-Zéo}^{\bullet-} \text{ avec M= } TiO_2/H^+ \text{ ou } TiO_2/K^+ \qquad \text{Eq. 10}$$

Ensuite, le radical cation se recombine:

- soit pour former le complexe de transfert de charges qui est progressivement créé par transfert de trou :

$$t\text{-St}^{\bullet+}\text{@M-Zéo}^{\bullet-} \xrightarrow{\bar{k}_{CTC1}} t\text{-St@M-Zéo}^{\bullet-\bullet+\text{ (type 1)}} \qquad \text{Eq. 11}$$

- soit pour reformer la molécule neutre par recombinaison directe :

$$t\text{-St}^{\bullet+}\text{@M-Zéo}^{\bullet-} \xrightarrow{\bar{k}_{RC1}} t\text{-St@M-Zéo} \qquad \text{Eq. 12}$$

De plus, pour des durées relativement longues, il a été observé comme cela a été mis en évidence pour le système *t*-St@TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al=27) que la paire électron-trou de type 1 pouvait évoluer partiellement par réorganisation vers un complexe de transfert de charges de type 2 selon l'équation [2, 34, 35]:

$$t\text{-St@M-Zéo}^{\bullet-\bullet+\text{ (type 1)}} \xrightarrow{\bar{k}_{CTC2}} t\text{-St@M-Zéo}^{\bullet-\bullet+\text{ (type 2)}} \qquad \text{Eq. 13}$$

Les CTC de types 1 et 2 peuvent correspondre à deux types d'interactions interfaciales π associées au couple *t*-St•••$AlO_4H^{\bullet+}$ soit entre H (du groupement SiOHAl) et le cycle benzénique ou entre H et la double liaison centrale de la molécule.

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Les mécanismes réactionnels présentés sont similaires à ceux obtenus dans les systèmes sans TiO_2.

Dans les zéolithes acides contenant TiO_2, l'électron éjecté est probablement piégé par l'atome d'oxygène du groupement $AlO_4H^{\bullet-}$. L'électron est alors éloigné du site initial d'ionisation du *t*-St ce qui entraine une recombinaison lente. De plus, nous avons montré qu'il n'est pas possible de faire la distinction entre l'électron éjecté et le trou positif créé lors de la formation du CTC. La RPE pulsée montre cependant l'existence d'un couplage entre la paire électron/trou avec les atomes ^{27}Al et ^{1}H du groupement pontant Si-(OH)-Al ou ^{1}H de la molécule de *t*-St (-CH). Seule la deutération des protons permettrait de distinguer les contributions de ^{1}H. Afin d'attribuer le couplage électron/proton, une étude portant sur des systèmes *t*-St@H-ZSM-5 ne contenant pas de TiO_2 a été réalisée. [2] Celle-ci montre que l'électron (ou le trou) est localisé à proximité du groupement –OH pontant lié à un atome d'aluminium.

Dans la majorité des cas, la stabilité des états de charges séparées est observée dans les trois zéolithes à canaux. Néanmoins, l'augmentation du diamètre des pores de TiO_2/H-FER à TiO_2/H-MOR induit des changements significatifs dans l'évolution du système et trois comportements différents peuvent être distingués après la formation du radical cation.

- Le fort confinement imposé par les canaux étroits de TiO_2/H-FER fait que la diffusion des espèces ionisées est très lente. Par conséquent, le couple *t*-$St^{\bullet+}$ •••$AlO_4H^{\bullet-}$ est stabilisé sur de très longues durées. Le CTC n'est pas observé à cause du très lent transfert d'électrons imposé par la lente diffusion des espèces ionisées et par l'important effet de confinement qui ralentissent considérablement la formation de la paire électron-trou. La présence de TiO_2 dans le réseau ou en bouche de pore peut également jouer un rôle de frein pour ces transferts.
- Au contraire, la concentration en *t*-$St^{\bullet+}$ diminue rapidement dans TiO_2/H-ZSM-5 par transfert de trou depuis l'espèce déficitaire en électron *t*-$St^{\bullet+}$ vers un autre groupement AlO_4H à proximité menant à la création d'un trou électronique positif du type *t*-St•••$AlO_4H^{\bullet+}$.
- La même séquence est observée dans TiO_2/H-MOR même si la durée de vie de *t*-$St^{\bullet+}$ est nettement plus courte en raison du rapide transfert de trou et formation du CTC.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Expérimentalement, nous avons montré que l'entité *t*-St$^{\bullet+}$@M-Zéo$^{\bullet-}$ est très stable dans TiO_2/H-FER (oxalate et $TiCl_3$) alors que ce n'est qu'une espèce transitoire disparaissant rapidement dans TiO_2/H-MOR et qui n'a pu être mise en évidence seulement par RPE dans ce système. A l'opposé, l'espèce *t*-St@M-Zéo$^{\bullet-\bullet+}$ est observée dans TiO_2/H-ZSM-5 et TiO_2/H-MOR alors qu'elle n'est pas détectée dans TiO_2/H-FER. Dans TiO_2/H-FER et TiO_2/H-ZSM-5, $\bar{k}_{CTC1}$ est très supérieure à $\bar{k}_{RC1}$, la formation du CTC est donc beaucoup plus lente. C'est l'inverse qui se produit avec TiO_2/H-MOR pour lequel $\bar{k}_{RC1} >> \bar{k}_{CTC1}$.

Les différences observées quant à l'évolution du système dépendent donc de la morphologie des zéolithes. Des études précédentes ont en effet montré que la propriété d'une molécule à s'ioniser spontanément est directement liée à la surface interne des canaux. L'ionisation spontanée dépend du potentiel d'ionisation de la molécule mais aussi du pouvoir ionisant de la zéolithe qui, dans le cas de zéolithes acides, est associé à son acidité et à l'énergie de polarisation du site d'adsorption Al-O$^-$(H$^+$)-Si. De plus, le champ électrostatique créé ne dépend pas uniquement de la nature du cation compensateur de charges mais aussi du rapport Si/Al et de l'effet de confinement. En effet, pour les zéolithes possédant le même nombre de sites acides et polarisants, c'est le confinement et donc l'accessibilité aux sites qui a un effet sur l'ionisation. [2] Par exemple, dans la H-MFI, tous les sites acides se trouvent dans les canaux droits ou sinusoïdaux donc facilement accessibles au *t*-St. La ferrierite, en revanche, possède un réseau de canaux de 10 et 8 motifs tétraédriques. Le *t*-St n'est capable de pénétrer que dans celui à 10 motifs qui ne contient que 40% des sites acides. [8] Pour la mordenite, 60% des groupements Al-O(H)-Si sont situés dans les canaux d'ouverture à 8 atomes alors que 40% sont dans les canaux d'ouverture à 12 atomes. [7]

Pour résumer, le rôle du diamètre des pores sur les cinétiques d'adsorption, d'ionisation et de transfert de charge est clairement identifié. Dans la TiO_2/H-FER, le très fort confinement stabilise fortement le radical cation, tandis que la cinétique de transfert de trou menant à la formation du CTC est très ralentie. La plus grande mobilité des charges dans TiO_2/H-ZSM-5 et TiO_2/H-MOR augmente la probabilité de transfert d'électrons. Comme cela a été expliqué précédemment, un lien existe entre l'énergie de polarisation et le confinement. L'énergie de polarisation est étroitement liée à la force du champ électrostatique local au niveau du site d'adsorption de *t*-St qui dépend de la distance entre le cation compensateur de charge et le *t*-St à travers des interactions non-covalentes. Cette distance diminue significativement en fonction des contraintes spatiales de TiO_2/H-MOR à TiO_2/H-FER. [2]

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

L'évolution de la stabilisation des états de charges séparées en fonction du taux d'aluminium est aussi mise en évidence pour les échantillons TiO_2/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5 et 27). Lorsque le taux d'aluminium augmente, les durées de vie du radical cation et du CTC augmentent également.

Nous avons abordé les similitudes entre les systèmes avec et sans TiO_2 au niveau des mécanismes réactionnels mais des différences subsistent surtout au niveau des vitesses et des intensités des différents processus mis en jeu entre ces deux systèmes. Le radical cation et le CTC formés lorsque TiO_2 est présent dans les zéolithes montrent une plus grande stabilité des états de charges séparées que sans S-C. L'intensité des ionisations spontanées relevée pour les différents échantillons avec ou sans TiO_2 est reportée de manière qualitative dans le tableau 3. La présence de TiO_2 dans nos matériaux rend l'intensité du phénomène d'ionisation spontanée moins intense que lorsque le S-C est absent. Nous pouvons supposer que c'est la modification de la polarisation de la surface interne et/ou la difficulté de diffusion des molécules organiques, due à la présence de TiO_2, qui provoquent cette baisse d'intensité.

Tableau 3 : intensité de l'ionisation spontanée dans les différents systèmes.

Echantillons				**Intensité de l'ionisation spontanée**				
Avec TiO_2			*Sans TiO_2*	*Avec TiO_2*			*Sans TiO_2*	*Si/Al*
$TiO_{2(oxalate)}$/H-FER	$TiO_{2(TiCl3)}$/H-FER	$TiO_{2(oxalate)}$/K-FER	H-FER	+	++	+	++++	10
$TiO_{2(oxalate)}$/H-ZSM-5	$TiO_{2(TiCl3)}$/H-ZSM-5	$TiO_{2(oxalate)}$/K-ZSM-5	H-ZSM-5	++++	+++	+	++++	13,5
				++++	++++	++	++++	27
$TiO_{2(oxalate)}$/H-MOR	$TiO_{2(TiCl3)}$/H-MOR	$TiO_{2(oxalate)}$/K-MOR	H-MOR	+	++	+	++++	10
$TiO_{2(oxalate)}$/H-FAU	$TiO_{2(TiCl3)}$/H-FAU	$TiO_{2(oxalate)}$/K-FAU	H-FAU	-	-	-	-	??

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

V.2.2 Ionisation photoinduite

Pour compléter les résultats précédents, nous avons entrepris une série d'études complémentaires pour comprendre le comportement de ces systèmes supramoléculaires vis-à-vis d'une excitation photonique. Dans le cadre de ces travaux, deux cas de figures doivent être considérés:

a) Après le mélange du *t*-St avec la zéolithe contenant TiO_2, aucun phénomène d'ionisation spontanée n'a été observé. Cette situation est fréquente lorsque le cation compensateur de charge est un ion potassium. Dans ces cas, les spectres d'absorption UV-visible ne montrent aucune bande dans le domaine du visible et seule la bande caractéristique du *t*-St neutre est visible à 300 nm. La photoexcitation est alors réalisée sur un système équilibré pour lequel nous n'observons plus d'évolution d'intensité de la bande à 300 nm. L'adsorption du *t*-St dans les matériaux poreux s'effectue, sans modification chimique, selon l'équation :

$$t\text{-St} + TiO_2/\text{M-zéolithe} \rightarrow t\text{-St@}TiO_2/\text{M-zéolithe} \qquad \text{Eq. 14}$$

b) Un processus d'ionisation spontanée a eu lieu, la photoexcitation est effectuée sur des systèmes qui se sont recombinés (au moins partiellement).

Dans les deux cas, la photoionisation est initiée par une radiation excitatrice de longueur d'onde λ_{ex} = 300 nm correspondant au maximum d'absorption de la molécule de *t*-St adsorbée.

V.2.2.1 Photoexcitation du *t*-St adsorbé dans les systèmes $TiO_{2(oxalate)}$/M-FER (M=H^+, K^+) et $TiO_{2(TiCl3)}$/H-FER

Les spectres d'absorption UV-visible obtenus après photoexcitation du système *t*-St@$TiO_{2(oxalate)}$/H-FER sont présentés sur la figure 16. Ces spectres sont représentatifs du comportement observé après l'irradiation des composés $TiO_{2(TiCl3)}$/H-FER et *t*-St@$TiO_{2(oxalate)}$/K-FER.

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

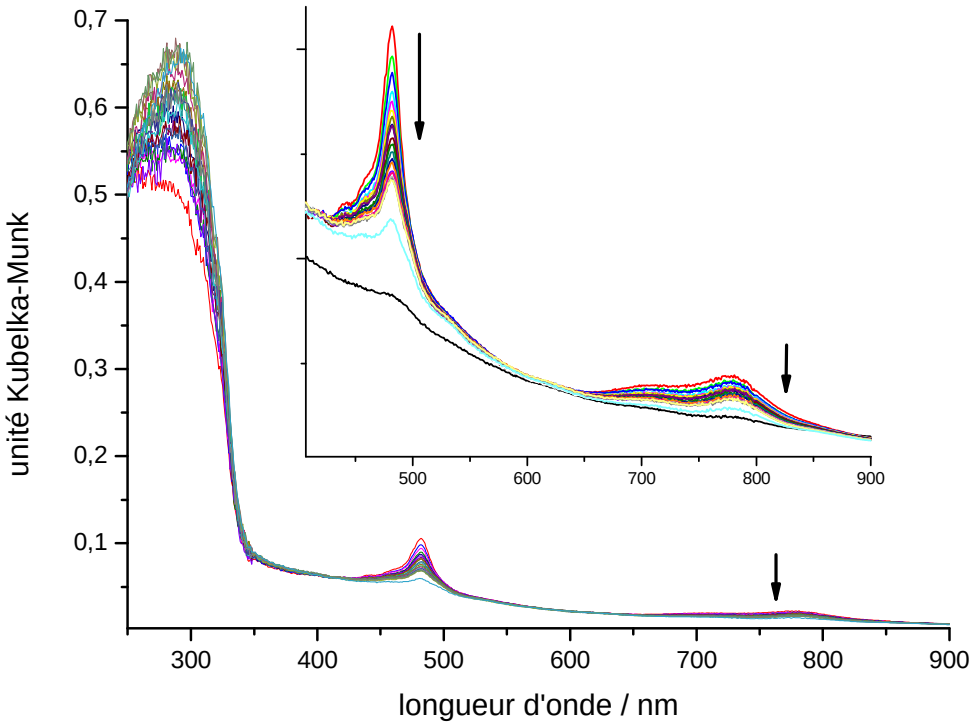


Figure 16 : Evolution des spectres UV-visible en réflexion diffuse enregistrés à différentes périodes de temps pendant 2 jours de *t*-St@$TiO_{2(oxalate)}$/H-FER après photoexcitation à 300 nm.

La figure montre aussitôt après irradiation (spectre rouge) l'apparition de deux nouvelles bandes dans le domaine spectral du visible centrées à 482 nm et vers 750 nm. Cette deuxième bande est composée par deux contributions à 705 et 778 nm. Ces bandes qui étaient à peine détectées avant excitation (spectre noir) sont caractéristiques du radical cation *t*-$St^{+\bullet}$ et correspondent aux transitions $D_2 \leftarrow D_0$ (482 nm) et $D_1 \leftarrow D_0$ (~750 nm). [5] La réaction associée à ce processus est décrite par l'équation suivante :

$$t\text{-St@ TiO}_2\text{/M-FER} + h\nu \rightarrow t\text{-St}^{\bullet+}\text{@TiO}_2\text{/M-FER}^{\bullet-} \qquad \text{Eq. 15}$$

Notons que la formation du radical cation, trop rapide, n'est pas observée.

Ces spectres sont très similaires à ceux obtenus lors de la photolyse laser du *t*-St en solution dans lesquelles la durée de vie du radical cation est de l'ordre de 50 ps. [6] Cependant, dans notre cas, la recombinaison du radical cation est beaucoup plus lente et cette espèce est encore observée après plus de deux jours (figure 16).

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Aucune réaction de transfert d'électrons n'est détectée pour ces échantillons. Le CTC n'est en effet jamais observé à cause du très fort confinement de la ferrierite qui ralentit les transferts d'électrons et la formation de la paire électron-trou comme cela a déjà été observé et discuté lors de l'étude des processus d'ionisation spontanée. [12,40]

L'examen des spectres montre également que le déclin de la signature spectrale de *t*-$St^{+\bullet}$ se fait en parallèle de l'augmentation de la bande à 300 nm caractéristique de la reformation de la molécule neutre.

Ainsi, la disparition progressive des caractéristiques spectrales du radical cation sans apparition de CTC et la reformation du *t*-St neutre témoigne d'un processus de recombinaison directe selon l'équation :

$$t\text{-St}^{\bullet+}@\text{TiO}_2/\text{M-FER}^{\bullet-} \rightarrow t\text{-St}@\text{TiO}_2/\text{M-FER} \quad \text{M=K}^+ \text{ ou H}^+ \qquad \text{Eq. 16}$$

Comme cela a été précisé précédemment, les même phénomènes sont observés lors de l'irradiation de *t*-St adsorbé dans les composés poreux $TiO_{2(TiCl3)}$/H-FER et $TiO_{2(oxalate)}$/K-FER. Ces expériences ne diffèrent que par la durée de vie du radical cation. Afin de discuter ces résultats, les durées de vie de *t*-$St^{+\bullet}$ mesurées pour ces échantillons sont regroupées dans le tableau 4 et comparées à celles obtenues antérieurement pour des systèmes sans TiO_2.

Tableau 4 : Durées de vie du radical cation observées après photoionisation du *t*-St adsorbé dans $TiO_{2(oxalate)}$/M-FER (M=H^+ ou K^+) et $TiO_{2(TiCl3)}$/H-FER.

	Avec $TiO_{2(oxalate)}$			**Avec $TiO_{2(TiCl3)}$**			**Sans TiO_2**		
zéolithe	τ / min	γ	k / min^{-1}	τ / min	γ	k / min^{-1}	τ / min	γ	k / min^{-1}
H-FER	87	4,40	0,01149	338	4,77	0,00295	ionisation spontanée du système		
K-FER	153	3,46	0,00653				589	2	0,0017

Les durées de vie ont été déterminées en utilisant le modèle dispersif développé par Albery qui permet de simuler la cinétique d'espèces transitoires en milieu hétérogène. La méthode d'Albery est décrite dans le chapitre 1. A titre d'exemple, nous avons reporté sur la figure 17 les déclins expérimentaux et simulés par le modèle d'Albery correspondant à la recombinaison de *t*-$St^{+\bullet}$ (λ=482 nm) après excitation de l'échantillon *t*-St@$TiO_{2(TiCl3)}$/H-FER. Une bonne adéquation est obtenue pour une valeur moyenne de la constante de vitesse de la réaction k de 0,00295 min^{-1}, et avec un coefficient de distribution γ de 4,77 (γ : largeur à mi-

© 2013 To[redacted]éservés.
http://doc.univ-lille1.fr

hauteur de la distribution Gaussienne). La durée de vie apparente du radical cation τ (τ=1/k) est alors de 338 min environ.

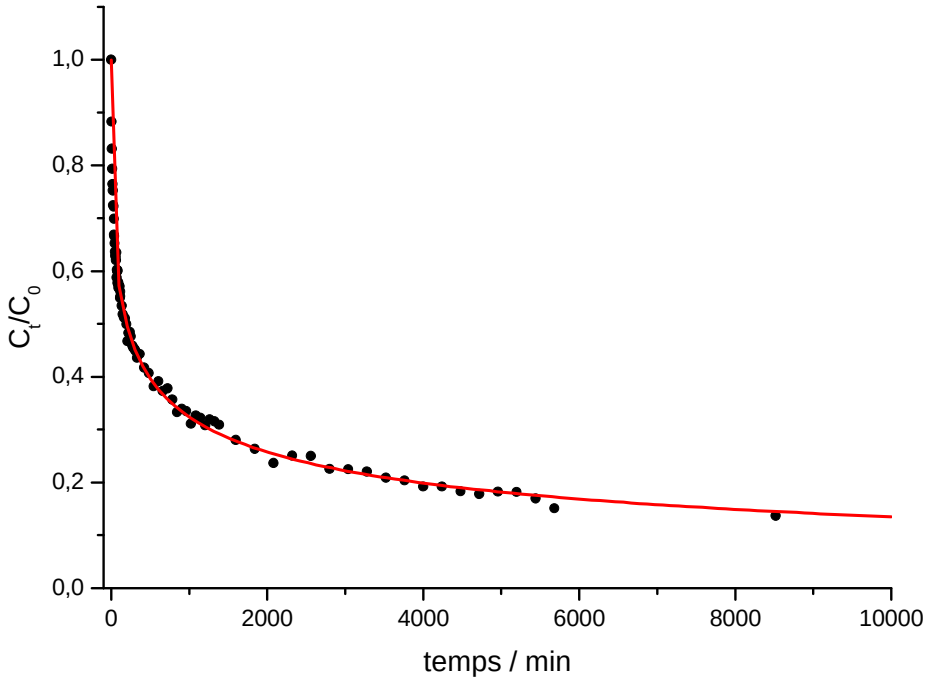


Figure 17 : Décroissance de la concentration spectrale en *t*-St$^{+\bullet}$ après photoexcitation à 300 nm de *t*-St@TiO$_{2(TiCl_3)}$/H-FER.

A l'issue de ces expériences, nous pouvons relever plusieurs points intéressants. D'abord, la comparaison des durées de vie du radical montre qu'elle est environ 4 fois plus longue dans TiO$_{2(TiCl3)}$/H-FER que dans TiO$_{2(oxalate)}$/H-FER. Or, selon les résultats XPS, le premier composé contiendrait 1,2% at. de titane alors que le second n'en comporterait que 0,4% at., c'est-à-dire 3 fois moins. Cette corrélation semble donc indiquer que la présence de TiO$_2$ aurait tendance à stabiliser davantage les états de charges séparées. Même si la présence de TiO$_2$ empêche partiellement l'accès du *t*-St vers son site d'adsorption, il peut en effet jouer aussi un rôle stabilisateur sur le radical cation de la molécule. En surface ou en embouchure de pore, le semi-conducteur récupère les électrons éjectés dans sa bande de conduction après photoionisation et ralentit ainsi la cinétique de recombinaison du radical vers sa forme neutre.

D'autre part, la plus faible durée de vie du radical cation dans TiO$_{2(oxalate)}$/K-FER par rapport à *t*-St@K-FER peut aussi s'expliquer par la difficulté d'accès des molécules vers un site préférentiel d'adsorption. Il y aura moins de *t*-St adsorbé et donc moins de *t*-St$^{+\bullet}$ formé. Ce dernier sera stabilisé par TiO$_2$ et K$^+$.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Une stabilité plus grande a été observée lors du passage d'un cation compensateur de charge H^+ à un cation K^+ dans la TiO_2/M-FER. Ceci va à l'encontre de ce qui a déjà été observé pour des systèmes sans TiO_2. [36-38] Il est possible que *t*-St s'adsorbe à la surface du S-C ou qu'il y est une quantité moindre de potassium dans TiO_2/K-FER par rapport à K-FER et donc le système serait moins stable.

V.2.2.2 Photoexcitation du *t*-St adsorbé dans les systèmes $TiO_{2(oxalate)}/M_n$-ZSM-5 ($M=H^+$, K^+) et $TiO_{2(TiCl3)}/H_n$-ZSM-5(avec n= 3,4 ou 6,6)

a) $TiO_{2(oxalate)}$/K-ZSM-5 (Si/Al=13,5 et 27)

L'échantillon *t*-St@$TiO_{2(oxalate)}$/K-ZSM-5 (Si/Al=13,5) a été excité à 300 nm et son évolution suivie par spectroscopie UV-visible (figure 18). Le spectre noir correspond à l'échantillon avant excitation soit 2 mois après le mélange de *t*-St avec $TiO_{2(oxalate)}$/K-ZSM-5 (Si/Al=13,5). Le radical cation s'est recombiné et seul le CTC est toujours présent en faible quantité avant excitation. Le premier spectre après photoexcitation (en rouge) se caractérise par une bande intense à 475 nm (radical cation) qui décroit en parallèle avec les bandes à 560, 620 et 690 nm du CTC.

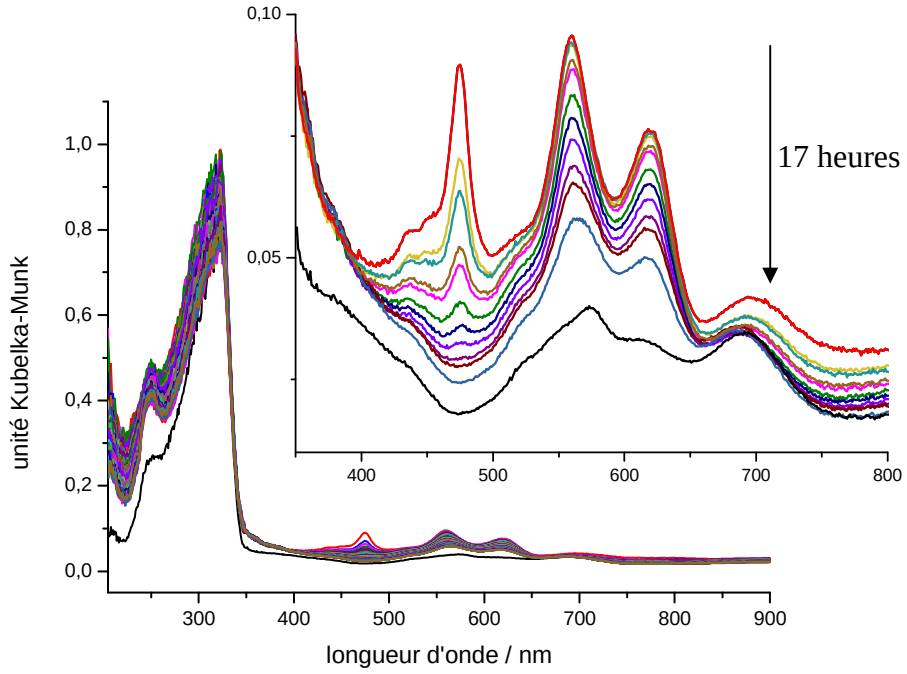


Figure 18 : Evolution des spectres UV-visible en réflexion diffuse enregistrés régulièrement pendant 17 heures de *t*-St@$TiO_{2(oxalate)}$/K-ZSM-5 (Si/Al=13,5) après excitation à 300 nm.

© 2013 To[redacted]éservés.
http://doc.univ-lille1.fr

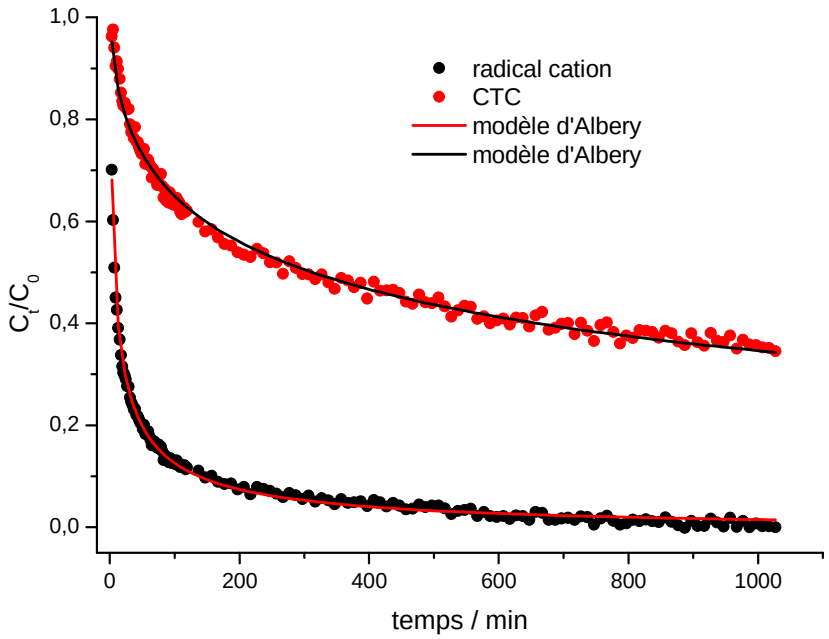


Figure 19 : Décroissance de la concentration spectrale en radical cation et CTC après photoexcitation à 300 nm de *t*-St@ $TiO_{2(oxalate)}$/K-ZSM-5 (Si/Al=13,5).

La figure 19 présente les cinétiques de recombinaison du radical cation et du CTC et montre que lorsque le radical cation a quasiment disparu, la paire électron-trou est toujours bien présente. La même évolution est obtenue après l'irradiation du *t*-St adsorbé dans $TiO_{2(oxalate)}$/K-ZSM-5 (Si/Al=27). Les durées de vie des états de charges séparées sont reportées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Durées de vie du radical cation et du CTC observées après photoionisation du *t*-St adsorbé dans $TiO_{2(oxalate)}$/K-ZSM-5 (Si/Al=13,5 et 27).

***t*-St$^{\bullet+}$**	**Avec $TiO_{2(oxalate)}$**			**Sans TiO_2**		
zéolithe	τ / min	γ	k / min^{-1}	τ / min	γ	k / min^{-1}
K-ZSM-5 (Si/Al=13,5)	11	2,99	0,09273	20	-	0,0512
K-ZSM-5 (Si/Al=27)	8	3,28	0,12412	11	-	0,0902
CTC	**Avec $TiO_{2(oxalate)}$**			**Sans TiO_2**		
Zéolithe	τ / min	γ	k / min^{-1}	τ / min	γ	k / min^{-1}
K-ZSM-5 (Si/Al=13,5)	534	3,81	0,00187	787	-	0,00127
K-ZSM-5 (Si/Al=27)	54	3,23	0,01849	175	-	0,00571

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Les données exposées dans le tableau 5 mettent en évidence la plus rapide recombinaison du *t*-St$^{\bullet+}$ dans les systèmes TiO_2/K-ZSM-5 que dans ceux TiO_2/K-FER. Ces résultats sont en accord avec le rôle stabilisateur de l'effet de confinement qui diminue quand on passe d'une structure de type FER à une structure de type ZSM-5. L'espèce radicalaire évolue ensuite vers un CTC via un transfert de trou. Contrairement à ce qui a été observé pour la FER et également comme cela sera démontré pour la MOR (vide infra), la présence de TiO_2 ne semble pas avoir d'effet stabilisateur pour les états de charges séparées. En effet, on observe une légère diminution de la durée de vie du radical cation dans un système avec TiO_2 que sans. Une évolution similaire pour le CTC est observée. Aucune explication n'a pu être proposée pour expliquer ce résultat.

b) $TiO_{2(oxalate)}$/H-ZSM-5 et $TiO_{2(TiCl3)}$/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5 et 27)

La figure 20 présente les spectres obtenus pendant 6 jours après irradiation de l'échantillon *t*-St@$TiO_{2(TiCl3)}$/H-ZSM-5 (Si/Al=27). Le spectre noir qui correspond au système avant excitation (2 semaines après le mélange) montre la présence persistante de bandes de faible intensité dans le domaine du visible associées à *t*-St$^{\bullet+}$ et à CTC en faible quantité. La photoexcitation induit immédiatement la formation de *t*-St$^{\bullet+}$ comme l'indique l'apparition des bandes à 476 et 780 nm.

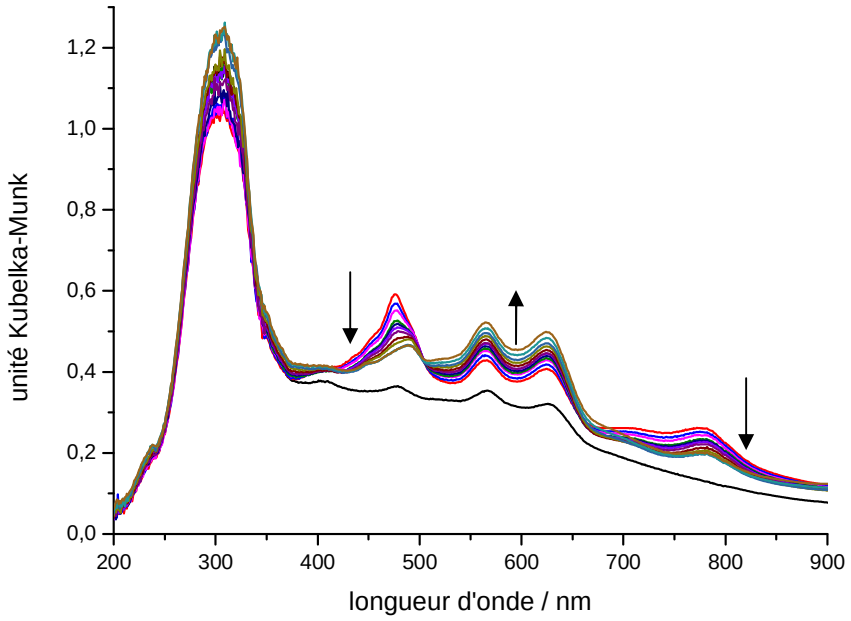


Figure 20 : Evolution des spectres UV-visible en réflexion diffuse de *t*-St@$TiO_{2(TiCl3)}$/H-ZSM-5 (Si/Al=27) enregistrés à différentes périodes de temps pendant 6 jours après excitation à 300 nm.

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

L'intensité de ces bandes décroit alors progressivement de manière concomitante à l'augmentation des bandes du complexe de transfert de charge à 560 et 620 nm. Notons que durant le déclin de la bande à 476 nm, celle-ci connaît un déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde.

Le transfert de trou peut être caractérisé par la présence d'un point quasi-isobestique à 505 nm.

De plus, les spectres tracés sur la figure 21 qui ont été enregistrés pendant 4 mois après l'irradiation montrent que l'intensité des bandes du CTC continue à croitre pendant 3 mois avant de commencer à décliner.

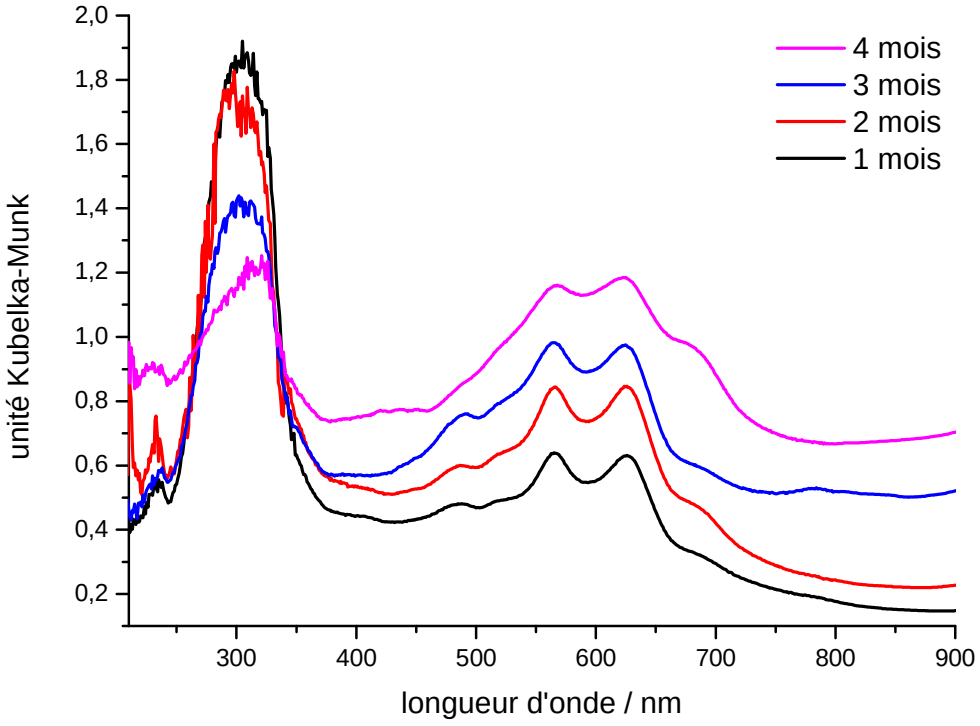


Figure 21 : Evolution des spectres UV-visible en réflexion diffuse de *t*-St@$TiO_{2(TiCl3)}$/H-ZSM-5 (Si/Al=27) enregistrés entre 1 mois et 4 mois après excitation à 300 nm. Les spectres ont été décalés verticalement pour une meilleure lisibilité.

Afin d'illustrer le comportement de ces espèces, nous avons reporté l'évolution des concentrations spectrales en fonction du temps de *t*-$St^{\bullet+}$ et du CTC (figure 22). Cette figure met en lumière la corrélation entre la disparition du radical cation et la formation du complexe de transfert de charge. Nous n'avons malheureusement pu tracer ces cinétiques que sur une

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

durée de 6 jours car au-delà, le déplacement de la ligne de base et l'élargissement de la signature spectrale du CTC rend difficile le suivi de la cinétique des espèces.

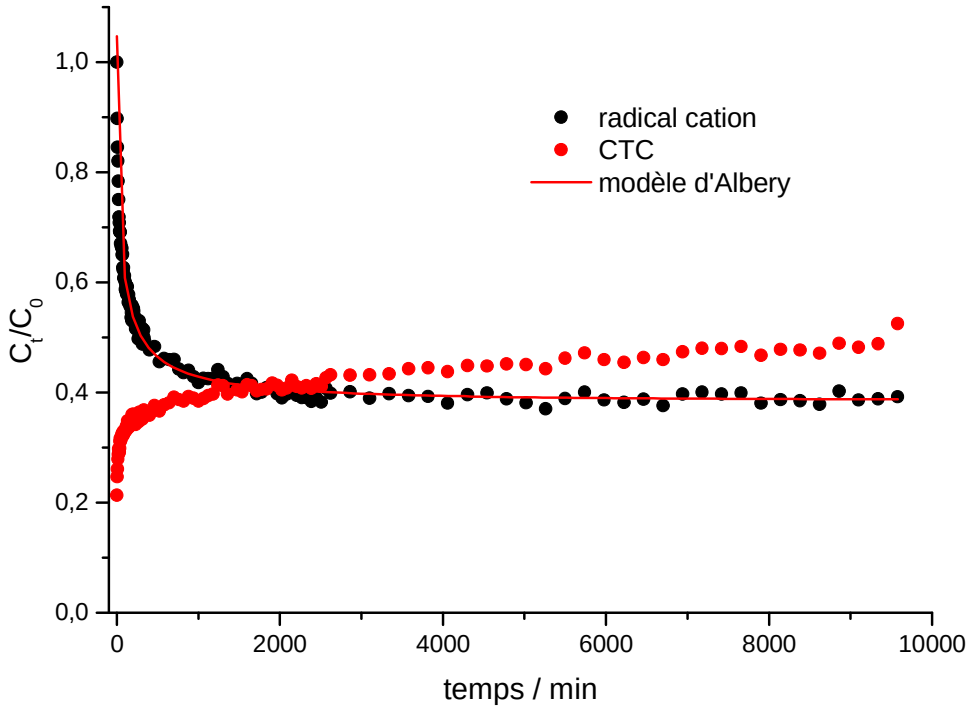


Figure 22 : Evolution de la concentration spectrale du radical cation (noir) et du CTC (rouge) pour le composé *t*-St@$TiO_{2(TiCl3)}$/H-ZSM-5 (Si/Al=27) en fonction du temps après irradiation à 300 nm.

Pour l'échantillon *t*-St@$TiO_{2(TiCl3)}$/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5) plus riche en Al, les mêmes processus sont identifiés après irradiation 2 mois après le mélange bien que l'augmentation de l'intensité du CTC est beaucoup moins marquée (non montré). Au bout de 3 mois les états de charges séparées sont presque tous recombinés. La cinétique semble plus rapide quand la teneur en Al augmente.

La photoexcitation des composé *t*-St@$TiO_{2(oxalate)}$/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5 et 27) a aussi été réalisée. L'irradiation (2 ans après le mélange) conduit à des résultats analogues en termes d'espèces mais les spectres ne permettent pas de mettre aussi clairement en évidence la formation du CTC au dépend de *t*-$St^{\bullet+}$ (non montré).

Les durées de vie du radical cation sont regroupées dans le tableau 6 pour l'ensemble des composés synthétisés à partir de la structure de type ZSM-5. Les données obtenues au

© 2013 To[redacted]éservés.
http://doc.univ-lille1.fr

cours de ce travail ne peuvent pas ici être comparées avec les résultats des expériences précédentes réalisées sans TiO_2 puisque ces échantillons conduisaient à une très forte ionisation spontanée et, de ce fait, n'ont pas été irradiés.

Tableau 6 : Durées de vie du radical cation observées après photoionisation du *t*-St adsorbé dans $TiO_{2(oxalate)}$/H-ZSM-5 et $TiO_{2(TiCl3)}$/H-ZSM-5 (Si/Al=13,5 et 27).

	Avec $TiO_{2(oxalate)}$			**Avec $TiO_{2(TiCl3)}$**			**Sans TiO_2**		
zéolithe	τ / min	γ	k / min^{-1}	τ / min	γ	k / min^{-1}	τ / min	γ	k / min^{-1}
H-ZSM-5 (Si/Al=27)	58	-	0,01737	75	2,60	0,0133			
H-ZSM-5 (Si/Al=13,5)	30	2,30	0,0333	58	3,66	0,01736			

Lorsque le taux d'aluminium augmente que ce soit avec $TiO_{2(oxalate)}$ ou $TiO_{2(TiCl3)}$-ZSM-5, la durée de vie du radical cation est plus courte, ce qui va à l'encontre de ce qui a déjà été observé pour des systèmes sans TiO_2.

Les radicaux cations formés dans la zéolithe ZSM-5 contenant TiO_2 synthétisée à partir du précurseur $TiCl_3$ ont une plus grande stabilité que dans $TiO_{2(oxalate)}$-ZSM-5. Cela est peut être du à la plus grande quantité de Ti donc de TiO_2 incorporé dans $TiO_{2(TiCl3)}$-ZSM-5 que dans $TiO_{2(oxalate)}$-ZSM-5 comme l'ont montré les résultats XPS. De plus, la MET montre la présence de deux phases dans $TiO_{2(TiCl3)}$-ZSM-5 : l'anatase et le rutile.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

V.2.2.3 Photoexcitation du *t*-St dans les systèmes $TiO_{2(oxalate)}$/M-MOR ($M=H^+$, K^+) et $TiO_{2(TiCl3)}$/H-MOR

Après irradiation de l'échantillon *t*-St@$TiO_{2(TiCl3)}$/H-MOR, deux nouveaux massifs sont observés sur les spectres en plus de la bande centrée sur 300 nm correspondant majoritairement à *t*-St adsorbé (figure 23). La bande centrée à 476 nm est attribuée au radical cation *t*-$St^{\bullet+}$ alors que les bandes à 567, 626 et 694 nm sont caractéristiques du complexe de transfert de charge. Les spectres enregistrés en fonction du temps après la photoionisation montrent clairement la décroissance plus rapide du radical cation que du CTC. L'examen des premiers spectres enregistrés après la photoexcitation montre même une très légère augmentation de l'intensité des bandes du CTC au détriment de celle du radical cation (insert figure 23, spectres b et c). Les cinétiques de recombinaisons du radical cation et du CTC sont reportées sur la figure 24. Pour des temps supérieurs à 15 minutes, l'intensité de l'ensemble des bandes associées à ces états de charge séparées (*t*-$St^{\bullet+}$ et CTC) décroit au profit de la bande centrée à 300 nm.

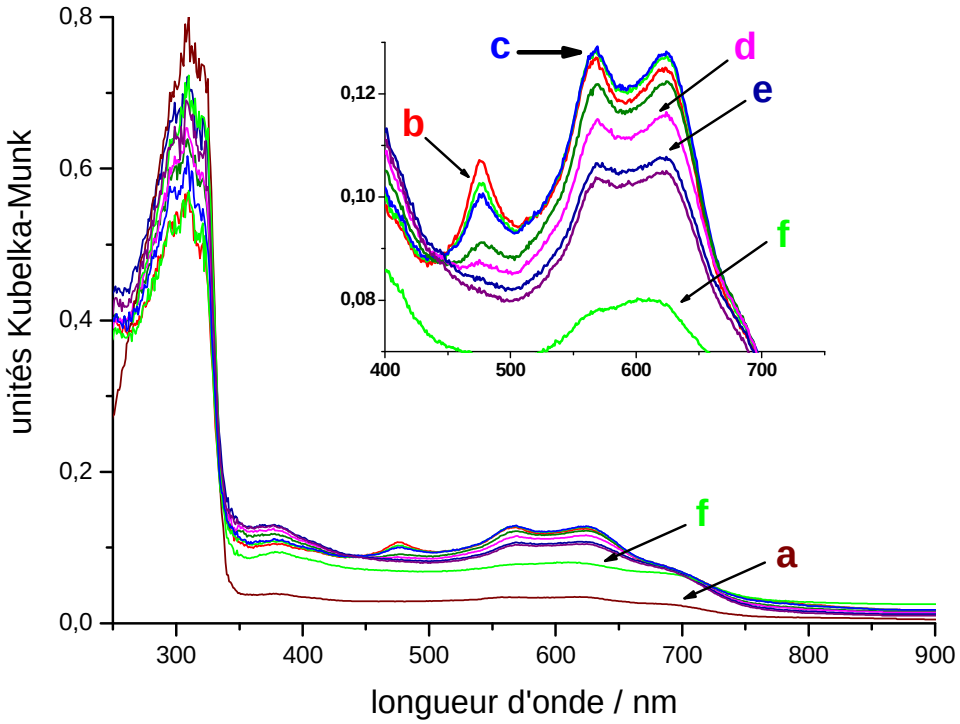


Figure 23 : Evolution des spectres UV-visible en réflexion diffuse enregistrés en fonction du temps après photoexcitation de *t*-St@$TiO_{2(TiCl3)}$/H-MOR à 300 nm : a) avant irradiation ; b) 5 min après irradiation ; c) 15 min ; d) 10 heures ; e) 1 jour et f) 3 jours

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

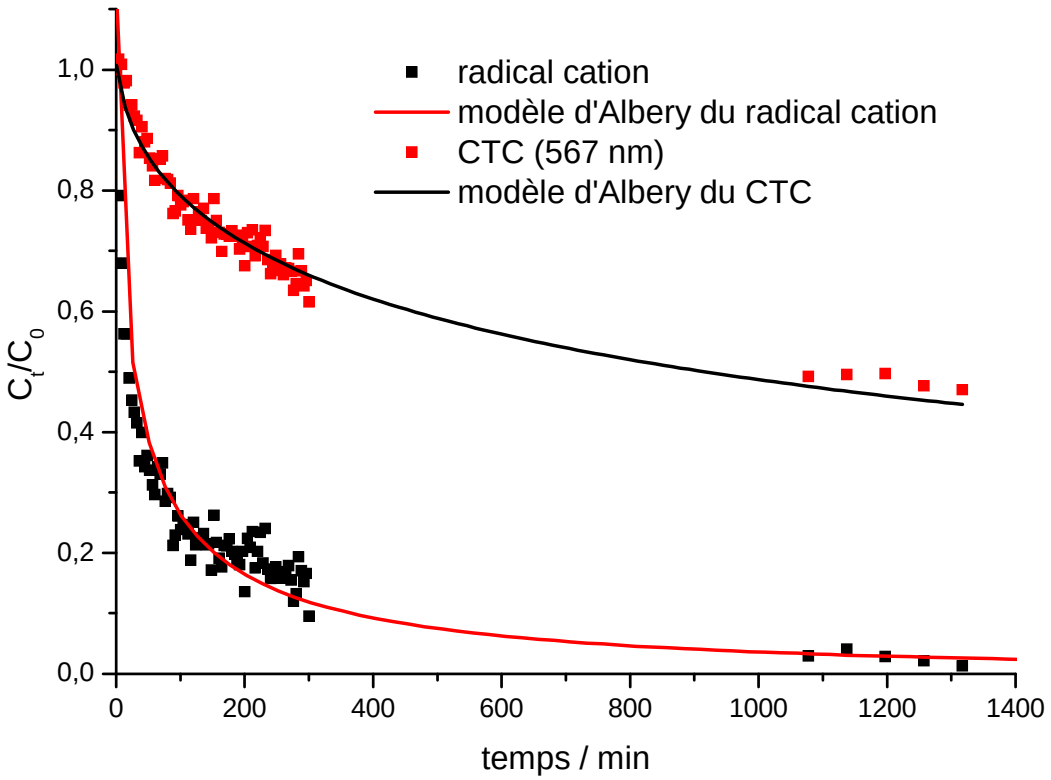


Figure 24 : Décroissance de la concentration spectrale en *t*-St$^{\bullet+}$ et CTC après photoexcitation à 300 nm de *t*-St@$TiO_{2(TiCl3)}$/H-MOR.

Le même comportement est observé après irradiation de *t*-St adsorbé dans $TiO_{2(oxalate)}$/M-MOR (M=H^+ ou K^+) avec toutefois des intensités et des durées de vie des espèces différentes. Les durées de vie du radical cation et du complexe de transfert de charge sont reportées dans les tableaux 7 et 8.

Tableau 7 : Durées de vie du radical cation observées après photoionisation du *t*-St adsorbé dans $TiO_{2(oxalate)}$/M-MOR (M=H^+ ou K^+) et $TiO_{2(TiCl3)}$/H-MOR.

	Avec $TiO_{2(oxalate)}$			Avec $TiO_{2(TiCl3)}$			Sans TiO_2		
zéolithe	τ / min	γ	k / min^{-1}	τ / min	γ	k / min^{-1}	τ / min	γ	k / min^{-1}
H-MOR	20	4,62	0,0512	65	4,70	0,0154			
K-MOR	43	3,38	0,0234				$6{,}8.10^{-3}$	2,9	147,06

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Tableau 8 : Durées de vie du CTC (560 nm) observées après photoionisation du *t*-St adsorbé dans $TiO_{2(oxalate)}$/M-MOR (M=H^+ ou K^+) et $TiO_{2(TiCl3)}$/H-MOR.

	Avec $TiO_{2(oxalate)}$			Avec $TiO_{2(TiCl3)}$			Sans TiO_2		
zéolithe	τ / min	γ	k / min^{-1}	τ / min	γ	k / min^{-1}	τ / min	γ	k / min^{-1}
H-MOR	70	3,05	0,01416	259	3,08	0,00386	ionisation spontanée du système		
K-MOR	109	2,98	0,00919				24		0,0425

A partir de ces résultats, la photoréactivité du *t*-St dans TiO_2/M-MOR peut s'écrire de la manière suivante :

$$t\text{-St@TiO}_2\text{/M-MOR} + h\nu \rightarrow t\text{-St}^{\bullet+}\text{@TiO}_2\text{/M-MOR}^{\bullet-} \qquad \text{Eq. 17}$$

$$t\text{-St}^{\bullet+}\text{@TiO}_2\text{/M-MOR}^{\bullet-} \xrightarrow{\bar{k}_{CTC}} t\text{-St@TiO}_2\text{/M-MOR}^{\bullet+\bullet-} \qquad \text{Eq. 18}$$

$$t\text{-St}^{\bullet+}\text{@TiO}_2\text{/M-MOR}^{\bullet-} \xrightarrow{\bar{k}_{RC1}} t\text{-St@TiO}_2\text{/M-MOR} \qquad \text{Eq. 19}$$

$$t\text{-St@TiO}_2\text{/M-MOR}^{\bullet+\bullet-} \xrightarrow{\bar{k}_{RC2}} t\text{-St@TiO}_2\text{/M-MOR} \qquad \text{Eq. 20}$$

avec $\bar{k}_{RC1\,+\,CTC}$ et $\bar{k}_{RC2}$ les constantes de vitesse des cinétiques de recombinaisons de charges (RC) du radical cation (RC_1 + CTC) et de la paire électron-trou (RC_2), respectivement. Comme nous l'avons vu précédemment, la réaction de recombinaison du radical cation procède selon deux voies parallèles et compétitives. La recombinaison directe (équation 19) est cependant non privilégiée puisque le système évolue majoritairement vers la formation du complexe de transfert de charge (équation 18).

Pour l'ensemble de ces expériences réalisées avec un composé de type MOR, nous devons souligner une différence fondamentale par rapport à ce qui a été observé en l'absence de TiO_2. En effet, nous mettons systématiquement en évidence ici la présence du radical cation alors que cette espèce n'avait jusqu'à présent jamais pu être détectée par spectroscopie UV-visible conventionnelle. Seules des expériences par spectroscopie UV-visible résolue en temps avaient pu démontrer sa formation. [12] Ainsi dans notre cas, la proximité de TiO_2 avec le radical cation est mise en avant afin d'expliquer la stabilisation du radical cation. La capture de l'électron éjecté par le S-C peut en effet ralentir la part de recombinaison directe. Il

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

est aussi possible que la présence du TiO_2 dans le volume poreux de la zéolithe réduise le volume interne de la mordenite et induise un effet de confinement supplémentaire affectant le transfert d'électron en ralentissant la recombinaison du radical cation.

De plus, en comparant la durée de vie du *t*-$St^{\bullet+}$ dans $TiO_{2(oxalate)}$/H-MOR et dans $TiO_{2(TiCl3)}$/H-MOR avec la teneur en Ti mesurée par XPS, nous mettons encore en évidence une corrélation entre ces deux facteurs. En effet, le *t*-$St^{\bullet+}$ est 3 fois plus stable avec $TiO_{2(TiCl3)}$ comportant 1,9 % at. Ti que pour $TiO_{2(oxalate)}$ qui n'en contient que 0,5% at., soit 3,8 fois moins. Le rôle de TiO_2 dans la stabilisation du radical cation est donc ici aussi démontré. En ce qui concerne les durées de vie des CTC, la même tendance est observée pour les systèmes contenant TiO_2. En effet la cinétique de recombinaison du CTC dans $TiO_{2(oxalate)}$/K-MOR est de 109 min et de seulement 24 min dans K-MOR sans TiO_2. Enfin, notons que dans la H-MOR, sans semi-conducteur l'ionisation menant à la formation du CTC se fait spontanément alors qu'elle a besoin d'être photoinduite en présence de TiO_2.

V.2.2.4 Photoexcitation du *t*-St dans les systèmes $TiO_{2(oxalate)}$/M-FAU ($M=H^+$, K^+) et $TiO_{2(TiCl3)}$/H-FAU

La dimension de la zéolithe Y rend l'effet de confinement beaucoup plus faible. La molécule de *t*-St se retrouve adsorbée dans la super cage dont la dimension est de ~13 Å. L'observation de phénomènes de séparation de charges nécessite l'emploi de la spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse résolue en temps. En effet, après excitation à 300 nm du composé *t*-St@$TiO_{2(oxalate)}$/K-FAU comme pour les deux autres systèmes, aucun signal n'a pu être détecté par spectroscopie UV-visible conventionnelle. La figure 25 présente les spectres d'absorption transitoire obtenus après irradiation à 300 nm de *t*-St adsorbé dans $TiO_{2(oxalate)}$/K-FAU. Une bande intense attribuée au radical cation *t*-$St^{\bullet+}$ est observée à 480 nm après photolyse. Le radical n'est plus détecté après environ 200 µs et aucune caractéristique spectrale d'une possible paire électron-trou n'a été observée.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

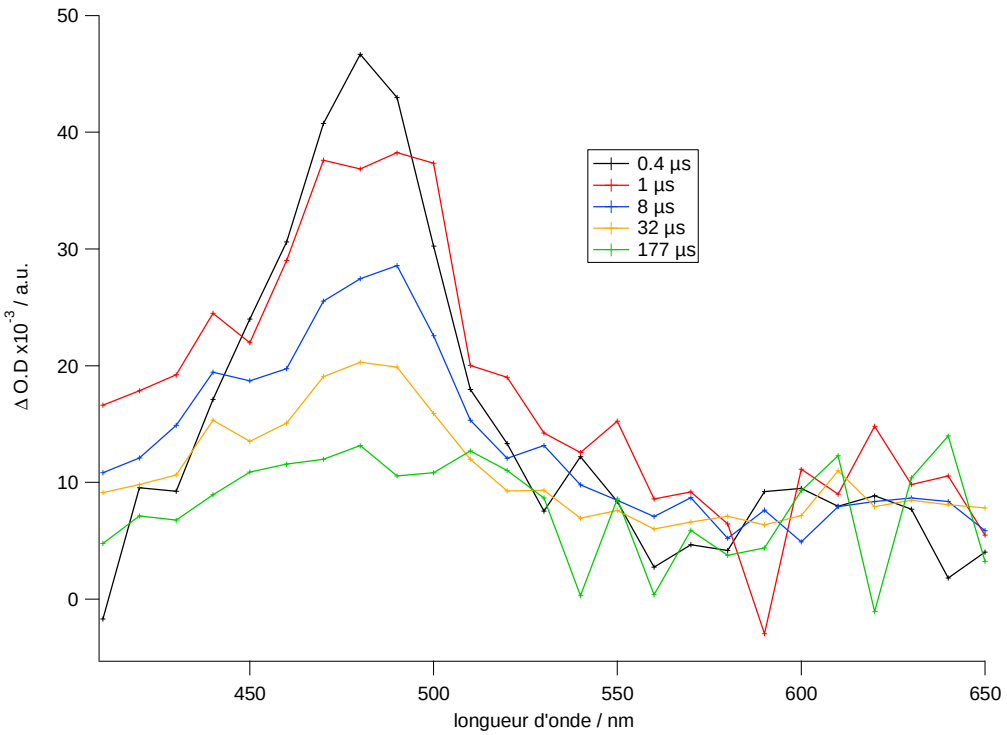


Figure 25 : Spectres d'absorption UV-visible transitoires reconstruits après irradiation à 300 nm du *t*-St adsorbé dans $TiO_{2(oxalate)}$/K-FAU.

La cinétique de recombinaison de *t*-St$^{\bullet+}$ qui a été mesurée à 480 nm et simulée par le modèle d'Albery est présentée sur la figure 26.

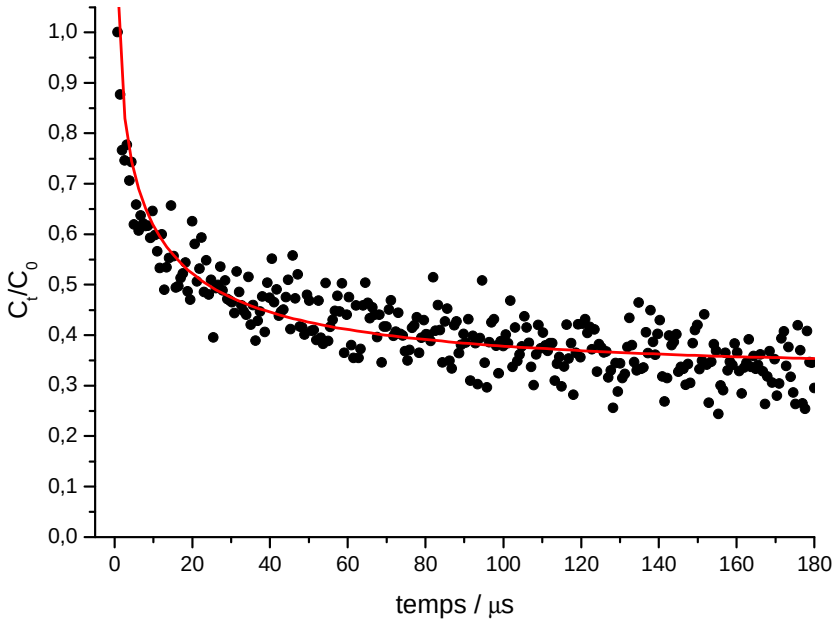


Figure 26 : Décroissance de la concentration spectrale en *t*-St$^{\bullet+}$ après photoexcitation à 300 nm de *t*-St@TiO_2(oxalate)/K-FAU en fonction du temps (noir = points expérimentaux ; rouge = modèle d'Albery).

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Les durées de vie du radical cation du *t*-St dans $TiO_{2(oxalate)}$/M-FAU (M=H^+ ou K^+) et $TiO_{2(TiCl3)}$/H-FAU sont reportées dans le tableau 9 pour ces trois expériences qui ont des caractéristiques similaires. La photoréactivité du *t*-St dans TiO_2/M-FAU peut s'écrire de la manière suivante :

$$t\text{-St@TiO}_2\text{/M-FAU} + h\nu \rightarrow t\text{-St}^{\bullet+}\text{@TiO}_2\text{/M-FAU}^{\bullet-} \qquad \text{Eq. 21}$$

$$t\text{-St}^{\bullet+}\text{@TiO}_2\text{/M-FAU}^{\bullet-} \xrightarrow{\bar{k}_{RC1}} t\text{-St@TiO}_2\text{/M-FAU} \qquad \text{Eq. 22}$$

Tableau 9 : Durées de vie du radical cation observées de l'espèce transitoire du *t*-St adsorbé dans $TiO_{2(oxalate)}$/M-FAU (M=H^+ ou K^+) et $TiO_{2(TiCl3)}$/H-FAU.

	Avec $TiO_{2(oxalate)}$			**Avec $TiO_{2(TiCl3)}$**			**Sans TiO_2**		
zéolithe	τ / µs	γ	k / µs^{-1}	τ / µs	γ	k / µs^{-1}	τ / µs	γ	k / µs^{-1}
H-FAU	410	3,28	0,00244	39	2,36	0,02597	800		0,00125
K-FAU	11	3,18	0,0943				-	-	-

Pour les échantillons avec une relativement forte teneur en titane ($TiO_{2(oxalate)}$/K-FAU et $TiO_{2(TICl3)}$/H-FAU), les résultats de caractérisation montrent une amorphisation de la zéolithe (DRX) ainsi qu'une augmentation du volume mésoporeux et de la surface externe (isothermes de sorption). En outre, les clichés MET ne montrent plus de réseau pour la zéolithe mais plutôt un enrobage des cristaux de faujasite par TiO_2 ce qui peut rendre difficile la diffusion de la molécule adsorbée. Les résultats montrent que le radical cation est plus stabilisé dans $TiO_{2(oxalate)}$/H-FAU (0,6 % at. de Ti) que dans les deux autres systèmes contenant le semi-conducteur avec des taux de titane de l'ordre de ~10% at.. Il semble donc exister un taux de titane critique au-dessus duquel la zéolithe est en partie endommagée ce qui a pour effet de diminuer la durée de vie des états de charges séparées. Le temps de vie de *t*-$St^{\bullet+}$ dans les systèmes comportant TiO_2 reste toutefois toujours inférieur au système sans TiO_2.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

V.2.2.5 Discussion des mécanismes

Au travers des différents résultats obtenus lors de cette étude, il apparaît que l'incorporation du *t*-St dans les canaux de matériaux poreux contenant du TiO_2 constitue le point déterminant pour la stabilisation, pendant de longues durées, d'états de charges séparées créés par photoexcitation photonique. La diffusion, la distribution et la nature des sites d'adsorption sont effectivement des facteurs primordiaux pour comprendre les réactions photochimiques dans les zéolithes. Cependant, la simple adsorption des molécules n'est pas suffisante pour expliquer les comportements observés dans les différentes structures étudiées. En effet, l'effet du confinement autour de la molécule piégée est un paramètre clé qu'il est indispensable de considérer.

De plus, les mécanismes réactionnels mis en évidence après photoionisation lors des expériences réalisées dans ce travail montrent que les systèmes n'évoluent pas comme en solution. En effet, alors qu'en solution les électrons se recombinent directement de manière géminée [26-28], la recombinaison des états de charges séparées photoinduits dans les zéolithes peut mettre en jeu des transferts de trous électroniques.

Ces observations ont été démontrées expérimentalement grâce au modèle d'Albery qui a permis de calculer une constante de vitesse (kobs) reflétant la cinétique de transfert de charge des réactions. Malheureusement, comme cela a été démontré lors d'études précédentes [12,19], les constantes de vitesse, $\bar{k}$obs, obtenues expérimentalement grâce aux simulations d'Albery utilisées sur les cinétiques de déclins du *t*-St$^{\bullet+}$ ne permettent pas de faire la différence entre la recombinaison directe ($\bar{k}_{RC1}$) et le transfert de trou ($\bar{k}_{CTC1}$) puisque $\bar{k}$obs= $\bar{k}_{RC1} + \bar{k}_{CTC1}$.

Les transferts de trous électroniques peuvent être interprétés en se référant au pouvoir oxydant du radical cation *t*-St$^{\bullet+}$ **(**E_0 = 1,75 V) vis-à-vis des propriétés de donneur d'électrons des groupements AlO_4 présents à proximité, de manière indépendante des propriétés de donneur d'électrons des entités $AlO_4^{\bullet-}$ situés à plus longue distance. Ceci en vertu du principe de compartimentalisation que nous avons défini précédemment dans les rappels bibliographiques. La valeur relativement élevée de ce potentiel peut en effet justifier le fait que des transferts de trous soient observés avec le *t*-St (E_0=1,75 V) [12], le naphtalène (E_0=1,5 V) [29] ou avec le biphényle (E_0 = 1,96 V) [30], et non avec l'anthracène dont la valeur est

© 2013 To[redacted]éservés.
http://doc.univ-lille1.fr

plus faible (E_0 = 1,09 V) [25] et pour lequel le radical cation est stabilisé. Malheureusement, cette seule valeur n'est pas suffisante pour expliquer pourquoi, dans le cas du *t*-St, nous observons des transferts de trous dans les matériaux basés sur une structure de type ZSM-5 et MOR et pas ou très peu dans un matériau synthétisé à partir d'une FER. En effet, les trois zéolithes utilisées pour cette étude ont des morphologies différentes mais présentent des rapports Si/Al (≈ 10) proches et par conséquent, le caractère donneur d'électrons des groupes AlO_4 devrait être similaire. C'est pourquoi, afin d'expliquer ces comportements étonnants, nous avons essayé de proposer une interprétation basée sur l'utilisation de la théorie de Marcus. [11] Le cas particulier de la structure faujasite qui ne relève pas d'une topologie à canaux et dont le rapport Si/Al est plus éloigné de cette valeur moyenne ne sera pas traité ici.

Au cours de nos travaux, nous avons mis en avant le fait que les transferts d'électrons ayant lieu après la photoionisation intervenaient soit par recombinaison directe, soit par transfert de trous avec formation de la paire électron trou ou complexe de transfert de charge (CTC) puis enfin recombinaison de l'électron et du trou. Dans ce contexte, la théorie de Marcus peut être utilisée pour tenter d'expliquer d'un point de vue thermodynamique les vitesses de transferts d'électrons ($\bar{k}$el) non-radiatives des séparations de charges photoinduites (ou spontanées) du *t*-St adsorbé dans le volume poreux des nouveaux matériaux. Il est possible d'établir une relation entre l'enthalpie libre standard du système ($-\Delta G^0$) et les constantes de vitesse de recombinaison du radical cation ($\bar{k}_{RC1}$), de formation du CTC ($\bar{k}_{CTC}$) et de la recombinaison du CTC ($\bar{k}_{RC2}$). La vitesse de transfert d'électron est donnée par la relation suivante :

$$\bar{k}el = [4\pi^3 / (h^2.\lambda.k_B.T)]^{1/2} \, |H|^2 \exp[-(\Delta G^0 + \lambda)^2 / (4.\lambda.k_B.T)] \qquad \text{Eq. 23}$$

avec h : Constante de Planck

k_B : Constante de Boltzmann

T : Température

λ : Energie de réorganisation liée à l'environnement

ΔG^0 : Enthalpie libre standard du système

H représente le couplage électronique entre les états donneurs et accepteurs et H^2 est donné par :

$$H^2 = H_0^2 \exp[-\beta r] \qquad \text{Eq. 24}$$

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Le terme H^2 représente l'effet tunnel à travers une barrière de potentiel et dépend de la distance r entre le donneur et l'accepteur, β étant fonction de la hauteur de la barrière de potentiel. La constante de vitesse moyenne observée, $\bar{k}$obs, correspond probablement à la distance moyenne de la séparation $\bar{r}$ entre donneur et accepteur. Après ionisation, il existe en effet une distribution des constantes de vitesses observée lors des cinétiques de recombinaison due à la compartimentalisation des charges qui sont délocalisées à proximité d'aluminiums (Accepteur) loin de leurs sites d'ionisation (Donneur). $-\Delta G^0$ est communément appelé « driving force » et est directement corrélé au transfert d'électrons, ΔG^0 correspondant à la différence d'enthalpie libre entre les espèces donneuses et acceptrices d'électrons. La détermination de l'enthalpie libre standard correspondant aux vitesses de transferts d'électrons des différentes réactions nécessite d'avoir accès aux potentiels redox standard du donneur D et de l'accepteur A d'électrons.

$$-\Delta G^0 = e[E^0(D^{\bullet+}/D) - E^0(A/A^{\bullet-})] \qquad \text{Eq. 25}$$

Pour la réaction de recombinaison directe du radical cation ($\bar{k}_{RC1}$), le potentiel redox du donneur $E^0(D^{\bullet+}/D)$ correspond à $E^0(t\text{-St}^{\bullet+}/t\text{-St})$ dont le potentiel redox standard (mesuré en solution) vaut 1,75 V/électrode calomel. $E^0(A/A^{\bullet-})$, le potentiel redox standard de l'accepteur est égal à $E^0(Z/Z^{\bullet-})$, le potentiel redox standard de la zéolithe qui n'est malheureusement pas connu (figure 27). En effet, la réponse électrochimique d'électrodes modifiées pour l'étude des zéolithes n'est pas représentative du potentiel des zéolithes déshydratées. Seules des estimations restent possibles en se basant sur des calculs d'énergie de Fermi réalisées pour différents cations alcalins dans des zéolithes de type ITQ-4 ou analcime. [31,39] Néanmoins, si le cation compensateur de charge est identique, la valeur de $E^0(Z/Z^{\bullet-})$ est supposée constante pour les trois types de structure ayant toutes un rapport Si/Al voisin de 10. Notons cependant que la présence de TiO_2 à proximité peut jouer un rôle non négligeable sur ces transferts. Malheureusement, nous n'avons pas d'informations permettant d'évaluer un(e) possible abaissement ou élévation du potentiel standard $E^0(Z/Z^{\bullet-})$ en présence de cette espèce. Le raisonnement sera donc poursuivi en faisant abstraction de ce paramètre ou plutôt en supposant que la perturbation reste la même dans les différentes structures.

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

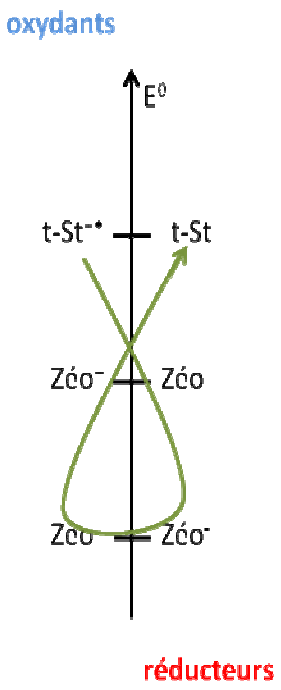


Figure 27 : Schéma du potentiel redox standard de la réaction de recombinaison du radical cation.

Pour la réaction de transfert de trou conduisant à la formation de la paire électron trou ($\bar{k}_{CTC}$), $E^0(D^{\bullet+}/D)$ correspond à $E^0(t\text{-}St^{\bullet+}/t\text{-}St)$ et $E^0(A/A^{\bullet-})$ est équivalent à $E^0(Z^{\bullet+}/Z)$. Pour les mêmes raisons que précédemment, nous n'avons pas de données sur la valeur du potentiel standard $E^0(Z^{\bullet+}/Z)$ qui est supposée rester constante, à cations compensateurs de charges identiques, pour nos trois matériaux zéolithiques de rapport Si/Al similaires. Pour la réaction de recombinaison de l'électron et du trou électronique ($\bar{k}_{RC2}$), $E^0(D^{\bullet+}/D)$ correspond à $E^0(Z^{\bullet+}/Z)$ et $E^0(A/A^{\bullet-})$ à $E^0(Z/Z^{\bullet-})$.

Selon la théorie de Marcus avec λ et H constants, la vitesse de transfert d'électrons augmente lorsque la valeur absolue de $|\Delta G^0|$ augmente (région normale = réaction exergonique) atteignant un maximum où $|\Delta G^0|$ est égal à λ pour ensuite diminuer pour les grandes valeurs de $|\Delta G^0|$ (région inverse) comme cela est représenté sur la figure 28. [11] De plus, il est établi que le réseau rigide de la zéolithe reste inchangé durant le processus de transferts d'électrons et garde une énergie totale de réorganisation λ faible. [32,33] Il est donc clair que λ est principalement contrôlé par l'effet du confinement lié à l'ajustement plus ou moins lâche entre la taille de la molécule adsorbée et la dimension des pores. Notons que la

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

vitesse du transfert d'électrons peut être fortement ralentie en se déplaçant loin dans la région inverse de la parabole de Marcus où $-\Delta G^0$ est plus grand que λ.

Dans notre cas et comme cela a été expliqué plus haut, il est donc raisonnable, bien que le paramètre confinement ne soit pas pris en compte, de supposer que les enthalpies libres standard du système sont identiques pour tous les systèmes *t*-$St^{\bullet+}$@TiO_2/M-Zéo$^{\bullet-}$ (Zéo = FER, ZSM-5, MOR) pour la réaction de recombinaison directe du radical cation ($\bar{k}_{RC1}$). De plus, la distance moyenne $\bar{r}$ entre *t*-$St^{\bullet+}$ et l'électron piégé à proximité d'un aluminium est supposée être la même dans tous les systèmes puisque le rapport Si/Al est similaire et que la distance entre 2 Al consécutifs dans le réseau est supposée correspondre à la distance entre ces deux espèces chargées. Dans ce cas, la variation de $\bar{k}$el de l'équation de Marcus peut se réduire approximativement à :

$$\bar{k}_{RC1} \sim \exp[-(\Delta G^0 + \lambda)^2 / (4.\lambda.k_B.T)] \qquad \text{Eq. 26}$$

En supposant que les systèmes TiO_2/M-FER, TiO_2/M-MOR, et TiO_2/M-ZSM-5 (M= H^+, K^+) présentent une même enthalpie libre, ils possèdent cependant des valeurs de constante de vitesse $\bar{k}_{RC1}$ très différentes. Par exemple, une faible constante de vitesse $\bar{k}_{RC1}$ (0,00653 min^{-1}) a été observée dans les canaux étroits de $TiO_{2(oxalate)}$/K-FER tandis que dans $TiO_{2(oxalate)}$/K-MOR, cette constante de vitesse est beaucoup plus grande (0,0234 min^{-1}). Or, d'après l'équation 26, plus la valeur de λ sera faible devant $-\Delta G^0$, plus la recombinaison de charges sera ralentie (figure 18). De plus, comme cela est mentionné plus haut, il est établi que l'énergie de réorganisation, λ, et le diamètre des canaux de la zéolithe sont deux paramètres étroitement liés. La valeur de λ est donc supposée diminuer quand la distance entre *t*-St et la paroi interne des canaux de la zéolithe est la plus proche. Nous pouvons alors poser que λ varie selon :

$$\lambda_{FER} < \lambda_{ZSM\text{-}5} < \lambda_{MOR}$$

0,1 0,3 0,5

(Les valeurs de λ sont données ici de manière arbitraire)

Or, expérimentalement nous observons une vitesse de recombinaison de charges très lente pour *t*-$St^{\bullet+}$ dans TiO_2/K-FER par rapport aux autres matériaux poreux avec des pores plus

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

larges. Par conséquent, comme λ est supposé plus faible dans la structure TiO_2/K-FER, la cinétique plus faible de la recombinaison de charge est interprétée par un déplacement du système dans la région inverse de la parabole de Marcus.

Théoriquement, la même équation simplifiée devrait pouvoir être utilisée pour expliquer les différences observées lors de la formation du CTC ($\bar{k}_{CTC}$) dans les trois types de structure. Cependant, il nous est impossible d'établir la proportion de recombinaison directe ($\bar{k}_{RC1}$) dans la valeur de la vitesse réellement observée. Néanmoins, il est clair que le transfert de trou a lieu dans TiO_2/M-ZSM-5 et TiO_2/M-MOR mais pas dans TiO_2/M-FER. C'est pourquoi, là encore, pour des valeurs de $-\Delta G^0$ équivalentes, une plus faible valeur de λ dans TiO_2/M-FER pourrait expliquer le très lent transfert de trou en déplaçant le système plus loin dans la région inverse de la parabole de Marcus. De plus, la plus faible valeur de λ pour TiO_2/M-ZSM-5 par rapport à TiO_2/M-MOR pourrait aussi expliquer le déplacement de ($\bar{k}_{CTC}$) vers la zone inverse.

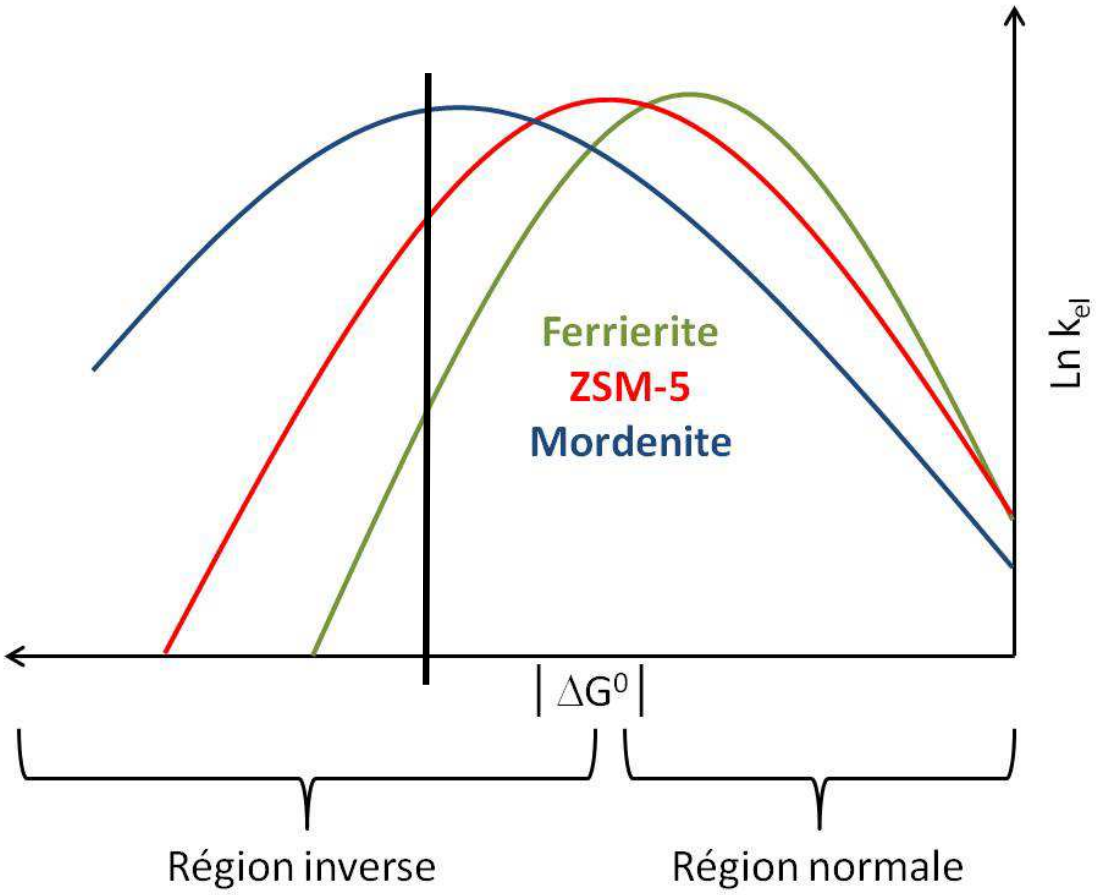


Figure 28 : Variation de ln k_{el} (avec k_{el} la constante de vitesse de transfert des électrons) en fonction de la valeur absolue de l'enthalpie libre standard $|\Delta G^0|$ pour λ constant.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

V.3. Adsorption du *trans*-stilbène dans les zéolithes contenant ZnS

Les mêmes phénomènes sont attendus lors de l'adsorption de *trans*-stilbène dans nos nouveaux matériaux contenant ZnS. Le temps de vie des différentes espèces formées, après adsorption de la molécule organique sera comparé à celui d'un système sans ZnS. Pour plus de clarté, ZnS synthétisé à partir de la méthode « une étape » où $ZnCl_2$ et Na_2S sont ajoutés simultanément sera dans la suite nommé $ZnS_{(S1)}$/Na-zéolithe et celui à partir de la méthode à deux étapes sera noté $ZnS_{(S2)}$/Na-zéolithe.

V.3.1 Adsorption du t-St dans la $ZnS_{(S2)}$/Na-zéolithe synthétisée à partir de la méthode « deux étapes »

L'adsorption du *t*-St dans les nouveaux matériaux a été suivie comme précédemment par spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse. D'après les résultats de caractérisation, le cation compensateur de charge de ces systèmes est l'ion sodium. Or, avec ce cation aucune ionisation spontanée significative n'est attendue. C'est pourquoi, les états de charges séparées seront créés par excitation de la molécule en utilisant une longueur d'onde excitatrice à 300 nm correspondant à la bande d'absorption du *t*-St.

La figure 29 représente les spectres enregistrés pendant 15 jours après le mélange de *t*-St et de $ZnS_{(S2)}$/Na-FER. Nous retrouvons sur ces spectres une augmentation de l'intensité de la bande à 300 nm traduisant le processus de diffusion et d'adsorption du *t*-St dans le réseau hôte. En outre, les spectres ne montrent aucune bande dans le domaine du visible en accord avec l'absence de processus d'ionisation spontanée. La même tendance est obtenue après le mélange de *t*-St avec $ZnS_{(S2)}$/$Na_{6,6}$-ZSM-5 et $ZnS_{(S2)}$/Na-MOR même si une très faible ionisation spontanée est observée dans ces échantillons (non représenté).

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

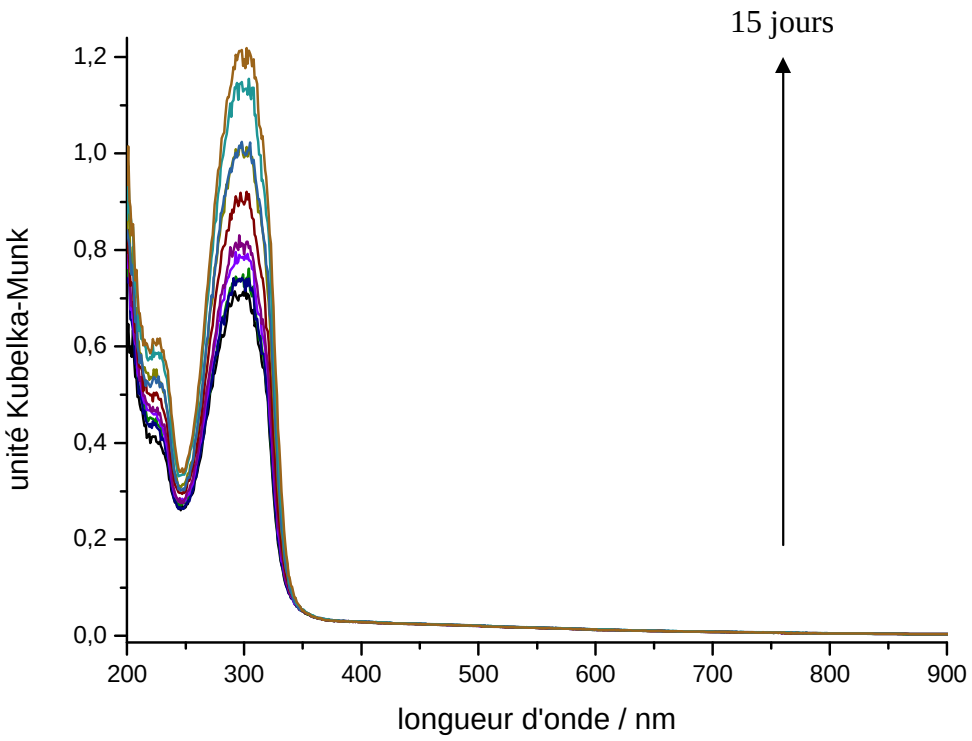


Figure 29 : Evolution des spectres UV-visible en réflexion diffuse enregistrés à différentes périodes de temps pendant 15 jours après le mélange du *t*-St avec $ZnS_{(S2)}$/Na-FER.

La figure 30 présente les spectres obtenus après irradiation du *t*-St dans $ZnS_{(S2)}$/Na-FER. Le spectre en noir correspond à l'échantillon avant irradiation et celui en rouge au premier spectre enregistré après l'excitation à 300 nm. Le radical cation est observé à 475 nm mais l'intensité de la bande est très faible par rapport à ce que nous avons pu observer avec TiO_2. Durant la recombinaison du radical cation, l'intensité de la bande à 475 nm de *t*-$St^{\bullet+}$ diminue tandis que celle de l'espèce neutre à 300 nm ré-augmente avec le temps. La faible intensité reflète le peu de radical cation formé lors de l'irradiation de l'échantillon. Les conditions requises à la formation et à la stabilisation d'états de charges séparées de longues durées de vies ne sont alors pas réunies puisqu'une faible quantité de molécule parvient à s'adsorber dans les sites préférentiels. Ce faible taux d'ionisation observé pourrait être lié à la présence de ZnS en surface et en bouches de pore bloquant le processus de diffusion des molécules de *t*-St dans le volume poreux. Comme dans le système sans ZnS, la FER ne montre pas dans le visible de bande correspondant au CTC.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

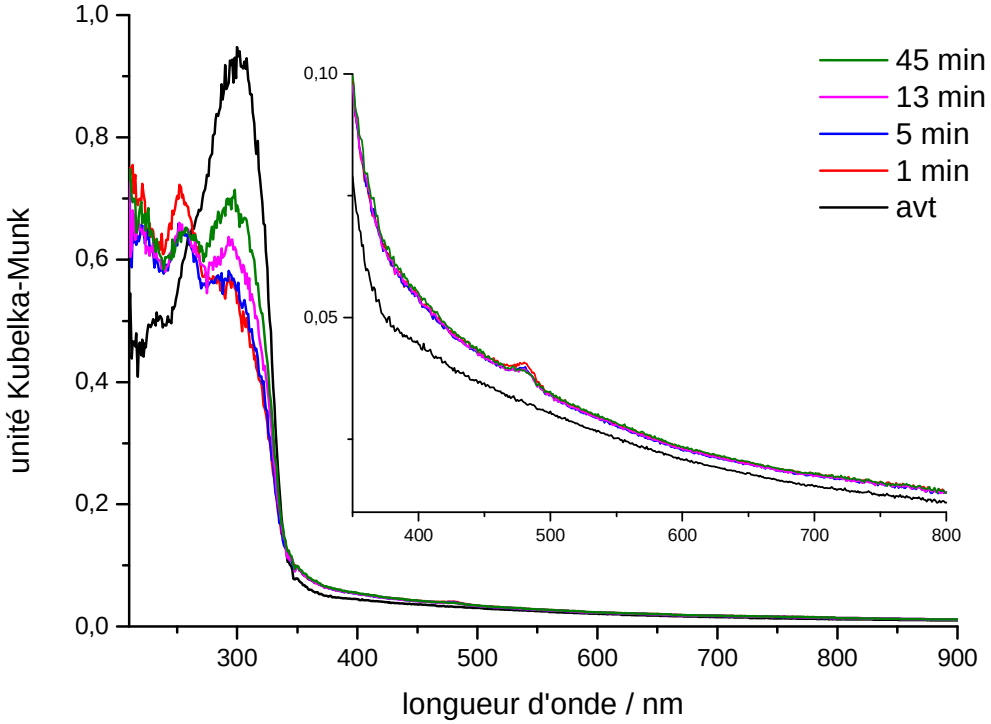


Figure 30 : Evolution des spectres UV-visible en réflexion diffuse enregistrés pendant 45 minutes après le mélange de *t*-St avec $ZnS_{(S2)}$/Na-FER après irradiation à 300 nm.

Lorsque l'ouverture des pores devient plus large comme pour le système ZnS/Na-ZSM-5 (Si/Al=13,5), la photoexcitation du *t*-St à 300 nm conduit à un processus d'ionisation nettement plus marqué. La figure 31 présente les spectres enregistrés avant (spectre noir) et après irradiation de l'échantillon. Avant excitation, le spectre ne montre que la contribution du *t*-St adsorbé à 300 nm. En revanche, après irradiation, de nouvelles bandes sont observées dans le domaine du visible. Par analogie avec les résultats précédents, les bandes à 476 nm et 751 nm sont attribuées au radical cation alors que celles observées à 560 et 620 nm sont associées au complexe de transfert de charge. L'intensité de l'ensemble de ces bandes diminue progressivement avec le temps. Rappelons qu'en l'absence de semi-conducteur, la photoexcitation du système *t*-St@Na-ZSM-5 (Si/Al=13,5) montrait clairement, dans les minutes suivant l'irradiation, que la formation du CTC était liée à la disparition du radical cation puisque l'intensité des bandes du CTC augmentait parallèlement à la décroissance de celle du radical. Pour des durées plus longues (>1 h) l'évolution est identique à celle observée ici en présence de ZnS. La figure 32 montre l'évolution des concentrations spectrales en fonction du temps après irradiation de *t*-St@$ZnS_{(S2)}$/Na-ZSM-5. Les durées de vie des différentes espèces transitoires ont été simulées par le modèle d'Albery et sont reportées dans le tableau 10.

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

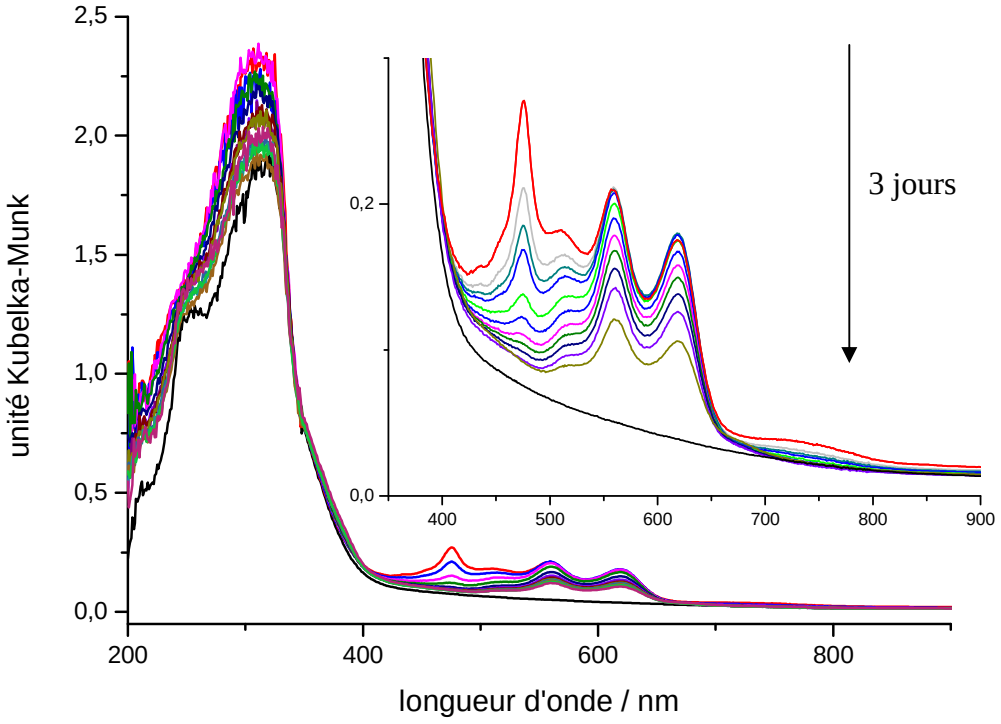


Figure 31 : Evolution des spectres UV-visible en réflexion diffuse enregistrés àdifférentes périodes de temps pendant 3 jours de l'échantillon *t*-St@ZnS$_{(S2)}$/Na-ZSM-5 (Si/Al=13,5) après irradiation à 300 nm.

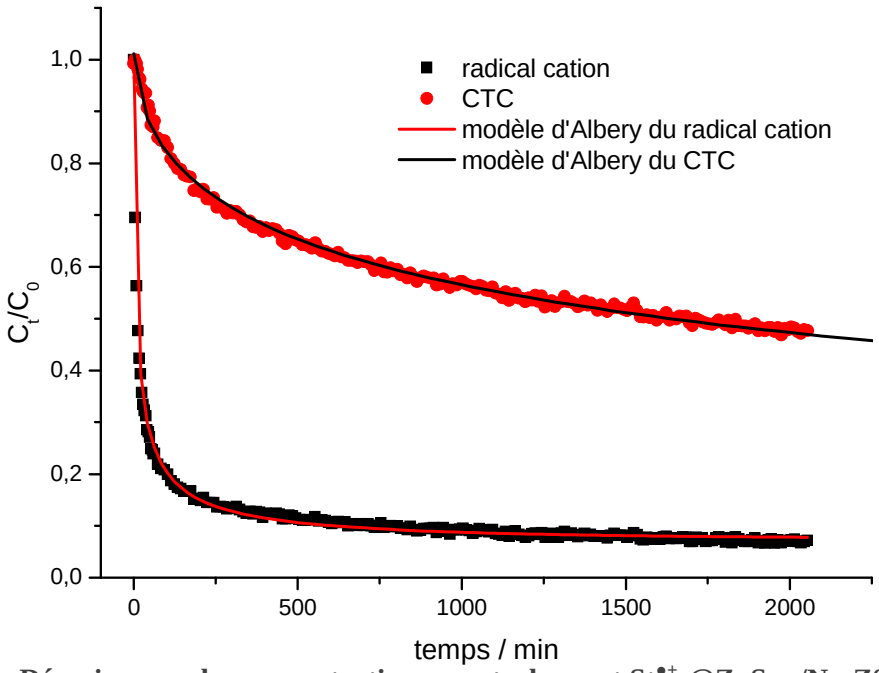


Figure 32 : Décroissance des concentrations spectrales en *t*-St$^{\bullet+}$ @ZnS$_{(S2)}$/Na-ZSM-5$^{\bullet-}$ (Si/Al= 13,5) et en CTC en fonction du temps après photoexcitaion à 300 nm de *t*-St@ZnS$_{(S2)}$/Na-ZSM-5(Si/Al= 13,5).

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Après irradiation du *t*-St adsorbé dans le système $ZnS_{(S2)}$/Na-MOR qui présente des pores encore plus larges, nous n'observons sur les spectres qu'une faible contribution du radical cation et du CTC (figure 33).

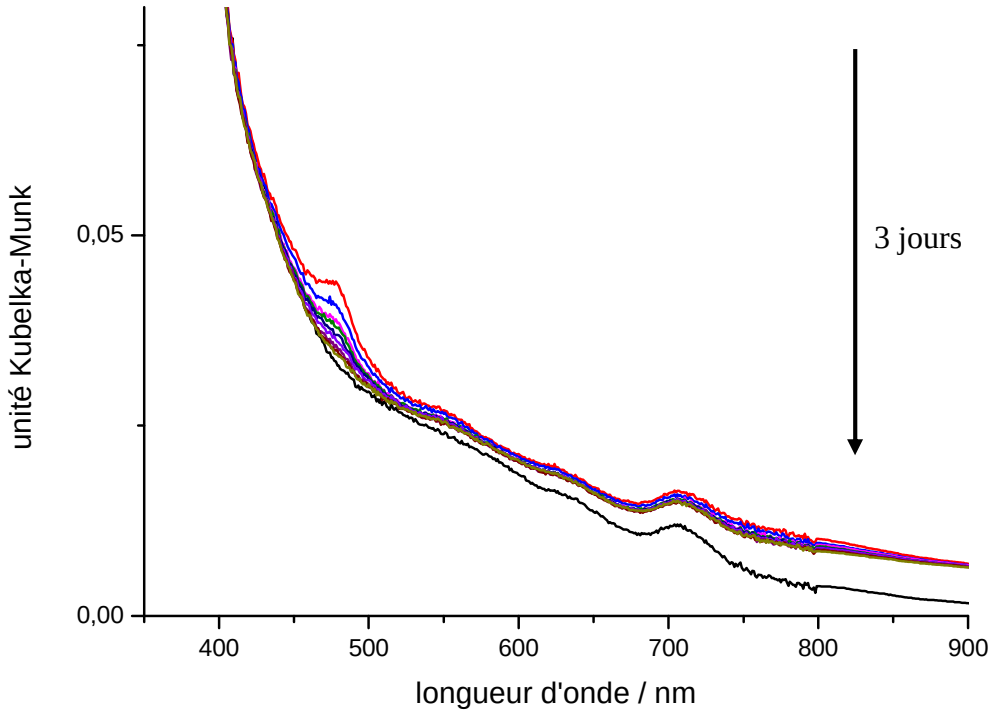


Figure 33 : Evolution des spectres UV-visible en réflexion diffuse enregistrés à différentes périodes de temps pendant 3 jours de l'échantillon *t*-St@$ZnS_{(S2)}$/Na-MOR après irradiation à 300 nm.

A la différence du système sans S-C, ce résultat est intéressant car il ne conduit pas à la formation d'un CTC intense mais par contre à celui du radical cation du *t*-St. Ce phénomène pourrait être interprété par la capture rapide de l'électron éjecté par ZnS lors de la formation du radical cation. Le transfert d'électron conduisant à la formation du CTC ne pourrait ainsi avoir lieu. De plus, la faible proportion de molécules ionisées indique soit une réaction de recombinaison très rapide, soit que les molécules de *t*-St ne sont pas adsorbées dans des sites fournissant la stabilisation des charges, en raison peut-être de la présence de ZnS.

© 2013 To[redacted]éservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Tableau 10 : Durées de vie du radical cation et du CTC observées après photoionisation du *t*-St adsorbé dans ZnS/Na-Zéo (Zéo=FER, MOR et ZSM-5) et comparées aux valeurs de systèmes sans ZnS.

***t*-St$^{\bullet+}$**	**Avec $ZnS_{(S2)}$**			**Sans ZnS**		
zéolithe	τ / min	γ	k / min $^{-1}$	τ / min	γ	k / min $^{-1}$
Na-FER	-	-	-	Ionisation spontanée		
Na-ZSM-5 (Si/Al=13,5)	44	2,52	0,0228	22	2	0,044
Na-MOR	18	2,02	0,0553	$8{,}33.10^{-3}$	2,8	120
Na-Y	$1{,}13.10^{-5}$	4,33	88495	$1{,}28.10^{-5}$	3,77	78125
CTC	**Avec $ZnS_{(S2)}$**			**Sans ZnS**		
zéolithe	τ / min	γ	k / min $^{-1}$	τ / min	γ	k / min $^{-1}$
Na-ZSM-5 (Si/Al=13,5)	2811	3,85	0,000356	2000	2	0,0005
Na-MOR	-	-	-	41	2	0,0243

Discussion des résultats

Il est difficile de déterminer la constante de vitesse de recombinaison du radical cation pour $ZnS_{(S2)}$/Na-FER. Le déclin de *t*-St$^{\bullet+}$ dépend grandement de la structure poreuse de la zéolithe utilisée pour un rapport Si/Al et un cation compensateur de charge donnés. Le temps de vie du radical cation est particulièrement long lorsque le *t*-St est adsorbé dans les pores étroits de ZnS/Na-FER tandis qu'il diminue lorsque le diamètre des pores augmente dans la ZSM-5 (44 min), dans la MOR (18 min) ou dans la FAU ($1{,}13.10^{-5}$ min). Le déclin du radical cation est la combinaison de deux processus : la recombinaison de charge directe et le transfert de trou. Le lent déclin du radical cation dans ZnS/Na-FER s'explique par la longue distance entre *t*-St$^{\bullet+}$ et $AlO_4^{\bullet-}$ et par la grande différence de l'enthalpie libre entre *t*-St$^{\bullet+}$, accepteur d'électron, et $AlO_4^{\bullet-}$ espèce donneuse d'électron. Dans la ferrierite, le transfert de trou est extrêmement lent à cause du confinement, c'est pourquoi la formation du CTC n'est pas observée. Pour des enthalpies libres similaires entre les zéolithes FER, ZSM-5 et MOR, seul un faible λ peut expliquer la lente recombinaison directe du radical cation et le lent transfert de trou dans la ferrierite dans la région inverse de la parabole de Marcus. C'est aussi la relativement plus faible valeur de λ dans la ZSM-5 que dans la MOR qui peut expliquer la

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

lente recombinaison du CTC ($AlO_4^{\bullet-}$••• $AlO_4^{\bullet+}$) si l'on se trouve dans la région inverse de Marcus.

V.3.2 Adsorption du t-St dans la $ZnS_{(S1)}$/Na-zéolithe synthétisée à partir de la méthode « une étape »

L'adsorption de *t*-St dans les zéolithes contenant ZnS synthétisé à partir de la méthode 1 est en cours. Seuls les résultats obtenus avec *t*-St dans ZnS(S1)/Na-ZSM-5 (Si/Al=13,5) et ZnS(S1)/Na-MOR seront présentés. Le mélange de *t*-St avec la Na-ZSM-5 (Si/Al=13,5) ne donne pas lieu à un processus d'ionisation spontanée comme le montre le spectre en noir sur la figure 34 avant irradiation.

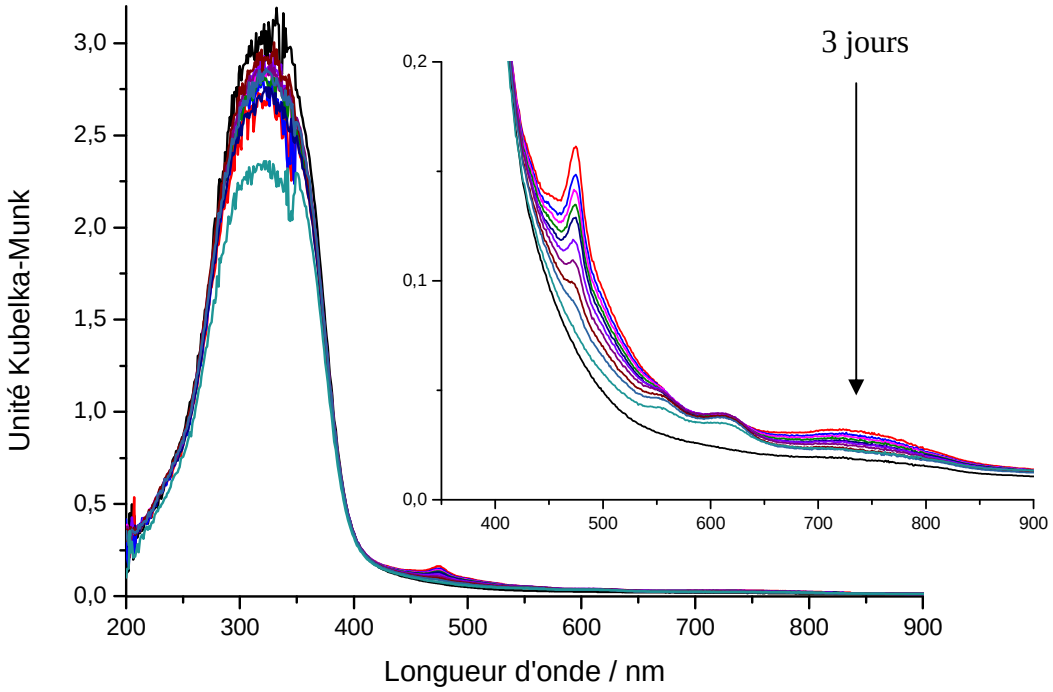


Figure 34 : Evolution des spectres UV-visible en réflexion diffuse enregistrés à différentes périodes de temps pendant 3 jours de l'échantillon *t*-St@$ZnS_{(S1)}$/Na-ZSM-5 (Si/Al=13,5) après irradiation à 300 nm.

L'excitation du *t*-St à 300 nm provoque l'apparition dans le visible de deux massifs. Le premier est composé de deux bandes à 475 et 750 nm attribuées au radical cation de la molécule adsorbée. L'intensité de ces bandes diminue rapidement et la recombinaison du radical cation est quasi-totale au bout de 3 jours. Le second massif est très faible par rapport à

© 2013 To[redacted]éservés.
http://doc.univ-lille1.fr

celui du *t*-St$^{+\bullet}$. Deux bandes à 560 et 620 nm sont tout de même visibles et sont attribuées au complexe de transfert de charge. L'observation des contributions spectrales, même peu intenses, du CTC au-delà de 3 jours témoigne, ici encore, de la grande stabilité de cette espèce.

La cinétique de recombinaison du radical cation simulée grâce au modèle d'Albery est présentée sur la figure 35.

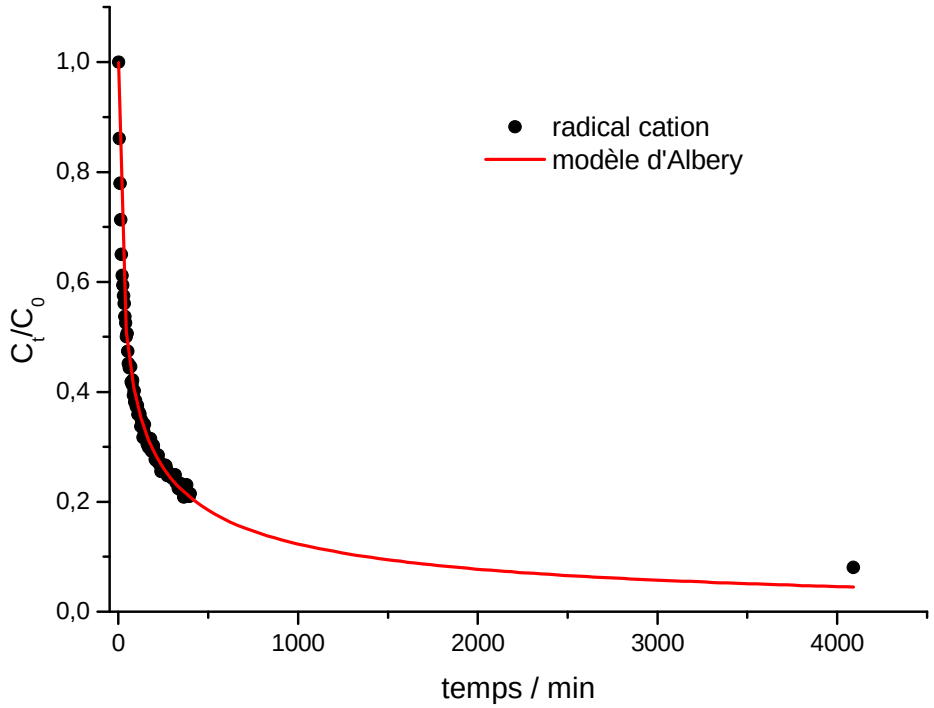


Figure 35 : Décroissance de la concentration spectrale en *t*-St$^{\bullet+}$@ZnS$_{(S2)}$/Na-ZSM-5$^{\bullet-}$ (Si/Al=13,5) en fonction du temps après photoexcitation à 300 nm de l'échantillon *t*-St@ZnS$_{(S2)}$/Na-ZSM-5 (Si/Al=13,5).

Une très bonne correspondance entre la courbe expérimentale et celle du modèle d'Albery est obtenue avec une valeur de k égale à 0,01326 min^{-1} et γ=3,46. Le temps de vie du radical cation lorsque ZnS est présent dans Na-ZSM-5 (Si/Al=13,5) est de 75 min alors que sans semi-conducteur, l'espèce radicalaire est moins stabilisée (τ=22 min). Néanmoins, la concentration en CTC reste vraiment très faible par rapport à un système sans ZnS.

L'adsorption du *t*-St dans ZnS(S1)/Na-MOR ne donne lieu à aucune ionisation spontanée après le mélange ni à aucune ionisation photoinduite après l'irradiation de l'échantillon à 300 nm.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

V.3.3 Conclusion

Après photoexcitation de composés issus des différentes méthodes de synthèse pour adsorber ZnS dans Na-ZSM-5, les déterminations des durées de vie des radicaux cations par la méthode d'Albery montrent que *t*-St$^{+\bullet}$ est plus stabilisé lorsque le système est préparé par la méthode S1 (75 min) que pour S2 (44 min). De plus, quelle que soit la méthode de synthèse utilisée, la durée de vie du radical cation est supérieure en présence de ZnS que sans le S-C (22 min). Cependant, même si la durée de vie semble plus longue avec la synthèse de type 1, la concentration en espèces transitoires est nettement plus importante avec la synthèse de type 2. Ce résultat mis en évidence pour la structure de type ZSM-5 est également observé avec la ferrierite et la mordenite. La faible quantité formée pourrait être liée à la grande quantité de ZnS produite par la synthèse S1 qui pourrait freiner ou bloquer la diffusion des molécules adsorbées. Ce phénomène est particulièrement marqué avec la MOR pour laquelle aucune ionisation n'est observée avant et après photoexcitation lorsque le composé est produit par la méthode de synthèse 1. Cela tendrait effectivement à démontrer que la forte proportion de ZnS, en bloquant l'accès du *t*-St au réseau poreux, ne permet pas à l'espèce radicalaire photoinduite de profiter des propriétés stabilisatrices du réseau interne et par conséquent empêche toute observation par les méthodes spectroscopiques conventionnelles. En revanche, si l'on s'attache à comparer les systèmes contenant ZnS synthétisé par la voie 2 et le système sans ZnS, il apparait comme avec TiO_2, une stabilisation évidente du radical cation dans les différentes morphologies. L'observation de cette espèce dans la mordenite en est ici aussi la preuve puisque seules les techniques résolues en temps permettent de la mettre en évidence en l'absence de ZnS.

La proximité du ZnS avec la molécule lors de l'ionisation pourrait expliquer le piégeage rapide de l'électron éjecté et ainsi ralentir la recombinaison directe du radical. L'augmentation potentielle du confinement à l'intérieur des canaux en raison de la présence probable de ZnS doit également être considérée pour expliquer la plus longue durée de vie du radical cation.

L'ensemble des études réalisées avec ces systèmes ont en effet largement démontré le ralentissement très net des cinétiques de transfert d'électron lors de l'augmentation du confinement. La faible proportion de CTC dans les différents systèmes contenant ZnS pourrait en être la preuve.

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Enfin, en supposant que les enthalpies libres sont similaires pour les différents systèmes obtenus par la synthèse 2, la variation des constantes de vitesse s'explique en considérant la région inverse de la parabole de Marcus.

Conclusion

Comme nous avons pu le voir dans ce chapitre, des différences notables existent entre un système contenant un S-C (TiO_2, ZnS), présent en surface ou dans le volume poreux des zéolithes utilisées, et un système sans S-C. Ces différences apparaissent :

- dans la durée de stabilisation des états de charges séparées généralement plus longue en présence de S-C.
- dans l'intensité des bandes des spectres d'absorption UV-visible et donc de la quantité de radical cation ou de CTC formée
- dans l'observation, par spectroscopie conventionnelle, du radical cation dans la mordenite dans le cas de $TiO_{2(TiCl3)}$ et $ZnS_{(S2)}$ alors qu'il ne peut être détecté que grâce aux techniques spectroscopiques résolues en temps dans la MOR sans S-C.

Tous les systèmes évoluent dans la région inverse de Marcus. Cette théorie de Marcus permet d'expliquer d'un point de vue thermodynamique les vitesses de transferts d'électrons des séparations de charges grâce à deux approximations :

- λ, l'énergie de réorganisation est liée à l'effet de confinement et croit de la FER à la MOR.
- l'enthalpie libre est identique pour tous les systèmes *t*-$St^{+\bullet}$@S-C/M-$Zéo^{-\bullet}$ pour la réaction de recombinaison directe.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

[1] P. K. Dutta, M. Severance, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 **(2011)** 467

[2] M. Hureau, A. Moissette, H. Vezin, C. Brémard, M. Orio, *J. Phys. Chem. C* 116 **(2012)** 1812-1825

[3] V. Ramamurthy, J.V. Caspar, D.R. Corbin, D.F. Eaton, *J. Photochem. Photobiol. A* 51 **(1990)** 259-263

[4] V. Lachet, A. Boutin, B. Tavitian, A. H. Fuchs, *Faraday Discuss.* 106 **(1997)** 307-323

[5] T. Majima, M. Fukui, A. Ishida, S. Takamku, *J. Phys. Chem.* 100 **(1996)** 8913-8919

[6] J. Oberle, E. Abraham, A. Ivanov, G. Jonusauskas, C. Rulliere, *J. Phys. Chem.* 100 **(1996)** 10179-10186

[7] F. Belhadj, A. Moissette, C. Brémard, M. Hureau, Z. Derriche, *Chem. Phys. Chem.* 12 **(2011)** 1378-1388

[8] R. Gounder, E. Iglesia, *J. Am. Chem. Soc.* 131 **(2009)** 1958-1971

[9] V. Ramamurthy, J. V. Caspar, D. R. Corbin, *J. Am. Chem. Soc.* 113 **(1991)** 594-600

[10] A. Moissette, H. Vezin, I. Gener, C. Bremard, *J. Phys. Chem. B* 107 **(2003)** 8935 –8945

[11] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochimica et Biophysica Acta, Reviews on Bioenergetics* 811 **(1985)** 265-322

[12] M. Hureau, A. Moissette, A. Legrand, F. Luchez, M. Sliwa, C. Bremard, *J. Phys. Chem. C* 116 **(2012)** 9092-9105

[13] M. Hureau, A. Moissette, K. Smirnov, H. Jobic, *J. Phys Chem. C*, publication ASAP, **DOI:** 10.1021/jp305631q

[14] S. Marquis, A. Moissette, H. Vezin, C. Bremard, *Comptes Rendus Chimie* 8 **(2005)** 419-440

[15] H. Vezin, A. Moissette, M. Hureau, C. Bremard, *Chem. Phys. Phys. Chem.* 7 **(2006)** 2474-2477

[16] M. Bonora, M. Brustolon, L. Storaro, M. Casagrande, D. Biglino, Y. Itagaki, U. Segre, M. Lenarda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 **(2000)** 4823-4828

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

[17] H. Garcia, H. D. Roth, *Chem. Rev.* 102 **(2002)** 3947-4007

[18] K. B. Yoon, *Chem. Rev.* 93 **(1993)** 321-339

[19] A. Moissette, C. Bremard, M. Hureau, H. Vezin, *J. Phys. Chem. C* 111 **(2007)** 2310-2317

[20] S. Hashimoto, T. Mutoh, H. Fukumura, H. Masuhara, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 **(1996)** 3653-3660

[21] P.H. Lakshminarasimhan, R.B. Sunoj, S. Karthikeyan, J. Chandrasekhar, L.J. Johnston, V. Ramamurthy, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 153 **(2002)** 41-53

[22] F. Gessner, J. C. Scaiano, *Photochem. Photobiol. A: Chem. 67* (**1992)** 91-100

[23] I. K. Lednev, N. Mathivanan, L. J. Johnston, *J. Phys. Chem.* 98 **(1994)** 11444-11451

[24] A. Moissette, H. Vezin, I. Gener, J. Patarin, C. Bremard, *Angew. Chem.* 41 **(2002)** 1241 – 1244

[25] H. Vezin, A. Moissette, C. Bremard, *Angew. Chem.* 42 **(2003)**, 115, 5587 –5591

[26] D. G. Whitten, Acc. *Chem. Res.* 26 **(1993)** 502-509

[27] A. Ishida, M. Fukui, H. Ogawa, S. Tojo, T. Majima, S. Takamaku, *J. Phys. Chem.* 99 **(1995)** 10808-10814

[28] I. K. Lednev, N. Mathivanan, L. J. Johnston, *J. Phys. Chem.* 98 **(1994)** 11444-11451

[29] A. Moissette, S. Marquis, D. Cornu, H. Vezin, C. Bremard, *J. Am. Chem. Soc.* 127 **(2005)** 15417-15428

[30] T. L. Morkin, N. J. Turro, M. H. Kleinman, C. S. Brindle, W. H. Kramer, I. R. Gould, *J. Am. Chem. Soc*. 125 **(2003)** 14917-14924

[31] Z. Li, J. Yang, J. G. Hou, Q. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* 125 **(2003)** 6050-6051

[32] G. Zhang, J. K. Thomas, *J. Phys. Chem. B* 107 **(2003)** 7254

[33] S. Fukuzumi, Y. Yoshida, T. Urano, T. Suenobu, H. Imahori, *J. Am. Chem. Soc.* 125 **(2001)** 11331

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

[34] R. F. Lobo, A. Moissette, M. Hureau, S. Carré, H. Vezin, A. Legrand, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 14480

[35] A. Moissette, R. F. Lobo, H. Vezin, K. A. Al-Majnouni, C. Brémard, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 10280

[36] I. Gener, A. Moissette, C. Brémard, Phys. Chem. Chem. Phys. 6 (2004) 3732

[37] A. Moissette, F. Belhadj, C. Brémard, H. Vezin, Phys. Chem. Chem. Phys 11 (2009) 11022

[38] M. Hureau, Thèse de l'université de Lille 1, 2007

[39] J. L. Anchell, J. C. White, M. R. Thompson, A. C. Hess, J. Phys. Chem. 98 (1994) 4463

[40] M. Hureau, A. Moissette, H. Vezin, C. Bremard, M. Orio, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 1812-1825

© 2013 To[redacted]éservés.

http://doc.univ-lille1.fr

~ Chapitre VI ~

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2013 To[redacted]servés.

http://doc.univ-lille1.fr

CHAPITRE VI : ADSORPTION DU *T*-ST DANS LES ZEOLITHES H-TBEA (T = AL, GA, B) 287

VI.1. H-ALBEA 288

VI.1.1. Etude par spectroscopie d'absorption UV-visible 288

VI.1.2. Etude par résonance paramagnétique électronique..... 292

VI.1.3. Etude par spectroscopie Raman 293

VI.1.4. Ionisation spontanée du t-St dans H-AlBEA 294

VI.2. EFFET DE LA NATURE DU CATION INTRA-RESEAU DANS LA ZEOLITHE BEA297

VI.2.1. Etude expérimentale..... 297

VI.2.2. Effet de la substitution du cation intra-réseau de Si par Al, Ga et B 306

ANNEXE 310

PROTOCOLES DE SYNTHÈSE DES ZÉOLITHES T-BEA (T= AL, GA, B) 310

1) Al-BEA 310

2) Ga-BEA 310

3) B-BEA 311

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2013 To[redacted]servés.

http://doc.univ-lille1.fr

Chapitre VI : Adsorption du *t*-St dans les zéolithes H-TBEA (T = Al, Ga, B)

Au cours du chapitre V, nous avons largement décrit l'influence de différents paramètres tels que la taille des pores de la zéolithe (effet de confinement), le taux d'aluminium et la nature du cation compensateur de charge sur la génération et la stabilisation des états de charges séparées. Cependant, un autre paramètre que nous n'avons pas évoqué jusqu'à présent, la nature du cation intra-réseau de la zéolithe, pourrait aussi jouer un rôle non négligeable sur l'évolution du système après ionisation. Ainsi, afin d'étudier ce nouveau facteur, nous avons mis en œuvre une nouvelle série d'expériences en parallèle des études réalisées avec les matériaux semi conducteurs. Cette étude a été entreprise en utilisant des zéolithes de type beta (BEA) présentant également une structure à canaux mais dont le diamètre des pores est légèrement plus large que ceux de la mordénite. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 1, la BEA est constituée par un réseau tridimensionnel de pores composés de 12 x 12 x 12 motifs tétraédriques dont le diamètre est d'environ 7,3 Å tandis que celui de l'intersection des pores est de 10 Å. La BEA possède une structure désordonnée à cause d'un décalage de 1/3 de l'unité cellulaire composant l'empilement des feuillets. Localement cependant, la géométrie des pores n'est quasiment pas affectée et nous pouvons supposer que les espèces adsorbées sont uniformément distribuées dans les pores.

Les expériences ont été conduites en prenant successivement trois zéolithes de ce type comportant d'abord de l'aluminium comme lors des études précédentes, puis du gallium et enfin du bore. Ces zéolithes ont été synthétisées par l'équipe du Pr. Raul Lobo au Center for Catalytic Science and Technology (Université du Delaware, USA) dans le cadre d'une collaboration. Les synthèses ont été réalisées afin d'obtenir trois échantillons présentant des rapports Si/T (T = Al, Ga, B) identiques et proches de 15. Les protocoles de synthèse sont détaillés en annexe de ce chapitre.

De plus, pour se rapprocher et compléter les résultats obtenus jusqu'alors, nous avons choisi de poursuivre ces travaux en gardant le *t*-St comme molécule sonde. En premier lieu, la largeur légèrement supérieure des canaux de la H-BEA par rapport aux autres zéolites à canaux préalablement étudiées (H-FER, H-ZSM-5 et H-MOR) permettra de comparer les processus de transferts d'électrons ayant lieu après adsorption de *t*-St. La taille du *t*-St (~5 Å) devrait en effet permettre à ce dernier de s'insérer aisément dans les canaux de la zéolithe

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

BEA. Cependant, la molécule possédant un degré de liberté beaucoup plus grand dans cette zéolithe, les vitesses de transferts d'électrons sont attendues être plus rapides que dans les trois autres morphologies. Dans un second temps, nous comparerons les durées de vies des espèces transitoires formées en fonction de la nature du cation intra-réseau (B, Ga ou Al).

Les processus d'adsorption et d'ionisation ont été suivis pendant plusieurs mois grâce à la mise en place de trois techniques complémentaires : la spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse, la RPE et la spectroscopie Raman. De plus, afin de mieux caractériser le système, nous avons également mis en œuvre des analyses par spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse résolue en temps sur des échelles de temps beaucoup plus courtes. Avant la mise en contact du *t*-St avec la zéolithe, les trois échantillons de BEA sont déshydratés à 450°C sous argon pendant 12 h.

VI.1. H-AlBEA

VI.1.1. Etude par spectroscopie d'absorption UV-visible

Dans cette première partie, nous présentons les résultats liés à l'adsorption du *t*-St dans H-AlBEA. Les différents mécanismes réactionnels et la durée de vie des états de charges séparées formés seront ensuite comparés aux résultats obtenus lors de l'adsorption de *t*-St dans H-GaBEA et H-BBEA.

Immédiatement après la mise en contact de la molécule organique avec H-AlBEA, de nouvelles bandes font leur apparition dans le domaine du visible à 495 et 615 nm en plus de la bande large déjà observée dans le domaine de l'UV et attribuée à la forme neutre du *t*-St (figure 1). La structure de bandes observée entre 400 et 800 nm augmente progressivement en intensité avec le temps pour atteindre un maximum après 10 mois. Il est à noter que l'augmentation de la bande à 495 nm est différée par rapport à celle observée à 615 nm. L'évolution des bandes dans le domaine du visible semble en outre corrélée avec l'augmentation de l'intensité des bandes dans la région du proche infrarouge entre 1000 et 1600 nm.

© 2013 To[redacted]servés.

http://doc.univ-lille1.fr

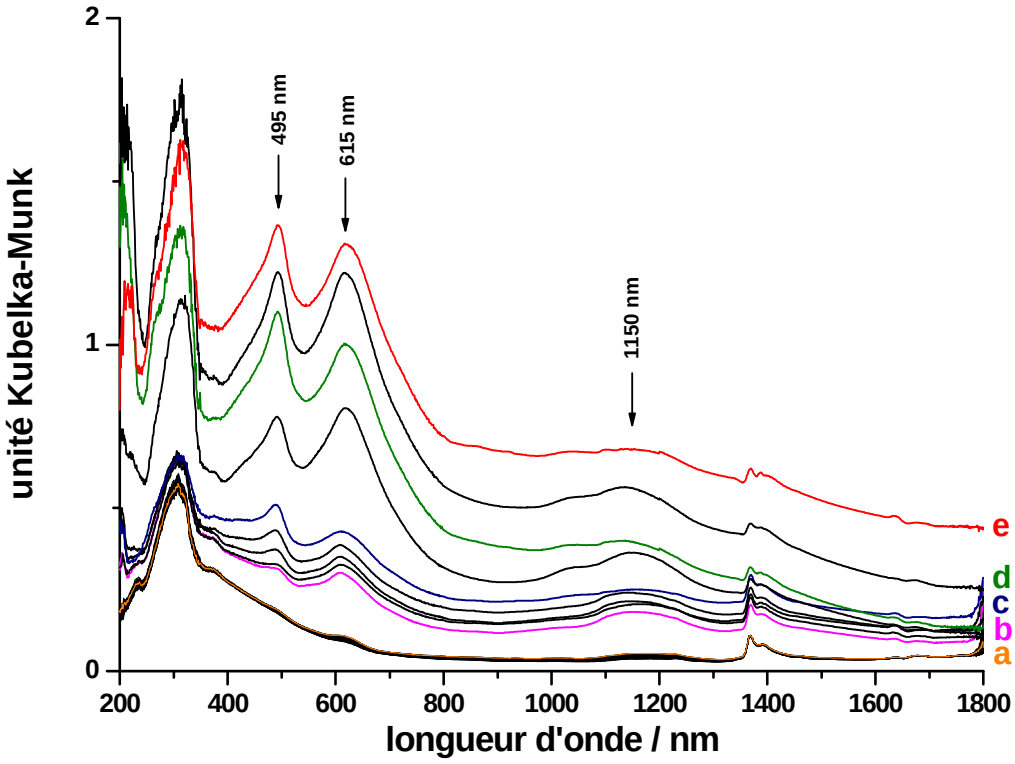


Figure 1 : Spectres d'absorption UV-visible en réflexion diffuse enregistrés en fonction du temps après la mise en contact de *t*-St avec H-AlBEA : (a) 1 jour, (b) 1 semaine, (c) 2 semaines, (d) 5 mois, (e) 10 mois.

En se référant aux travaux que nous avons menés précédemment avec les autres zéolithes à canaux [4,5], nous attribuons ces nouvelles bandes à un processus d'ionisation spontanée des molécules de *t*-St. Les bandes intenses observées dans le visible sont en effet très probablement liées à la formation d'un complexe de transfert de charge (CTC). Ce dernier est le résultat de l'ionisation du *t*-St suivi du transfert de trou de *t*-St$^{+\bullet}$ vers le réseau de la zéolithe BEA. Ce phénomène de transfert d'électron a déjà été observé après adsorption du *t*-St dans les canaux des zéolithes acides de la H-ZSM-5 et de la H-MOR et qui mène vers des états de charges séparées très stables dans le temps caractérisés par de larges bandes centrées à ~600 nm. [4] Il est à noter que la bande du radical cation attendue à 475 nm [4-7] n'est pas observée expérimentalement par absorption UV-visible, même aussitôt après la mise en contact. Néanmoins, au travers de ces résultats, il apparait que même si la durée de vie de *t*-St$^{+\bullet}$ est courte, elle est assez longue pour permettre un transfert de trou afin de générer une paire électron-trou persistante. La présence de l'électron piégé est normalement difficilement attribuable. Toutefois, l'apparition de la large bande dans le proche infrarouge (~1150 nm) parallèlement à l'augmentation de l'intensité du CTC est similaire à ce qui a été déjà observé

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

précédemment après l'ionisation spontanée du *t*-St dans H-GaZSM-5. [8] Cette caractéristique spectrale a été attribuée à la signature spectrale d'un électron ou d'un trou. [9]

Afin de mieux comprendre l'origine des bandes observées dans le visible, l'échantillon *t*-St@H-AlBEA a été irradié 6 mois après le mélange en utilisant deux longueurs d'onde excitatrices à 495 et 610 nm correspondant aux maximums des deux bandes. L'évolution du système a alors été suivie par spectroscopie UV-visible résolue en temps. Bien qu'aucune cinétique de déclin ne soit réellement mise en évidence sur l'échelle de temps étudiée (10-400 µs), les spectres reconstruits montrent uniquement une bande centrée à 475 nm caractéristique du radical cation *t*-St$^{+\bullet}$ pour les deux longueurs d'ondes excitatrices (figure 2). La durée de vie du radical cation doit être supérieure à 1 seconde mais inférieure à 1 minute car *t*-St$^{+\bullet}$ n'a pas pu être observé à l'aide de la spectroscopie d'absorption UV-vis conventionnelle.

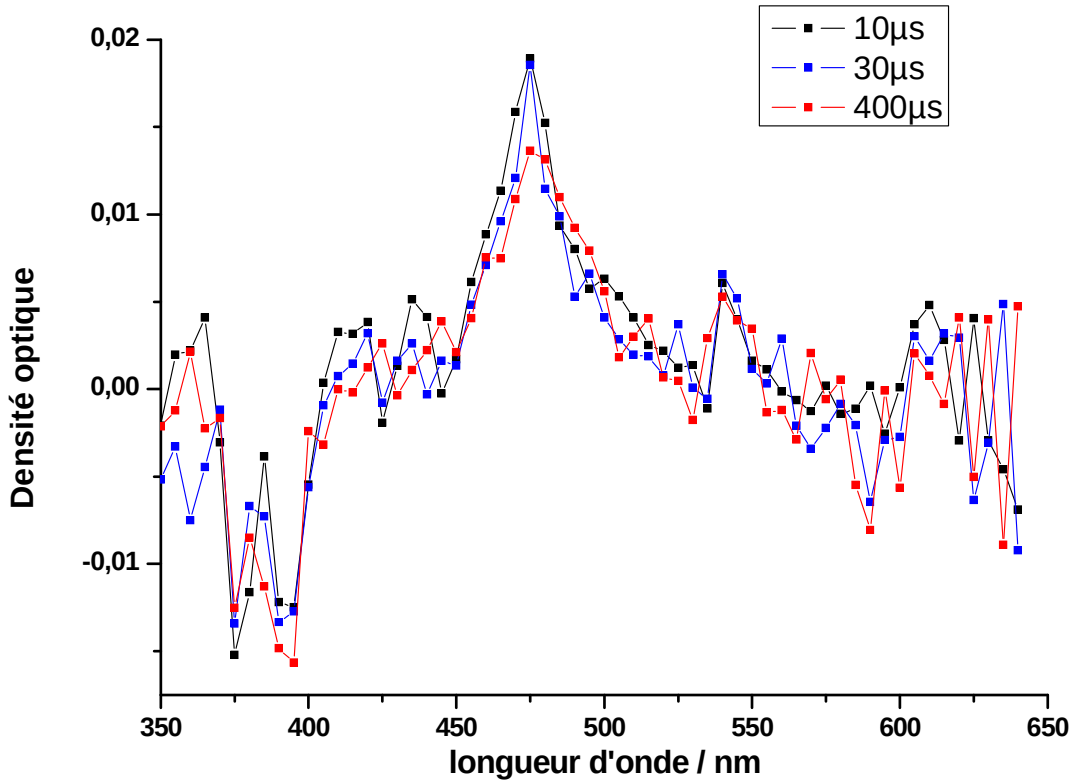


Figure 2 : Spectres d'absorption UV-visible transitoires en réflexion diffuse reconstruits pour différents temps (10, 30 et 400 µs) après excitation laser (495 nm) de *t*-St@H-AlBEA 6 mois après le mélange.

Notons qu'après irradiation à 300 nm 6 mois après le mélange, aucun signal caractéristique du radical n'a pu être détecté par l'une ou l'autre de ces deux techniques. L'absence de signal pour *t*-St$^{+\bullet}$ après excitation à 300 nm, longueur d'onde correspondant majoritairement à l'absorption de *t*-St neutre, indique que les molécules de *t*-St ne peuvent

© 2013 To[redacted]servés.

plus être considérées comme de simples molécules piégées dans leur forme neutre. A ce stade (6 mois), la molécule de *t*-St est supposée faire partie intégrante du CTC et, de ce fait, être soumise à un environnement électrostatique interne très élevé. En effet, après ionisation, l'électron éjecté est supposé être piégé loin de son site initial d'ionisation. Une telle compartimentalisation est censée réduire la vitesse de recombinaison. [10] Cette stabilité temporelle offre alors une plus grande probabilité d'avoir un transfert de trou dans les larges pores de la zéolithe beta afin de créer une paire électron-trou. [4,11, 12] Le CTC est donc constitué par une molécule non chargée à proximité immédiate du trou électronique positif. Ainsi, le signal de *t*-St$^{+\bullet}$ observé après excitation à 495 et 610 nm, bandes supposées du CTC, est supposé être dû à la transition électronique entre le trou électronique de la zéolithe et la molécule neutre à proximité et à la reformation du radical lors de la perturbation. Ce comportement entre la paire électron-trou (CTC) et la paire radical cation-électron a déjà été observé dans H-ZSM-5 et dans H-MOR après l'ionisation du *t*-St. [4]

Le confinement étant beaucoup plus lâche dans les canaux de la BEA par rapport aux autres zéolithes à canaux étudiées précédemment, la durée de vie du radical cation qui est donc a priori plus courte empêche la mise en évidence du processus d'ionisation initial par spectroscopie UV-vis classique. C'est pourquoi, afin de mettre en évidence la formation initiale du radical cation (475 nm) et écarter toute confusion avec la bande observée à 495 nm, la spectroscopie UV-visible par réflexion diffuse résolue en temps a été utilisée par excitation laser à 300 nm d'un nouvel échantillon 1 jour après l'adsorption de *t*-St. Les spectres obtenus montrent clairement une bande unique à 475 nm correspondant à *t*-St$^{+\bullet}$ dont le temps de vie est supérieur à 1 seconde mais inférieur à quelques minutes. L'observation du radical cation démontre l'existence d'un mécanisme réactionnel dans la BEA similaire à ceux ayant lieu dans les canaux plus étroits de la H-FER, H-ZSM-5 et H-MOR. [4] Ainsi, par analogie aux transferts d'électrons précédemment observés dans ces zéolithes, les bandes à 495 et 610 nm observées dans H-AlBEA peuvent être attribuées à la formation de deux complexes de transfert de charges se formant successivement.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

VI.1.2. Etude par résonance paramagnétique électronique

Le spectre RPE de la zéolithe H-AlBEA activée à 450 °C sous argon ne montre aucun signe détectable de la présence d'espèce paramagnétique. Après l'exposition de *t*-St avec H-AlBEA déshydratée, un large signal isotrope est détecté à g=2 sur le spectre RPE continu. Le signal obtenu est similaire à celui de *t*-St@H-MOR et ne montre aucune structure fine superposée correspondant à *t*-St$^{+\bullet}$ comme cela fut observé dans la H-ZSM-5 et H-FER. Le spectre 2D-HYSCORE enregistré 6 mois après le mélange de la molécule organique et de la zéolithe (figure 3) présente un motif nucléaire dans le cadran (+,+) correspondant aux faibles interactions entre les noyaux proches des centres paramagnétiques. Le spectre montre uniquement la présence d'un couplage proton à 14,6 Mhz, fréquence nucléaire de Larmor de ^{1}H. La contribution transversale correspondant au couplage hyperfin du proton est de 10 MHz. Cette valeur est similaire à celle obtenue pour la paire électron-trou des systèmes étudiés précédemment. [4,8]

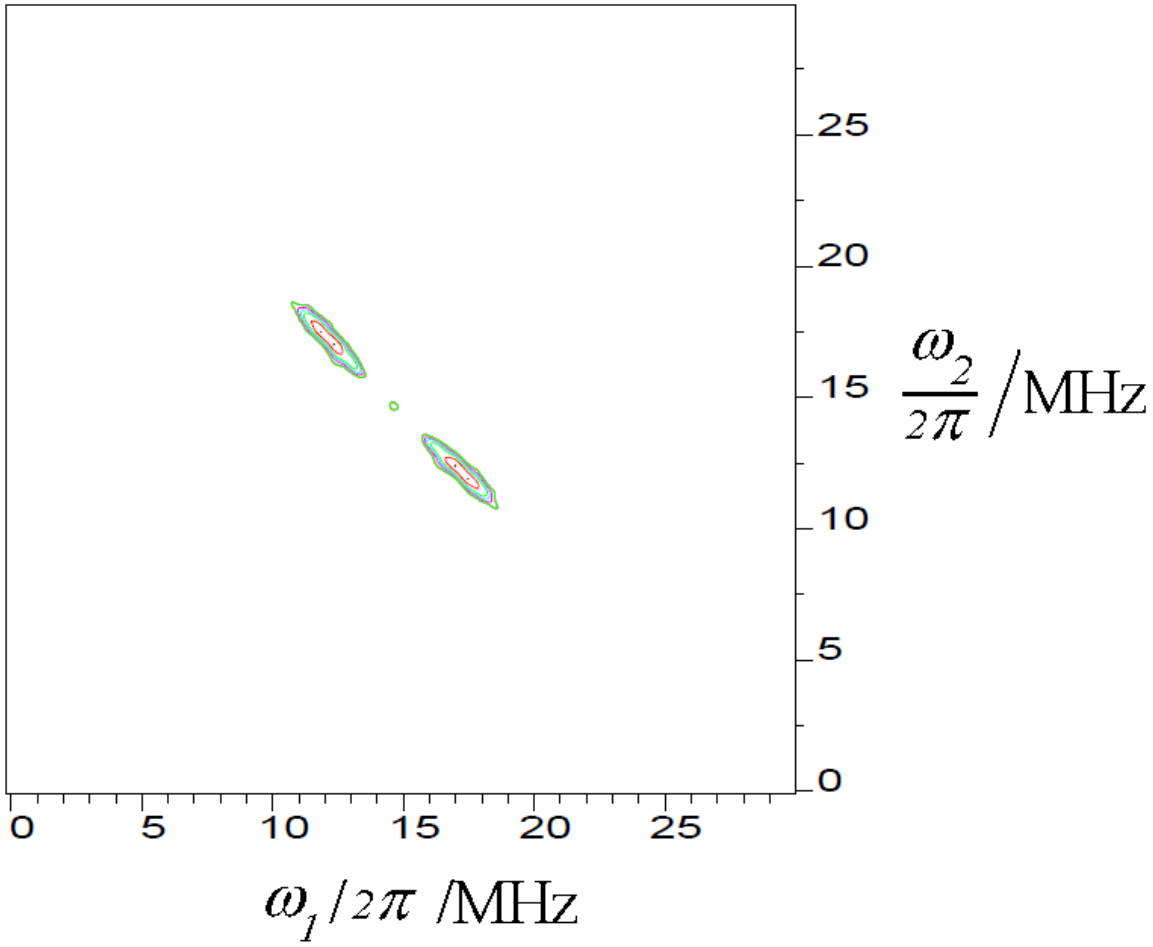


Figure 3 : Spectre 2D-HYSCORE enregistré 6 mois après le mélange de *t*-St avec H-AlBEA déshydraté. Le spectre a été enregistré à -270 °C (4,2 K).

© 2013 To[redacted]servés.

http://doc.univ-lille1.fr

VI.1.3. Etude par spectroscopie Raman

Le processus d'adsorption et de diffusion de *t*-St dans H-AlBEA a été aussi suivi durant plusieurs mois par spectroscopie FT-Raman (λ_{exc}=1064 nm). Les spectres enregistrés au cours du temps sont reportés sur la figure 4. Le spectre du *t*-St solide, qui sert de référence (figure 4, spectre a), montre des bandes à 1639, 1591, 1338, 1193 et 999 cm^{-1} caractéristiques des élongations centrale de C=C, de l'élongation aromatique C-C, de la déformation aromatique C-C-C, de l'élongation aromatique C-C, respectivement. [13,14] Après le mélange, l'intensité du pic observé à 1639 cm^{-1} diminue rapidement avec le temps et finit par complètement disparaitre après 3 semaines, preuve du fort taux d'ionisation de la molécule organique. Parallèlement, de nouvelles bandes apparaissent et des déplacements en nombres d'onde sont observés par rapport à leur position initiale. Après 2 mois, le spectre montre des bandes à 1603, 1589, 1352, 1337, 1182, 995 et 830 cm^{-1} (figure 4, spectre d). A partir de 3 mois, des bandes supplémentaires sont observées à 1625, 1560, 1360 cm^{-1} (figure 4, spectres f et g).

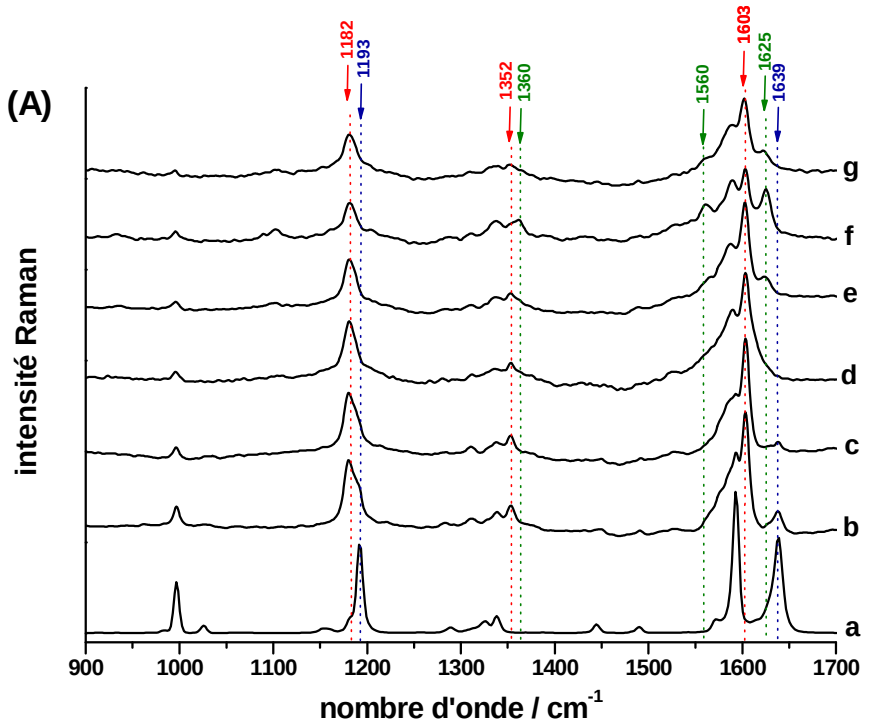


Figure 4 : Spectres FT-Raman enregistrés en fonction du temps après le mélange de *t*-St et de H-AlBEA: (a) *t*-St solide, (b) 4 jours, (c) 1 semaine, (d) 3 semaines, (e) 3 mois, (f) 5 mois, (g) 6 mois.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

L'évolution des spectres FT-Raman et des bandes observées dans cette expérience est similaire à ce qui a été obtenu après l'adsorption de *t*-St dans H-MFI ou dans H-MOR. [4] Comme cela a été démontré par spectroscopie UV-visible, nous retrouvons donc les deux stades d'évolution associés aux transferts d'électrons successifs et correspondants à deux types de CTC formés après la formation initiale du radical cation. Les caractéristiques spectrales associées à ces CTC mettant en jeu la molécule neutre de *t*-St à proximité des électrons non appariés sont probablement dues à l'abaissement de la symétrie locale et au champ électrostatique élevé autour des molécules. Les bandes de *t*-St$^{+\bullet}$ n'ont jamais été observées par FT-Raman en accord avec la courte durée de vie de l'espèce radicalaire et avec le rapide transfert d'électrons déduit des donnés obtenues par spectroscopie UV-visible.

VI.1.4. Ionisation spontanée du t-St dans H-AlBEA

Les données expérimentales obtenues grâce à la diffusion Raman mettent en évidence la disparition totale de la forme neutre de la molécule de *t*-St durant son adsorption dans le volume poreux de la zéolithe H-AlBEA. En particulier, la bande Raman caractéristique du *t*-St diminue rapidement et n'est plus détectée après 15 jours. Le parallèle est fait entre ce résultat, l'apparition d'intenses bandes dans le domaine du visible sur le spectre d'absorption UV-vis et surtout l'apparition d'un fort signal RPE qui augmente durant plusieurs mois. En conséquence, l'adsorption du *t*-St dans les canaux de H-AlBEA entraine l'ionisation de la molécule suivie d'une stabilisation des états de charges séparées sur de longues durées. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de l'adsorption de *t*-St dans les zéolithes H-FER, H-MFI, et H-MOR. Il a été démontré que non seulement l'ionisation se produit spontanément durant l'adsorption mais aussi que le comportement suivant la formation du radical cation dépend considérablement de la topologie de la zéolithe et spécifiquement du diamètre des canaux comme nous l'avons décrit dans le chapitre précédent. En effet, la cinétique de transfert de trou augmente avec le diamètre des pores. C'est pourquoi dans la H-MOR, *t*-St$^{+\bullet}$ est difficilement détectable puisque ce dernier disparait rapidement au profit de la formation du complexe de transfert de charge. Le même processus réactionnel mais en plus rapide est attendu dans H-AlBEA. En conséquence, le processus de transfert d'électrons est probablement trop rapide pour observer le radical cation spontanément généré. Ces phénomènes similaires dans les différentes zéolithes se retrouvent aussi dans l'observation de deux stades successifs dans l'évolution des systèmes *t*-St@H-AlBEA, *t*-St@H-MFI et *t*-St@H-MOR. Ces deux stades sont identifiés après la disparition du *t*-St$^{+\bullet}$ grâce aux

© 2013 To[redacted]servés.

http://doc.univ-lille1.fr

spectroscopies Raman et UV-visible et sont attribués à deux complexes de transferts de charges caractérisés par d'intenses signaux RPE et correspondant à deux environnements différents des électrons pour *t*-St•••AlO_4H^+ comme nous l'avons déjà décrit au chapitre précédent. La présence d'électrons non appariés piégés dans la structure zéolithique peut aussi être corrélée avec les modifications spectrales observées dans le domaine du proche infrarouge du spectre d'absorption autour de la bande correspondant à la première harmonique de l'élongation OH du groupement Si-OH-Al (voir figure 1). L'apparition d'une large bande peut être provoquée par une perturbation électronique du groupement zéolithique pontant induit par l'électron piégé ou par le trou à proximité d'un atome d'aluminium.

Les résultats présentés confirment la très grande stabilité des états de charges séparées générés à l'intérieur du volume microporeux de zéolithe à canaux. Cependant, l'influence de l'effet de confinement sur les transferts d'électrons est moins marquée que dans les zéolithes à canaux plus étroits comme ceux de la H-FER et de la H-MFI. Le comportement observé dans *t*-St@H-AlBEA est plus proche de celui reporté dans la H-MOR. [4]

Les réactions d'ionisations spontanées de molécules adsorbées dans les zéolithes acides et non-acides reportées dans la littérature montrent une dépendance liée à l'aptitude des molécules à s'ioniser et au pouvoir ionisant de l'hôte. [15,16] L'aptitude de la molécule à s'ioniser est associée à l'acidité de la zéolithe et à l'énergie de polarisation du site d'adsorption Al-$O^-(H^+)$-Si. Dans cette étude, les données expérimentales montrent que le potentiel d'ionisation de la phase gaz du *t*-St (P.I=7,65 eV) est assez faible pour permettre l'ionisation spontanée dans la H-AlBEA en dépit du fait que le confinement soit moins marqué que dans la H-FER, H-MFI et H-MOR. A noter que le traitement thermique effectué à 450 °C sous argon pour cet échantillon n'est pas supposé permettre la création de sites acides de Lewis additionnels.

Une molécule tige comme *t*-St sera adsorbée à proximité des parois poreuses de la zéolithe BEA et des sites acides mais assez éloignée des atomes d'oxygènes situés du coté opposé du canal de la zéolithe. En conséquence, la force du champ électrostatique local du site d'adsorption du *t*-St n'est pas assez élevée pour stabiliser *t*-$St^{+\bullet}$ à travers les interactions non covalentes et donc, les transferts d'électrons sont plus rapides. La valeur du pouvoir ionisant relativement élevée de *t*-$St^{+\bullet}$ (1,75 V / électrode au calomel en solution) par rapport au site donneur d'électron AlO_4H peut expliquer le transfert de trou observé entre *t*-$St^{+\bullet}$ et le groupement AlO_4H associé à proximité. [19]

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Le faible remplissage du *t*-St dans les pores de H-AlBEA, l'absence de toutes molécules de solvant stabilisant les espèces chargées, et la grande mobilité de *t*-St dans les canaux volumineux de la zéolithe sont autant de facteurs qui peuvent influencer la vitesse de transfert d'électron. Cependant, la formation de complexes de transfert de charges de très longues durées de vie et à fort rendement pourrait montrer que les électrons éjectés sont probablement piégés sur les atomes d'oxygènes du groupement AlO_4H^- assez loin du site initial d'ionisation du *t*-St prévenant la recombinaison directe. Ce résultat a déjà été décrit pour d'autres molécules polyaromatiques et est supposé être du à la compartimentalisation de charge.

A cause du large diamètre des pores de la zéolithe beta, d'autres réactions du *t*-St comme la dimérisation ou la polymérisation doivent être considérées. Jusqu'ici, aucune ressemblance n'a pu être trouvée entre les résultats spectraux présentés et les données reportées dans la littérature pour de telles espèces. La présence d'espèces actives en RPE n'est pas cohérente avec cette hypothèse.

Le mécanisme suivant peut être proposé pour décrire les résultats expérimentaux obtenus après le mélange de *t*-St solide et de H-AlBEA.

- L'adsorption a lieu en phase gaz par sublimation :

$$t\text{-St(gaz)} + \text{H-AlBEA} \rightarrow t\text{-St@H-AlBEA} \qquad \text{Eq. 1}$$

- La formation de $t\text{-St}^{+\bullet}$ intervient en parallèle de l'adsorption :

$$t\text{-St@H-AlBEA} \rightarrow t\text{-St}^{+\bullet}\text{@H-AlBEA}^{-\bullet} \qquad \text{Eq. 2}$$

- Le transfert de trou se produit rapidement et un complexe de transfert de charge (paire électron-trou) est créé :

$$t\text{-St}^{+\bullet}\text{@H-AlBEA}^{-\bullet} \rightarrow t\text{-St@H-AlBEA}^{-\bullet+\bullet}\ \text{(I)} \qquad \text{Eq. 3}$$

- Une fraction du complexe de transfert de charge de type I ($t\text{-St@H-AlBEA}^{-\bullet+\bullet}$ (I)) évolue par réorganisation vers un CTC de type II ($t\text{-St@H-AlBEA}^{-\bullet+\bullet}$ (II)) :

$$t\text{-St@H-AlBEA}^{-\bullet+\bullet}\ \text{(I)} \rightarrow t\text{-St@H-AlBEA}^{-\bullet+\bullet}\ \text{(II)} \qquad \text{Eq. 4}$$

© 2013 To[redacted]servés.

http://doc.univ-lille1.fr

VI.2. Effet de la nature du cation intra-réseau dans la zéolithe BEA

La même procédure que celle décrite dans le paragraphe précédent a été appliquée lors du mélange de *t*-St avec H-GaBEA et H-BBEA afin d'évaluer l'influence de l'hétéroatome de la structure zéolithique sur le processus de transferts d'électrons.

VI.2.1. Etude expérimentale

Les spectres d'absorption UV-visible enregistrés pendant plusieurs mois avec *t*-St@H-GaBEA sont présentés sur la figure 5.

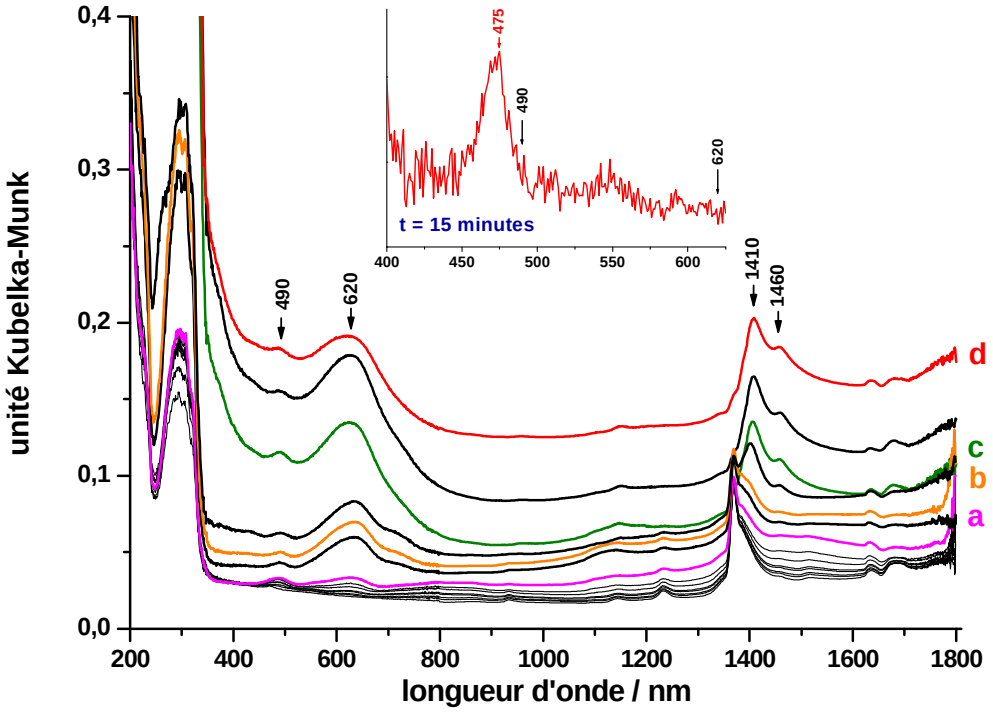


Figure 5 : Spectres d'absorption UV-visible en réflexion diffuse enregistrés en fonction du temps après la mise en contact de *t*-St avec H-GaBEA : (a) 2 jours, (b) 1 mois, (c) 1 an, (d) 1 an ½. Insert : 15 min.

Le spectre enregistré immédiatement après la mise en contact montre clairement une faible contribution du radical cation à 475 nm (figure 5, insert). Celle-ci n'est plus observée après 4 heures. Parallèlement, de nouvelles bandes augmentent progressivement avec le temps dans le domaine du visible à ~620 et 490 nm. L'intensité de la bande d'absorption à 620 nm

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

augmente significativement durant 1 an tandis que celle à 490 nm demeure relativement faible. Comparativement à ce qui a été observé avec *t*-St@H-AlBEA mais aussi avec *t*-St@H-MOR et *t*-St@H-ZSM-5, ces deux bandes d'absorption sont attribuées aux CTC. [4] D'autres changements sont aussi observés dans la région proche infrarouge du spectre avec l'apparition de nouvelles bandes à 1410 et 1460 nm. La position des bandes est identique à celle reportée après l'ionisation spontanée du *t*-St dans H-GaZSM-5 et peut correspondre à la signature spectrale d'électrons non appariés dans le réseau de H-GaBEA. [8] Les différences observées entre les positions des bandes d'absorption associées à ces électrons non appariés pour les zéolithes contenant Al et Ga semblent donc indépendantes de la structure de la zéolithe (Figures 1 et 5).

Après le mélange de *t*-St et H-BBEA, des changements sont aussi observés dans le spectre d'absorption mais ceux-ci se produisent plus lentement et restent très faibles par rapport à ce qui a été observé pour H-GaBEA et H-AlBEA (figure 6).

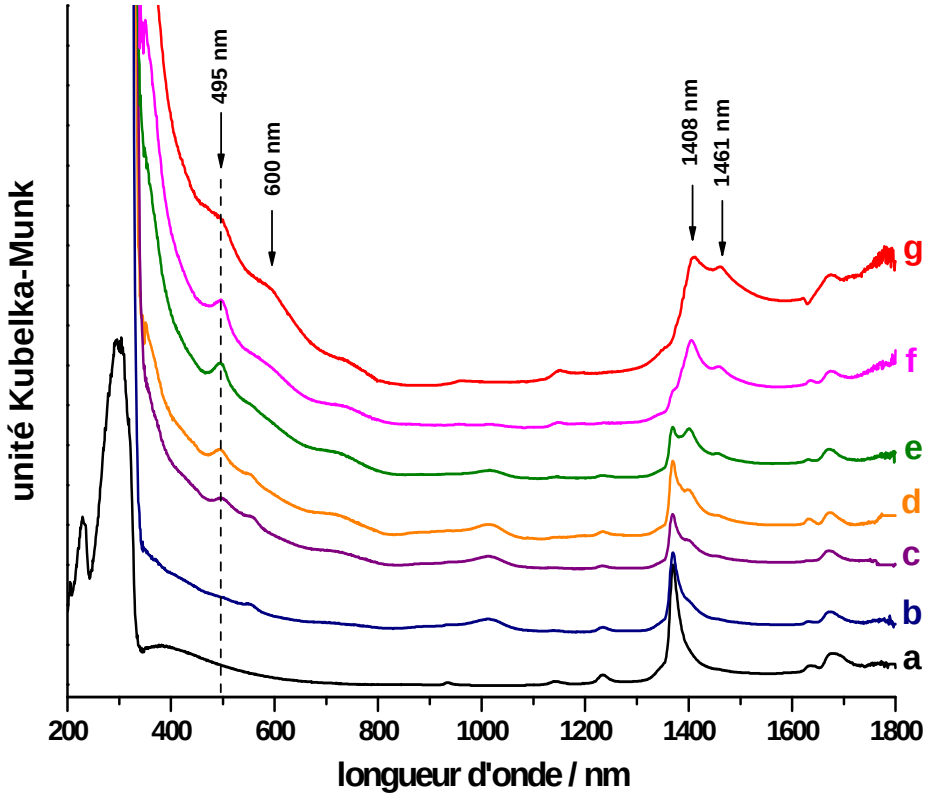


Figure 6 : Spectres d'absorption UV-visible en réflexion diffuse enregistrés en fonction du temps après la mise en contact de *t*-St avec H-BBEA : (a) 1 jour, (b) 2 semaines, (c) 1 mois, (d) 1 mois ½, (e) 3 mois, (f) 5 mois, (g) 7 mois.

© 2013 To[redacted]servés.

http://doc.univ-lille1.fr

Néanmoins, après 3 mois, une bande d'absorption est clairement observée à 495 nm et semble corrélée avec l'apparition d'une nouvelle contribution à 1408 et 1461 nm. Une faible et large bande d'absorption est aussi détectée à ~600 nm après 7 mois. Par conséquent, bien que le taux d'ionisation semble très faible dans H-BBEA, ces caractéristiques spectrales montrent une très grande analogie avec les données obtenues pour H-GaBEA et H-AlBEA et indiquent probablement que des processus de transferts de charges similaires ont lieu dans ces trois zéolithes. Une nouvelle fois, aucune évidence de la formation de *t*-$St^{+\bullet}$ n'a été observée dans la H-BBEA comme le démontre l'absence de signature spectrale à 475 nm dans le spectre initial. La formation de *t*-$St^{+\bullet}$ a néanmoins été mise en évidence par spectroscopie résolue en temps après excitation à 300 nm peu après la mise en contact.

Cette technique d'absorption transitoire a également été mise en œuvre 6 mois après le mélange de *t*-St avec H-GaBEA et H-BBEA en utilisant une longueur d'onde excitatrice λ=300 nm correspondant à la longueur d'onde d'absorption du *t*-St (figures 7 et 8).

Les cinétiques des déclins enregistrées entre 3 et 200 µs sur la gamme spectrale 350-650 nm sont présentées sur les figures 7B et 8B. Les spectres reconstruits montrent dans les deux cas la bande caractéristique du *t*-$St^{+\bullet}$ à 475 nm (figures 7A et 8A). Rappelons que des expériences similaires réalisées 6 mois après le mélange entre *t*-St et H-AlBEA n'avaient pas permis d'observer le moindre signal. La concentration spectrale de *t*-$St^{+\bullet}$ diminue dans H-GaBEA et H-BBEA sur l'échelle de temps étudiée. De ce fait, pour déterminer les temps de vie respectifs du radical, les déclins des concentrations spectrales normalisées ont été simulés à l'aide du modèle cinétique hétérogène d'Albery (figures 7B et 8B). Les temps de vies de *t*-$St^{+\bullet}$ sont de 48 (k=0,021 μs^{-1}) et 25 µs (k=0,040 μs^{-1}) dans H-GaBEA et H-BBEA, respectivement. La durée de vie plus longue de *t*-$St^{+\bullet}$ observée pour H-GaBEA que pour H-BBEA montre la plus grande aptitude de H-GaBEA à stabiliser les états de charges séparées. Ces résultats témoignent du caractère stabilisant de la structure vis-à-vis du radical cation. En effet, après ionisation et formation du radical, la recombinaison directe et le transfert de charges peuvent avoir lieu. Le piégeage plus fort de l'électron éjecté en présence de gallium par rapport au bore est supposé favoriser le transfert de trou pour induire la formation de la paire électron-trou.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

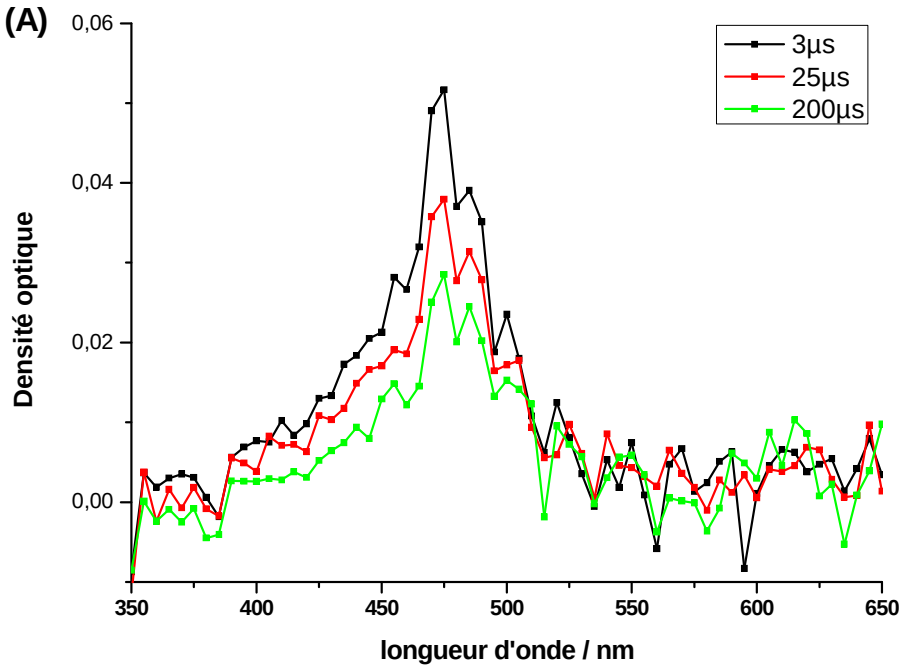


Figure 7A : Spectres d'absorption UV-visible transitoires en réflexion diffuse reconstruits pour différents temps suivant l'excitation laser à 300 nm de *t*-St/H-GaBEA 6 mois après le mélange.

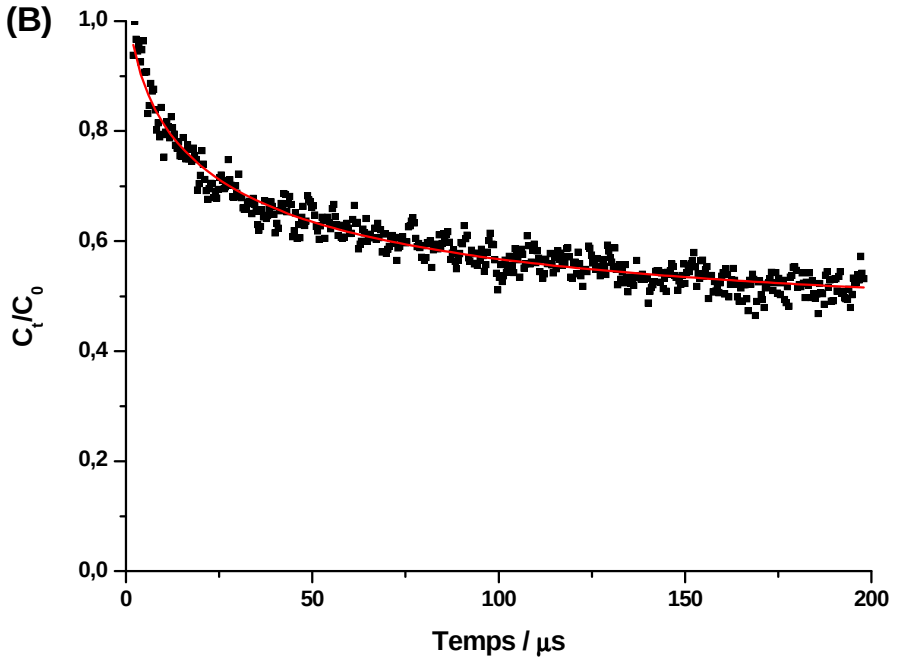
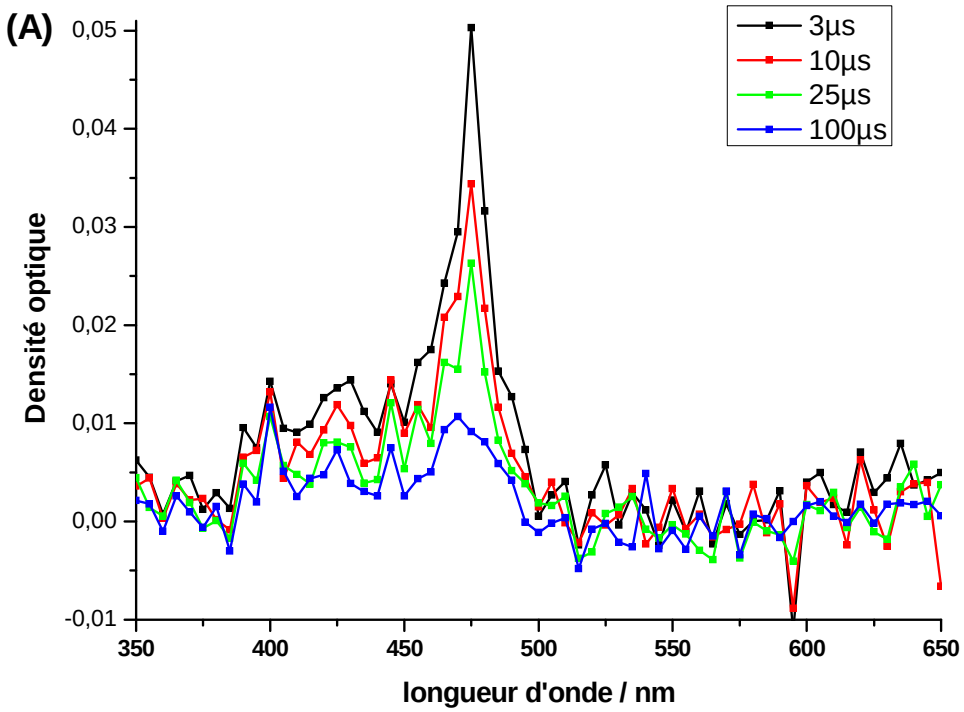


Figure 7B : Cinétique normalisée du déclin de *t*-St$^{+\bullet}$ enregistrée à 475 nm suivant l'excitation laser à 300 nm réalisée 6 mois après le mélange. La courbe rouge représente le meilleur déclin simulé utilisant la fonction d'Albery ; les carrés représentent les points expérimentaux.

© 2013 To[redacted]servés.



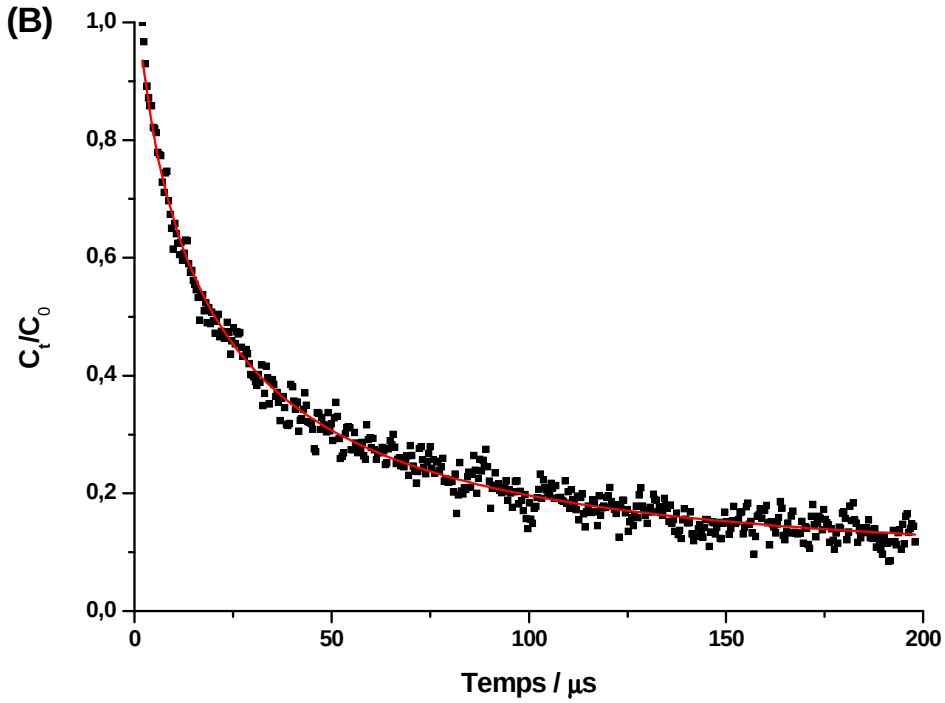


Figure 8 : (A) Spectres d'absorption UV-visible transitoires en réflexion diffuse reconstruits pour différents temps suivant l'excitation laser à 300 nm de *t*-St/H-BBEA 6 mois après le mélange. (B) Cinétique normalisée du déclin de *t*-St$^{+\bullet}$ enregistrée à 475 nm suivant l'excitation laser à 300 nm réalisée 6 mois après le mélange. La courbe rouge représente le meilleur déclin simulé utilisant la fonction d'Albery ; les carrés représentent les points expérimentaux.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Les spectres RPE bruts des zéolithes H-GaBEA et H-BBEA activées à 450 °C sous argon ne montrent aucun signal correspondant à des espèces paramagnétiques. Immédiatement après exposition de *t*-St sous forme de poudre à H-GaBEA déshydratée, un large signal isotrope est détecté autour de g=2 du spectre RPE continu. Le signal est similaire au spectre obtenu après le mélange de *t*-St avec H-MOR ou avec H-AlBEA et ne montre aucune superposition correspondant au *t*-St$^{+\bullet}$ comme cela a été observé dans la H-ZSM-5. Plusieurs semaines après le mélange de *t*-St et de H-BBEA, un signal RPE en onde continue très peu intense mais large a été observé. L'intensité de ce dernier n'augmente pas significativement au cours du temps. La figure 9 montre les spectres Echo Field Sweep (EFS) enregistrés à -269 °C, 6 mois après le mélange de *t*-St avec H-AlBEA (ligne noire) et de H-GaBEA (ligne bleue) et 7 mois après celui de *t*-St avec H-BBEA (ligne rouge) respectivement. Ces spectres consistent en des gaussiennes de 7 à 8 G de large avec des valeurs de g égales à 2,0032 pour H-AlBEA, 2,006 avec H-GaBEA et 2,007 avec H-BBEA. Les intensités relatives mesurées pour chacun des systèmes démontrent que le taux d'ionisation du *t*-St est plus faible dans H-GaBEA que dans H-AlBEA et encore plus faible dans H-BBEA. Les taux d'ionisation relatifs déduits de ces données indiquent que la quantité d'électrons non appariés dans H-GaBEA et H-BBEA correspond approximativement à ~30 et 5% respectivement de la quantité relevée pour H-AlBEA. Cette tendance est en accord avec l'acidité relative des sites Al, Ga et B (vide infra).

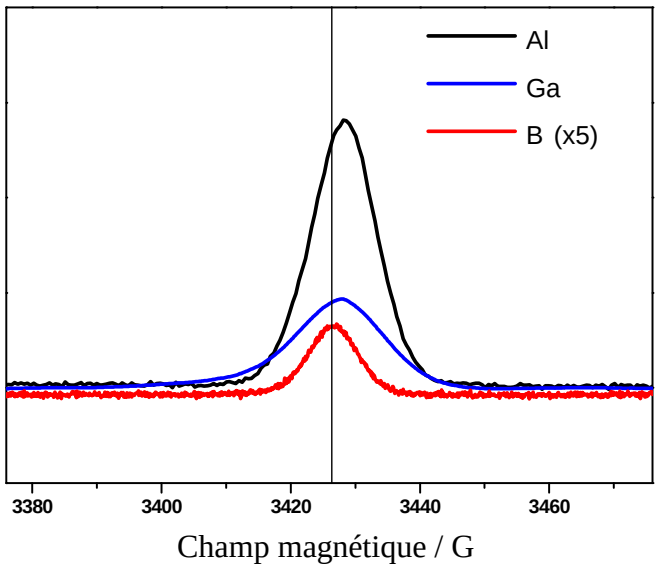


Figure 9 : Spectres Echo Field Sweep (EFS) enregistrés à -269 °C plusieurs mois après le mélange de *t*-St pour H-AlBEA (6 mois), H-GaBEA (6 mois) et H-BBEA (7 mois).

© 2013 To[redacted]servés.
http://doc.univ-lille1.fr

Les spectres 2D-HYSCORE obtenus 1 semaine après le mélange du *t*-St avec H-GaBEA sont présentés sur la figure 10.

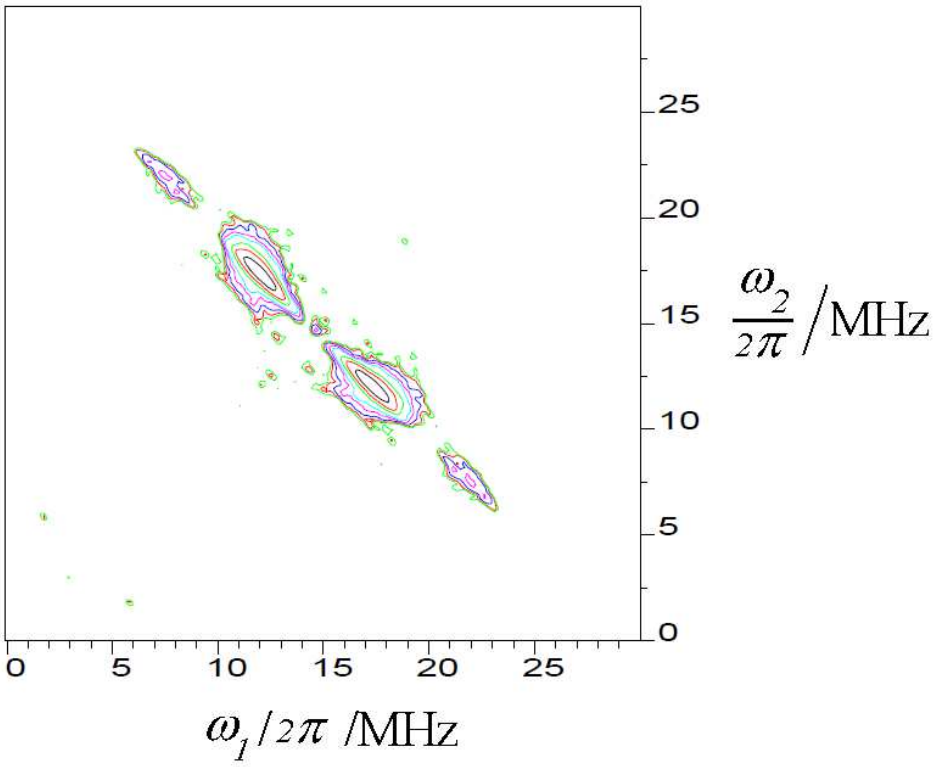


Figure 10 : Spectre 2D-HYSCORE enregistré 1 semaine après le mélange de *t*-St avec la zéolithe H-GaBEA préalablement déshydratée. Le spectre a été enregistré à -269 °C avec une valeur de τ de 208 ns.

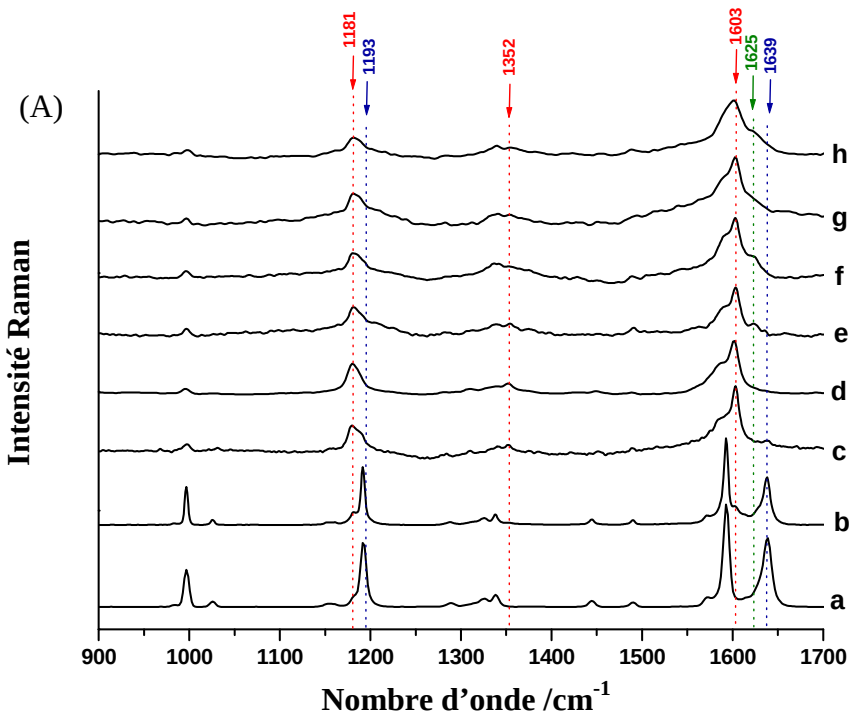
Deux paires de pics transversaux sont observées. La première paire centrée à la fréquence nucléaire du proton, ayant pour coordonnées (20,10) et (10,20) MHz, montre un déplacement provenant d'un tenseur dipolaire hyperfin. Une valeur de 2,4 MHz est mesurée et, en utilisant l'approximation d'un point unique dipolaire $T=g_e.g_n.\beta_n.\beta_e/hr^3$, cette valeur peut correspondre à une distance électron-proton de 3,2 Å. La seconde paire a pour coordonnées (6,2, 23,8) et (23,8, 6,2) MHz et peut provenir d'une faible quantité de *t*-$St^{+\bullet}$ résiduel toujours présent dans le système à ce stade de l'évolution. Cette caractéristique est confirmée par 2 faibles pics centrés à 3,7 MHz, indiquant un couplage de 5 MHz avec le carbone. A cause de la très faible quantité d'espèces radicalaires formées dans H-BBEA, aucune expérience HYSCORE n'a pu être réalisée sur cet échantillon.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Le processus d'adsorption a été aussi suivi par spectroscopie FT-Raman (figure 11). Les spectres enregistrés pendant plusieurs mois après le mélange de *t*-St et H-GaBEA sont identiques à ceux reportés pour H-AlBEA, même si l'évolution du système apparait être légèrement plus lente avec H-GaBEA (figure 11A). La disparition totale du pic caractéristique de la molécule neutre à 1639 cm^{-1}, l'apparition de nouvelles bandes à 1603, 1591, 1351, 1339 et 1181 cm^{-1} après 1 mois ½ et l'émergence d'une autre bande à 1625 cm^{-1} après 3 mois ½ ont aussi été observées en fonction du temps avec H-AlBEA. A l'opposé, avec H-BBEA la bande à 1639 cm^{-1} ne disparait jamais sur l'échelle de temps étudiée puisque celle-ci est toujours très intense après 7 mois (figure 11 B). Ce résultat démontre qu'une certaine proportion de molécules de *t*-St demeure sous forme neutre lors de l'adsorption dans H-BBEA. Néanmoins, l'évolution spectrale montre un comportement similaire à celui reporté avec les atomes d'Al et de Ga. En particulier, l'augmentation marquée du pic à 1625 cm^{-1}, qui a été attribuée à une étape secondaire dans l'évolution de H-AlBEA et H-GaBEA, a lieu plus rapidement dans H-BBEA. Ce résultat peut paraitre surprenant mais est en accord avec les spectres UV-vis montrant une contribution prépondérante à 490-495 nm et non à 610-620 nm, comme cela est observé pour H-AlBEA et H-GaBEA. La bande à 495 nm est en effet associée avec la seconde phase de l'évolution du CTC. Ces deux stades ont été attribués aux électrons ayant différents environnements, mais aucune autre expérience n'a été réalisée afin d'expliquer pourquoi ce 2ème stade est plus facilement stabilisé dans H-BBEA que dans H-AlBEA et H-GaBBEA. Après 1 an, le spectre Raman de H-BBEA montre de nouveau les caractéristiques spectrales de la forme neutre de *t*-St en accord avec le phénomène de recombinaison de charges.

© 2013 To[redacted]servés.
http://doc.univ-lille1.fr



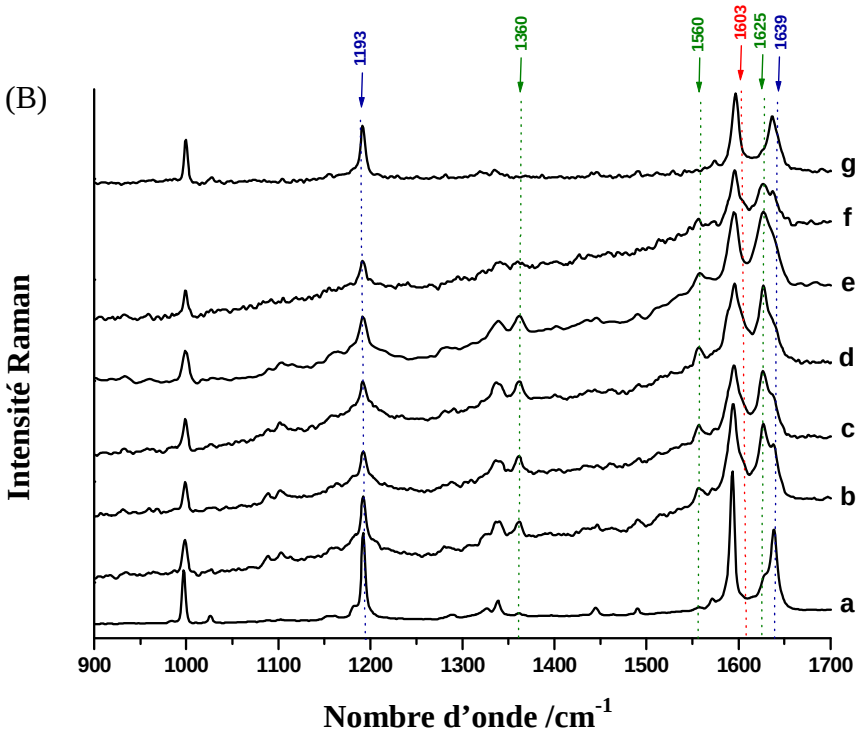


Figure 11 : (A) Spectres FT-Raman enregistrés en fonction du temps après le mélange de *t*-St et H-GaBEA déshydratée à 450 °C. (a) *t*-St solide, (b) 5 jours, (c) 1 semaine, (d) 1 mois ½, (e) 3 mois ½, (f) 5 mois, (g) 6 mois, (h) 9 mois. (B) Spectres FT-Raman enregistrés en fonction du temps après le mélange de *t*-St et de H-BBEA déshydratée à 450 °C. (a) *t*-St solide, (b) 1 mois, (c) 2 mois, (d) 3 mois, (e) 4 mois, (f) 7 mois, (g) 1 an. Les raies Raman caractéristiques de *t*-St neutre sont indexées en bleu tandis que les raies correspondant aux complexes de transfert de charge de type (I) et de type (II) sont en rouge et vert, respectivement.

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

VI.2.2. Effet de la substitution du cation intra-réseau de Si par Al, Ga et B

Après le mélange de *t*-St et H-GaBEA, les résultats obtenus expérimentalement mettent en évidence l'ionisation spontanée du *t*-St durant l'incorporation. Les spectres d'absorption UV-vis, enregistrés durant plusieurs mois après la mise en contact, démontrent la formation initiale de *t*-St$^{+\bullet}$ suivie d'un rapide transfert de trou pour former des CTC stables dans le temps. Les caractéristiques spectrales de ces espèces sont très proches de celles obtenues pour *t*-St@H-AlBEA. Les spectres UV-vis montrent l'apparition de deux nouvelles bandes dans le domaine du visible centrées à environ 490 et 620 nm et attribuées aux CTC. La disparition de la bande à 1639 cm^{-1} de la molécule de *t*-St isolée sur le spectre Raman indique une conversion élevée du *t*-St, et l'observation d'un fort signal RPE sur le spectre en onde continue est en accord avec une ionisation significative du *t*-St. Un comportement similaire est observé pour *t*-St@H-BBEA mais le taux d'ionisation est beaucoup plus faible. Les données montrent clairement une diminution de l'ionisation selon l'ordre suivant B << Ga < Al. La tendance observée pour Al, Ga, B est en accord avec l'acidité relative des sites acides de Brønsted formés par les différents cations trivalents de la structure zéolithique qui décroit de l'Al au B. De plus, les expériences résolues en temps démontrent clairement la plus longue durée de vie du *t*-St$^{+\bullet}$ photoinduit dans H-GaBEA que dans H-BBEA. Ces observations n'expliquent cependant pas les changements dans le proche infrarouge des spectres UV-visible de H-BBEA aux temps longs. Ces changements tendraient à indiquer que tous les sites hydroxyles internes de H-BBEA sont affectés par la présence des espèces radicalaires dans l'échantillon, même ci ce dernier contient moins d'espèces radicalaires que les deux autres. A ce jour, il n'y a pas d'explication claire à ces changements spectraux.

La coordination du bore au réseau de la zéolithe BEA est certainement différente de celle de l'Al et du Ga et peut être mise en avant pour expliquer la plus faible ionisation observée ici. Dans la forme protonique et dans des échantillons déshydratés, le B est trigonal et non tétraédrique. De ce fait, il existe une distance plus longue entre le B et le groupe SiOH du couple B$^{\cdots}$O(H)-Si, obligeant les silanols à se comporter presque comme des espèces Si-OH de surface. L'adsorption de *t*-St pourrait en outre provoquer aussi une perturbation des sites B$^{\cdots}$O(H)-Si au point que le bore pourrait devenir tétraédrique. Or, en examinant les spectres FTIR en réflexion diffuse de *t*-St@H-BBEA et de H-BBEA, aucun changement de la bande à 1400 cm^{-1}, correspondant au bore sous forme trigonale dans la structure, n'a été observé. [20] Sur la base de cette observation, un changement de la coordination du bore

© 2013 To[redacted]servés.
http://doc.univ-lille1.fr

durant l'adsorption du *t*-St est exclu. Enfin, en s'appuyant sur les résultats de la diffraction des rayons X, il apparaît que la structure comportant du gallium est très similaire à celle contenant Al et entraine des liaisons T-O légèrement plus longues que pour l'aluminium. Ces résultats sont en accord avec les faibles différences observées pour Ga et Al. En revanche, pour le bore, de par sa coordinance trigonale, les différences, notamment en termes d'ionisation, sont plus marquées.

En résumé, nous avons montré que dans les zéolites beta et mordenite, où le confinement du *t*-St dans les pores est plus lâche que dans les pores de la ferrierite ou de la ZSM-5, les transferts d'électrons sont plus rapides après formation du radical cation *t*-St$^{+\bullet}$. La capture d'un électron du réseau de la zéolithe par l'espèce radicalaire déficitaire en électron induit la formation d'un complexe de transfert de charge très stable dans le temps. Dans la zéolithe faiblement acide H-BBEA, le processus est lent et un faible taux de radical cation est observé. Dans la H-GaBEA, les vitesses de transferts d'électrons et de formation du CTC sont plus lentes que dans H-AlBEA, mais le maximum du taux d'ionisation est toujours comparable aux résultats observés pour H-AlBEA. La vitesse d'ionisation du *t*-St plus lente dans la zéolithe H-GaBEA permet l'observation directe du radical cation *t*-St$^{+\bullet}$, intermédiaire de réaction. La nature acceptrice d'électrons de la surface interne des zéolithes acides et les interactions avec les espèces adsorbées montrent des comportements similaires à ceux observés pour des molécules ayant des propriétés donneuses d'électrons dissoutes dans des solvants électrophiles. [21-23]

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

[1] R. F. Lobo, A. Moissette, M. Hureau, S. Carré, H. Vezin, A. Legrand, *J. Phys. Chem. C* 116 **(2012)** 14480-14490

[2] K. A. Al-Majnouni, N. D. Hould, W. W. Lonergan, D. G. Vlachos,R. F. Lobo, *J. Phys. Chem. C* 114 **(2010)** 19395

[3] C. Fild, D. F. Shantz, R. F. Lobo, H. Koller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 **(2000)** 3091-3098

[4] M. Hureau, A. Moissette, H. Vezin, C. Brémard, M. Orio, *J. Phys. Chem. C* 116 **(2012)** 1812

[5] H. Vezin, A. Moissette, M. Hureau, C. Brémard, *ChemPhysChem* 7 **(2006)** 2474

[6] A. Moissette, C. Brémard, M. Hureau, H. Vezin, *J. Phys. Chem. C* 111 **(2007)** 2310

[7] F. Gessner, J. C. Scaiano, *J. Photochem. Photobiol. A* 67 **(1992)** 91

[8] A. Moissette, R. F. Lobo, H. Vezin, K. A. Al-Majnouni, C. Brémard, *J. Phys. Chem. C* 114 **(2010)** 10280

[9] D. P. Wernette, A. S. Ichimura, S. A. Urbin, J. L. Dye, *Chem. Mater.* 15 **(2003)** 1441

[10] M. A. O'Neill, F. L. Cozens, N. P. Schepp, *J. Phys. Chem. B* 105 **(2001)** 12746

[11] F. Belhadj, A. Moissette, C. Brémard, M. Hureau, Z. Derriche, *ChemPhysChem* 12 **(2011)** 1378

[12] S. Marquis, A. Moissette, M. Hureau, H. Vezin, C. Brémard, *J. Phys. Chem. C* 111 **(2007)** 17346

[13] S. Schneider, C. Scharnagl, R. Bug, G. Baranovic, Z. Meic, *J. Phys. Chem.* 96 **(1992)** 9748

[14] W. Hub, U. Kluter, S. Schneider, F. Dorr, J. D. Oxman, F. D. Lewis, *J. Phys. Chem.* 88 **(1984)** 2308

[15] H. Garcia, H. D. Roth, *Chem. Rev.* 102 **(2002)** 3947

[16] S. Marquis, A. Moissette, H. Vezin, C. Bremard, *C. C. R. Chim.* 8 **(2005)** 419

© 2013 To[redacted]servés.

[17] M. J. Nash, A. M. Sough, D. W. Fickel, D. J. Doren, R. F. Lobo, *J. Am. Chem. Soc.* 130 **(2008)** 2460

[18] J. H. Yun, R. F. Lobo, *Microporous Mesoporous Mater.* 155 **(2012)** 82

[19] S. Samori, M. Hara, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Photochem. Photobiol. A* 179 **(2006)** 115

[20] D. Scarano, A. Zecchina, S. Bordiga, F. Geobaldo, G. Spoto, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzalo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89 **(1993)** 4123

[21] G. A. Olah, D. A Klumpp, *Acc. Chem. Res.* 37 **(2004)** 211

[22] D. A. Forsyth, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* 98 **(1976)** 4086

[23] K. K. Laali, E. Gelerinter, R. J. Filler, *Fluorine Chem.* 53 **(1991)** 107

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Annexe

Protocoles de synthèse des zéolithes T-BEA (T= Al, Ga, B)

1) Al-BEA

Les réactifs utilisés pour la préparation de Al-BEA sont le tetraethyl orthosilicate (TEOS ; Sigma-Aldrich, 98%), 35% massique d'hydroxyde de tetraethylammonium dans l'eau (TEAOH, Alfa-Aesar) et du triethoxide d'aluminium (Strem Chemicals, 99%). La solution a été préparée afin d'obtenir la composition molaire suivante : 1 TEOS/ 20 H_2O/ 0,5 TEAOH/ 0,07 $Al(OCH_2CH_3)_3$. La préparation des solutions de synthèse se décompose en deux étapes. Tout d'abord, tous les composés sont mélangés, excepté $Al(OCH_2CH_3)_3$, et la solution agitée jusque l'hydrolyse du TEOS (~2h). Ensuite, $Al(OCH_2CH_3)_3$ est ajouté au mélange et la solution agitée pendant 24 h. Celle-ci est ensuite chauffée à 120 °C sans agitation afin d'initier la réaction de synthèse de la zéolithe BEA. Le solide obtenu est séparé de la solution à l'aide d'une centrifugeuse *RC 6 plus* avec un rotor *HB-6* (Sorvall) et des tubes de 50 mL *FEP* (Nalgene) opérant à 12000 tours par minute pendant 2 h. Après la séparation, la zéolithe est re-dispersée dans l'eau déionisée à l'aide d'un bain à ultrason et d'un agitateur (Fischer). La procédure de centrifugation est répétée jusqu'à temps que le liquide surnageant ait une conductivité inférieure à 200 µS/cm/g de zéolithe. Une fois le produit de la synthèse lavé, la zéolithe est séchée à 120 °C pendant 2 h avant d'être calcinée à 550 °C pendant 8 heures en utilisant une montée de température de 2 °C/ min. Les échantillons calcinés sont ensuite échangés par l'ammonium en utilisant une solution à 0,1 M de nitrate d'ammonium à 80 °C afin d'obtenir un taux de chargement inférieur à 0,02% massique. [1]

2) Ga-BEA

La zéolithe Ga-beta a été synthétisée en solution à partir :

- d'un gel de silice (150-230 mesh) comme source de silicium
- TEAOH (Alfa Aesar, 35 % massique) comme agent directeur de la structure de la beta
- et de nitrate de gallium (Strem, 99,99%) comme source du cation intra-réseau.

© 2013 To[redacted]servés.
http://doc.univ-lille1.fr

La composition molaire du gel obtenue est 0,1 Na_2O/ 0,021 Ga_2O_3/ 1 SiO_2/ 0,2 $(TEA)_2O$/ 15 H_2O. La réalisation de la synthèse se déroule comme précédemment en deux étapes. Premièrement, le gel de silice est dissout dans 55 % d'eau, 30 % d'hydroxyde de sodium et dans (TEA)OH (solution 1). Le mélange est agité pendant deux heures. Le nitrate de gallium est dissout avec le reste d'eau et de Na_2O (solution 2). Ensuite, les solutions 1 et 2 sont mélangées et agitées vigoureusement. Le gel de synthèse est ensuite chauffé à 135 °C pendant 10 jours dans un autoclave Teflon-lined (Parr Instrument Company). A la fin de la synthèse, le produit obtenu est collecté par filtration et lavé à l'eau déionisée puis calciné à 550 °C pendant 7 heures pour enlever l'agent directeur de la structure. La forme NH_4-Ga-BEA est obtenue par deux échanges cationiques entre 1g de zéolithe et une solution à 0,1 M de NH_4NO_3 à 80 °C. [2]

3) B-BEA

La zéolithe bore-beta a été synthétisé à partir

- d'un gel de silice (150-230 mesh) comme source de silicium
- de $Na_2B_4O_7$ (Aldrich) comme source de bore
- TEAOH (Alfa Aesar, 35 % massique) comme agent directeur de la structure de la beta
- et du DDB(OH) (bis(1,4-diazabicyclo[2.2.2]ocyl)-1,4-butane dihydroxyde)

DDB(OH) a été synthétisé de la manière suivante : 20 g de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (Aldrich) sont dissouts dans 500 mL d'acétone (Aldrich). Ensuite, 7,1 g de 1,4-dibromobutane (Aldrich) dans 100 mL d'acétone sont ajoutés progressivement pendant 2 h à la solution précédente. Après 2 jours, le précipité est filtré, lavé avec de l'acétone et séché sous vide. Le solide obtenu est ensuite dissout dans l'eau déionisée. L'échange ionique entre $DDB(Br)_2$ et la forme hydroxyde avec un excès (7x) d'Amberlite IRA 400 (Fuka) permet de remplacer 95% de Br^- par OH^-. [3]

La composition molaire du gel obtenue est 1 SiO_2/ 0,017 $Na_2B_4O_7$•10 H_2O/ 0,28 $DDB(OH)_2$/ 60 H_2O. La synthèse se déroule comme suit : 240 mg de $Na_2B_4O_7$•10 H_2O sont dissout dans 20,8 mL d'une solution à 0,5M de DDB(OH) et 32,6 mL d'eau déionisée. La solution est agitée pendant 30 min puis 7,76 g de TEOS sont ajoutés à la solution qui est à nouveau agitée durant 1 heure jusqu'à l'hydrolyse complète du TEOS. La solution est placée

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

dans un autoclave et chauffée à 160 °C sous rotation (60 rpm) pendant 7 jours. Le solide est séparé par centrifugation et calciné à 550 °C. La forme ammonium est obtenue par échange ionique entre la zéolithe B-BEA et une solution à 0,1 M de NH_4NO_3. [1]

Les échantillons Al/B/Ga-BEA ont été caractérisés par diffraction des rayons-X sur poudre (diffractomètre Philips X'Pert) et par les isothermes de sorption de N_2 afin de confirmer la pureté et la qualité des échantillons obtenus.

© 2013 To[redacted]servés.
http://doc.univ-lille1.fr

Conclusion

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Conclusions et perspectives

L'ensemble des expériences présentées dans ce mémoire démontre d'abord qu'il est possible de synthétiser des nanoclusters de semi-conducteurs (TiO_2 ou ZnS) dans des zéolithes à canaux par échange cationique entre le cation compensateur de charge de la zéolithe et un précurseur de TiO_2 ou ZnS. Cependant, les résultats des différentes techniques de caractérisation démontrent que l'adsorption de ces clusters n'est pas toujours très homogène et peut n'être observée que sur la surface externe dans certains cas alors que pour d'autres, l'adsorption peut avoir lieu aussi bien à l'intérieur du volume poreux qu'en surface. La morphologie de la zéolithe, et plus particulièrement l'ouverture et le diamètre des pores, apparait bien évidemment comme le facteur déterminant des sites d'adsorption des clusters des matériaux semi-conducteurs. Par microscopie électronique à transmission (MET), il a été observé que pour des zéolithes dont le diamètre des pores est inférieur à 6 Å comme dans la ferrierite ou la ZSM-5, TiO_2 se trouve majoritairement sur la surface externe sous forme de nanoparticules d'environ 5 nm dispersées de façon hétérogène. Dans la mordenite et la faujasite, zéolithes possédant des diamètres de pores supérieurs à 6 Å, le TiO_2 a été localisé à la fois en surface et à l'intérieur du volume poreux. En surface, les nanoparticules sphériques ont des tailles d'environ 5 nm et sont réparties de manière hétérogène pour la mordenite alors que la faujasite semble être ''enrobée'' par les particules de TiO_2 réparties homogènement. Notons néanmoins que les particules de TiO_2 n'ont jamais pu être observées directement à l'intérieur des zéolithes à partir des seuls clichés MET. Cependant, les résultats des analyses EDX, réalisées sur des zones où seuls les canaux et cavités des zéolithes sont visibles et donc où n'apparait pas TiO_2, montrent la présence de titane qui de ce fait, est très probablement présent au cœur du volume poreux de la zéolithe. La microscopie électronique a aussi été décisive pour déterminer la phase sous laquelle se forme TiO_2. Cette information est importante car la phase anatase de TiO_2 possède de meilleures propriétés semi-conductrices que la phase rutile. Or, l'imagerie haute résolution a montré, grâce à la transformée de Fourier des images des nanoparticules, que les distances des plans cristallins observées sont caractéristiques de l'anatase. Seul TiO_2 synthétisé à partir de $TiCl_3$ dans la ZSM-5 montre la coexistence des deux phases anatase (particules sous forme sphérique) et rutile (particules sous forme de baguettes).

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Les mêmes tendances sont observées avec ZnS qui est présent dans la mordenite sous forme de nanoparticules sphériques (~ 3 nm) réparties de façon hétérogène en surface. ZnS est aussi présent au cœur du volume poreux comme l'a prouvé l'analyse EDX. Malheureusement, il est impossible de distinguer la phase sphalérite de ZnS de la phase wurtzite à partir des images HRTEM puisque les distances des plans cristallins sont trop proches.

L'apport des autres techniques de caractérisation a permis de compléter ces informations et de préciser l'état du système avant adsorption de la molécule sonde au sein du réseau poreux. Ainsi par absorption infrarouge, nous avons pu mettre en évidence le caractère acide ou non de la zéolithe. Les synthèses réalisées à partir de l'oxalate d'ammonium de titane et de $TiCl_3$ entrainent le remplacement du cation compensateur de charge de départ par un proton. En revanche, quand les synthèses sont mises en œuvre avec de l'oxalate de potassium de titane pour TiO_2 et selon les méthodes 1 et 2 pour ZnS, les cations compensateurs de charges sont respectivement le potassium et le sodium comme le confirme les données XPS.

Cette dernière technique permet également de déterminer la quantité de Ti ou de Zn incorporée et par conséquent la présence de TiO_2 ou ZnS dans les différentes zéolithes étudiées. La teneur en Ti ou Zn semble fortement dépendante de la nature du précurseur en plus du type de structure de la zéolithe. Pour des concentrations atomiques en Ti supérieures à 1-2%, il est possible d'observer deux contributions pour l'énergie de liaison de l'O 1s. La première est liée à l'oxygène du réseau alors que la seconde correspond à l'oxygène sous forme d'oxyde cristallisé (TiO_2). Avec ZnS, les données XPS montrent que la quantité de zinc présente dans les zéolithes est liée à la méthode de synthèse. Le Zn est présent en relativement grande quantité (10-20% at) avec la synthèse 1 quelle que soit la zéolithe utilisée alors qu'avec la synthèse 2, la quantité de zinc augmente avec la taille des canaux (0,5% at. (FER) < 2,8 % at. (MOR) < 4,8% at. (ZSM-5) < 18,5 % at. (FAU)). Notons une exception pour la mordenite dont le diamètre des pores est plus large que ceux de la ZSM-5 mais qui pourtant contient moins de zinc.

La diffraction des rayons X montre dans la majorité des cas que la structure cristalline des zéolithes est préservée après l'échange cationique quel que soit le S-C synthétisé. Seule la faujasite en présence de TiO_2 semble présenter une amorphisation. Il est impossible d'observer les pics de diffraction de TiO_2 avec les différentes zéolithes même lorsque le pourcentage atomique de titane avoisine les 13% atomique. Par contre, en présence

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

de ZnS, des pics de diffraction larges correspondant à des nanoparticules du semi-conducteur d'environ 3 nm sont observés.

Le calcul des énergies de la bande interdite des différents S-C ont été effectuées à partir des spectres d'absorption UV-visible obtenus par réflexion diffuse en réflexion diffuse. Les valeurs trouvées pour TiO_2 dans les zéolithes utilisées sont très proches de celle de TiO_2 sous forme anatase. Pour les semi-conducteurs de ZnS, les valeurs de l'énergie de la bande interdite sont généralement plus proches de la phase sphalérite que de la phase wurtzite. Le déplacement vers les plus basses longueurs d'onde des maximums d'absorption est probablement dû à l'effet de tailles des particules de S-C qui sont plus petites que celles des références.

Les isothermes d'adsorption montrent que la microporosité est globalement conservée même si une légère mesoporosité est observée. Pour les zéolithes comme la FER et la ZSM-5 contenant TiO_2, l'augmentation de la surface spécifique et de la surface extérieure par rapport aux zéolithes seules confirme que le S-C est présent en surface et qu'une nouvelle porosité s'est créée (relativement faible). Les modifications restent moins importantes dans la FER qui possède les canaux les plus étroits car la diffusion du précurseur des S-C est plus difficile. La MOR qui présente des canaux plus larges montre une augmentation de la surface spécifique mais pas de la surface extérieure qui reste constante. Cette augmentation est aussi liée à la création d'une nouvelle porosité relativement faible ou d'une augmentation du diamètre des pores due à la présence de S-C (légère augmentation du volume microporeux).

La deuxième partie de ce manuscrit est consacrée à l'adsorption et à l'ionisation d'une molécule sonde, le *t*-stilbène, dans le réseau des nouveaux systèmes poreux comportant de TiO_2 ou ZnS. Les processus d'ionisation étudiés sont initiés soit thermiquement par la simple mise en contact de la molécule avec le matériau poreux soit par photoexcitation. L'ionisation spontanée est généralement associée à la présence de sites acides de Brønsted. Il apparait au travers de l'ensemble des expériences réalisées que l'ionisation est moins forte en présence du composé semi-conducteur que lorsqu'il est absent. Par contre, la durée de vie des états de charges séparées est plus longue en présence de TiO_2 ou de ZnS. En effet, les vitesses des transferts de charges dépendent non seulement de la morphologie des zéolithes (FER<ZSM-5<MOR<BEA<FAU) mais sont aussi clairement sensibles à la proximité du semi-conducteur. La présence de ce dernier dans les différentes zéolithes peut :

© 2013 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

- modifier la polarisation de la surface interne
- provoquer un ralentissement de la diffusion de la molécule lorsque le S-C est présent en surface, à l'intérieur ou en bouche de pores
- permettre la capture d'un électron éjecté lors de l'ionisation vers la bande de conduction du S-C.

Nous observons ainsi une plus grande stabilité des états de charges séparées dans les nouveaux matériaux contenant TiO_2 et ZnS. L'exemple le plus flagrant réside en l'observation du radical cation après photoionisation du *t*-St contenu dans $TiO_{2(TiCl3)}$/H-MOR ou ZnS/Na-MOR. En effet, en l'absence de S-C, la durée de vie du radical cation est trop faible pour que celui-ci soit observé par spectroscopie conventionnelle ($6{,}8.10^{-3}$ min) alors qu'en présence de TiO_2 ou de ZnS, il est détecté entre 18 et 65 min. La capture de l'électron éjecté par le S-C lors du processus de formation de *t*-$St^{\bullet+}$ est proposée pour expliquer le ralentissement de la cinétique de recombinaison. Cette hypothèse pourrait être vérifiée lors d'une expérience qui consisterait à mettre en contact une molécule acceptrice d'électron (complexe de Co(III), de taille suffisamment grande pour être bloquée en bouche de pores, avec un système *t*-St@S-C/Zéo. L'objectif est d'observer un transfert d'électron du *t*-St après ionisation vers le complexe de Co(III) en surface via les nanoparticules de semi-conducteurs jouant un rôle de relai. Les informations seront obtenues par la mesure des potentiels redox électrochimiques du système et en enregistrant les spectres électroniques d'absorption et d'émission.

Une autre approche que nous n'avons pas eue le temps d'étudier avec soin repose sur la nature et la stabilité exceptionnelle du complexe de transfert de charges. Celui-ci présente en effet une bande d'absorption très large et très intense dans le domaine spectral du visible. Par excitation photonique de cette espèce vers 500-600 nm, nous pouvons nous attendre à un nouveau transfert d'électrons vers la bande de conduction du semi-conducteur. Ce système présente une analogie évidente avec le dispositif basé sur l'utilisation de chromophores du type ruthénium-bipyridine utilisés par exemple dans les cellules de Grätzel qui présentent également de larges bandes d'absorption dans le domaine du visible.

Enfin, il apparait que l'utilisation de zéolithes constituées de cages et cavités comme la faujasite n'est pas adaptée à l'étude de ces transferts d'électrons de par la trop grande cinétique de recombinaison des espèces transitoires. La zéolithe beta qui comporte des pores relativement larges mais qui offre un réel confinement semble plus appropriée.

© 2013 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr