



HAL
open science

Synthèse sous rayonnement gamma et caractérisation d'agrégats d'argent dans la zeolithe Y

Elisabeth Gachard

► **To cite this version:**

Elisabeth Gachard. Synthèse sous rayonnement gamma et caractérisation d'agrégats d'argent dans la zeolithe Y. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1996. Français. NNT : . tel-00150966

HAL Id: tel-00150966

<https://theses.hal.science/tel-00150966>

Submitted on 1 Jun 2007

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.

N° d'ordre : 1553

THESE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Elisabeth GACHARD**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE DU SOLIDE, SCIENCES DES MATERIAUX

**SYNTHESE SOUS RAYONNEMENT GAMMA ET
CARACTERISATION D'AGREGATS D'ARGENT
DANS LA ZEOLITHE Y**

Soutenue le 19 juillet 1996

Après avis de : Mme J. BELLONI

Rapporteurs

M. M.A. SUBRAMANIAN

Devant la Commission d'Examen formée de :

M. J. ETOURNEAU

Professeur

Président

Mme J. BELLONI

Directeur de Recherche au CNRS

Examineurs

MM. A. DEMOURGUES

Chargé de Recherche au CNRS

A. GUETTE

Maître de conférence

R. SALMON

Professeur

M.A. SUBRAMANIAN

Ingénieur de recherche à Dupont de Nemours



A Samuel

A mes parents

A ma soeur

A Agnès Valleau, Samia et Carlos Garcia Gomez

A Monsieur le professeur **J. Etourneau**

Directeur de l'Institut de la Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux

Je tiens à vous remercier d'une part de m'avoir accueillie dans votre institut dont le séjour a été pour moi riche en enseignement et d'autre part, pour l'intérêt que vous avez porté à ce travail ainsi que la confiance que vous m'avez accordée, qui m'ont permis de mener à bien ce travail. Vous me faites de plus l'honneur de présider le jury de cette thèse, veuillez donc trouver ici, Monsieur le directeur, le témoignage de ma profonde reconnaissance.

A Monsieur **A. Guette**

Maître de conférence au Laboratoire de Composites Thermaux Structuraux

Vous me faites l'honneur de juger ce travail. Veuillez trouver ici l'expression de toute ma gratitude.

A Monsieur le professeur **B. Darriet**

Directeur du DEA Sciences des Matériaux (Université Bordeaux I)

et

A Monsieur **A. Demourgues**

Chargé de Recherche au CNRS (ICMCB)

J'ai pu au cours des derniers mois de cette thèse profiter de votre aide dynamique et sympathique pour la relecture de ce mémoire et surtout pour l'étude EXAFS et l'étude cristallographique. Vous me faites de plus le plaisir de participer à ce jury de thèse. Je tiens à vous exprimer mes plus vifs remerciements.

A Madame la directrice **J. Belloni**

Directrice du Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements (Orsay)

J'ai tout d'abord eu la grande chance de vous rencontrer puis de collaborer avec vous et votre équipe. Tout au long de ce travail, j'ai bénéficié de vos conseils précieux et avisés ainsi que du temps que vous avez bien voulu me consacrer. Je n'oublierai jamais nos longues conversations souvent téléphoniques qui m'ont permis de mener à bien ce travail. Vous m'avez guidée au cours de la réalisation de ce travail avec un enthousiasme permanent qui a constitué une source importante de motivation et un grand soutien moral. Vous m'avez fait partager vos connaissances ainsi que votre passion de la recherche et en particulier des agrégats.

Pour tout cela et pour l'honneur que vous me faites de juger ce travail en tant que rapporteur, je suis heureuse de vous exprimer en ces quelques mots, Madame la directrice, l'expression de ma plus sincère et profonde reconnaissance.

A l'Equipe des « agrégats métalliques » du LPCR

J'ai été profondément touchée par la présence tant scientifique qu'amicale de toute cette équipe qui m'a toujours chaleureusement accueillie à chacun de mes séjours au LPCR. En témoignage de ma profonde gratitude, merci à toutes et à tous.

A Monsieur **M.A. Subramanian**

Ingénieur de Recherche à Dupont de Nemours (Wilmington, USA)

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Subramanian, qui en dépit de son emploi du temps chargé, m'a fait l'honneur de juger ce travail en sa qualité de rapporteur.

Je tiens à vous exprimer ma plus profonde reconnaissance pour l'attention bienveillante et l'intérêt avec lesquels vous avez suivi les derniers mois de ce travail. Qu'il me soit permis de vous remercier pour votre disponibilité, votre gentillesse et votre soutien qui m'ont aidé à mener à bien ce travail.

A Monsieur le professeur **J. Michalik**

Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Pologne

J'ai pu bénéficier des conseils du professeur Michalik dans le domaine des zéolithes et de la RPE. Les discussions fructueuses avec lui m'ont beaucoup apporté. Je le remercie vivement.

La synthèse sous rayonnement ionisant des agrégats d'argent n'aurait pu être faite sans la collaboration de Monsieur **J.P. Brothier** (INSERM, Bordeaux II) dont l'aide a été déterminante pour l'irradiation de tous les échantillons réalisés au cours de ce travail. Je suis heureuse de lui témoigner mes sincères remerciements pour la gentillesse, la patience et la disponibilité qu'il a toujours su montrer à mon égard.

La caractérisation des composés synthétisés a fait appel à un certain nombre de techniques qui n'existaient pas à l'institut. Je tiens à témoigner ma reconnaissance à tous ceux qui les possédant ou les maîtrisant m'ont permis d'y accéder. Je remercie en particulier **D. Rosenfeld** (Dupont company) pour l'enregistrement des spectres EXAFS réalisés au Brookhaven National Laboratory (USA), **J. Amiel** (Centre de Recherche Paul Pascal) et

C. Garcia-Gomez (Departamento de Química Inorganica, Universidad de Valencia) pour les caractérisations paramagnétiques, **T. Epicier** (INRA, Lyon) pour sa contribution à l'étude par microscopie électronique en transmission ainsi que **P. Llewellyn** (Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie, Marseille) pour les mesures d'adsorption isotherme sous azote.

Je remercie tout particulièrement **J.F. Silvain**, chargé de Recherche au CNRS, qui a pris part activement à l'étude menée par microscopie électronique en transmission. Merci pour ta patience, ta disponibilité et ton aide précieuse.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Monsieur le professeur **C. Parent** et Monsieur **F. Weill** (Chargé de Recherche au CNRS) pour leur disponibilité et leurs conseils avisés.

Je ne manquerai pas de remercier sincèrement tous les étudiants et permanents de l'équipe « Matériaux hybrides » ainsi que les secrétaires pour leur sympathie et leur soutien amical. Je remercie en particulier **E. Duguet** qui m'a permis techniquement et matériellement de terminer ce travail.

Enfin, je remercie chaleureusement **tous celles et ceux** (membres de l'**ICMCB**) qui m'ont aimablement apporté leur aide tant sur le plan scientifique que humain et qui ont de ce fait contribué à l'aboutissement de ce travail.

Table des matières

Introduction

	<i>Pages</i>
Les agrégats	3
Les zéolithes	4
Présentation de ce travail	5

Partie A : Généralités

I. Les agrégats métalliques : un nouvel état de la matière entre l'atome isolé et le cristal	9
I.1 Qu'est ce qu'un agrégat ?	9
I.2 Agrégats métalliques libres, en solution et supportés	9
I.3 Propriétés intrinsèques des agrégats métalliques	11
II. Zéolithes	14
II.1 Présentation générale des solides microporeux cristallisés.....	14
II.1.1 <i>Bibliographie</i>	15
II.1.2 <i>Aspect structural et composition chimique</i>	17
II.1.3 <i>Propriétés et applications</i>	20
II.2 Zéolithes isotypes de la faujasite naturelle.....	22
II.2.1 <i>Faujasite naturelle</i>	22
II.2.2 <i>Composés isotypiques de la faujasite : zéolithes X et Y</i>	23
II.2.3 <i>Description du type structural FAU</i>	23
II.2.3.a <i>Charpente de la structure</i>	23
II.2.3.b <i>Données cristallographiques</i>	26

II

II.3 Synthèse des zéolithes de type FAU	29
II.3.1 Synthèse hydrothermale	29
II.3.2 Préparation des zéolithes de type FAU à partir de gels aluminosilicatés de métaux alcalins	30
II.3.2.a Les différents réactifs et leur rôle.....	30
II.3.2.b Mécanisme de formation des zéolithes.....	30
III. Radiolyse	35
III.1 Rappels sur la radiolyse des solutions d'ions métalliques	35
III.2 Principe de la réduction d'ions métalliques par irradiation γ	36
III.2.1 Interaction rayonnement ionisant-matière condensée	37
III.2.2 Radiolyse de l'eau.....	37
III.2.3 Synthèse radiolytique d'ions métalliques.....	41
III.2.3.a Réduction.....	41
III.2.3.b Agrégation	44
III.3 Irradiation en régime continu ou impulsionnel	45
III.4 Avantages et spécificités de la réduction radiolytique	46
IV. Présentation de ce travail.....	48
IV.1 Choix des matériaux.....	49
IV.2 Objectifs de ce travail.....	51
Références de la partie A.....	54

<i>Partie B : Elaboration et caractérisation des matériaux</i>
--

I. Synthèse et caractérisations de la zéolithe Y.....	61
I.1 Elaboration	61
I.1.1 Choix des réactifs.....	61
I.1.2 Mise en oeuvre de la synthèse	63
I.1.2.a Détermination des conditions de synthèse.....	63
I.1.2.b Protocole opératoire	63
I.2 Caractérisations physico-chimiques	65
I.2.1 Mesure de la surface spécifique par adsorption isotherme d'azote	65
I.2.2 Détermination de la morphologie et de la taille des cristaux par microscopie électronique à balayage	67
I.2.3 Identification de la phase par diffraction X sur poudre et par MET.....	69
I.2.3.1 Diffraction des rayons X.....	69
I.2.3.1.a Indexation des diffractogrammes	69
I.2.3.1.b Calcul du rapport Si/Al.....	70
I.2.3.2 Microscopie électronique en transmission (MET) - Mode diffraction.....	71
I.2.4 Détermination du rapport Si/Al de la charpente par spectroscopie DRIFT.....	74
I.2.4.a Analyse du spectre DRIFT de la zéolithe Y synthétisée.....	74
I.2.4.b Détermination du rapport Si/Al.....	77
I.2.5 Analyse chimique (silicium, aluminium, sodium).....	78
I.2.6 Espèces occluses dans la microporosité	79
I.2.6.a Cas des molécules d'eau	79
I.2.6.b Cas des ions sodium.....	81
 II. Stabilisation des agrégats d'argent dans la zéolithe Y.....	 84
II.1 Prétraitement de la zéolithe Y	84
II.1.1 Traitement thermique.....	84
II.1.2 Irradiation γ	85
II.2 Incorporation uniforme des ions argent dans la zéolithe.....	85
II.2.1 Echange de Na^+ par Ag^+	87
II.2.2 Dosage de l'argent échangé et incorporé dans la zéolithe Y.....	90
II.3 Synthèse radiolytique	91

II.3.1 Préparation des échantillons.....	91
II.3.2 Irradiation des échantillons.....	92
II.3.2.a Source d'irradiation.....	92
II.3.2.b Détermination de la dose d'irradiation.....	93
II.3.2.c Evolution du rendement de formation G en fonction de la dose d'irradiation	93
II.4 Caractérisations physico-chimiques des composés $Ag_xNa_{56-x}-Y$	95
II.4.1 Morphologie et taille des cristaux de zéolithe argentée irradiée	95
II.4.2 Evolution du rapport Si/Al.....	97
II.4.3 Détection par spectrophotométrie UV-visible des agrégats.....	98
II.4.3.a Effet de diffusion de la lumière lié à la présence de la matrice.....	99
II.4.3.b Correction des spectres	100
II.4.4 Evolution de la surface spécifique	102
Références de la partie B.....	107

<i>Partie C : Etude des agrégats d'argent incorporés dans la zéolithe Y</i>

I. Localisation des agrégats dans $Ag_8Na_{48}Al_{56}Si_{136}O_{384}$.....	111
I.1 Etude par microscopie électronique en transmission (M.E.T.).....	111
I.2 Affinement de la structure à partir des données de diffraction X.....	116
I.2.1 Evolution du paramètre de maille	116
I.2.2 Positions des atomes d'argent - discussion sur les affinements structuraux	118
II. Nature des agrégats d'argent (structure locale et configuration électronique)	123
II.1 Spectroscopie EXAFS	123
II.2 Spectroscopie Optique.....	127
II.2.1 Propriétés d'absorption.....	127

II.2.1.a Spectres d'absorption optique de Ag ₈ Na-Y	127
II.2.1.b Identification des agrégats d'argent stabilisé.....	129
II.2.1.c Evaluation du rendement de formation	132
II.2.2 Propriétés d'émission.....	136
II.3 Résonance paramagnétique électronique.....	139
II.3.1 Détermination de l'hamiltonien de spin et du facteur g pour les centres d'argent.....	140
II.3.2 Etude par RPE de la zéolithe Na-Y.....	142
II.3.3 Etude par RPE des agrégats d'argent stabilisés dans le réseau zéolithique à température ambiante.....	143
II.3.4 Etude par RPE des agrégats d'argent transitoires	146
II.3.2 Conclusion.....	153
Références de la partie C	155
Conclusion	
Synthèse et caractérisation des agrégats d'argent.....	159
Perspectives.....	160
Annexes	
Annexe I : Dosimétrie de la source.....	165
Annexe II : Affinement de structure par la méthode de Rietveld.....	170
Annexe III : Spectroscopie EXAFS.....	172
Annexe IV : Indexations du diffractogramme de rayons X de la zéolithe Y	175
Références des annexes.....	176

Liste des figures

Partie A : Généralités

	<i>Pages</i>
A.1 : Quelques domaines d'application de la science des agrégats	10
A.2 : Points expérimentaux traduisant les variations en fonction de la taille du potentiel d'ionisation d'agrégats d'argent en phase gazeuse (Δ) et du potentiel redox en phase condensée (O)	13
A.3 : Représentation des unités secondaires de construction (SBU).....	19
A.4 : Exemples de quelques structures de zéolithes	19
A.5 : Représentation de la cage sodalite.....	24
A.6 : Représentation des différentes cages dans la structure de type FAU	24
A.7 : Maille élémentaire cfc correspondant au type FAU.....	25
A.8 : Positions des sites cationiques, projection de la cage sodalite.....	28
A.9 : Evolution du domaine d'existence des zéolithes de différents types en fonction de la composition de l'hydrogel.....	31
A.10 : Mécanisme réactionnel résumant la préparation de zéolithes.....	31
A.11 : Représentation schématique de la formation d'un germe cristallin de zéolithe dans un gel hydraté	34
A.12 : Potentiels redox d'espèces radicalaires instables en fonction du pH.....	41
A.13 : Ensemble des processus pouvant avoir lieu lors de la synthèse d'agrégats métalliques par irradiation	47
A.14 : Illustration de 3 possibilités de stabilisation stérique par a) un polymère tensioactif, b) une membrane à cavité nanométrique, c) un support à grande surface spécifique	50

<i>Partie B : Elaboration et caractérisation des matériaux</i>
--

B.1 : Courbe d'isotherme d'adsorption d'azote de la zéolithe Y, à 77 K.....	66
B.2 : Micrographies de la zéolithe Na-Y.....	68
B.3 : Schéma de la cellule utilisée pour l'enregistrement des diffractogrammes RX.....	69
B.4 : Diagramme de diffraction des rayons X de la zéolithe Y.....	70
B.5 : Clichés de diffraction électronique de la zéolithe Y.....	73
B.6 : Bande IR de structure de la zéolithe Y : a) après synthèse, b) après calcination à 600° C, 2 h sous flux d'hélium.....	76
B.7 : Courbe de la perte de la masse de la zéolithe Y en fonction de la température.....	80
B.8 : Dérivée par rapport à la température de la courbe ATG.....	80
B.9 : Illustration des différents sites cationiques dans le type structural FAU.....	82
B.10 : Evolution du taux d'échange de Ag ⁺ en fonction de sa concentration.....	88
B.11 : Spectres d'absorption optique d'une solution aqueuse de sel métallique à doses croissantes d'irradiation.....	94
B.12 : Evolution de l'avancement de la réaction radiolytique en fonction de la dose absorbée par l'échantillon.....	94
B.13 : Micrographies de la zéolithe argentée et irradiée (MEB).....	96
B.14 : Spectre IR du composé Ag ₈ Na ₄₈ -Y, irradié avec une dose de 0,45 Mrad.....	97
B.15 : Evolution du spectre d'absorption optique d'une solution aqueuse de zéolithe en fonction de sa concentration.....	100
B.16 : Spectres d'absorption optique d'une solution aqueuse 1) de zéolithe de concentration 9,5.10 ⁻³ mol.l ⁻¹ , 2) de zéolithe saturée en saccharose, 3) saturée en saccharose.....	102
B.17 : Evolution de la surface spécifique du composé Ag ₈ Na ₄₈ -Y (●) en fonction de la dose d'irradiation.....	103
B.18 : Courbe d'isotherme d'adsorption d'azote du composé Ag ₈ Na ₄₈ -Y irradié avec une dose de : a) 0,12 Mrad, b) 0,45 Mrad.....	104
B.19 : Représentation schématique de l'occupation de la microporosité de la zéolithe au cours de l'irradiation.....	106

Chapitre III : Etude des agrégats d'argent incorporés dans la zéolithe Y

C.1 : Clichés de diffraction électronique de la zéolithe argentée et irradiée	113
C.2 : a) image électronique selon [110] de la zéolithe Ag ₈ Na ₄₈ -Y	
b) évolution de la zéolithe sous l'effet du faisceau d'électrons	115
C.3 : Diagrammes calculé (-) et expérimental (.) de diffraction des rayons X de la zéolithe Y.....	117
C.4 : Diagrammes calculé (-) et expérimental (.) de diffraction des rayons X de la zéolithe Ag ₈ Na ₄₈ -Y irradié	118
C.5 : Transformées de Fourier des signaux EXAFS du composé Ag ₅₆ -Y, irradié à différentes doses	125
C.6 : Comparaison des transformées de Fourier des signaux EXAFS des composés Ag ₈ Na ₄₈ Al ₅₆ Si ₁₃₆ O ₃₈₄ , nH ₂ O et Ag ₅₆ Al ₅₆ Si ₁₃₆ O ₃₈₄ , nH ₂ O	125
C.7 : Spectres d'absorption optique du composé Ag ₈ Na ₄₈ -Y à doses croissantes d'irradiation	128
C.8 : Evolution du spectre d'absorption optique de Ag ₈ Na ₄₈ -Y, irradié avec une dose de 0,75 Mrad, en fonction de la réactivité des agrégats	129
C.9 : Variation de la densité optique à 305 nm (♦) et de la concentration d'argent réduit dans les cavités de la zéolithe (O) en fonction de la dose d'irradiation reçue.....	132
C.10 : Spectre d'émission (a) et d'excitation (b), enregistrés à température ambiante, du composé Ag ₈ Na ₄₈ -Y	137
C.11 : Schéma de l'effet Zeeman pour l'atome d'argent (S = 1/2 ; I = 1/2)	142
C.12 : Spectres RPE du composé Ag ₈ Na ₄₈ -Y enregistré à 4 K à doses croissantes d'irradiation	144
C.13 : Evolution du spectre RPE du composé Ag ₈ Na ₄₈ -Y, irradié avec une dose de 0,75 Mrad, en fonction de la température d'enregistrement.....	144
C.14 : Spectres RPE enregistrés à différentes températures du composé Ag ₈ Na ₄₈ -Y	

irradié à basse température	148
C.15 : Représentation des structures des zéolithes X ou Y et de la zéolithe A, ainsi que des positions cationiques correspondantes.....	151
C.16 : Evolution de l'intensité du signal RPE des atomes isolés d'argent en fonction de la température	153

Conclusion

Annexes

D.1 : Spectres d'absorption optique de la solution du dosimètre de Fricke pour différents temps d'irradiation.....	169
D.2 : Spectre d'absorption d'une feuille d'argent (seuil K).....	172

Liste des tableaux

Partie A : Généralités

A.1 : Evolution du pourcentage d'atomes surfaciques en fonction de la taille de la particule d'argent	12
A.2 : Caractéristiques générales des zéolithes.....	21
A.3 : Propriétés structurales et données cristallographiques concernant les zéolithes de type FAU	26
A.4 : Nombre et Positions des sites cationiques.....	28
A.5 : Synthèse de zéolithe Y à partir d'hydrogels aluminosilicatés.....	32
A.6 : Irradiation d'un solvant, exemple de l'eau	38

Partie B : Préparation et caractérisation des matériaux

B.1 : Principaux réactifs utilisés lors de la synthèse de la zéolithe Y	62
B.2 : Résumé des bandes de vibrations (en cm^{-1}) et de leur affectation pour la zéolithe Y synthétisée.....	78
B.3 : Distribution et localisation de Na^+ et Ag^+ dans la zéolithe Y déshydratée.....	84
B.4 : Conditions expérimentales des analyses par absorption atomique.....	90
B.5 : Taux d'échange et nombre de cations d'argent par maille élémentaire de zéolithe déterminés pour différentes concentrations de sel métallique d'argent	91
B.6 : Position des maxima d'absorption optique (DO_{max}) des agrégats d'argent en solution aqueuse en fonction de la taille	99
B.7 : Mesures des surfaces spécifiques du composé $\text{Ag}_8\text{Na}_{48}\text{-Y}$ pour différentes doses d'irradiation	103

Partie C : Etude des agrégats d'argent incorporés dans la zéolithe Y

C.1 : Valeurs affinées des coordonnées atomiques de la zéolithe $\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}, n\text{H}_2\text{O}$ 120

C.2 : Valeurs affinées des coordonnées atomiques de la zéolithe $\text{Ag}_8\text{Na}_{48}\text{-Y}$ 121

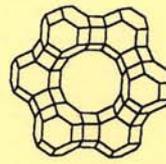
C.3 : Valeurs affinées issues de la littérature des coordonnées atomiques de la zéolithe
Na-Y hydratée 122

C.4 : Valeurs expérimentales des paramètres du hamiltonien de spin pour les atomes
isolés d'argent formés dans la zéolithe Y..... 151

C.5 : Comparaison des paramètres RPE des centres $^{109}\text{Ag}^0$ observés dans différentes
matrices..... 152

Conclusion

Annexes



Introduction

Les agrégats

Les zéolithes

Présentation de ce travail

Les agrégats

L'intérêt potentiel des agrégats fût pressenti bien avant qu'on ne réalisa leur synthèse en laboratoire. En 1661, le chimiste irlandais Robert Boyle imagina, dans son ouvrage *Sceptical Chymist*, l'existence de « masses minuscules, ou agrégats, qu'on ne décompose pas facilement en particules constitutives ». Leur étude, freinée jusqu'aux années 1950, en raison de leur taille microscopique et de leur forte réactivité chimique, permet aujourd'hui l'exploration des fondements de la physique des solides, de la chimie et plus généralement de la science des matériaux. Constitués d'un nombre restreint d'atomes, les agrégats représentent un nouvel état de la matière particulier, dit mésoscopique, entre l'atome et le métal massif. La physico-chimie de cette phase mésomérique et ultra-divisée n'en n'est qu'à ses débuts, mais nous percevons d'ores et déjà ses applications potentielles dans des domaines aussi variés que l'électronique, l'astrophysique ou la chimie des solides, etc.

Ainsi, en suspension dans un milieu transparent, les agrégats peuvent constituer des détecteurs efficaces de rayonnements, des filtres spécifiques d'une longueur d'onde, ou encore des éléments d'un système à mémoire optique. Par ailleurs, leur réactivité et leur sélectivité chimiques en font des intermédiaires utiles en catalyse. De part leurs retombées économiques, l'intérêt des industriels a, sans doute, orienté une partie importante des travaux entrepris sur les agrégats ces dix dernières années, cependant leur étude fondamentale qui constitue un des meilleurs atouts d'une science prédictive, n'a pas été négligée pour autant. Durant la dernière décennie, c'est surtout sous forme d'agrégats libres qu'ils ont été étudiés par des techniques faisant appel à des jets moléculaires et une détection en taille par spectrométrie de masse. Les données concernant les agrégats solvatés sont plus rares, car leur identification et leur étude sont plus délicates, en raison de l'environnement liquide avec lequel ils interagissent fortement. Les propriétés thermodynamiques singulières de ces entités dépendent de leur nucléarité différente de celles du métal massif (parfois même, de façon considérable), surtout pour des agrégats très petits. Par conséquent, chaque agrégat doit être considéré comme une nouvelle entité et doit donc être étudié comme tel. De plus, la découverte d'efficacités catalytiques

variables, selon la taille des agrégats, a confirmé qu'ils constituent un état particulier de la matière.

L'objet de nombreuses recherches, dont celle présentée ici, consiste justement à élucider le comportement de la matière lorsqu'elle commence à s'agréger à partir d'atomes métalliques, plus particulièrement dans un environnement liquide ou solide cristallisé de structure bien définie tel qu'une zéolithe.

Les zéolithes

Les zéolithes sont principalement connues pour leur utilisation dans un domaine qu'elles révolutionnent depuis voilà près de quarante ans, la pétrochimie. En raison de la diversité de leurs structures et de leurs propriétés, les zéolithes synthétiques ont bouleversé plusieurs secteurs de l'industrie pétrolière : transformation d'hydrocarbures, conversion du méthanol, etc. Dans le monde entier, grâce à ces composés, la production de l'essence s'effectue plus proprement et par craquage catalytique. En outre, cette méthode permet d'obtenir 10 à 20 % d'essence en plus. Les zéolithes ont donc remplacé les catalyseurs de naguère et leur production dépasse aujourd'hui celle de la plupart des autres métaux. En plus du craquage catalytique, ces aluminosilicates dont les cristaux très poreux sont sillonnés de canaux très fins, sont largement utilisés dans de nombreux procédés industriels opérant en catalyse acide et catalyse bifonctionnelle ; par exemple, dans des réactions d'hydrocraquage ou d'hydroisomérisation des alcanes légers et aromatiques substitués. Leur acidité importante et leur sélectivité propre, que peut leur conférer leur structure microporeuse, les rendent particulièrement adaptés tant à l'absorption qu'à la catalyse. Le très large domaine d'utilisation et de recherche consacré aux zéolithes est dû en grande partie à leur diversité de structure. Voici quelques unes des principales utilisations dont les zéolithes font l'objet :

- ◆ agents desséchants et tamis moléculaires (séparation des gaz)

- ◆ échangeurs d'ions (industrie nucléaire, environnement, agriculture, industries cosmétique et pharmaceutique)
- ◆ catalyseurs (pétrochimie, chimie organique).

Leur propriété d'échangeur cationique explique leur faculté à stabiliser des ions de métaux de transition. L'introduction au sein des zéolithes d'éléments de transition par échange cationique a permis d'hétérogénéiser des catalyseurs solubles. De surcroît, la réduction de ces ions conduit à l'obtention de métaux hautement divisés, engagés dans le réseau zéolithique. Les catalyseurs très spécifiques et bifonctionnels qui en résultent, constituent des matériaux de choix pour la chimie fine.

Aujourd'hui, les recherches sur les zéolithes sont toujours aussi nombreuses et s'orientent vers des horizons différents.

Présentation de ce travail

Toutes les propriétés que nous venons d'énoncer au sujet des supports zéolithiques, semblaient pouvoir être mises à profit pour préparer et étudier un catalyseur modèle bifonctionnel constitué d'agrégats métalliques incorporés dans la zéolithe Y.

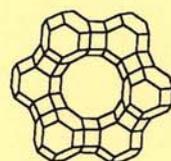
Ce mémoire est organisé en trois parties dont l'enchaînement est le suivant :

📖 une présentation générale des divers aspects du sujet (agrégats, zéolithe et synthèse sous rayonnement ionisant) constitue le premier chapitre.

📖 Le second chapitre décrit la synthèse de la zéolithe Y utilisée ainsi que le procédé radiolytique que nous avons mis au point pour la préparation des agrégats d'argent incorporés dans le réseau zéolithique. La synthèse sous rayonnement ionisant, qui permet une réduction *in situ* des ions métalliques d'argent, constitue à elle seule une originalité de ce travail. Nous

avons vérifié la stabilité de la zéolithe au cours des différents traitements conduisant à la préparation des agrégats d'argent par l'étude de certaines propriétés physico-chimiques.

📖 Enfin, le troisième chapitre rapporte l'étude des agrégats d'argent piégés dans la zéolithe Y, que nous avons menée selon deux axes : d'une part d'un point de vue structural afin de déterminer la localisation des agrégats d'argent dans la matrice zéolithique et d'autre part, d'un point de vue spectroscopique pour définir leur nature à travers leur géométrie et leur configuration électronique. Bien que nos recherches aient concerné plusieurs types de zéolithes, ce chapitre est consacré essentiellement à l'étude de la zéolithe Y et plus particulièrement au composé de formulation $\text{Ag}_x\text{Na}_{56-x}\text{-Y}$, où x est égal à 8.



Généralités

I Agrégats métalliques

II Zéolithes

III Radiolyse

IV Objectifs de l'étude

I Les agrégats métalliques : un nouvel état de la matière entre l'atome isolé et le cristal

I.1 Qu'est ce qu'un agrégat ?

Les expressions "particule" et "agrégat" (en anglais "cluster") ont des significations différentes suivant les domaines d'études considérés. En physico-chimie, les agrégats sont des amas ou des oligomères constitués d'un nombre limité d'atomes ou de molécules. Leur taille est en général inférieure à 1 nm. Les particules, quant à elles, contiennent un plus grand nombre d'entités et sont, dans la plupart des cas, de taille supérieure à 1 nm. Ajoutons que dans le cas particulier des agrégats métalliques qui nous intéresse, les électrons de valence sont délocalisés sur l'ensemble de l'agrégat. Ces agrégats présentent les caractères d'unités isolées bien que quelques-uns de leurs atomes présentent des interactions fortes à courte distance.

I.2 Agrégats métalliques libres, en solution et supportés

Quelle que soit leur forme (agrégats libres, supportés et clusters moléculaires avec un nombre défini d'atomes métalliques et de molécules ligands), les agrégats sont à l'origine de nombreuses applications telles que la catalyse (M. Che, 1981), le magnétisme, la photographie (J. Bourdon, 1959, J. Belloni, 1990) pour n'en citer que quelques-unes. Ils sont impliqués dans un grand nombre de phénomènes encore mal compris relevant aussi bien de la physique que de la chimie des matériaux modernes (Figure A.1).

- Les agrégats métalliques libres représentent le cas idéal pour l'étude des propriétés intrinsèques des agrégats. La difficulté résidait jusqu'à présent, pour les métaux de transition, dans l'obtention de flux suffisants. Aujourd'hui les agrégats libres en phase gazeuse sont produits par des faisceaux suffisamment intenses pour permettre leur sélection en masse et en taille (M.D. Morse, 1986). Le développement de nouvelles techniques de production par jets supersoniques, d'excitation par laser etc..., a permis l'essor de recherches très fructueuses.

- Les agrégats métalliques supportés, incorporés dans une matrice (gazeuse, polymérique ou cristallisée) et en solution présentent deux particularités principales :

- i) Leur étude prend en compte le solvant, la matrice ou le support. La situation devient alors plus délicate à étudier que dans le cas des agrégats libres notamment lorsque le rôle de l'environnement ne peut pas être clairement élucidé. Par conséquent, leur étude théorique est d'une plus grande complexité que celle des agrégats libres où l'on fait abstraction de l'environnement.

- ii) Les agrégats métalliques supportés se révèlent être des catalyseurs modèles. Rappelons que les catalyseurs industriels de réformage se présentent généralement sous la forme d'une phase métallique très finement divisée d'un métal de transition (tels que Ni, Pt, Pd) dispersée sur un support oxyde de grande surface spécifique (alumine, silice, zéolithe).

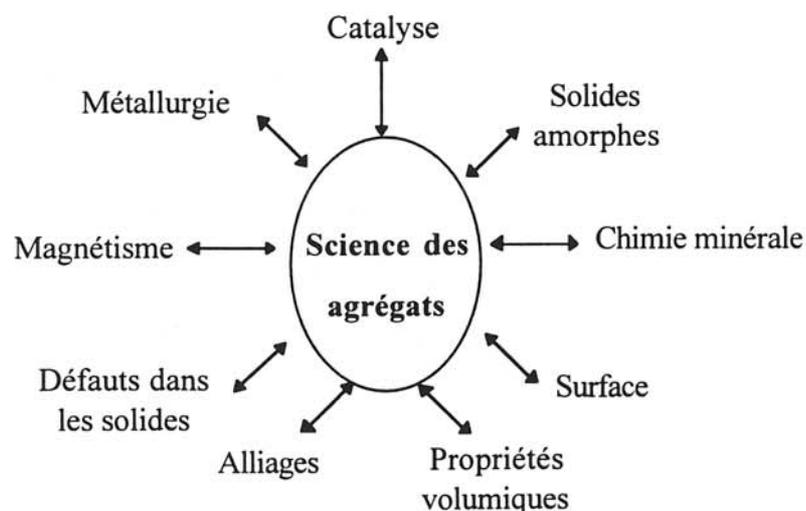


Figure A.1 : Quelques domaines d'application de la science des agrégats.

I.3 Propriétés intrinsèques des agrégats métalliques

Les agrégats métalliques ou clusters sont devenus, depuis une vingtaine d'années, un sujet d'intérêt important de la physique et de la chimie de la matière condensée (Figure A.1). Ces entités, intermédiaires entre l'atome isolé et le cristal, appartiennent à un état nouveau et ultra-divisé de la matière. Notons que la notion d'agrégats est étroitement liée au phénomène de croissance et de germination : l'agrégat de n atomes n'est en fait que la n ème étape de ce processus. De ce fait, les agrégats présentent des propriétés intrinsèques singulières relevant de leur état quasi-atomique. Sur le plan fondamental, ils suscitent une attention croissante car de nombreuses questions sont posées et demeurent encore sans réponse :

- quelle est la répartition des atomes dans les agrégats ?
- comment s'effectue le réarrangement des atomes pour passer de l'atome isolé à la structure de la phase condensée ?
- quelle taille doit atteindre l'agrégat pour qu'il puisse être considéré comme un métal massif ?
- enfin, comment évoluent les propriétés de l'agrégat lorsque la nucléarité augmente ?

D'une façon générale, nous savons que les agrégats de quelques atomes présentent des effets quantiques qui induisent notamment des propriétés thermodynamiques et structurales dépendant de la taille (C. Bréchnac, 1986). Les effets quantiques de taille proviennent de la discrétisation des niveaux d'énergie électronique, très différents de la structure en bande des métaux massifs.

La caractéristique la plus évidente des agrégats métalliques est le pourcentage important d'atomes situés en surface. Une simple considération géométrique montre que, pour $d \ll D$, la fraction d'atomes surfaciques est de l'ordre de $6 \times d/D$, où D est le diamètre de l'agrégat supposé sphérique et d le diamètre d'un atome (A. Henglein, 1995). Les différents exemples rencontrés dans la littérature montrent que toute particule constituée de moins de 1000 atomes possède plus de 50% d'atomes superficiels (Tableau A.1).

Tableau A.1 : Evolution du pourcentage d'atomes surfaciques en fonction de la taille de la particule d'argent.

	Agrégat	1000 atomes	Métal massif
Taille (Å)	5	30	100
% d'atomes en surface	92	49	6

L'importance de ces propriétés de surface est à l'origine d'une modification des densités d'état et, par conséquent, des propriétés électroniques de ces composés (R.C. Baetzold, 1981). Il a été à plusieurs reprises démontré, depuis les années 1980, que le potentiel redox d'un métal ultra-divisé préparé en solution aqueuse, est d'une part différent de celui du métal massif, et d'autre part, qu'il décroît lorsque la taille de l'agrégat diminue. Ainsi le potentiel redox des agrégats métalliques en phase liquide augmente avec le nombre d'agrégation (M. O. Delcourt, 1973, A. Henglein, 1977, M. Mostafavi, 1989). En ce qui concerne les agrégats métalliques en phase gazeuse, le potentiel d'ionisation varie en sens inverse de la nucléarité de l'agrégat (M. D. Morse, 1986) : c'est-à-dire qu'il diminue globalement lorsque n augmente. La Figure A.2 illustre (J. Khatouri, 1993), dans le cas de l'argent, ces évolutions opposées.

D'autres propriétés dépendent aussi fortement de la nucléarité n (P. A. Montano, 1989). Avec le nombre n, citons la variation de la liaison métal-métal et l'évolution de la structure : les agrégats libres de quelques atomes peuvent avoir des structures originales (J. Farges, 1981, A. Renou, 1981) (pentagonale, dodécaédrique ...) comme les clusters à 13 atomes de structure icosaédrique plus favorable énergétiquement que la structure cubique à faces centrées. D'autres modifications structurales ont été observées, par exemple une contraction de la maille cristalline de quelques pour-cent lorsque la taille du cluster décroît de 150 à 20 Å. Des études réalisées sur les agrégats libres (en particulier les agrégats de Sodium Na_n) produits par jet

supersonique, ont prouvé la grande stabilité énergétique des agrégats constitués d'un nombre particulier d'atomes, appelé nombre magique (W. D. Knight, 1984, 1986).

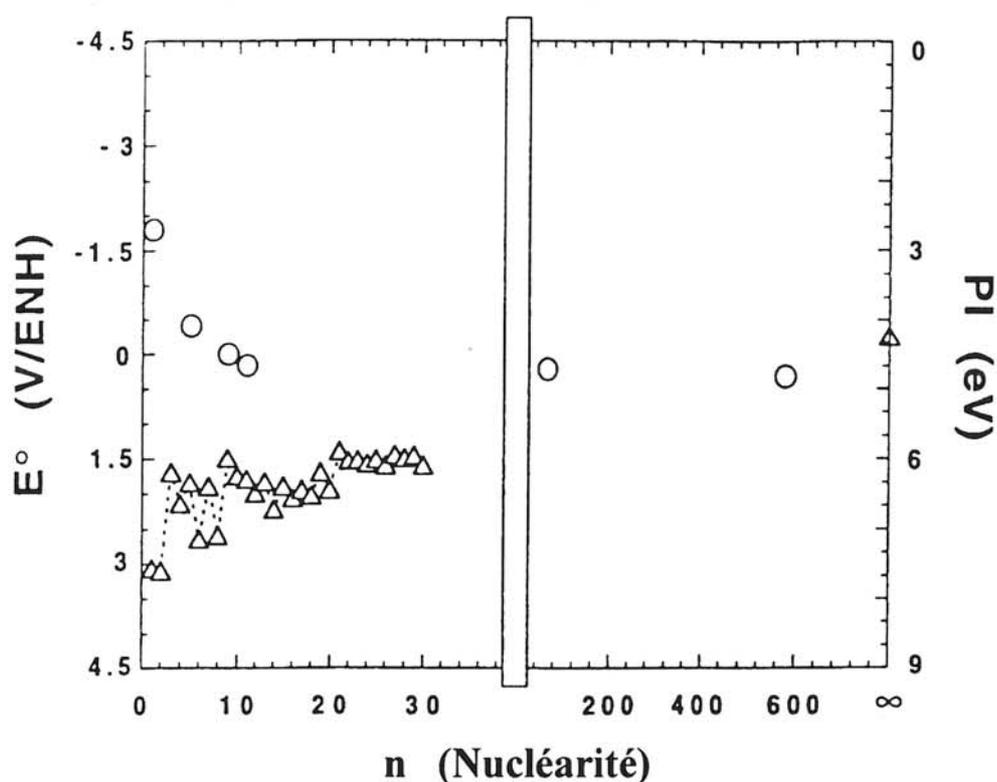


Figure A.2 : Points expérimentaux traduisant les variations en fonction de la taille du potentiel d'ionisation d'agrégats d'argent en phase gazeuse (Δ) (C. Jackschath, 1992, G. Alameddin, 1992) et du potentiel redox en phase condensée (O) (A. Henglein, 1977, R Tausch-Treml, 1978, M. Mostafavi, 1989, O. Platzer, 1992, J. Amblard, 1992, J. Khatouri, 1993).

Les propriétés optiques, magnétiques et autres tendent vers celles du métal massif au fur et à mesure que le nombre d'agrégation augmente. Cette transition s'effectue graduellement, la taille correspondant à ce phénomène étant très variable d'une propriété à l'autre. Par

conséquent, il est difficile de donner une limite précise entre l'agrégat et le métal massif, mais cette limite se situe dans la gamme des dizaines d'atomes.

Les agrégats métalliques étudiés au cours de ce travail ont été piégés dans une matrice solide cristallisée appartenant à la famille des aluminosilicates. Aussi, après une description générale des agrégats, nous proposons dans la partie qui suit une présentation générale des zéolithes. Après un historique, nous abordons, en particulier les structures, les propriétés ainsi que la synthèse de ces composés minéraux.

II Zéolithes

II.1 Présentation générale des solides microporeux cristallisés

 e nombreux solides amorphes microporeux tels que le charbon actif, les gels de silice, l'alumine, sont caractérisés par une distribution de taille de pores large et inhomogène. Très souvent, ils présentent non seulement des micropores, mais aussi des mésopores et des macropores de diamètres respectivement compris entre 2 et 50 nm et supérieurs à 50 nm. A l'inverse, les solides microporeux cristallisés se distinguent par une microporosité parfaitement homogène, c'est-à-dire parfaitement calibrée dans ses dimensions et sa géométrie induite par le réseau structural cristallin.

II.1.1 Bibliographie

Le terme "zéolithe" fut introduit pour la première fois par le minéralogiste suédois Axel Cronsted en 1756. Il constata les surprenantes propriétés d'intumescence de cristaux de stilbite (de formule générale $\text{Ca}_4(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$) soumis à la flamme d'un chalumeau. Pour traduire le comportement inattendu de ces minéraux issus de roches éruptives, le Baron Cronsted les appela zéolithes, du grec *zeo* (" je bous ") et *lithos* (" pierre ").

C'est en 1850 que les zéolithes se révélèrent être de bons agents adoucissants de l'eau. L'eau contient des ions calcium ou magnésium qui contribuent à augmenter sa dureté. Lorsqu'elle traverse une zéolithe riche en cations sodium, celle-ci libère 2 ions Na^+ pour chaque ion Ca^{2+} ou Mg^{2+} qu'elle capte. L'échange d'ions est sans nul doute la première application industrielle des zéolithes, et continue, de nos jours, à être utilisé. Ainsi dans le domaine de l'industrie nucléaire, la clinoptilote permet d'extraire certains éléments radioactifs, comme le césium (^{137}Cs) ou le strontium (^{90}Sr), de déchets nucléaires.

Vers 1932 à l'université de Stanford, James Mc Bain mit en évidence les propriétés de filtrages spécifiques des zéolithes. Il observa l'aptitude de la chabasite (de composition chimique $\text{Ca}_2(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) à absorber les vapeurs de petites molécules (telles que l'eau, l'acide formique, les alcools méthyliques, éthyliques), et non celles de molécules plus grosses (comme l'acétone, l'éther ou encore le benzène). Il établit alors une corrélation entre ce filtrage spécifique et la taille des pores du cristal et qualifia ces aluminosilicates de " tamis moléculaires ". Actuellement, la chabasite est toujours utilisée pour extraire le dioxyde de soufre des fumées d'usine, retenir l'eau ou l'huile lors de la purification du fréon et de l'air comprimé.

Richard Barrer du Collège impérial de Londres fut un des pionniers de la synthèse des zéolithes. Grâce à son programme d'études systématiques, de nombreuses zéolithes furent préparées à la fin des années 1930. Il démontra, dans les années 1940, la possibilité de séparer certaines molécules grâce à l'utilisation des zéolithes. Ces résultats susciterent nombre de recherches qui bouleversèrent la chimie des zéolithes.

En 1948, Robert Milton et Donald Breck de la société Union Carbide commençaient des recherches sur l'utilisation des tamis moléculaires pour la séparation des gaz atmosphériques. Pour cela, ils utilisèrent les méthodes de synthèse mises au point par R. Barrer. Les conditions opératoires qu'avait fixées ce dernier restaient proches des conditions de formation des zéolithes naturelles, c'est-à-dire en milieu aqueux et à des températures supérieures à 100°C. Une zéolithe de structure nouvelle, la Linde A (appelée aussi zéolithe A et de formule générale $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$) (D.W. Breck, 1956), fut ainsi préparée et son intérêt ne fut révélé qu'ultérieurement ; en l'occurrence sa faculté d'éliminer certains hydrocarbures indésirables de l'essence. Depuis plus de 30 ans, la Linde A est utilisée sous sa forme calcique pour améliorer la qualité de l'essence ou encore éliminer l'eau des circuits de freinage hydraulique des camions et des autobus. Elle est aussi utilisée comme échangeur d'ions remplaçant les phosphates dans les détergents.

En 1962, la société Mobil qui avait lancé des travaux non seulement sur la Linde A mais aussi sur la Linde X (ou zéolithe X, $\text{Na}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106} \cdot 250\text{H}_2\text{O}$), mit sur le marché la première zéolithe de craquage catalytique des gazoles lourds. A la fin des années 1960, la société Soconyl-Mobil commercialisa une autre zéolithe synthétique, la ZSM-5 (acronyme de Zéolithe de Soconyl-Mobil, $((\text{TPA}, \text{Na})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5-100\text{SiO}_2 \cdot \text{YH}_2\text{O})$) utilisée pour diverses applications et plus précisément pour catalyser la transformation du méthanol en essence (D.E.W Vaughan, 1980). Les ZSM-5 ne sont pas utilisées pour le craquage des hydrocarbures lourds car leurs canaux de section elliptique sont trop petits, mais pour catalyser la transformation de petits hydrocarbures cycliques. Le toluène, par exemple, peut être transformé en deux hydrocarbures aromatiques, le benzène et le para-xylène. Les progrès réalisés dans le domaine des synthèses amenèrent les chercheurs à remplacer le silicium et l'aluminium par d'autres éléments tri-, tétra- et même pentavalents (Ga^{3+} , B^{3+} , Ge^{4+} , P^{5+} ...). A la fin des années 1970, Union Carbide découvrit une nouvelle génération de tamis moléculaires : les alumino-phosphates puis les silico-alumino-phosphates.

L'utilité des zéolithes pour catalyser des réactions dépendant de la forme des réactifs n'est plus à démontrer. La taille et la forme des canaux très spécifiques de chaque zéolithe suscitent ainsi l'intérêt croissant dans divers domaines d'application. De ce fait, l'intérêt des zéolithes ne cesse d'augmenter. Lors des cinquantes dernières années, les zéolithes synthétiques ont été plus exploitées que les zéolithes naturelles, car on pensait que ces dernières étaient rares. Or, on découvre aujourd'hui avec intérêt que certaines zéolithes naturelles abondent.

II.1.2 Aspect structural et composition chimique

La structure des solides microporeux cristallisés répond à un concept général développé à partir du modèle des zéolithes (W.M. Meier, 1986). Leur réseau cristallin est constitué par l'enchaînement tridimensionnel de tétraèdres $(\text{SiO}_4)^{4-}$ et $(\text{AlO}_4)^{5-}$ liés par leurs sommets, qui s'ordonnent en polyèdres selon un arrangement donné. L'espace vacant délimité par la charpente iono-covalente aluminosilicatée est organisé en un réseau de pores et de cavités calibrées, de dimension moléculaire. Cette microporosité est donc délimitée par un assemblage particulier des tétraèdres de la charpente qui répond à des règles précises :

- mise en commun d'un sommet entre deux tétraèdres,
- pas d'arête commune entre deux tétraèdres,
- pas de contiguïté de deux tétraèdres $(\text{AlO}_4)^{5-}$ dans la charpente, c'est-à-dire de 2 charges négatives pour des raisons de stabilité (W. Loewenstein, 1954).

L'assemblage tridimensionnel d'un nombre restreint de tétraèdres $(\text{SiO}_4)^{4-}$ et $(\text{AlO}_4)^{5-}$ constitue un ensemble d'unités secondaires de construction (SBU, Secondary Building Units, W.M. Meier 1968). Ces unités, représentées sur la Figure A.3, permettent par leurs associations de remonter à toutes les topologies de charpentes connues. La Figure A.4 représente des exemples de structures. La composition chimique des solides microporeux cristallisés peut être très variée. Trois grandes familles sont principalement distinguées :

- i) les alumino-silicates
- ii) les alumino-phosphates
- iii) les silico-alumino-phosphates.

La présence des ions aluminium, ou d'autres éléments de valence supérieure à quatre, induit une charge négative de la charpente. Ces charges sont équilibrées par des cations appelés cations de compensation ou compensateurs, d'origine minérale (en général ce sont des alcalins ou alcalino-terreux) ou organique, qui occupent la microporosité et sont le plus souvent mobiles et facilement échangeables. Il est aussi possible de trouver d'autres espèces telles que les molécules d'eau, des composés organiques ou encore certains gaz qui viennent s'adsorber et diffuser dans le volume microporeux.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressées, plus particulièrement, à une catégorie de solides microporeux cristallisés, les zéolithes classiques définies comme des aluminosilicates de formule générale :



où M est le cation échangeable de valence n, en général appartenant à la famille des alcalins ou des alcalino-terreux.

m est le nombre de molécules d'eau

y/x représente un rapport variable qui dépend de la structure de la zéolithe

y + x est le nombre total de tétraèdres.

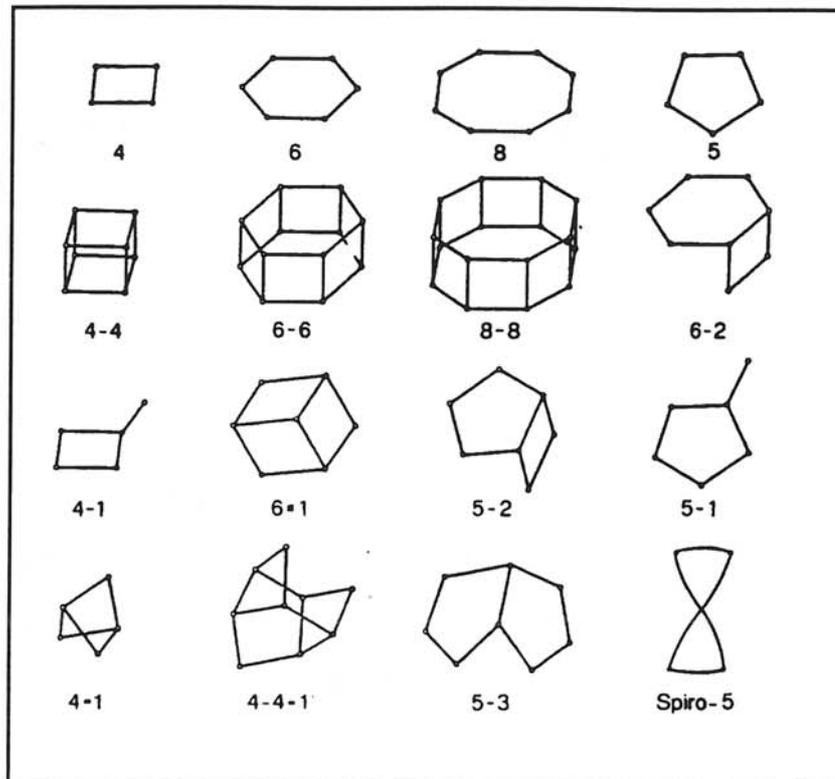


Figure A.3 : Représentation des unités secondaires de construction (SBU) (Meier, 1968).

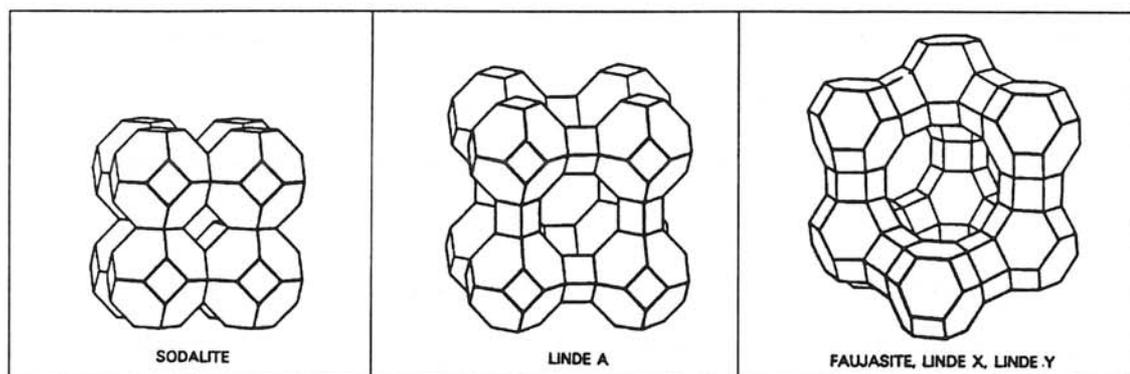


Figure A.4 : Exemples de quelques structures de zéolithes.

Les nombreuses variétés de zéolithes naturelles et synthétiques sont différenciées par plusieurs paramètres parmi lesquels le réseau cristallin et la composition chimique :

- Le réseau cristallin détermine le type structural, car les différents enchaînements de tétraèdres et d'unités secondaires de construction conduisent à des structures plus ou moins ouvertes aux propriétés propres.
- La composition chimique est définie par le rapport Si/Al, elle détermine aussi des propriétés telle que l'acidité.

De nos jours, la littérature décrit plus de 200 structures dont 85 sont élucidées et répertoriées (Meier, 1992), auxquelles se rapportent plusieurs centaines de solides microporeux. Un code de trois lettres affecté à chaque structure et indépendant de la composition chimique a été adopté par la nomenclature IUPAC (par exemple, FAU pour les zéolithes de type faujasite).

II.1.3 Propriétés et applications

C'est à cause de leur très grande diversité d'utilisation dans des domaines très variés, que les solides microporeux cristallisés ont fait l'objet d'environ 2000 publications, sous forme d'articles de vulgarisation (B.M. Lowe, 1992, G.T. Kerr, 1989) ou de monographies plus complètes (R.M. Barrer, 1978 et 1982, D.W. Breck, 1974...) et de 900 dépôts de brevets ces dernières années. Dresser une liste exhaustive des applications de ces matériaux (dans le cadre de ce mémoire) semble difficile, tant l'étendue de leurs applications aussi bien d'un point de vue industriel, technologique que domestique est vaste. Nous ne citerons donc que quelques unes de leurs applications.

Connues le plus souvent pour leur surface spécifique importante, les zéolithes présentent d'autres caractéristiques résumées dans le Tableau A.2, toutes aussi intéressantes.

Il est vrai que contrairement aux solides non poreux dont seule la surface spécifique externe peut croître par réduction de la taille des particules, l'importante surface interne des zéolithes ne résulte pas d'une interruption du réseau cristallin mais d'une microporosité interne laissant accessibles tous les tétraèdres du réseau. Le taux d'échange de certains de ces composés qui peut atteindre jusqu'à 650 meq H⁺/100 g ainsi que leur stabilité à des températures élevées, leur confèrent des utilisations spécifiques qui peuvent être regroupées en trois grands domaines (J. Cornier, 1992) :

- L'adsorption sélective, ou les procédés de séparation ; c'est alors dans le rôle de tamis moléculaires qu'ils interviennent, assurant la séparation de gaz (comme l'oxygène et l'azote de l'air) et de liquides (servant de desséchants).
- L'échange ionique où la zéolithe A est encore très utilisée notamment pour l'élimination de l'ammoniaque des eaux usées, l'amélioration des sols, la rétention de déchets radioactifs...
- Enfin le domaine de la catalyse hétérogène très utilisée par l'industrie pétrolière pour le craquage catalytique ou la transformation de dérivés d'hydrocarbures. La catalyse en chimie organique se développe aussi dans le cadre de l'étude de réactions d'hydroisomérisation, de réactions de substitution électrophile ou nucléophile...

Tableau A.2 : Caractéristiques générales des zéolithes.

Diamètre des canaux	2,2 à 8 Å
Diamètre des cavités	6,6 à 12 Å
Surface spécifique	jusqu'à 800 m ² .g ⁻¹
Volume interne poreux	0 < v _p ≤ 0,5 cm ³ .g ⁻¹
Echange ionique	0 à 650 meq H ⁺ / 100g
Stabilité thermique	500 à 1000°C

L'incorporation de métaux précieux comme le platine ou semi-nobles comme l'iridium, le rhodium sous forme d'agrégats, fait des zéolithes une matrice de choix pour la réalisation de catalyseurs bifonctionnels. L'élaboration et le développement de nouveaux matériaux aux propriétés catalytiques ou physico-chimiques sélectives, tant dans le domaine de l'électronique (par exemple pour l'optique non linéaire), que chimique (pour réaliser de nouveaux capteurs) ..., sont en pleine expansion.

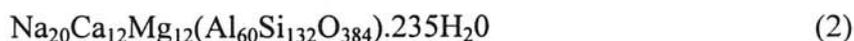
Dans le paragraphe suivant, nous décrivons plus en détail certaines zéolithes que nous avons été amenées à sélectionner pour y générer des agrégats métalliques.

II.2 Zéolithes isotypes de la faujasite naturelle

II.2.1 Faujasite naturelle

Baptisée en l'honneur du minéralogiste Faujas de Saint-Fond, la faujasite naturelle a été décrite pour la première fois par A.A. Damour (1842), à partir d'un échantillon d'une roche provenant de Sasbach (région de Kaiserstuhl, en Allemagne).

Sa composition chimique la plus courante, qui peut présenter quelques variations, est :



Les atomes de silicium occupent en général 70% des tétraèdres constituant la charpente du cristal et dans certains cas seulement 64%. La charge négative de la charpente aluminosilicatée (dont le rapport Si/Al atteint au plus la valeur de 2,7) est compensée par des cations alcalins comme le sodium (35 Na⁺ par maille élémentaire) et/ou alcalino-terreux comme le calcium (20 Ca²⁺ par maille élémentaire). Il arrive parfois que le magnésium soit absent, mais d'une façon générale la faujasite naturelle est l'une des quelques zéolithes les plus riches en magnésium comme l'offretite, la mazzite et la ferrierite. Ce minéral rare ne fait l'objet d'aucun

projet d'exploitation et a été, de ce fait, largement étudié en vue d'effectuer la synthèse de composés isostructuraux.

II.2.2 Composés isotypiques de la faujasite : zéolithes X et Y

Les deux principaux composés synthétiques qui présentent une structure et une composition chimique équivalentes à celles de la faujasite naturelle sont appelés zéolithe X (R.M. Milton, 1959) et zéolithe Y (D.W. Breck, 1962). La distinction entre ces deux zéolithes repose sur la différence de composition chimique de la charpente aluminosilicatée. Le rapport Si/Al de la zéolithe X varie de 1 à 1,5, celui de la zéolithe Y de 1,5 à 3. Certaines propriétés physico-chimiques de ces deux zéolithes sont différentes (par exemple, la Ca-Y adsorbe la triéthylamine, contrairement à la zéolithe X), mais elles évoluent de façon continue en fonction du rapport Si/Al (D.N. Stamires, 1973). De nombreuses études ont été réalisées afin de les synthétiser avec l'objectif d'augmenter la valeur de ce rapport. Ces tentatives sont pour l'instant restées vaines ; il semble, en effet, que dans le cas des composés de type FAU le rapport Si/Al ne puisse être supérieur à 3. Cependant, à l'occasion d'études mettant en évidence des cinétiques de cristallisation extrêmement lentes (H. Kacireck, 1976), cette valeur a pu être dépassée. La synthèse de tels composés ne permettrait pas une utilisation industrielle compte tenu des conditions de préparation.

II.2.3 Description du type structural FAU

II.2.3.a Charpente de la structure

Le motif géométrique de base de la structure de type FAU est un polyèdre octaédrique tronqué formé de 24 tétraèdres TO_4 ($T = Si, Al$). Ce cube-octaèdre est appelé *cage sodalite* (ou

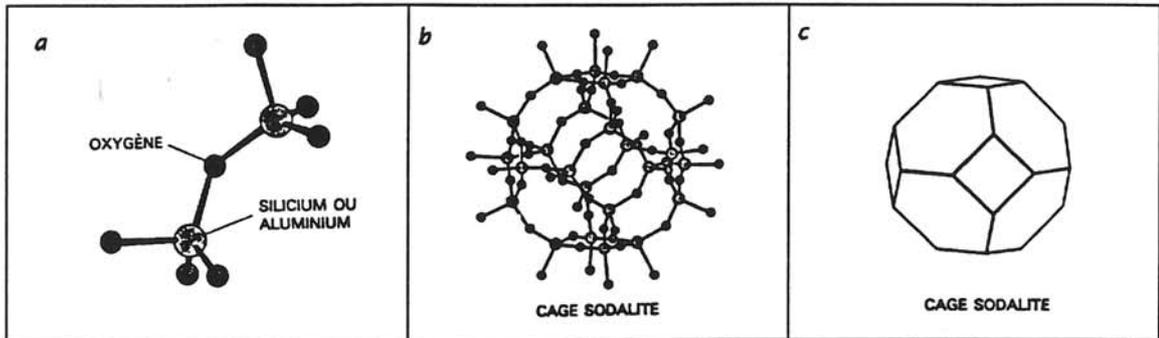


Figure I.5 : Représentation de la cage sodalite.

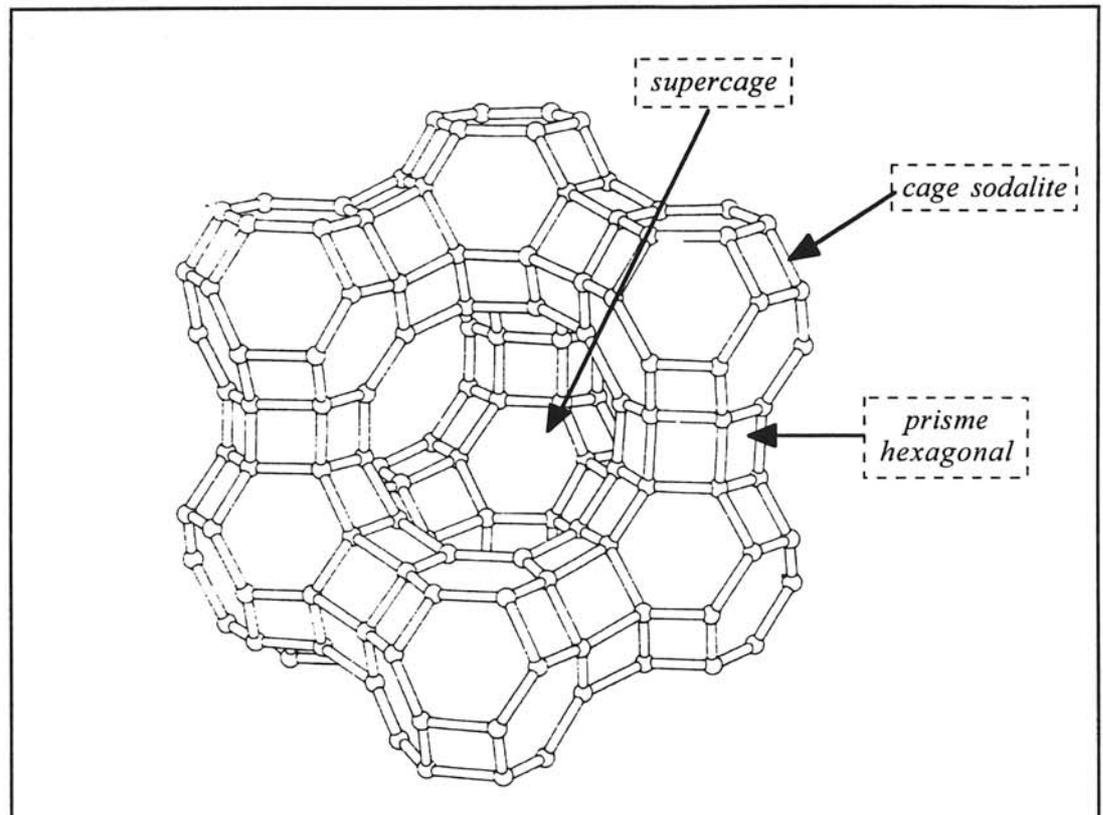


Figure I.6 : Représentation des différentes cages dans la structure de type FAU.

cage β) puisque dérivant de la charpente de la zéolithe sodalite. Les cages sodalites, représentées sur la Figure A.5, sont interconnectées par l'intermédiaire de prismes hexagonaux (cavités de 2,2 Å de diamètre)

L'arrangement tétraédrique des cube-octaèdres et des prismes hexagonaux délimite de grandes cavités polyédriques à 26 faces appelées *supercages* (ou cage α), de 13 Å de diamètre et assimilables à des sphères (Figure A.6). Elles sont reliées entre elles suivant une coordinence tétraédrique et communiquent par l'intermédiaire de fenêtres dodécagonales. Ces fenêtres à 12 côtés ont une ouverture moyenne de 7,4 Å.

Les supercages constituent l'unité de base d'une importante microporosité tridimensionnelle dans le réseau très ouvert de la structure FAU. En effet, la succession des supercages donne naissance à un système de pseudo-canaux droits orientés selon les directions [110] des diagonales des faces du cube d'une maille cfc (Figure A.7).

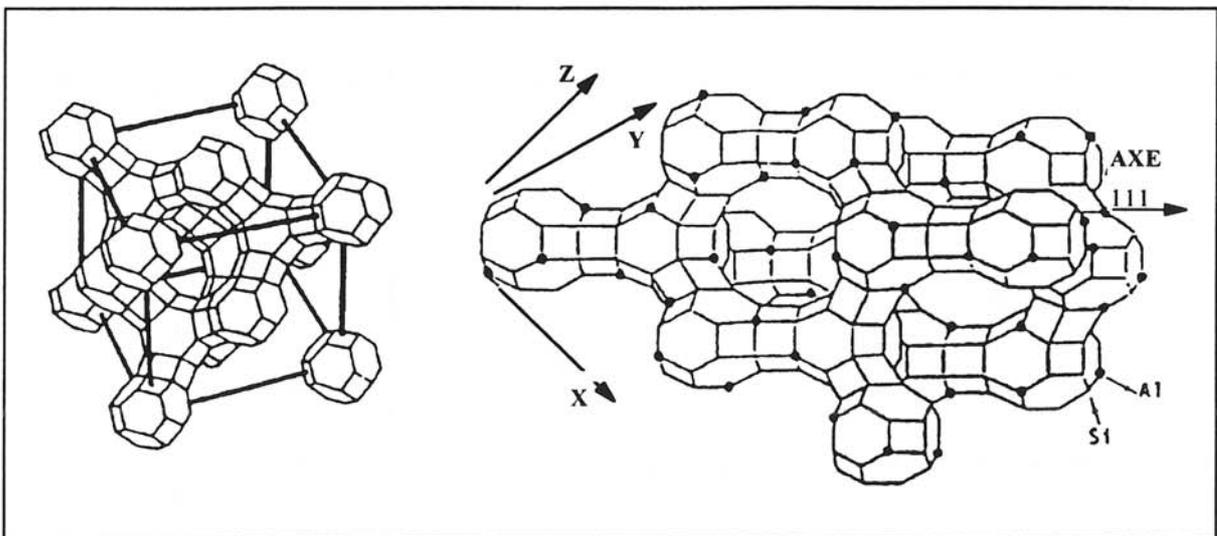


Figure A.7 : Maille élémentaire cfc correspondant au type FAU. Les atomes d'oxygène des tétraèdres TO_4 ne sont pas représentés. Les atomes de silicium et d'aluminium occupent les sommets des polyèdres et les liaisons T-O-T sont matérialisées par une arête pour plus de clarté.

II.2.3.6 Données cristallographiques

Les structures de la faujasite naturelle et de ses isotopes synthétiques X et Y, sont de symétrie cubique (groupe d'espace $Fd\bar{3}m$), avec un paramètre de maille variant de 24,30 Å à 24,85 Å suivant la valeur du rapport Si/Al. La maille élémentaire cfc est constituée de 192 tétraèdres ; elle renferme 16 prismes hexagonaux, 8 cages sodalites et 8 supercages. Le Tableau A.3 résume comparativement les données cristallographiques ainsi que les propriétés structurales des zéolithes de type FAU.

Tableau A.3 : Propriétés structurales et données cristallographiques concernant les zéolithes de type FAU.

	Zéolithe X	Zéolithe Y	Faujasite
Données cristallographiques			
Masse volumique (g.cm ⁻³)	1,93	1,92	1,91
Volume de la maille élémentaire (Å ³)	15 362-15 670	14 900-15 347	15 020
Paramètre de la maille (Å)	25,02-24,86	24,85-24,61	24,67
Propriétés structurales			
Masse volumique du réseau (g.cm ⁻³)	1,31	1,25-1,29	1,27
Volume poreux (cm ³ /cm ³ de zéolithe)*	0,50	0,48	0,47
Déshydratation	Réversible et sans changement structural		
Molécule de taille maximale adsorbée	(C ₄ H ₉) ₃ N	(C ₄ H ₉) ₃ N	(C ₂ F ₅) ₃ N

*Le volume microporeux peut aussi être exprimé en cm³.g⁻¹ de zéolithe : soit 0,26, 0,25 et 0,25 cm³.g⁻¹ pour respectivement les zéolithes X, Y et la faujasite.

La substitution d'un ion aluminium à un ion silicium conduit à un déficit en charge électrique qui est localement compensé par un cation (minéral ou organique) situé dans les interstices de la structure. Les cations compensateurs se placent en général dans les sites offrant une haute coordinence avec les atomes d'oxygène de la charpente. Dans la zéolithe hydratée de type FAU, les cations sont situés de façon préférentielle dans les supercages. Après déshydratation, ils sont localisés dans des sites bien déterminés (Figure A.8), le long de l'axe ternaire [111] :

- *Site I* : au centre d'un prisme hexagonal au sein duquel le cation est en coordinence octaédrique avec 3 atomes d'oxygène de chaque base hexagonale.
- *Site I'* : à l'intérieur de la cage sodalite et suivant l'axe de symétrie de la base hexagonale ; le cation est lié à 3 atomes d'oxygène.
- *Site II* : à l'intérieur de la supercage et suivant l'axe de révolution de la base hexagonale d'une cavité sodalite ; le cation dispose de 3 atomes d'oxygène comme plus proches voisins.
- *Site II'* : à l'intérieur de la cage sodalite, suivant l'axe de révolution de la base hexagonale de cette cavité.
- *Site III* : sur une face carrée de la supercage, occupée uniquement lorsque la teneur en Al est assez grande pour que tous les sites précédents soient occupés.

Le Tableau A.4 récapitule le nombre et la position des sites cationiques, ainsi que le nombre de cavités par maille élémentaire.

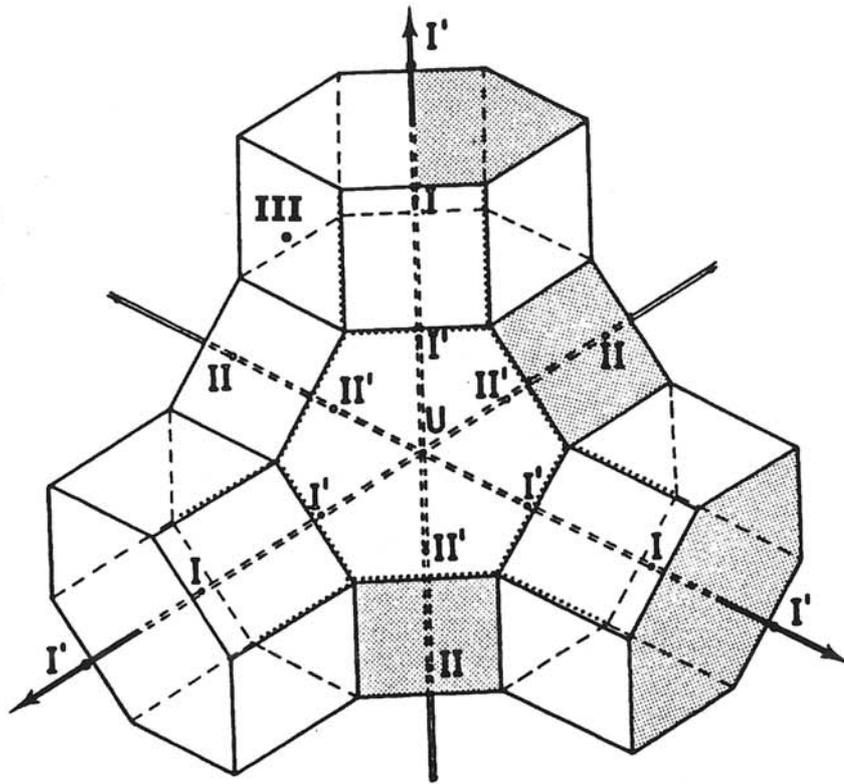


Figure A.8 : Positions des sites cationiques, projection de la cage sodalite (J.V. Smith, 1971).

Tableau A.4 : Nombre et positions des sites cationiques.

Sites	Cavité	Nombre de cavités par maille	Nombre de sites par cavité	Nombre de sites par maille
I	Prismes hexagonaux	16	1	16
I'	Sodalite	8	4	32
II	Supercage	8	4	32
II'	Sodalite	8	4	32

II.3 Synthèse des zéolithes de type FAU

II.3.1 Synthèse hydrothermale

Les premières synthèses de solides microporeux ont été réalisées dans des conditions très proches de celles rencontrées lors de la formation des zéolithes naturelles : c'est-à-dire en milieu aqueux, pour des températures voisines de 100°C. Les gisements naturels de ces composés se situent, en général, à proximité de volcans. En effet, ces derniers libèrent à haute température les éléments constitutifs de base des zéolithes, c'est-à-dire le silicium, l'aluminium et l'oxygène, sous forme de silice et d'alumine. Ces oxydes sont dissous dans des solutions très basiques ($\text{pH} > 9$), provenant des eaux de pluies qui ont lessivé les roches éruptives et se sont chargées en métaux alcalins ou alcalino-terreux. Les minéraux dissous cristallisent par la suite sous la forme d'aluminosilicates.

La synthèse hydrothermale qui s'inspire fortement des conditions naturelles de synthèse, est réalisée dans un réacteur fermé sous autoclave où la pression s'autorégule à une valeur correspondant à la pression de vapeur saturante de l'eau pour une température donnée. Cette dernière varie entre la température ambiante et 200°C. La synthèse hydrothermale nécessite la réunion d'un certain nombre de conditions :

- tout d'abord le *choix des réactifs* est primordial car le mélange des précurseurs doit conduire à la formation d'un gel et plus particulièrement d'un hydrogel.
- le *pH* du milieu est maintenu *élevé* par ajout d'une base forte si nécessaire, sous forme d'hydroxydes alcalins, par exemple l'hydroxyde de sodium ou de potassium.
- dans les conditions hydrothermales, la température est voisine de 100°C, la pression proche de la pression de vapeur saturante de l'eau.
- enfin, les constituants du gel présentent un *haut degré de sursaturation*, conduisant à la nucléation de cristallites.

II.3.2 Préparation des zéolithes de type FAU à partir de gels aluminosilicatés de métaux alcalins

II.3.2.a Les différents réactifs et leur rôle

La préparation de ces zéolithes repose sur la cristallisation par voie hydrothermale, d'un gel d'oxydes de type Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O , à des températures proches de 100°C (D.W. Breck, 1968). Cet hydrogel est constitué de différents précurseurs assurant chacun un rôle bien précis :

- d'une source de silice colloïdale (sous forme de sol aqueux ou de solide amorphe) et d'éléments tri ou divalents. Ces éléments seront en coordinence tétraédrique et constitueront la charpente de la zéolithe.
- de cations organiques ou minéraux qui compensent les charges négatives qu'apportent les éléments trivalents (les ions aluminium).
- d'eau, élément essentiel jouant le rôle de solvant et de costructurant, ainsi que de molécule hôte au sein du réseau zéolithique.
- d'un agent minéralisateur (sous forme le plus souvent d'anion hydroxyde) qui permet la solubilisation de la silice dans l'hydrogel lors du mûrissement et de la cristallisation.

II.3.2.b Mécanisme de formation des zéolithes

Les gels préparés à partir de sol de silice colloïdale, de solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium, d'aluminate de sodium et de silicate de sodium, sont hétérogènes à l'échelle moléculaire et constitués d'une phase hydratée aluminosilicatée ainsi que d'une solution. Des études concernant la composition des gels aluminosilicatés ont permis d'établir une relation entre la composition de l'hydrogel et le domaine d'existence de la zéolithe préparée (Figure A.9). La Figure A.10 résume le mécanisme réactionnel conduisant à la formation de la zéolithe.

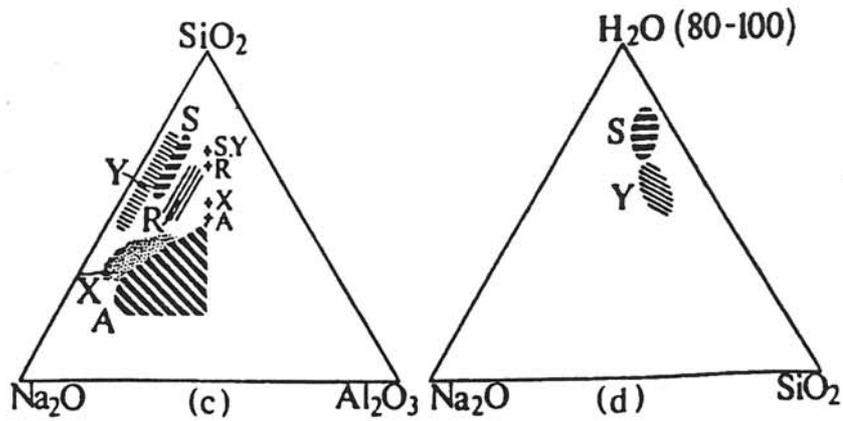


Figure A.9 : Evolution du domaine d'existence des zéolithes de différents types en fonction de la composition de l'hydrogel.

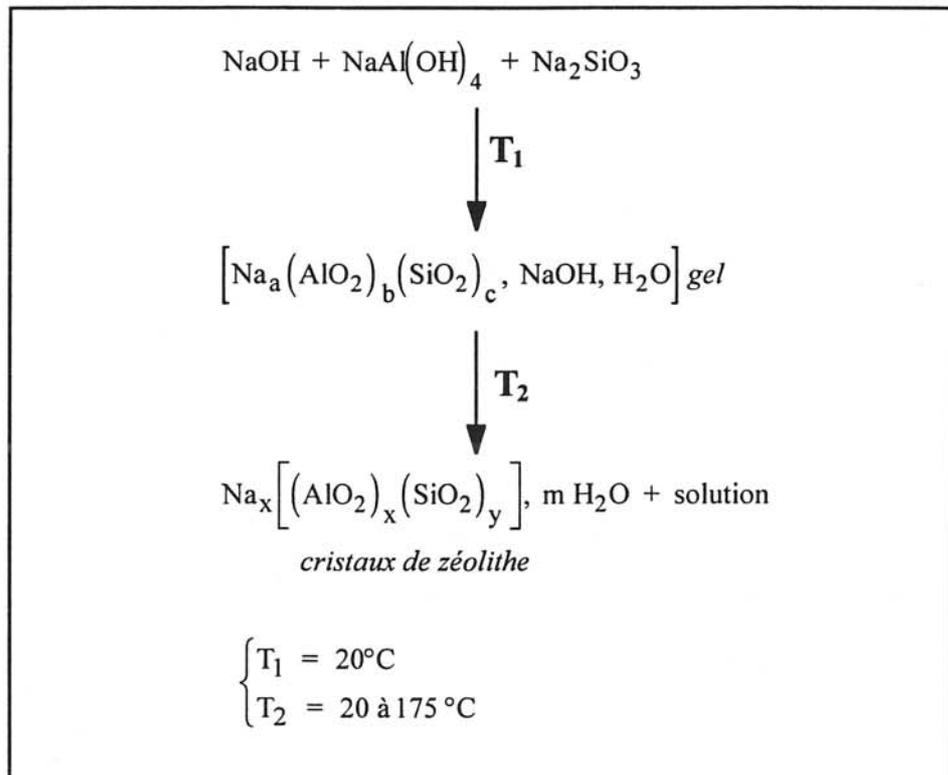


Figure A.10 : Mécanisme réactionnel résumant la préparation de zéolithes.

L'hydrogel produit par la copolymérisation des ions silicates et aluminates au cours d'un mécanisme de condensation-polymérisation, contient de larges unités polymériques de silice (poids moléculaire de 100 à 500 g et de taille $10 \cdot 10^{-3}$ à $20 \cdot 10^{-3}$ μm). La composition du gel et, par conséquent, la structure de la zéolithe, semblent être contrôlées par la taille et la structure des espèces polymérisées. Une étape de vieillissement du gel de 24h à température ambiante est nécessaire pour amorcer, par la suite, le processus de cristallisation à 100°C ou à plus haute température. De plus, cette étape de mûrissement permet d'obtenir un produit de plus grande pureté (Tableau A.5).

Tableau A.5 : Synthèse de zéolithe Y à partir d'hydrogels aluminosilicatés.

Composition type des réactifs			Temps de vieillissement	Cristallisation	Produit	
Na ₂ O/SiO ₂	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/Na ₂ O	(h, RT)	Durée à 100°C (h)	Pureté (%)	Si/Al
0,4	20	40	0	72	63	< 2,5
0,4	20	40	24	50	92	2,5
0,4	10	40	24	50	92	2,5
0,3	8	40	24	96-144	100	2,6
0,3	10	40	24	96-144	95	2,8

Le mécanisme de formation initialement proposé par R.M. Barrer et al. (1959) suppose que la nucléation a lieu en solution et plus particulièrement au niveau de l'interface solide-liquide de l'hydrogel. Au cours de la réaction de nucléation, l'hétérogénéité de l'hydrogel régie par d'importants phénomènes de gradients de concentration, favorise l'apparition des premiers germes cristallins. La croissance des nuclei est assurée par des réactions entre ces derniers et les espèces ioniques des constituants présents dans la phase liquide du gel. Le

renouvellement de ces espèces s'effectue par la dissolution progressive de la phase solide de l'hydrogel. L'action minéralisante des anions hydroxydes favorise ce mécanisme. Ainsi, le degré de sursaturation des espèces ioniques présentes dans le gel, conduit à une nucléation rapide et à la formation d'un grand nombre de cristallites.

La taille des cristaux (en général de quelques microns) et la morphologie de croissance de la zéolithe à partir du gel semblent corroborer ce mécanisme. La Figure A.11 représente, de façon schématique, la formation d'un germe cristallin de zéolithe.

La détermination des conditions exactes de synthèse, par voie hydrothermale, d'un solide microporeux cristallisé particulier ou d'une zéolithe donnée, reste difficile à établir a priori, car les paramètres régissant ce type de synthèse sont nombreux (nature des précurseurs, préparation et vieillissement du gel, pH du milieu, chauffage), interdépendants et souvent difficilement contrôlables. Nous présentons au paragraphe I.1 de la partie B la synthèse de la zéolithe Y réalisée au cours de ce travail. Lorsque la zéolithe est préparée et les cations métalliques incorporés dans le réseau aluminosilicaté, les agrégats y sont générés grâce à une méthode de préparation encore peu répandue malgré les forts potentiels qu'elle offre ; la radiolyse. Nous présentons rapidement dans le paragraphe qui suit, son histoire et surtout son principe. En dernier lieu, nous exposons ses spécificités et ses avantages qui nous ont conduite à utiliser la synthèse sous rayonnements ionisants pour la préparation des agrégats métalliques.

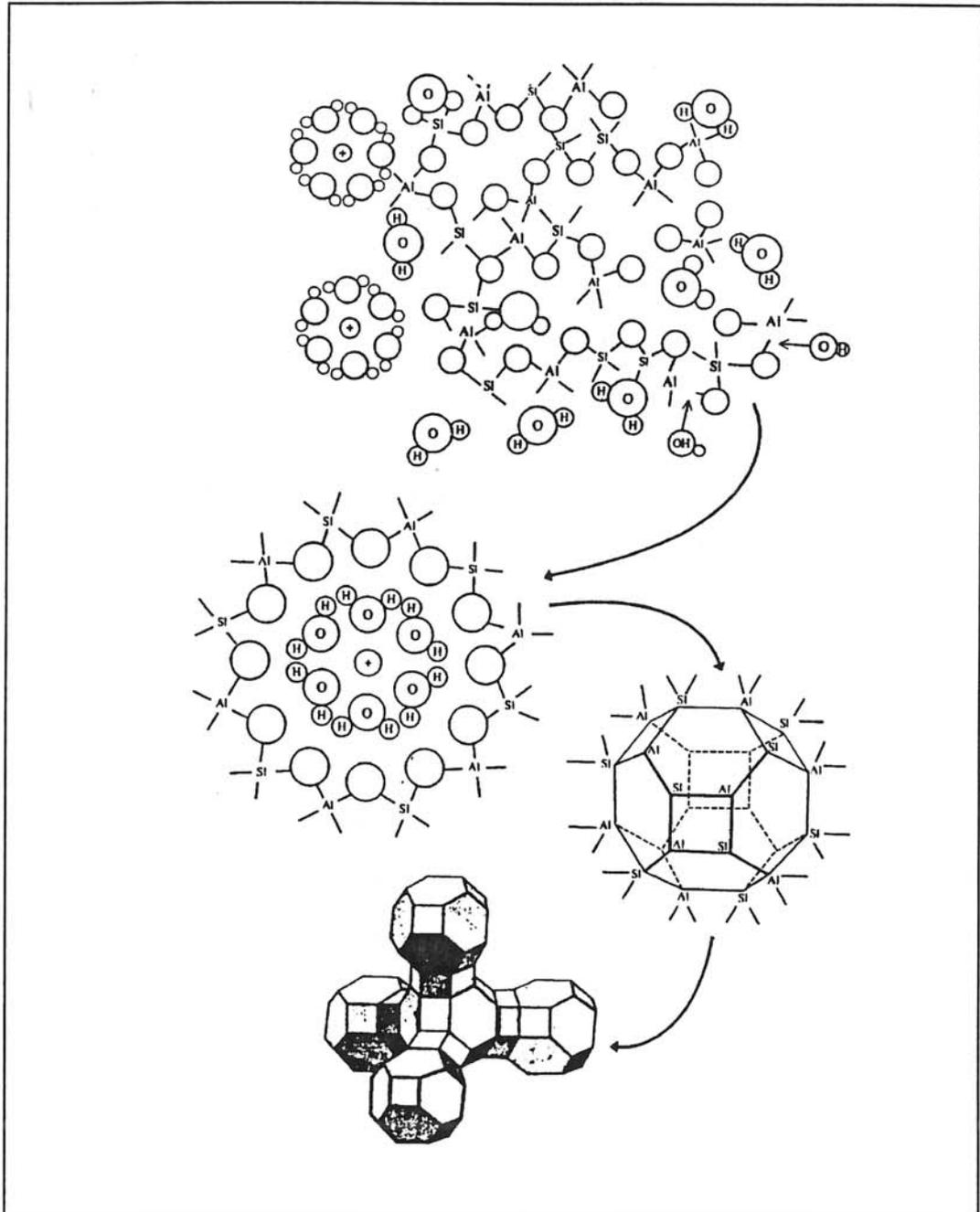


Figure A.11 : Représentation schématique de la formation d'un germe cristallin de zéolithe dans un gel hydraté (D.W. Breck, 1974).

III Radiolyse

III.1 Rappels sur la radiolyse des solutions d'ions métalliques

La réduction d'un sel d'argent sous l'effet d'un rayonnement pénétrant a été observée dès la découverte de la radioactivité, lorsque Becquerel mit en évidence l'impression de plaques photographiques sous l'effet des rayonnements ionisants d'un sel d'uranium. Cependant, les premiers travaux systématiques concernant la réduction d'ions métalliques en solution par des rayonnements ionisants de grande énergie (X, γ ou électrons accélérés) n'ont été effectués qu'au début des années 1950 par M. Haïssinsky (1955). Il utilisa les ions métalliques comme intercepteurs des espèces primaires radiolytiques de l'eau. La première solution colloïdale stabilisée par un agent tensioactif et préparée par radiolyse, a été obtenue par H. Fujita et al. en 1962, après irradiation d'une solution de sel d'or en présence d'alcool polyvinylique. Par la suite, la radiolyse pulsée a permis d'établir différents mécanismes réactionnels mettant en évidence la présence d'espèces intermédiaires telles que Ag^0 , Ag_2^+ , Ag_4^{2+} , grâce aux travaux de J.H. Baxendale et al. en 1965, puis de J. Von Pukies (1968).

M.O. Delcourt et J. Belloni (1973) ont démontré, au cours de l'étude du comportement d'ions cuivreux sous radiolyse réductrice dans NH_3 , que le métal ultradivisé ne se forme pas car il présente un caractère très réducteur que ne possède pas le métal massif. Les conclusions de cette étude, bien que surprenantes à l'époque, furent à l'origine d'un nouveau concept, largement confirmé depuis, concernant la variation des propriétés thermodynamiques et en particulier des propriétés redox du métal à l'état quasi-atomique, en fonction de son état de division (M.O. Delcourt, 1973). Les travaux menés par la suite, par radiolyse en régime continu ou impulsif, ont permis de mieux comprendre le mécanisme de formation des atomes et de leur coalescence, ainsi que de développer des stratégies pour préparer des métaux divisés, même très oxydables, en inhibant les réactions inverses de corrosion de l'état métallique naissant.

La synthèse sous rayonnement ionisant en solution aqueuse, mise au point au Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements (Orsay), est une méthode de préparation assez récente (J. Belloni contrat ESTEC, 1975, 1982, 1985). Grâce à son mode d'activation spécifique, elle permet aujourd'hui la préparation d'un grand nombre de nanoagrégats mono et/ou bimétalliques sous forme très divisée et homogène. La plupart d'entre eux peuvent être stabilisés en solution subcolloïdale (J.L. Marignier, 1987), mais ils peuvent aussi être greffés sur différents types de supports tels que :

- l'alumine (J. Belloni, 1975, 1982, M.O. Delcourt, 1983), l'oxyde TiO_2 ou la silice (D. Lawless, 1994) pour des applications catalytiques,
- les électrodes transparentes de SnO_2 (J. Bruneaux 1987, 1989) pour des applications photoélectrochimiques,
- les électrodes métalliques modifiées (J. Amblard, 1991) afin d'augmenter leur réactivité catalytique,
- les membranes polymériques (en surface ou en coeur) comme par exemple le Nafion (O. Platzer, 1989) en vue d'applications électrocatalytiques,
- les matrices cristallisées telles que les zéolithes (J.K. Thomas, 1993) essentiellement dans le cadre d'applications catalytiques,
- les micelles inverses (J.H. Fendler, 1994, M.P. Pileni, 1993).

III.2 Principe de la réduction d'ions métalliques par irradiation γ

Le principe général consiste en l'irradiation d'une solution d'ions métalliques dans un solvant polaire (le plus souvent l'eau) par un rayonnement ionisant (X, γ ou électrons accélérés) de grande énergie.

Du point de vue expérimental, les transformations radiolytiques sont étudiées en fonction de la dose d'énergie cédée par le rayonnement et sont évaluées par une grandeur fondamentale en chimie sous rayonnement, le rendement radiolytique de formation ou de destruction. Ce dernier est défini comme le nombre de molécules élémentaires disparues ou

formées pour une dose d'énergie absorbée dans un certain volume, égale par convention à 100 eV. En comparant les rendements observés avec ceux des espèces primaires de la radiolyse, des mécanismes peuvent être proposés. Une telle caractérisation des effets du rayonnement ionisant par le paramètre de la dose, justifie l'importance pratique accordée aux méthodes de dosimétrie (cf. annexe n° 1).

III.2.1 Interaction rayonnement ionisant-matière condensée

L'absorption de l'énergie d'un rayonnement ionisant par une matière absorbante, provoque un ensemble de transformations chimiques au sein de cette dernière. Les résultats de ces transformations chimiques dépendent bien évidemment de la composition de la matière absorbante. Dans le cas d'une solution diluée, les effets du rayonnement ionisant qui concernent essentiellement les électrons du milieu (proportionnels à la densité électronique), seront prépondérants au niveau du solvant. Les solutés se trouvent toujours à des dilutions telles qu'il est légitime de négliger leurs interactions directes avec le rayonnement ionisant et ils ne réagiront qu'indirectement avec les espèces radiolytiques produites lors de l'irradiation du solvant.

III.2.2 Radiolyse de l'eau

L'irradiation d'un solvant polaire tel que l'eau par un rayonnement ionisant très énergétique, (rayons γ , X ou électrons accélérés) conduit après quelques nanosecondes à sa décomposition en espèces radicalaires et moléculaires. Cette décomposition s'effectue en plusieurs étapes représentées dans le Tableau A.6.

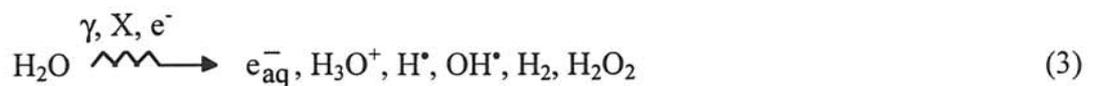
Tableau A.6 : Irradiation d'un solvant, exemple de l'eau.

Temps (s)	Evénements	Etape	
10 ⁻¹⁶	Excitation ou ionisation	P	
	$\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}^* \text{ ou } \text{H}_2\text{O}^+ + \text{e}^-$	H Y S	
10 ⁻¹⁴	Réaction ion-molécule	I	
	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}^+ \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^*$	Q U E	
10 ⁻¹³	Dissociation de molécules	P	
	$\text{H}_2\text{O}^* \longrightarrow \text{H}^* + \text{OH}^*$	H	
	Thermalisation de l'électron	Y	
10 ⁻¹²	$\text{e}^- \longrightarrow \text{e}_{\text{th}}^-$	S I	
	Solvatation de l'électron	C	
10 ⁻¹²	$\text{e}_{\text{th}}^- \longrightarrow \text{e}_{\text{aq}}^-$	O C	
	Réactions intragrappes (<i>stade non homogène</i>)	H	
	$\text{H}^* + \text{H}^* \longrightarrow \text{H}_2$	I	
	$\text{OH}^* + \text{OH}^* \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	M	
	$\text{H}^* + \text{OH}^* \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	I	
	$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{OH}^* \longrightarrow \text{OH}^-$	Q	
	$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{e}_{\text{aq}}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	U	
	$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{H}^* + \text{H}_2\text{O}$	E	
	10 ⁻¹⁰	Réaction d'un soluté avec les espèces primaires (<i>stade non homogène</i>).	C
	10 ⁻⁸	Réaction des espèces primaires après diffusion et réaction d'un soluté A dilué (<i>stade homogène</i>).	H
$\text{A} + \text{e}_{\text{aq}}^- \text{ (ou } \text{H}^*) \longrightarrow \text{A}^-$		I M	
$\text{A} + \text{OH}^* \longrightarrow \text{A}^+ + \text{OH}^-$		I Q U E	

Le ralentissement des espèces chargées, telles que les électrons Compton issus de l'absorption des rayons γ ou X par l'eau, provoque initialement l'ionisation ou l'excitation de molécules d'eau. L'ion H_2O^+ qui en résulte, réagit rapidement avec une molécule d'eau pour donner un radical OH^\bullet . A une échelle de temps comparable, la désexcitation des molécules d'eau conduit, par dissociation homolytique, à la formation de radicaux libres H^\bullet et OH^\bullet . Les électrons éjectés lors de la première ionisation perdent leur énergie cinétique en provoquant d'autres ionisations et excitations en cascade sur d'autres molécules d'eau (un rayonnement constitué d'électrons d'assez grande énergie aurait donc les mêmes effets, à dose absorbée équivalente, que les rayonnements γ ou X qui produisent justement ces électrons). Après thermalisation, les électrons se solvatent, en un temps proche de 0,3 picoseconde, par interaction avec quelques molécules d'eau, et produisent une espèce bien définie, l'électron hydraté e_{aq}^- .

A cette échelle de temps (10^{-12} s), les espèces radicalaires produites (OH^\bullet , H^\bullet , e_{aq}^-) ne sont pas réparties de façon homogène, mais sont regroupées en fin de trajectoire de l'électron, là où son transfert d'énergie au milieu est le plus important. Dans ces zones hétérogènes appelées grappes, les radicaux libres (OH^\bullet , H^\bullet , e_{aq}^-) disparaissent partiellement par des réactions de recombinaison de type biradicalaire, favorisées au début par la grande concentration locale et conduisent à la formation de produits moléculaires tels que H_2O_2 et H_2 . Ces réactions sont en compétition avec la diffusion qui tend à homogénéiser la répartition jusqu'à environ 10^{-8} s.

Ainsi, quelques nanosecondes environ après le passage du rayonnement ionisant, la décomposition de l'eau conduit à la formation d'une solution homogène en espèces radicalaires et moléculaires (Ferradini, 1983) :



Les rendements de formation radicalaires et moléculaires, appelés aussi rendements primaires, ont été déterminés à partir de solutions neutres irradiées par les rayons γ d'une source de ^{60}Co (G.V. Buxton, 1988). Lorsque les grappes se sont dissipées par diffusion et réaction (environ 10^{-8} s) et lorsque la distribution est devenue homogène, leurs valeurs sont :

$$G_{\text{OH}^\bullet} = 2,7 \quad G_{e_{\text{aq}}^-} = 2,6 \quad G_{\text{H}^\bullet} = 0,6 \quad G_{\text{H}_2} = 0,45 \quad G_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,7 \text{ mol/100 eV} \quad [1]$$

Les réactions du soluté avec les espèces radiolytiques primaires n'interviennent que s'il y a compétition avec les réactions de recombinaison biradicalaire. Par diffusion et réaction, les radicaux sont devenus de concentration comparable à celle du soluté. Les solutés présents dans le milieu, comme par exemple des ions métalliques, ne peuvent pas, dans le cas de solutions diluées, intervenir dans les mécanismes très primaires. Ils ne peuvent réagir qu'avec les entités radicalaires OH^\bullet , H^\bullet , e_{aq}^- ou moléculaires H_2O_2 et H_2 , par le biais de réactions d'oxydo-réduction.

D'après la relation [1], les espèces OH^\bullet et e_{aq}^- sont majoritaires et sont respectivement fortement oxydante et réductrice. La présence simultanée des espèces oxydantes et réductrices au sein de la solution irradiée, peut constituer une entrave à la formation des atomes de métal, comme nous le voyons dans ce qui suit.

La Figure A.12 résume la variation des potentiels redox standard apparents des couples actifs, présents dans un milieu aqueux contenant de l'isopropanol ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$), en fonction du pH.

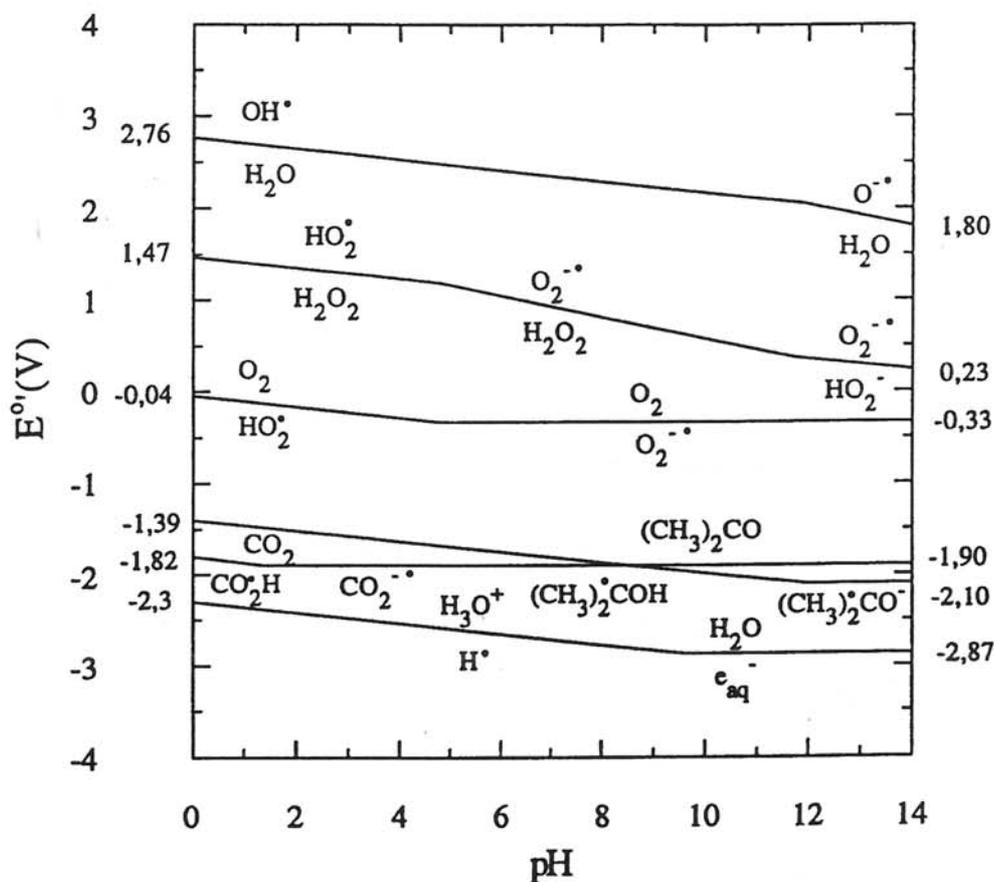


Figure A.12 : Potentiels redox en fonction du pH des espèces radicalaires instables formées dans l'eau additionnée d'isopropanol par radiolyse.

III.2.3 Synthèse radiolytique d'ions métalliques

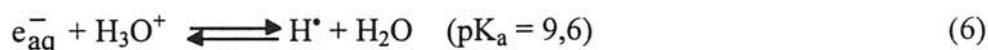
III.2.3.a Réduction

La radiolyse des solutions aqueuses permet donc d'étudier les réactions des espèces radicalaires telles que OH^\bullet , H^\bullet , e_{aq}^- avec le soluté conduisant à la formation d'espèces transitoires de ce dernier, qui se transforment finalement en produits stables. Ainsi, lorsque la solution irradiée contient des ions métalliques M^{n+} , deux types de réactions avec les espèces primaires résultant de la radiolyse de l'eau peuvent se produire.

□ **Des réactions de réduction** avec les électrons hydratés ou les atomes H^\bullet qui présentent un caractère réducteur très fort ($E_{nH_2O/e_{aq}^-}^0 = -2,87 V_{ENH}$ et $E_{H_3O^+/H^\bullet}^0 = -2,3 V_{ENH}$) :



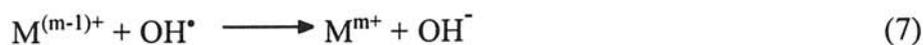
e_{aq}^- et H^\bullet peuvent se substituer l'un à l'autre par des réactions acide-base :



Les réactions avec H_2 à température ordinaire sont négligeables. En revanche, après accumulation, H_2 pourrait réagir avec OH^\bullet .

□ **Des réactions d'oxydation** avec les radicaux hydroxyle OH^\bullet ou peroxyde H_2O_2 ($E_{OH^\bullet/H_2O}^0 = 2,76 V_{ENH}$). Cependant les réactions avec H_2O_2 sont souvent lentes et nécessitent la présence d'un catalyseur.

Les valences basses des ions métalliques sont susceptibles de s'oxyder :



La radiolyse permet, par l'emploi de capteurs appropriés, de sélectionner l'une des espèces transitoires, c'est-à-dire de privilégier en fait, un caractère soit réducteur soit oxydant du milieu irradié.

Lors de la réduction d'ions métalliques, la présence de radicaux très oxydants tels que OH^\bullet par exemple, s'avère gênante car ils sont à l'origine de réactions d'oxydation en retour des

espèces métalliques (équations 7 & 8). L'utilisation d'intercepteurs sous forme d'alcools primaires ou secondaires ou d'ions formiate, permet de réagir avec ces radicaux oxydants et d'y substituer des radicaux secondaires eux-mêmes réducteurs, selon la réaction :



Par exemple, les radicaux de l'isopropanol $(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\bullet}\text{OH}$ (alcool que nous avons utilisé au cours de ce travail) sont très réducteurs ($E^0_{(\text{CH}_3)_2\text{CO,H}^+ / (\text{CH}_3)_2\text{C}^{\bullet}\text{OH}} = -1,8 \text{ V}_{\text{ENH}}$, Figure A.12).

Figure A.12).

En milieu alcoolique, le radical H^{\bullet} présente un comportement d'oxydant puisque la réaction conduit à l'arrachement d'un atome H^{\bullet} :

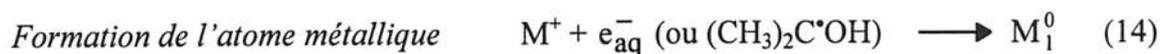
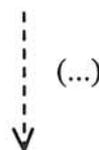
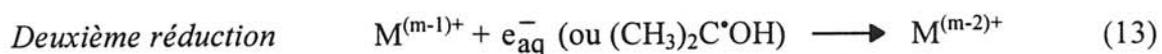
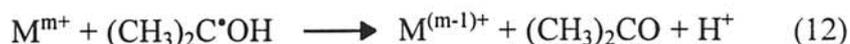
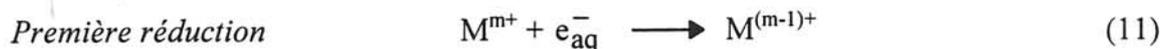


Finalement, la présence d'alcool dans l'eau permet donc la formation d'espèces uniquement réductrices avec un rendement radiolytique maximal :

$$\begin{aligned} G_{\text{red}}(\text{max}) &= G_{e_{\text{aq}}^-} + G_{\text{H}^{\bullet}} + G_{\text{OH}^{\bullet}} = 2,7 + 0,6 + 2,7 \\ &= 6 \text{ réductions élémentaires/100 eV} = 0,6 \mu\text{mol/J} \quad [2] \end{aligned}$$

Le détail de la détermination de la dose d'irradiation nécessaire à la réduction totale d'une solution d'ions métalliques, ainsi que l'évolution du rendement de formation radiolytique en fonction de la dose d'irradiation, seront rapportés dans le paragraphe II de la partie B.

Sous l'effet du rayonnement ionisant et au fur et à mesure de l'irradiation, les ions métalliques M^{m+} sont réduits à des degrés de valence inférieure par réductions successives jusqu'à la formation de l'atome métallique, suivant le mécanisme représenté ci-dessous :

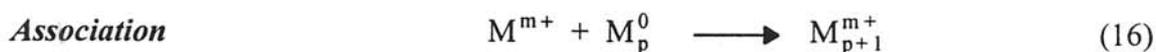


III.2.3.6 Agrégation

Les interactions atome-atome métallique sont plus fortes à température ambiante que les interactions atome-solvant. Par diffusion et rencontre, les atomes métalliques présentant une forte instabilité thermodynamique, ont donc tendance à s'agréger et à former des agrégats métalliques. La taille finale peut être contrôlée par addition dans la solution d'un agent tensioactif (comme par exemple l'alcool polyvinylique, PVA), qui interagit également avec les agrégats et limite la coalescence. Il semble que les groupes carboxylate portés par le PVA depuis sa préparation sont responsables de cette interaction :



L'agrégation des atomes isolés s'accompagne notamment de l'association avec des ions métalliques non réduits en excès. Les agrégats chargés qui en résultent, coalescent alors que la réduction des ions précurseurs se poursuit.



La réduction des agrégats chargés et la coalescence des différents agrégats formés qui se poursuivent jusqu'à réduction totale des ions métalliques, conduisent finalement à la formation d'agrégats métalliques stables M_n stabilisés par l'agent tensioactif.

III.3 Irradiation en régime continu ou impulsif

La radiolyse en régime continu fournit de faibles concentrations des états intermédiaires (radicaux, valences métalliques instables,...) à l'état stationnaire et favorise donc la réaction de ces radicaux avec le soluté au détriment des réactions biradicalaires. Par conséquent, seuls les produits stables accumulés peuvent être mesurés. L'analyse de tous ces produits stables en fin d'irradiation permet d'obtenir le bilan complet de la réaction.

La radiolyse pulsée, où une brève impulsion d'électrons produit ces mêmes radicaux en grande concentration, permet d'observer *in situ* d'abord les atomes puis les agrégats transitoires possédant une propriété spécifique (spectre d'absorption optique, conductivité,...), formés après réaction des radicaux primaires ou transitoires avec le soluté. Il est possible ainsi d'effectuer une étude cinétique directe des réactions successives, de mesurer les constantes de vitesse absolues ..., c'est-à-dire de déterminer les étapes intermédiaires du mécanisme réactionnel.

III.4 Avantages et spécificités de la réduction radiolytique

Les méthodes classiques de synthèse d'agrégats ou de particules métalliques utilisent pour la plupart des réducteurs chimiques sous forme gazeuse ou en solution. Qu'elles procèdent par imprégnation, adsorption, échange d'ions, co-précipitation ou encore dépôt, suivies souvent d'un séchage et d'une réduction sous hydrogène, sur des surfaces cristallographiquement et chimiquement parfois mal définies, ces synthèses sont difficiles, notamment dans le cas des métaux non-nobles et nécessitent dans certains cas des conditions contraignantes de pression et température.

La voie radiolytique se révèle être une méthode efficace et originale avec différentes spécificités et des avantages décisifs par rapport aux procédés chimiques traditionnels (J.L. Marignier, 1987) :

- Les effets des rayonnements sont exercés en tous points du milieu, ce qui contribue à une dispersion homogène des réactifs et une distribution étroite des tailles d'agrégats en fin de processus.
- Ce procédé ne nécessite pas la présence d'un réducteur chimique, puisque les espèces réductrices sont générées à partir du solvant et évite ainsi d'éventuelles contaminations par addition de molécules étrangères.
- La pénétration des rayonnements ionisants est importante et offre la possibilité d'effectuer des réductions en solution dans des systèmes très divers, notamment dans des cavités isolées.
- L'énergie nécessaire à la réaction est apportée par le rayonnement. Il n'y a pas de ce fait de contraintes thermiques. L'irradiation peut être réalisée à température ambiante ou à une autre température si besoin est.
- En faisant varier le débit de dose d'irradiation du milieu, il est possible de contrôler la vitesse de réduction.
- Les agrégats préparés présentent un état de division extrême ; l'agrégat se construit par l'addition d'espèces initialement dispersées (réduction atome par atome), qu'il s'agisse d'atomes, d'ions ou d'agrégats plus petits intermédiaires, chargés ou non.

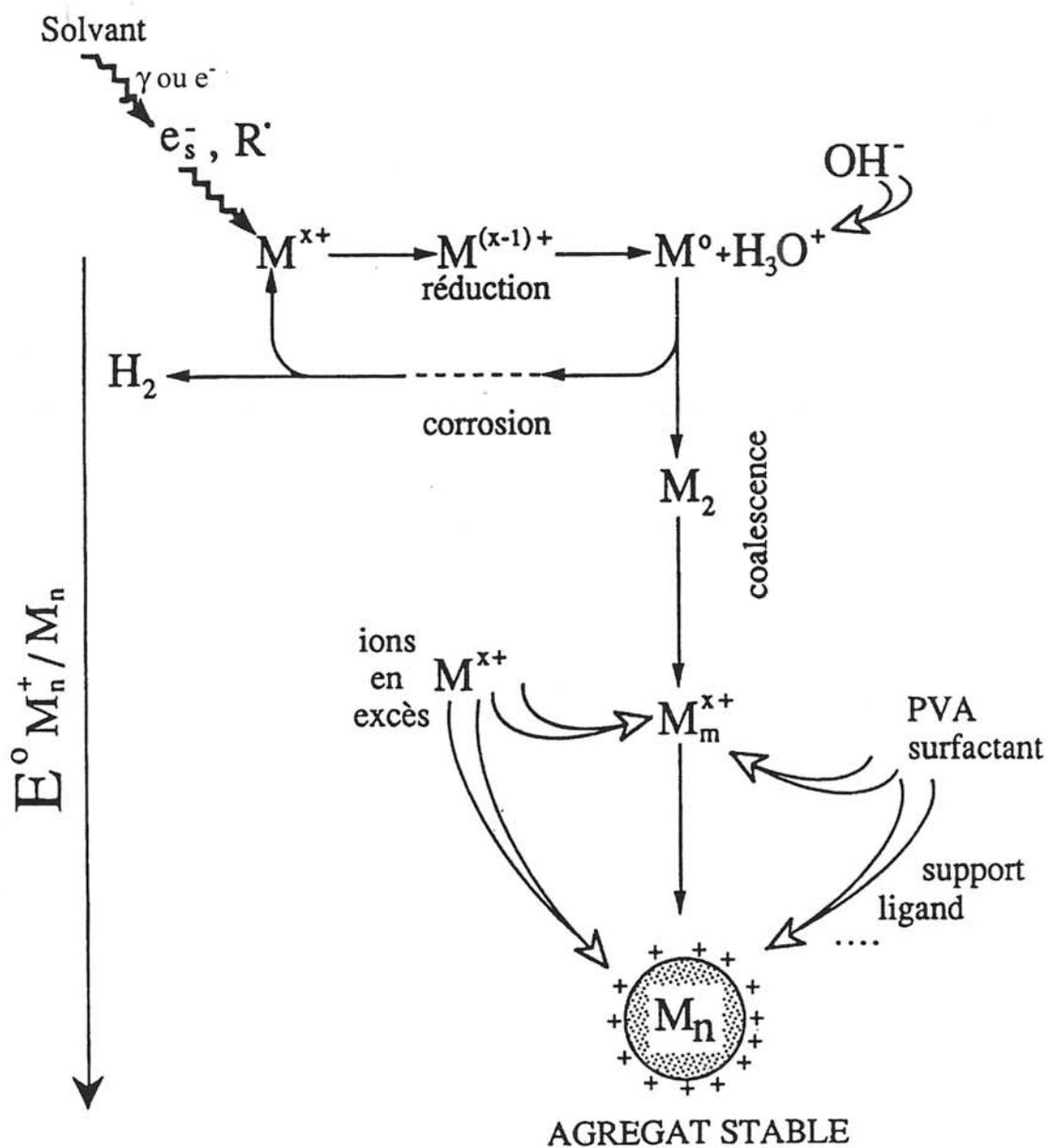


Figure A.13 : Ensemble des processus pouvant avoir lieu lors de la synthèse d'agrégats métalliques par irradiation.

- D'un point de vue matériel et pratique, le coût de l'irradiation, si elle est menée à l'échelle industrielle, est très réduit ; l'ordre de grandeur est de quelques francs par kilogramme de métal. En outre, le rayonnement pénètre à travers les parois du contenant, ce qui rend le conditionnement aisé.

La synthèse radiolytique a permis la préparation de particules très petites (du nanomètre à quelques atomes dans le cas de l'argent, M. Mostafavi, 1989, 1990), en solution grâce à l'adjonction à la solution d'un polymère soluble (alcool polyvinylique PVA, ou acide polyacrylique APA). Ce polymère assure le rôle d'agent tensioactif et empêche les agrégats de se rencontrer et de coalescer (J.L. Marignier, 1985). Inversement, le processus d'agrégation peut être accéléré par augmentation de la force ionique du milieu (M. Quinten, 1989, D.A. Troitskii, 1994), c'est-à-dire par variation de la concentration des ions métalliques, ou ajout de sels inertes à la solution radiolytique. La Figure A.13 résume l'ensemble des processus pouvant avoir lieu lors de la synthèse d'agrégats métalliques par irradiation.

La présentation successive des différents éléments définissant ce sujet nous amènent à expliciter les objectifs et les orientations de cette recherche pour conclure cette première partie.

IV. Présentation de ce travail

La nécessité de disposer de matériaux aux propriétés optiques, électroniques, magnétiques, ou catalytiques nouvelles, a fortement stimulé la recherche dans le domaine des nanomatériaux et tout particulièrement des agrégats métalliques. Au sein de l'Institut de la Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, différents sujets de recherche concernant les nanomatériaux ont été développés mais aucun jusqu'à présent, ne traitait exclusivement des agrégats métalliques. L'objet de ce travail de recherche est donc novateur à bien des égards,

tant au niveau des composés étudiés que des méthodes de synthèse et des méthodes de caractérisations utilisées. Aussi avant de présenter les objectifs de ce travail, j'évoquerai rapidement les différentes raisons qui m'ont conduite à étudier les agrégats métalliques d'argent incorporés dans une matrice telle que la zéolithe Y.

IV.1 Choix des matériaux

Il m'a paru important et nécessaire de choisir comme composé d'étude, un matériau qui pourrait servir de " modèle ". Son étude permettrait alors de mieux appréhender les problèmes rencontrés lors de cette recherche et de prévoir à plus long terme les voies d'élaboration de nouveaux matériaux.

L'argent est un métal de transition qui ne présente pas de propriétés catalytiques et magnétiques très particulières, mais il est bien connu pour son aptitude à former des agrégats de faible nucléarité, dans différentes matrices et supports. Il est le seul cation monovalent noble qui forme des espèces mononucléaires stables dans l'eau. Par ailleurs, parmi les ions de métaux de transition, seul Ag^+ peut être échangé facilement dans les zéolithes, à partir de solutions aqueuses. L'échange cationique stoechiométrique, impossible à réaliser avec la plupart des cations, est fréquemment observé pour Ag^+ . En outre, le processus réversible d'oxydation-réduction de l'argent dans les zéolithes, constitue un excellent modèle pour l'étude du mécanisme de formation des clusters de métaux nobles dans les cages et canaux d'un réseau zéolithique. Enfin, l'étude des agrégats d'argent permet d'aborder la spectroscopie des amas de métaux de transition et peut être rapprochée du cas des métaux alcalins mieux connus. Toutes ces raisons nous ont conduite à choisir l'argent comme métal modèle. Ajoutons enfin que les agrégats d'argent présentent l'avantage de posséder un spectre d'absorption optique dans le domaine de l'UV-visible, spécifique de la quantité d'atomes réduits en solution (A. Henglein, 1981) et du diamètre des agrégats (U. Kreibitz, 1969).

En vue d'applications catalytiques, les agrégats métalliques doivent présenter un état de division extrême (l'efficacité d'un catalyseur hétérogène étant déterminé par le nombre de sites actifs à la surface) et doivent, de surcroît, présenter un caractère de stabilité dans le temps. Les agrégats subissent généralement deux processus chimiques au cours de leur formation, la coalescence et la corrosion, qui contribuent fortement à leur caractère transitoire, notamment pour les agrégats les plus petits. L'addition d'un agent stabilisant dans le milieu réactionnel permet de stabiliser les agrégats par interaction stérique (Figure A.14).

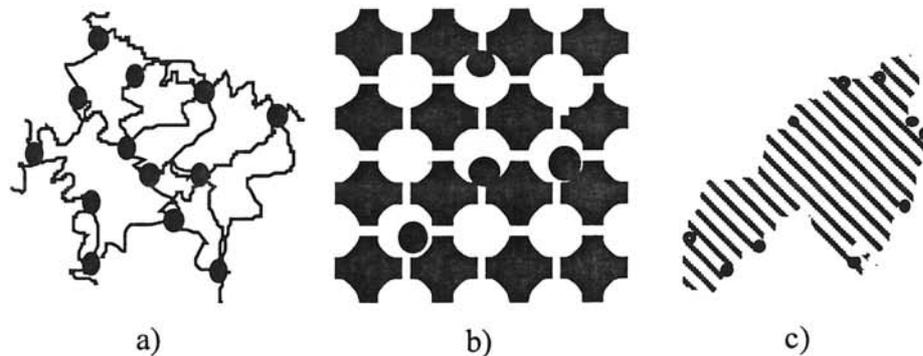


Figure A.14 : Illustration de 3 possibilités de stabilisation stérique par a) un polymère tensioactif, b) une membrane à cavité nanométrique, c) un support à grande surface spécifique.

Jusqu'à présent, différents stabilisants ont été utilisés : le PVA (alcool polyvinylique) (M.O. Delcourt, 1983), ou le PVP (Polyvinylpyrrolidone) (J.S. Bradley, 1993, N. Thoshima, 1993), des membranes de type Nafion (O. Platzer, 1989) ou encore des supports à grande surface spécifique comme certains oxydes (alumine, silice), des charbons (N. Keghouche, 1993) ou encore des zéolithes. Cette dernière famille de composés très divers génère de nombreuses applications que nous avons mentionnées précédemment. D'une part, ce sont des catalyseurs très utiles pour la transformation d'hydrocarbures, la purification de certains gaz (voir paragraphe II-partie A) et d'autre part, les zéolithes constituent aussi des supports particulièrement bien adaptés pour la stabilisation d'ions de métaux de transition, même à des degrés d'oxydation inhabituels. Cette double propriété, comme support et agent catalytique, fait des zéolithes des matériaux de choix en catalyse hétérogène. Plusieurs procédés industriels

basés sur la catalyse bifonctionnelle utilisent des catalyseurs monométalliques supportés sur les zéolithes, où la phase métallique catalyse les étapes d'hydrogénation et de déshydrogénation des hydrocarbures. En plus de l'aspect bifonctionnel du composé, le réseau zéolithique possède plusieurs propriétés intéressantes pour la formation d'agrégats métalliques :

- La taille des agrégats naissants est limitée par la microporosité particulière du réseau, constituée de cages dont certaines sont très petites (prismes hexagonaux).

- En solution, la libre diffusion des atomes métalliques et des agrégats dans le solvant entraîne leur coalescence vers des tailles plus grandes (les agrégats correspondants sont thermodynamiquement plus stables). Dans le cas des zéolithes, l'encombrement spatial dû au réseau zéolithique provoque une barrière physique pour les agrégats, qui limite leur diffusion. La présence de la charpente zéolithique empêche alors la coalescence des agrégats.

IV.2 Objectifs de ce travail

Les objectifs de la recherche rapportée dans ce mémoire peuvent se résumer en deux points principaux :

- ① obtenir des agrégats métalliques d'argent incorporés dans la zéolithe Y en développant une méthode de synthèse adaptée et puissante,
- ② étudier les propriétés extrinsèques et intrinsèques des agrégats d'argent.

Contrairement aux études antérieures qui font appel le plus souvent à des méthodes de préparation chimiques classiques (cf. paragraphe III - partie A), nous avons cherché à mettre au point une méthode de synthèse d'agrégats d'argent piégés dans la zéolithe Y originale et performante. Le procédé développé ne repose donc pas sur la déshydratation de la zéolithe modifiée, suivie ou non d'un traitement thermique sous flux gazeux réducteur, mais sur la voie radiolytique en phase aqueuse. La synthèse sous rayonnement ionisant dont le principe a été exposé au paragraphe III de cette partie a été mise au point et largement utilisée par l'équipe de J. Belloni du Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements et fait l'objet de plusieurs

brevets (J. Belloni, 1984, 1985, 1986, 1987, M.O. Delcourt, 1984, J.L. Marignier, 1985, 1987, 1988). L'étude de l'influence des différents paramètres de la synthèse sur les caractéristiques des agrégats (notamment leur localisation par rapport au réseau zéolithique) nous a permis de mettre au point un procédé radiolytique de synthèse d'agrégats métalliques d'argent incorporés dans la zéolithe. J'ai mené toute cette partie de l'étude grâce à une collaboration étroite avec J. Belloni et son équipe, durant toute la durée de cette thèse.

En raison de leur taille extrêmement petite et des interactions avec leur environnement (qui peuvent modifier leur mécanisme de formation), la caractérisation et l'identification des agrégats métalliques constituent, aujourd'hui encore, un véritable défi. L'étude des propriétés de ces composés requiert l'utilisation de différentes techniques d'analyse très avancées, car le plus souvent, leur taille est en deçà ou proche de la résolution des appareils de caractérisation utilisés. Deux axes ont conjointement été développés durant cette étude :

- La détermination de l'aspect structural réalisé, en première approche par microscopie électronique en transmission, a été complétée par l'affinement des données cristallographiques obtenues par diffraction des rayons X selon la méthode Rietveld.

- Les propriétés électroniques ont été étudiées par des méthodes spectroscopiques et par EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), technique dont le développement est très récent pour les composés considérés.

Les résultats de cette étude mettent en évidence la stabilisation à température ambiante d'agrégats d'argent métalliques dans la zéolithe Y. Jusqu'à aujourd'hui, ceci n'a jamais été observé surtout dans le cas de la zéolithe Y ; les zéolithes les plus couramment utilisées sont généralement les zéolithes A et X, rarement la zéolithe Y. A notre connaissance, des agrégats d'argent tétramériques de type Ag_4^{3+} incorporés dans une zéolithe rho déshydratée ont pu être stabilisés, très récemment, à température ambiante par l'équipe de J. Michalik (1996). Vraisemblablement, ces stabilisations semblent être reliées à la structure particulière de la zéolithe utilisée, c'est-à-dire à la dimension des cages et surtout à la flexibilité du réseau. Les distorsions de la charpente paraissent jouer un rôle important dans le processus

d'agglomération des agrégats. La stabilisation de ces agrégats est, par ailleurs, différente lorsque la zéolithe Ag-rho est hydratée ou déshydratée.

Une large partie de ce travail a consisté à maîtriser la synthèse des agrégats d'argent dans la zéolithe Y. Le procédé de préparation des agrégats mis au point fait l'objet de la partie B qui suit, dans lequel nous décrivons tout d'abord la synthèse et la caractérisation de la matrice.

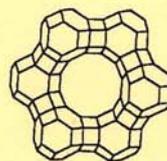
REFERENCES DE LA PARTIE A

- Alameddin G., Hunter J., Cameron D. and Kappes M.M., *Chem. Phys. Letters*, 192, 122, (1992)
- Amblard J., Belloni J. and Platzter O., *J. Chim. Phys.*, 88, 835, (1991)
- Amblard J., Platzter O., Ridard J. and Belloni J., *J. Phys. Chem.*, 96, 2341, (1992)
- Baetzold R.C., *Surf. Sci.*, 106, 243, (1981)
- Barrer R.M., Baynham J.W., Bultitude F.W. and Meier W.M., *J. Chem. Soc.*, 195, (1959)
- Barrer R.M., zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves, Academic Press, Londres, (1978)
- Barrer R.M., Hydrothermal chemistry of zeolites, Academic Press, Londres, (1982)
- Baxendale J.H., Fielden E.M. and Keene J.P., *Proc. Roy. Soc.*, A286, 320, (1965)
- Belloni J., Delcourt M.O. and Leclere C., *contrat ESTEC n°2467-75/HP*, (1975)
- Belloni J., Delcourt M.O. and Leclere C., *Nouv. J. Chim.*, 6, 507, (1982)
- Belloni J., Marignier J.L., Delcourt M.O. et Miñana M., *Brevet CNRS n°84-09196*, (14 juin 1984)
- Belloni J., Marignier J.L., Delcourt M.O. et Miñana M., *Brevet CNRS n°85-40115411*, (12 juin 1985)
- Belloni J., Marignier J.L., Delcourt M.O. et Miñana M., *US Patent n°4,629,709*, (16 décembre 1986)
- Belloni J., Delcourt M.O., Marignier J.L. and Amblard J., « *Radiation Chemistry* », P. Hedwig, L. Nyikos, R. Schiller Eds, Akadémiai Kiadó, 89, (1987)
- Belloni J., *La recherche*, 21, 217, 48 (1990)
- Bourdon J. and Bonnerot A., *Sci. Ind. Photogr.*, 6, 205, (1959)
- Bradley J.S., Hill E.W., Klein C., Chaudret B. and Duteil A., *Chem. Mater.*, 5, 254, (1993)
- Brechignac C., *Z. Phys. D., Atoms, Molecules and Clusters*, 3, 121, (1986)
- Breck D.W., Eversole W.J., Milton R.M., Reed T.B. and Thomas T.T., *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5963, (1956)
- Breck D.W., Crystalline zeolite Y, *Belg. Pat.*, 617598, (1962)

- Breck D.W.** and Flanigen E.M, *Soc. Chem. Ind.*, Londres, 47, (1968)
- Breck D.W.**, Zeolites Molecular Sieves, structure, chemistry and use, John Wiley & Sons, New York, (1974)
- Bruneaux J.**, Cachet H., Froment M., Amblard J., Belloni J. and Mostafavi M., *Electrochim. Acta.*, 32, 1533, (1987)
- Bruneaux J.**, Cachet H., Froment M., Amblard J. and Mostafavi M., *Electroanal. chem.*, 269, 375, (1989)
- Buxton G.V.**, *Phys. Chem. reference data*, 7, 513, (1988)
- Che M.** et Naccache C., *J. Chim. Phys.*, 78, 857, (1981)
- Cornier J.**, Popa J.M. and Gubelmann M., Industrial applications of zeolites, *L'actualité chimique*, 6, 405, (1992)
- Damour A.A.**, *Ann. Mines Ser.*, 4, 1, 395, (1842)
- Delcourt M. O.** and Belloni J., *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 13, 329, (1973)
- Delcourt M.O.**, Belloni J., Marignier J.L., Mory C. and Colliex C., *Radiat. Phys. Chem.*, 23, 485, (1984)
- Delcourt M.O.**, Keghouche N. and Belloni J., *Nouv. J. Chim.*, 7, 131, (1983)
- Farges J.**, Feraudy M.F., Raoult B. et Torchet G. dans "Entre l'atome et le cristal : les agrégats" . F. Cyrot-Lackmann. Eds. de Physique, Aix en Provence (1981), p. 185
- Fendler J.H.**, *Springer-Verlag*, Berlin, 230, (1994)
- Ferradini C.** et Pucheault J., *Biologie de l'action des rayonnements ionisants*, Ed. Masson, (1983)
- Fujita H.**, Izawa M. and Yamazaki H., *Nature*, 196, 666, (1962)
- Haïssinsky M.** and Pujo A.M., *C. R. Acad. Sci.*, 240, 2530, (1955)
- Henglein A.**, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 81, 556, (1977)
- Henglein A.** and Tausch-Treml R., *J. Colloid. Interface.*, 80, 84, (1981)
- Henglein A.**, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 99, 903, (1995)
- Jackschath C.**, Rabin I. and Schulze W, *Z. Phys. D, Atoms, Molecules and Clusters*, 22, 517, (1992)
- Kacireck H.** and Lechert H., *J. Phys. Chem.*, 80, 12, 1291, (1976)
- Kerr G.T.**, Les zéolites synthétiques, *Pour la science*, 143, 48, (1989)

- Khatouri J.**, Mostafavi M., Amblard J. and Belloni J., *Z. Phys. D, Atoms, Molecules and Clusters*, 26, 82, (1993)
- Khegouche N.**, *Thèse d'état*, Constantine, (1989)
- Knight W. D.**, Clemenger K., de Heer W. A., Saunders W. A., Chou M. Y. and Cohen M. L., *Phys. Rev. Lett.*, 52, 2141, (1984)
- Knight W. D.**, de Heer W. A. and Saunders W. A., *Z Phys. D, Atoms, Molecules and Clusters*, 3, 9, (1986)
- Kreibig U.** and Fragstein C.V., *Z. Physik*, 224, 307, (1969)
- Lawless D.**, Kapoor S., Kennepohl P., Miesel D. and Serpone N., *J. Phys. Chem.*, 98, 9616, (1994)
- Loewenstein W.**, *Am. Mineral.*, 39, 92, (1954)
- Lowe B.M.**, Zeolites Molecular Sieve, *Education in chemistry*, 29,1,15, (1992)
- Marignier J. L.**, Belloni J., Delcourt M.O. and Chevalier J.P., *Nature*, 317, 344, (1985)
- Marignier J.L.**, *Thèse d'état*, (1987)
- Marignier J. L.** and Belloni J., *J. Chim. Phys.*, 85, 21, (1988)
- Meier W.M.**, Zeolite structures, Molecular Sieves, *Proceedings of the 1st International Conference on Zeolites*, éditeur R.M. Barrer, *Soc. Chem. Ind.*, Londres, (1968), p. 10
- Meier W.M.**, Zeolite and zeolite-like materials, *Pure and Appl. Chem.*, 58, 10, 1323, (1986)
- Meier W.M.** and Olson D.H., *Atlas of zeolite structure types*, Butterworth-Heinemann, Londres, (1992)
- Michalik J.**, *communication personnelle*, (1996)
- Milton R.M.**, Molecular sieves adsorbents, *US Pat.*, 2882244, (1959)
- Montano P. A.**, Zhao J., Ramanathan M., Shenoy G. K., Schulze W. and Urban J., *Chem. Phys. Lett.*, 164, 126, (1989)
- Morse M. D.**, *Chem. Rev.*, 86, 1049, (1986)
- Mostafavi M.**, Marignier J. L., Amblard J. and Belloni J., *Radiat. Phys. Chem.*, 34, 605, (1989)
- Mostafavi M.**, *Thèse de Doctorat*, Orsay, (1989)
- Mostafavi M.**, Khegouche N., Delcourt M.O. and Belloni J., *Chem. Phys. Lett.*, 167, 193, (1990)

- Pileni M.P.**, *J. Phys. Chem.*, 97, 6961, (1993)
- Platzer O.**, *Thèse de Doctorat*, Orsay, (1989)
- Platzer O.**, Amblard J., Marignier J. L. and Belloni J., *J. Phys. Chem.*, 96, 2334, (1992)
- Quinten M.**, Schonauer D. and Kreibig U., *Z. Phys. D, Atoms, Molecules and Clusters*, 12, 521, (1989)
- Renou A.** and Gillet M., *Surf. Sci.*, 106, 27, (1981)
- Smith J.V.**, *Adv. Chem. Ser. 101*, Editeurs E.M. Flanigen et L.B. Sand, Am. Chem. Soc., Washington DC, (1971), p. 173
- Stamires D.N.**, Properties of the zeolite, faujasite, substitutional series : a review with new data, *Clays and Clays minerals*, 21, 379, (1973)
- Tausch-Treml R.**, Henglein A. and Lilie J., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 82, 1335, (1978)
- Thomas J. K.**, *Chem. Rev.*, 93, 301, (1993)
- Toshima N.**, Yonezawa T. and Kushihashi K., *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, 89, 2537, (1993)
- Troitskii D. A.**, Sukhov N.L., Ershov B.G. and Gordeev A.V., *High Energy Chemistry*, 28, 187, (1994)
- Vaughan D.E.W.**, dans "Industrial uses of zeolite catalysts, The properties and applications of zeolites", éditeur R.P. Townsend, *The chemical Society*, Londres, (1980), p. 294
- Von Pukies J.**, Roebke W. and Henglein A., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 72, 842, (1968)



Partie B

*Elaboration et caractérisation des
matériaux*

I Synthèse et caractérisation de la zéolithe Y

II Stabilisation des agrégats d'argent dans la zéolithe Y

I. Synthèse et caractérisations de la zéolithe Y

I.1. Elaboration

La plupart des zéolithes synthétiques, telles que la zéolithe Y, sont des produits courants disponibles dans le commerce. Dans le cadre de ce travail, il aurait été possible d'utiliser une zéolithe commerciale, ce qui pouvait paraître plus simple et moins fastidieux. Cependant les zéolithes commerciales se présentent en général sous leur forme protonée pour augmenter leur activité catalytique ; de surcroît, elles contiennent des traces de métaux de transitions provenant des précurseurs utilisés pour leur synthèse. L'utilisation de telles poudres aurait donc nécessité différents pré-traitements pour permettre l'incorporation des ions d'argent. J'ai donc préféré ne pas utiliser de zéolithe commerciale mais préparer la zéolithe Y saturée en sodium en sélectionnant d'autres types de réactifs permettant ainsi de produire un composé de plus grande pureté.

I.1.1. Choix des réactifs

Le succès de la synthèse d'une zéolithe repose tout d'abord sur le choix judicieux des précurseurs. Comme nous l'avons précisé au paragraphe B.3.2.a de la partie A, chaque réactif remplit un rôle bien déterminé (costructurant, agent minéralisateur ...). Les précurseurs assurent la réactivité de l'hydrogel dont dépend la cristallisation de la zéolithe.

La silice colloïdale reste, de loin, la source de silicium privilégiée. L'utilisation d'autres sources, silices de précipitation ou de combustion, tétraalcoxysilane, silicate de sodium (dont la composition en Na_2O est en général largement supérieure à celle engagée dans les gels initiaux)..., conduit à une absence de réactivité des gels ou à l'obtention de produit de faible cristallinité. Un autre critère en faveur des sols de silice colloïdale réside dans leur analogie structurale avec les hydrogels. Cette propriété réduit vraisemblablement le nombre de

processus mis en jeu dans la succession des équilibres nécessaires à l'apparition des espèces réactives intervenant lors de la formation du solide cristallisé.

Les principaux réactifs utilisés au cours de cette synthèse sont regroupés avec leurs caractéristiques dans le Tableau B.1. Le solvant utilisé est de l'eau bidistillée d'une grande pureté (18 M Ω .cm) limitant ainsi l'introduction d'ions alcalins ou alcalino-terreux provenant du solvant.

Tableau B.1 : Principaux réactifs utilisés lors de la synthèse de la zéolithe Y.

Réactifs	Origine	Caractéristiques	Rôle
Ludox HS40	Dupont de Nemours	~ 40 % SiO ₂ , ~ 60 % H ₂ O, < 1% Na ₂ O d _{20 °C} = 1,30 ; pH = 9,7 surface spécifique = 210-230 m ² .g ⁻¹	source de silicium
Aluminate de sodium	Strem	NaAlO ₂ 99,9 %, ~ 8 % H ₂ O M = 81,97 g.mol ⁻¹	source d'aluminium et de sodium
Hydroxyde de sodium	Aldrich	NaOH, > +97 % d = 2,130 ; M = 40 g.mol ⁻¹	source de sodium, régule le pH

Dans le paragraphe qui suit sont exposés les conditions de synthèse ainsi que le protocole opératoire qui m'ont permis de préparer la zéolithe Y.

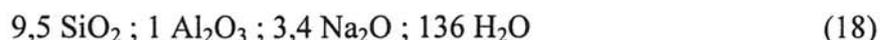
I.1.2. Mise en oeuvre de la synthèse

I.1.2.a. Détermination des conditions de synthèse

Le choix des conditions de synthèse a été arrêté en fonction des critères suivants :

- i) préparation d'échantillons de zéolithe Y cristallographiquement purs,
- ii) obtention d'une zéolithe de composition chimique riche en ions sodium afin de faciliter ultérieurement l'échange cationique avec Ag^+ ,
- iii) durée de cristallisation limitée. La cinétique de la réaction de cristallisation, qui détermine ce critère, évolue inversement à la concentration des gels en hydroxyde de sodium. Cela peut aisément se justifier en considérant, entre autres, que la diminution en ions minéralisateurs OH^- entraîne une réduction globale de l'activité du milieu de synthèse et finit même par supprimer toute réaction de cristallisation. La phase solide du système demeure alors à l'état amorphe.

La composition optimale du mélange réactionnel correspond à la stoechiométrie suivante (exprimée par rapport aux moles d'oxydes et ramenée à une mole d'alumine)



et conduit à une zéolithe de composition chimique finale $\text{Na}_{56}\text{Al}_{56} \text{Si}_{136}\text{O}_{384}; n \text{ H}_2\text{O}$.

I.1.2.b. Protocole opératoire

Une fois les réactifs et les conditions de synthèse choisis, la préparation par voie hydrothermale de la zéolithe Y ne présente pas de difficultés majeures et ne nécessite aucun matériel spécifique.

♦ *La première étape consiste en la préparation et le mûrissement du gel ;* après dissolution de la soude dans l'eau ultra-pure et addition de l'aluminate de sodium, un gel se forme instantanément dès que la silice colloïdale est versée. Le système est maintenu sous

forte agitation, à température ambiante, afin d'homogénéiser le gel. La durée optimale du mûrissement est de l'ordre de 24 heures, période nécessaire à l'obtention ultérieure de solides présentant un bon état de cristallisation. Aucun effet favorable ou défavorable à la cristallisation n'est constaté en prolongeant cette étape au delà d'une journée.

♦ *La seconde étape correspond à la cristallisation de l'hydrogel* ; au terme de la période de mûrissement, le gel est transféré dans une chemise de polytétrafluoroéthylène (Téflon ou PTFE). Avant toute nouvelle utilisation, les chemises en Téflon sont immergées quelques heures dans une solution d'acide fluorhydrique à 40 %, afin d'éliminer toute trace de composés minéraux résiduels incrustés dans la paroi du récipient. La chemise qui sert de réacteur autoclave est placée dans une étuve à 110°C. La cristallisation du gel est alors réalisée en mode statique (sans utilisation de réacteurs hautes pressions). D'une manière générale, l'élévation de la température favorise la formation de phases thermodynamiquement plus stables et de microporosité moins ouverte que les structures FAU. A l'issue du chauffage, une diminution de pH est observée (pH initial = 12,5 et pH final = 10).

Après 72 heures de chauffage, l'autoclave est refroidi naturellement par inertie thermique, sous atmosphère du laboratoire. Le mélange obtenu qui se présente sous la forme d'une phase solide et d'une phase liquide surnageante est filtré, à l'aide d'un filtre Millipore, afin de récupérer la phase solide. Cette dernière est rincée à l'eau bidistillée jusqu'à la quasi-neutralité des eaux de filtration. Enfin, la zéolithe est séchée environ 15 heures, dans une étuve à la température de 90°C.

Finalement, la zéolithe Y est obtenue dans des conditions de synthèses reproductibles, contrôlées par un ensemble de paramètres ne pouvant varier qu'à l'intérieur d'intervalles étroitement limités.

La zéolithe préparée va servir par la suite de matrice pour la préparation des agrégats d'argent. Il m'a semblé essentiel, par conséquent, de caractériser au mieux ce composé, tant du point de vue de sa structure que de ses différentes propriétés (par exemple, la stabilité du réseau aluminosilicaté en fonction de la température). Différentes caractérisations et analyses

physico-chimiques ont donc été réalisées à cet effet sur la zéolithe Y synthétisée. Il s'agissait, en particulier, d'une part de vérifier la structure de ce composé, d'autre part de déterminer sa composition chimique exacte, notamment la valeur du rapport Si/Al. Nous avons vu précédemment que la valeur de ce rapport est fondamentale car très souvent, sa variation explique des évolutions dans les propriétés physico-chimiques des zéolithes. Il a été évalué dans ce travail principalement grâce à deux techniques de caractérisation, la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge. D'autres propriétés plus classiques ont aussi été étudiées.

I.2. Caractérisations physico-chimiques

I.2.1. Mesure de la surface spécifique par adsorption isotherme d'azote

En complément à l'analyse thermogravimétrique, une étude de la variation de masse de la zéolithe en fonction de la pression, à une température constante, a été menée. Les manipulations ont été réalisées à 77 K par adsorption d'azote. Les échantillons sont auparavant dégazés sous vide (10^{-3} mbar) pendant 16 h.

L'adsorption de gaz et de vapeurs par les zéolithes n'est pas aussi complexe que dans le cas de matériaux amorphes ou de certains solides mal définis. Ceci peut s'expliquer par leur système poreux très régulier qui conduit à une courbe isotherme d'adsorption de type I selon la classification de Brunauer-Emmett-Teller (1945).

La Figure B.1 présente les courbes isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote pour la zéolithe Y préparée, c'est-à-dire les quantités de gaz adsorbée et désorbée (exprimées en volume ou en nombre de molécules) par gramme d'absorbant, en fonction de la pression relative d'équilibre, à la température de 77 K. La partie AB de la courbe correspond à un recouvrement progressif du solide par une couche monomoléculaire d'azote. Le long palier

horizontal BC, appelé palier de saturation, indique qu'aucune adsorption n'a lieu lorsque la pression augmente. L'isotherme d'adsorption de type I, appelée aussi isotherme de Langmuir, correspond donc à une adsorption monomoléculaire ou monocouche au delà de laquelle la zéolithe est saturée. L'adsorption et la désorption sont totalement réversibles. L'isotherme d'adsorption ne présente pas d'hystérésis.

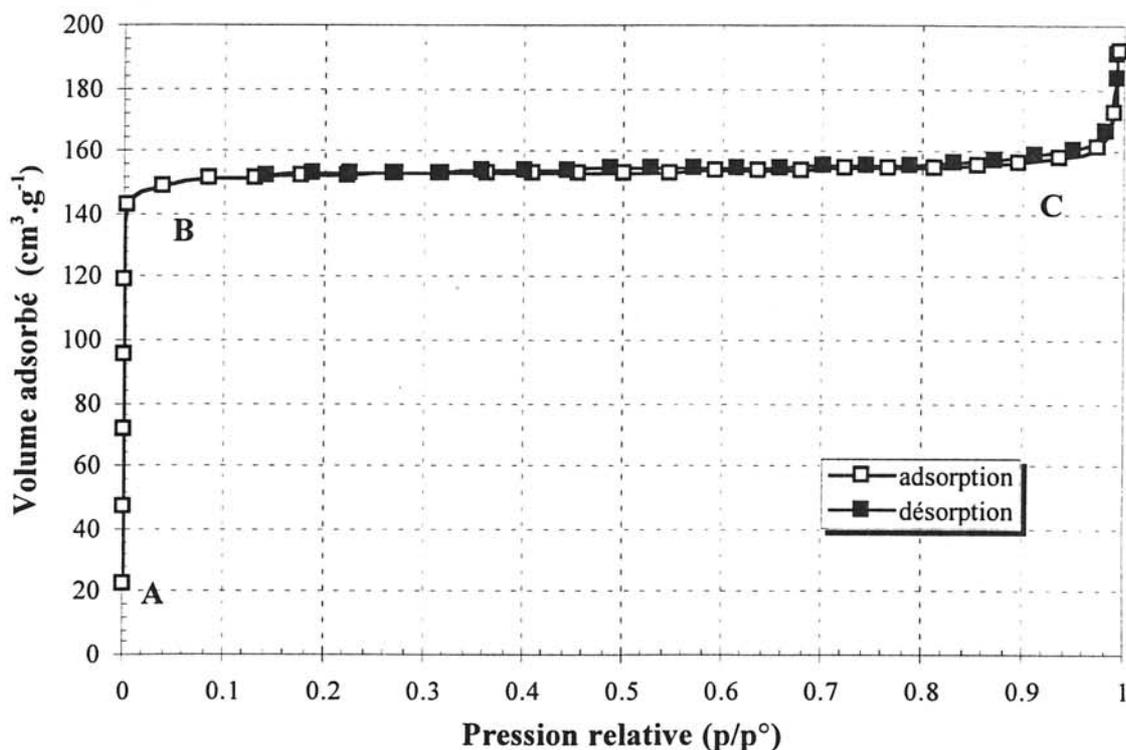


Figure B.1 : Courbe d'isotherme d'adsorption d'azote de la zéolithe Y, à 77 K.

Le traitement graphique de l'isotherme d'adsorption a permis de déterminer le volume microporeux ainsi que la surface spécifique de la zéolithe préparée, à l'aide de la théorie B.E.T. (théorie de Brunauer, Emmet et Teller). Cette théorie qui décrit les adsorptions multimoléculaires peut, dans le cas d'une adsorption monomoléculaire, prendre une forme simplifiée en utilisant le formalisme de Langmuir. L'équation de Langmuir correspond à la simple linéarisation du palier de saturation de l'isotherme de type I, sous la forme :

$$\frac{p}{q} = \frac{1}{K \cdot q_m} + \frac{p}{q_m} \quad \text{Equation de Langmuir} \quad [3]$$

où q est la masse adsorbée par unité de masse de zéolithe activée

q_m est la quantité maximale d'azote adsorbée

K est un coefficient d'adsorption

p est la pression d'équilibre d'adsorption.

La pente de la droite ainsi obtenue, c'est-à-dire $1/q_m$, permet d'accéder à la valeur du volume microporeux de la zéolithe, exprimée en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Accessoirement, l'ordonnée à l'origine donne la valeur de K .

Les calculs, pour la zéolithe synthétisée, ont conduit à une valeur du volume microporeux de $0,236 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (ou encore $0,46 \text{ cm}^3$ par cm^3 de zéolithe) et à une valeur de la surface spécifique à l'azote de $580 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ces valeurs correspondent tout à fait à celles attendues pour une zéolithe Y (cf. Tableau A.2 et Tableau A.3).

1.2.2. Détermination de la morphologie et de la taille des cristaux par microscopie électronique à balayage

Les clichés ont été obtenus à l'aide d'un microscope électronique JEOL 840, après métallisation à l'or (couche de 10 à 20 nm d'épaisseur) par pulvérisation cathodique, sous vide, des cristaux saupoudrés sur un ruban adhésif double face.

La Figure B.2 rassemble les micrographies de la zéolithe Y. Les particules se présentent sous l'aspect de « pelote », c'est-à-dire d'amas sphériques formés par agrégation de cristallites et de plaquettes. L'association de ces édifices de dimension inférieure ou égale au maximum au micromètre produit des particules de $3 \mu\text{m}$ de diamètre en moyenne. La répartition granulométrique de l'échantillon se situe entre 1 et $5 \mu\text{m}$.

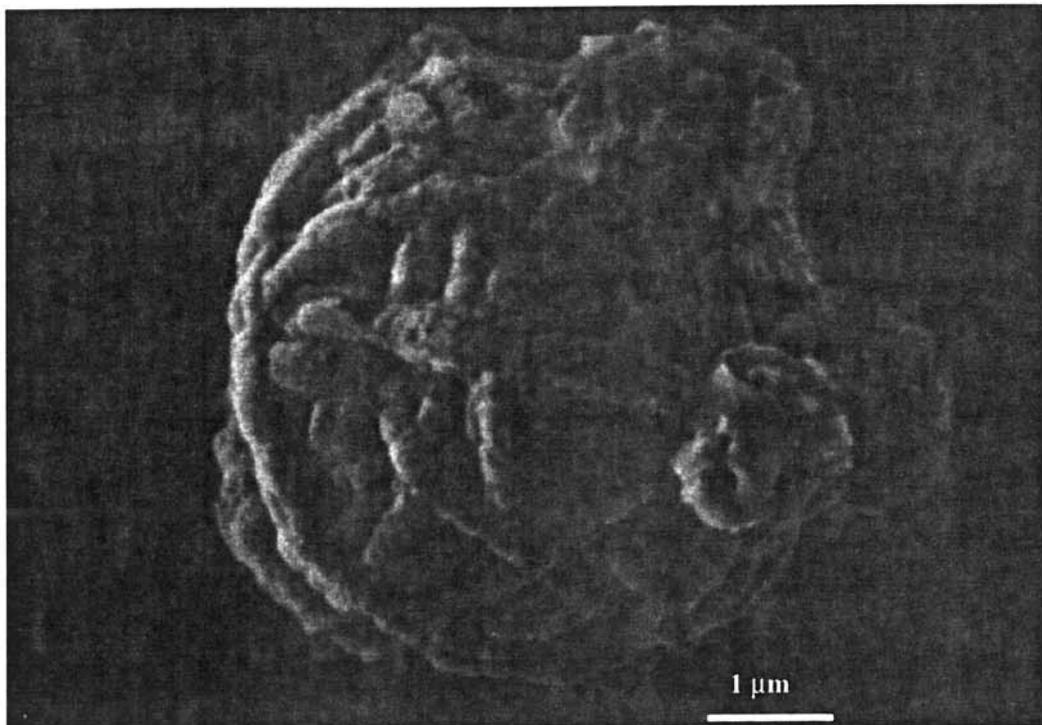
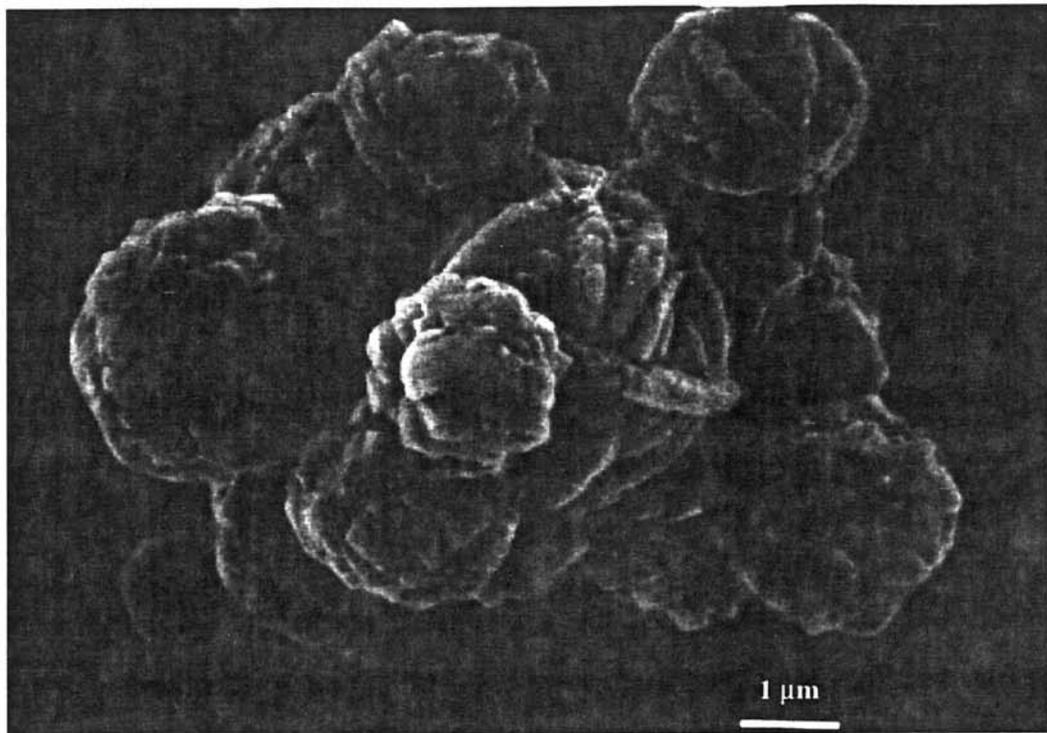


Figure B.2 : Micrographies de la zéolithe Y (MEB).

I.2.3. Identification de la phase par diffraction X sur poudre et par MET

I.2.3.1. Diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés à l'aide d'un spectrogoniomètre Philips PW1050 en géométrie Bragg-Brentano, utilisant la radiation K_{α} d'une anticathode de cuivre.

I.2.3.1.a. Indexation des diffractogrammes

L'acquisition des données pour la détermination du paramètre de maille ainsi que pour l'indexation des diagrammes de poudre, a été effectuée sur un domaine d'angle 2θ variant de 5 à 70 degrés par pas de $0,02^{\circ}$, avec un temps de comptage de 40 s par pas. En raison de la très grande capacité des zéolithes à adsorber l'eau, l'utilisation d'une cellule étanche, conçue pour l'enregistrement de diagrammes de diffraction des rayons X sur des solides déshydratés ou hygroscopiques, a été nécessaire (Figure B.3). La préparation des échantillons pour les enregistrements a été réalisée de ce fait en boîte à gants. Par ailleurs, afin de minimiser les phénomènes d'orientation préférentielle, la poudre préalablement séchée (sous vide, à 150°C durant 4 heures) est tamisée (diamètre du tamis utilisé inférieur à $20\ \mu\text{m}$).

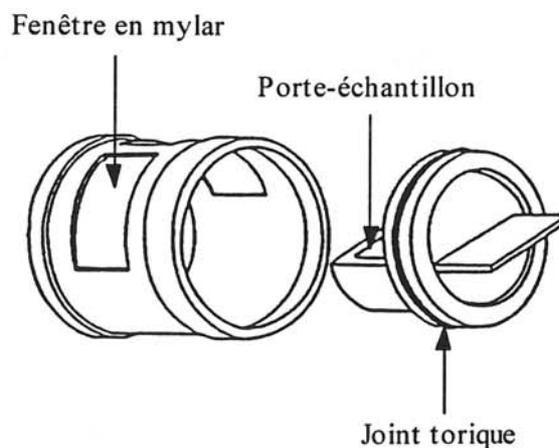


Figure B.3 : Schéma de la cellule utilisée pour l'enregistrement des diffractogrammes RX.

La Figure B.4 présente le diagramme de diffraction des rayons X de la zéolithe Y préparée. Le paramètre de maille varie de 24,630(3) à 24,669(2) Å lors de la déshydratation.

L'affinement du paramètre de maille a été réalisé en sélectionnant parmi les réflexions observées celles pour lesquelles l'indexation ne présentait aucune ambiguïté et a conduit à une valeur du paramètre de maille de 24,669(2) Å pour la zéolithe déshydratée. Le volume correspondant de la maille est alors de 15051 Å³. Le rapport Si/Al déterminé par la relation de Breck et Flanigen (1968) est de 2,48. Les indexations du diffractogramme de la Figure B.4 sont présentées à l'annexe n°4.

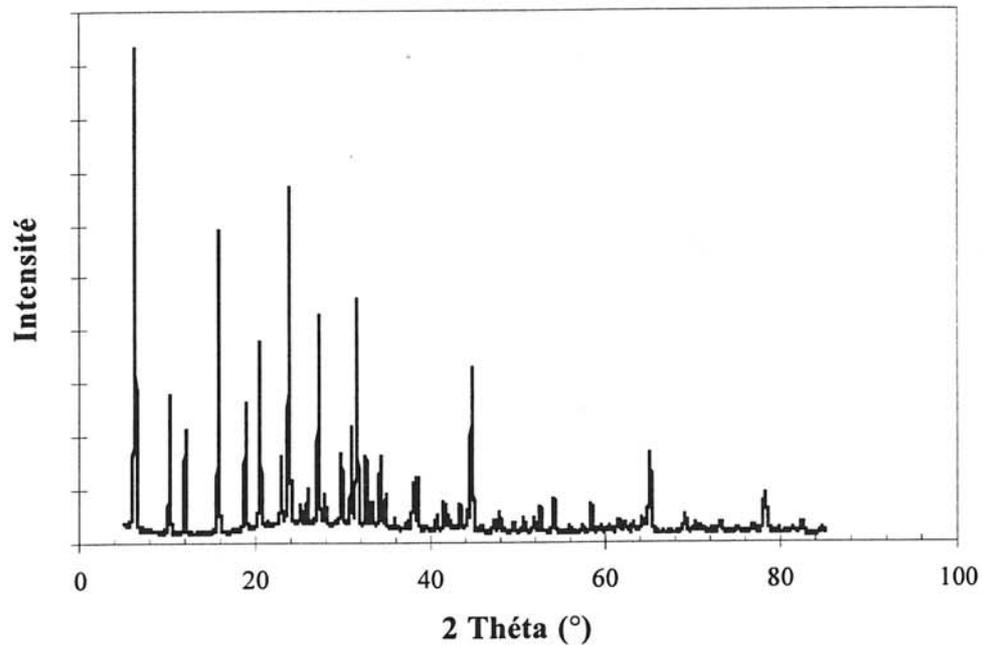


Figure B.4 : Diagramme de diffraction des rayons X de la zéolithe Y.

1.2.3.1.b. Calcul du rapport Si/Al

De nombreux auteurs se sont intéressés à l'étroite relation entre le paramètre de maille a_0 et le nombre d'atomes d'aluminium N_{Al} de la charpente. La longueur de la liaison Si-O (1,61 Å)

étant inférieure à celle de la liaison Al-O (1,74 Å), une désalumination de la charpente conduit à une diminution du paramètre de maille.

Deux relations en particulier ont été établies à partir d'échantillons de type structural FAU :

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{Al} = 115,2(a_0 - 24,191) \quad 48 \leq N_{Al} \leq 77 \quad (\text{Breck et Flanigen, 1968}) \\ N_{Al} = 112,4(a_0 - 24,233) \quad N_{Al} \leq 52 \quad (\text{Fichtner - Schmitter et al., 1984}) \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} [4] \\ [5] \end{array}$$

Ces relations permettent de déterminer la valeur R du rapport Si/Al, sachant que le nombre d'atomes d'aluminium est directement relié à R par la formule :

$$N_{Al} = \frac{192}{1+R}, \text{ avec } R = \frac{N_{Si}}{N_{Al}} \quad [6]$$

où N_{Al} et N_{Si} sont les nombres d'atomes d'aluminium et de silicium par maille élémentaire.

L'utilisation de la relation établie par Breck et Flanigen conduit à une valeur du rapport Si/Al de 2,48. Nous comparons dans le paragraphe I.2.4 - partie B cette valeur avec celle résultant de l'analyse DRIFT.

I.2.3.2. Microscopie électronique en transmission (MET) - Mode diffraction

Comme dans le cas de la diffraction des rayons X, le diagramme de diffraction électronique est l'image de l'intersection de la sphère d'Ewald avec le réseau réciproque du

cristal. Les électrons ont une très faible longueur d'onde par rapport aux rayons X, aussi le rayon de la sphère d'Ewald est très élevé. Le diagramme de diffraction électronique correspond donc directement à un plan du réseau réciproque peu déformé, l'écran d'observation étant tangent à la sphère d'Ewald.

L'étude des zéolithes par microscopie électronique en transmission est particulièrement difficile à mener et quelque peu spécifique, en raison de la forte instabilité de ces composés sous l'effet du faisceau d'électrons. En général, les échantillons sont dégradés très rapidement par effet thermique, voire détruits en quelques minutes. De ce fait, différentes conditions particulières d'observation se sont imposées. En mode diffraction, le faisceau électronique a été largement surfocalisé de manière à minimiser la quantité d'électrons bombardant l'échantillon. Par ailleurs, après avoir orienté l'échantillon pour observer successivement plusieurs plans réciproques, nous avons systématiquement ramené le cristal à son orientation initiale afin de constater une évolution éventuelle du cristal.

Quatre diagrammes de diffraction électronique réalisés à partir d'un même cristal de zéolithe Y et représentatifs des observations faites sur de nombreux cristaux, sont présentés sur la Figure B.5.

Les mesures des distances entre les taches de diffraction et celles des angles entre les directions du réseau réciproque, ont conduit à identifier le premier cliché au plan (a^*, b^*) . Les diagrammes de diffraction suivants ont été observés après rotation autour de la direction $[\bar{1}10]^*$, de $54,73^\circ$ et $35,26^\circ$; ils correspondent respectivement aux axes de zone $[\bar{1}\bar{1}1]$ et $[\bar{1}\bar{1}2]$. L'observation de l'axe de zone $[1\bar{1}0]$ est réalisée à partir du diagramme de diffraction correspondant à l'axe de zone $[\bar{1}\bar{1}2]$, par rotation de $65,9^\circ$ suivant la direction $[111]^*$.

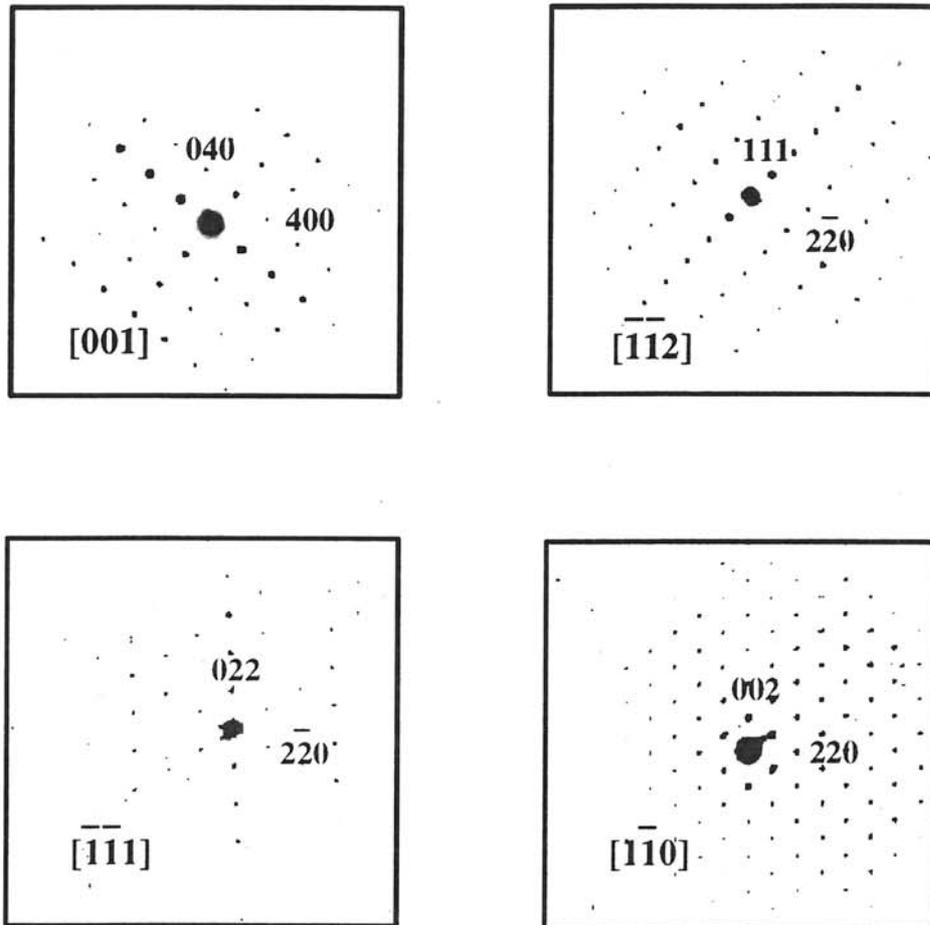


Figure B.5 : Clichés de diffraction électronique de la zéolithe Y.

L'indexation des diagrammes électroniques met en évidence l'existence d'extinctions systématiques tridimensionnelles correspondant à un mode du réseau de Bravais non primitif. En effet, les taches observées obéissent à la condition d'existence des réflexions pour lesquelles les indices de Miller h , k et l sont de même parité. Cette règle caractérise un réseau de Bravais de type **F**. En outre, l'analyse du premier cliché (plan (a^*, b^*)) conduit à la condition d'extinction $h+k = 4n$ (avec $k = 2n$ et $l = 2n$) caractéristique d'un plan de glissement **d**.

Finalement, toutes les taches observées sur les différents clichés sont parfaitement indexées dans la maille cristallographique déterminée par diffraction X. L'étude par diffraction électronique permet de confirmer la présence d'un réseau de Bravais de mode **F** associé avec un plan de glissement **d**.

1.2.4. Détermination du rapport Si/Al de la charpente par spectroscopie DRIFT

L'étude infrarouge par transformée de Fourier, menée en réflexion diffuse, a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer de modèle Paragon 1000. Les spectres DRIFT sont enregistrés au choix en transmission ou absorbance, à température ambiante. La quantité de produit utilisé est faible (0,5 mg mélangé à 200 mg de KBr) car l'absorbance des zéolithes est très grande entre 1300 et 400 cm^{-1} . Le mélange est pressé sous 2500 bar sous forme d'une pastille de 13 mm de diamètre.

1.2.4.a. Analyse du spectre DRIFT de la zéolithe Y synthétisée

Le spectre IR, présenté sur la Figure B.6.a, comporte 6 bandes de vibration entre 1300 et 400 cm^{-1} , répertoriées dans le Tableau B.2. Ces bandes correspondent aux bandes de structure

observées communément dans le cas d'aluminosilicates tels que les zéolithes. Les vibrations associées peuvent être classées en 2 familles :

① les vibrations intra-tétraédriques, c'est-à-dire les vibrations internes aux tétraèdres TO_4 ($T = \text{Al}, \text{Si}$), notées (1),

② les vibrations du squelette zéolithique, c'est-à-dire les vibrations des liaisons entre les tétraèdres, notées (2).

Chacune de ces bandes de vibration présente une spécificité mettant en évidence soit une caractéristique générale de tous les réseaux zéolithiques, soit une particularité de la charpente étudiée.

Les plus fortes vibrations situées dans les domaines de 950 à 1250 cm^{-1} et de 420 à 500 cm^{-1} , appartiennent à la première classe et se rencontrent dans toutes les zéolithes. Elles correspondent au mode d'élongation asymétrique et au mode de déformation de la liaison T-O, situés respectivement à 1019 et 461 cm^{-1} . Les modes d'élongation symétrique de T-O, impliquant la plupart des atomes tétraédriques, se situent généralement dans la région de 650 à 820 cm^{-1} et dans notre cas particulier à 720 cm^{-1} .

La seconde catégorie relative aux vibrations des liaisons entre les tétraèdres est sensible à l'arrangement des secondes unités de construction (SBU, se référer au paragraphe II.2 de la partie A) de la charpente zéolithique. La bande située dans la région de 500 à 650 cm^{-1} est reliée à la présence des doubles cycles D4R et D6R. Par conséquent, seules les zéolithes dont la structure comporte des prismes formés par une double chaîne à 4 ou à 6 tétraèdres, c'est-à-dire les zéolithes telles que A, X, Y, ZK-5, Ω , L et le groupe de la chabazite, présenteront sur leur spectre IR cette bande. Dans le cas de la zéolithe synthétisée, cette bande a une fréquence de 579 cm^{-1} . Les deux dernières bandes de vibration, à 790 et 1135 cm^{-1} , sont affectées aux modes d'élongation respectivement symétrique et asymétrique de la liaison T-O-T entre deux tétraèdres.

La Figure B.6.b présente le spectre DRIFT de la zéolithe Y préparée, après calcination à 600°C durant 2 heures sous flux d'hélium. En comparant ce spectre avec celui de la zéolithe

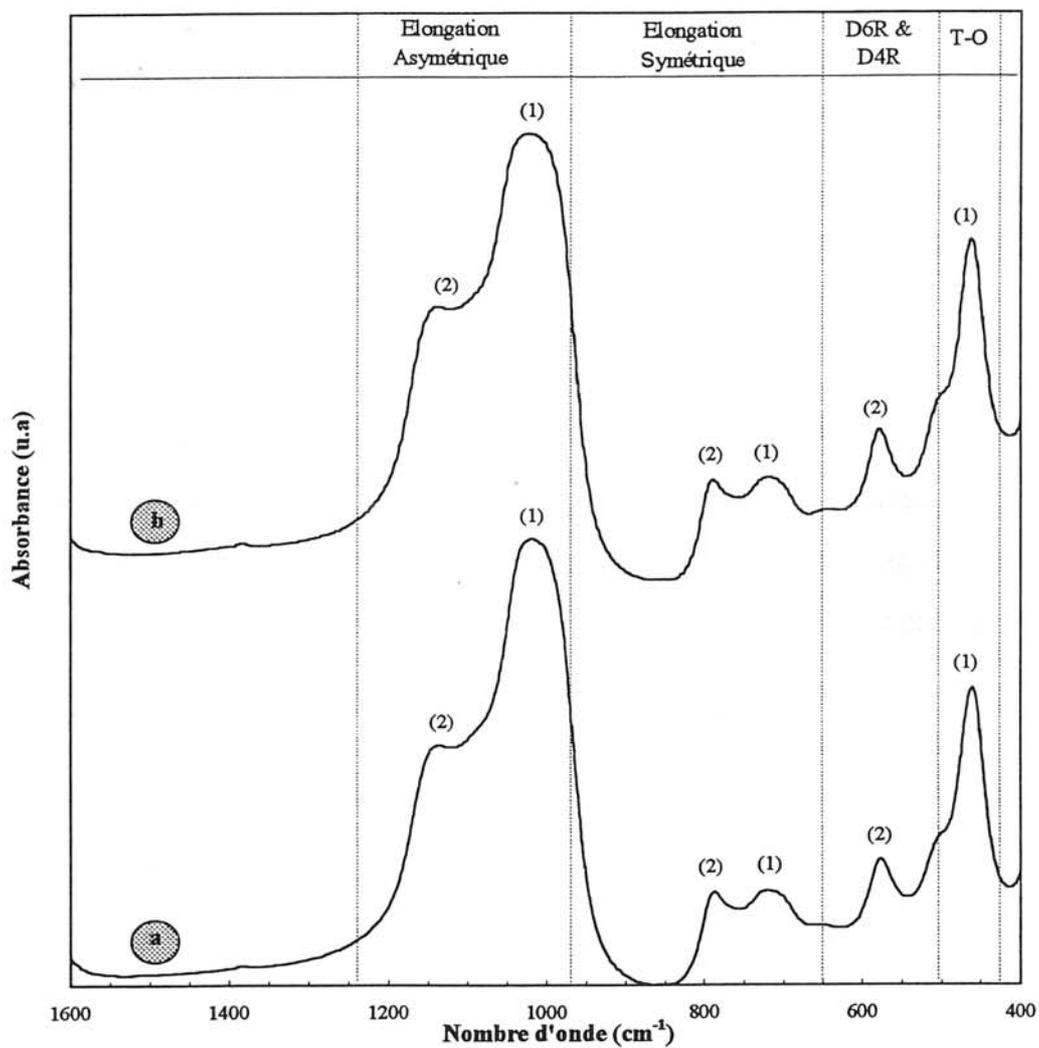


Figure B.6 : Bandes IR de structure de la zéolithe Y : a) après synthèse, b) après calcination à 600°C, 2 heures sous flux d'hélium.

brute de synthèse, nous ne remarquons aucun déplacement particulier et significatif des bandes de vibration. Ceci nous confirme d'une part, l'absence de changements structuraux de la charpente aluminosilicatée et d'autre part, la stabilité thermique de la zéolithe jusqu'à une température d'au moins 600°C. Nous verrons par la suite (cf. paragraphe I.2.6.a de ce chapitre) que cette stabilité est en fait effective jusqu'à 860°C.

I.2.4.6. Détermination du rapport Si/Al

Les vibrations correspondant aux modes d'élongation, plus particulièrement asymétrique et symétrique de la liaison T-O, sont sensibles à la composition chimique du réseau (c'est-à-dire au rapport Si/Al), contrairement au mode de déformation de cette même liaison. Ainsi les bandes situées vers 1000 et 700 cm⁻¹ se déplacent vers les plus basses fréquences lorsque le nombre d'atomes d'aluminium augmente dans la charpente. Différents auteurs (R.G. Milkey, 1960, R.J. Sohn, 1986, Z. Gao, 1988, G.T. Kerr, 1989) ont établi des relations entre le nombre d'atomes d'aluminium du réseau et la position de ces deux bandes. Une comparaison des relations trouvées dans la littérature, a conduit à l'expression suivante du rapport Si/Al, dans le cas des zéolithes de type Y :

$$\left(\frac{\text{Si}}{\text{Al}} \right)_{\text{IR}} = \frac{236}{1086 - \nu_1} - 1 \quad [7]$$

où ν_1 est la fréquence de la bande d'élongation asymétrique de la liaison T-O.

Comme nous venons de le voir, l'interprétation des spectres IR est basée sur l'affectation de différentes bandes de structures caractéristiques des réseaux zéolithiques. Afin de mener correctement les interprétations, il est nécessaire de connaître la structure de base de la zéolithe considérée. Par conséquent, cette méthode d'investigation est complémentaire à l'analyse de la structure par diffraction des rayons X. L'application de la relation [7] conduit à

une valeur du rapport Si/Al de 2,47, résultat qui est en parfait accord avec celui obtenu par l'analyse radiocristallographique (Si/Al = 2,48).

Tableau B.2 : Résumé des bandes de vibrations (en cm^{-1}) et de leur affectation, pour la zéolithe Y synthétisée.

(1) Vibrations internes des tétraèdres T-O		(2) Vibration du squelette zéolithique T-O-T	
Elongation asymétrique	1020	Prismes D6R ou D4R	578
Elongation symétrique	718	Elongation symétrique	790
Déformation de T-O	462	Elongation asymétrique	1138

1.2.5. Analyse chimique (Silicium, aluminium, sodium)

Les analyses élémentaires ont été réalisées par le service d'analyses du CNRS à Vernaison. La teneur en eau des échantillons a été déterminée par mesure thermogravimétrique (voir paragraphe suivant). Les compositions chimiques obtenues sur l'ensemble des échantillons dosés sont particulièrement homogènes et conduisent à un rapport Si/Al moyen de 2,51. Cette valeur est en accord avec les rapports Si/Al déterminés par spectroscopie infrarouge (2,47) et radiocristallographie (2,48). Les résultats des analyses chimiques nous permettent d'établir la formule type de la zéolithe préparée sous la forme : $\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

1.2.6. Espèces occluses dans la microporosité

1.2.6.a. Cas des molécules d'eau

Les zéolithes, très utilisées en tant qu'agents desséchants, sont très avides d'eau. De nombreuses molécules peuvent être occluses dans la microporosité jusqu'à, par exemple, 235 et 250 molécules d'eau par mole de zéolithe pour respectivement la faujasite et la zéolithe synthétique Y saturées en eau.

La quantité d'eau physisorbée dans la zéolithe Y préparée a été déterminée par analyse thermogravimétrique, en étudiant l'évolution de la perte de masse en fonction de la température. Les thermogrammes ont été effectués à l'aide d'une thermobalance Setaram de type MTB-10-8, sous atmosphère inerte d'argon sec. La vitesse de montée en température est de $4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, de la température ambiante à 860°C . L'analyse nécessite environ 300 mg de produit déposé dans un creuset en platine. La Figure B.7 présente la courbe d'évolution de la perte de masse en fonction de la température (ATG) et la Figure B.8 présente sa dérivée première (DATG).

L'allure générale du thermogramme présenté sur la Figure B.7 met en évidence la grande stabilité du composé étudié. En effet, la perte de masse observée est continue jusqu'à environ 860°C . Au delà de 800°C , quelques résidus amorphes apparaissent. Pour une zéolithe de type FAU, le composé préparé est donc particulièrement stable, car les changements de structure apparaissent généralement à des températures inférieures, c'est-à-dire 475°C pour la faujasite naturelle, 760°C pour la zéolithe synthétique Y.

La perte de masse globale mesurée est évaluée à 25% de la masse initiale et s'effectue principalement entre 100 et 400°C , par réactions endothermiques. Au delà de 400°C , aucune perte massique supplémentaire n'est notée. La première et principale perte de masse observée à 175°C est de 20%. Elle correspond à la perte de molécules d'eau situées dans des sites

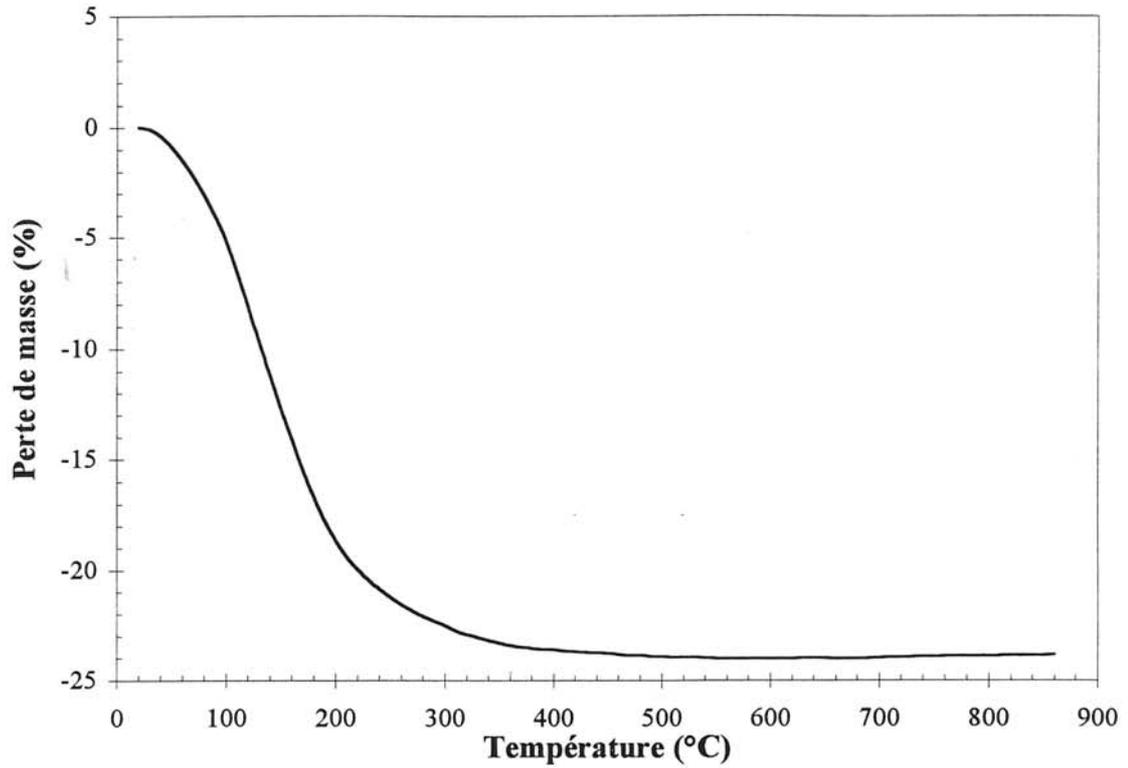


Figure B.7 : Courbe de la perte de masse de la zéolithe Y en fonction de la température.

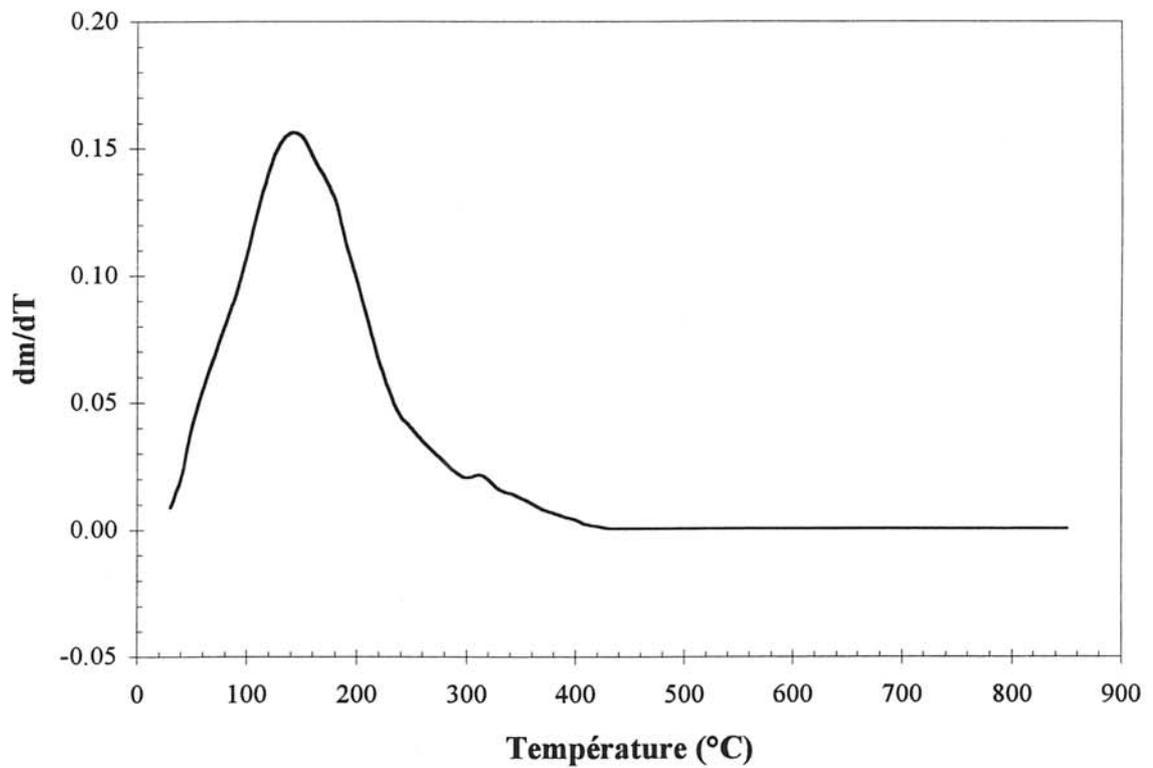


Figure B.8 : Dérivée par rapport à la température de la courbe ATG.

facilement accessibles et suffisamment grands pour contenir un nombre important de molécules d'eau, tels que les supercages (diamètre moyen de 12,5 Å). La seconde perte de masse beaucoup plus faible (5%) s'effectue à une température plus élevée : 300°C. Elle correspond à la perte de molécules d'eau plus fortement liées au réseau, situées dans des sites moins accessibles et beaucoup plus petits. Compte tenu de la structure du réseau poreux, il pourrait s'agir soit des cages sodalites, soit des prismes hexagonaux. Or, ces derniers ont un diamètre moyen de 2,3 Å, inférieur à celui d'une molécule d'eau (diamètre cinétique 3,2 Å). Aussi, ces molécules d'eau sont distribuées dans les cages sodalites (diamètre 6,6 Å) de la zéolithe Y.

Enfin, la zéolithe préparée, stockée sans précaution particulière juste après sa synthèse, contient approximativement 180 molécules d'eau par mole de zéolithe Y. La répartition statistique de ces molécules dans les supercages et les cages sodalites détermine la localisation des cations compensateurs. Dans le cas de la zéolithe Y, la localisation des cations compensateurs est très difficile à déterminer sur une zéolithe hydratée. De ce fait, les études structurales sont, le plus souvent, menées sur des zéolithes déshydratées. Nous présentons dans ce qui suit la distribution des ions sodium dans la zéolithe Y déshydratée.

1.2.6.b. Cas des ions sodium

La localisation et la distribution des cations dans la microporosité des zéolithes dépend de multiples facteurs, tels que la taille des cations, leur charge, la proportion des différents cations qui y sont présents, la composition chimique de la charpente (rapport Si/Al), le degré d'hydratation, la température et d'une manière générale, l'histoire du matériau.

W.J. Mortier (1982) a effectué une mise à jour des différentes positions et de leur occupation en répertoriant l'ensemble des travaux publiés à ce sujet dans la littérature. Nous rappelons rapidement la notation et les caractéristiques des différents sites.

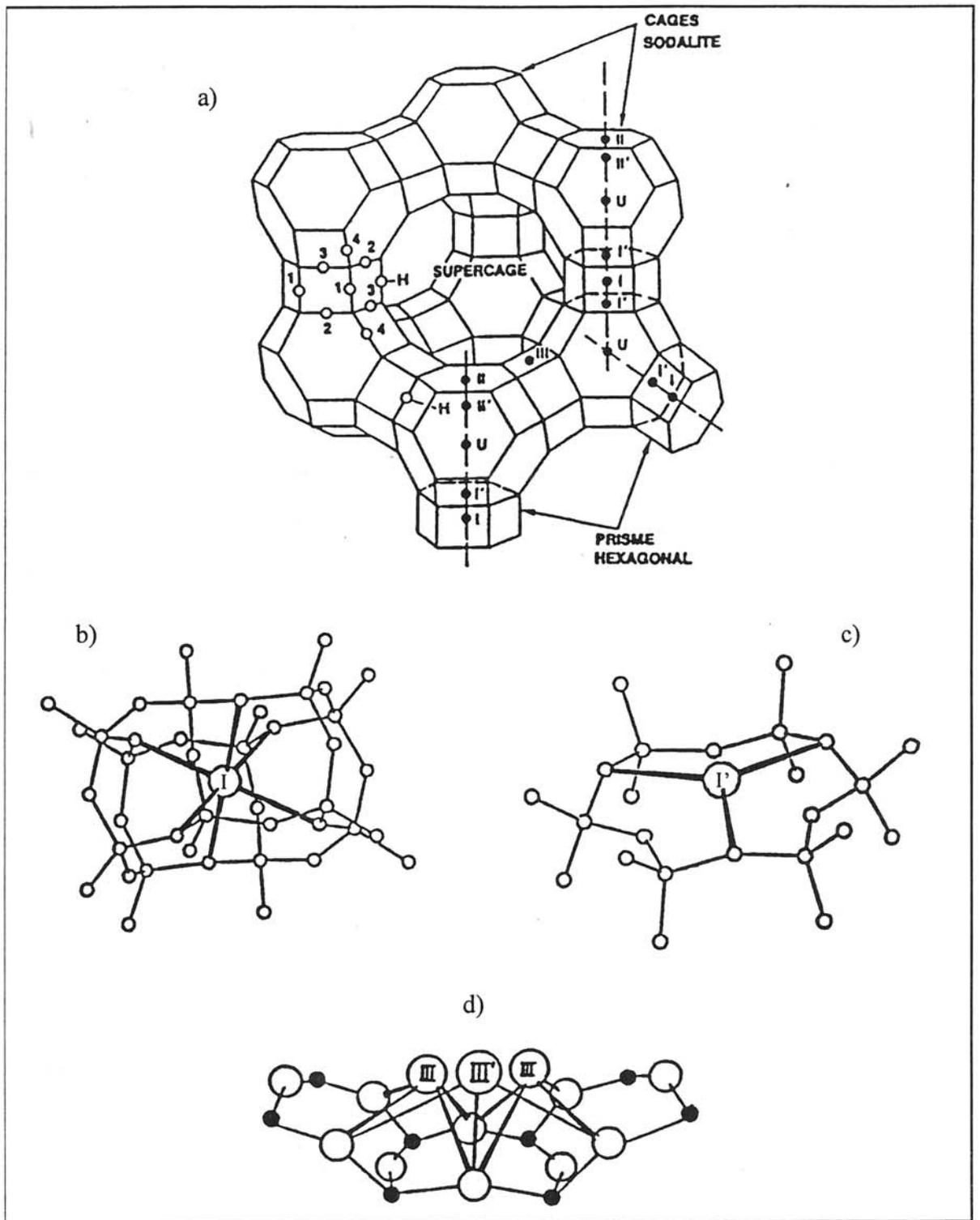


Figure B.9 : Illustration des différents sites cationiques dans le type structural FAU.

Dans le cas des structures de type FAU, plusieurs types de sites sont accessibles aux cations sodium. Il est possible de les inventorier en allant des plus "protégés" aux moins "protégés". La Figure B.9a donne, sur des éléments de la structure FAU (cage sodalite et doubles cycles à six tétraèdres adjacents), une illustration des différentes positions cationiques. Le site I occupe le centre des prismes hexagonaux, il s'en trouve donc seize par maille. La symétrie de ce site est élevée : le cation sodium y adopte une coordination octaédrique (Oh) qui fait intervenir trois atomes d'oxygène de chacune des deux faces hexagonales du prisme (Figure B.9b). En dehors de ce prisme, la position I' (au nombre de 32 par maille) est décalée dans la cage sodalite ; sa symétrie est plus basse (appartenant au groupe C_{3v}), l'ion est alors coordonné à trois atomes d'oxygène de la fenêtre à six tétraèdres (Figure B.9c). Les sites II (32 par maille) et II' (32 par maille) partagent également cette symétrie C_{3v} ; ils sont situés respectivement au centre et à l'extérieur (dans la cage sodalite et la supercage) de chacun des quatre autres cycles à six tétraèdres de la cage β qui ne servent pas de base aux prismes hexagonaux. Le centre de la cage sodalite est occupé par un site noté U. Enfin, les sites III et III' sont localisés dans la supercage, au voisinage des cycles D4R de la paroi (Figure B.9d). La multiplicité de chacun d'eux est de 48 et les symétries locales sont respectivement proches de C_{4v} et C_s (J.V. Smith, 1971, G.W. Godberg, 1989).

Tous ces sites communs au type structural FAU, présentent un taux d'occupation différent suivant qu'il s'agit de la faujasite, de la zéolithe X ou encore de la zéolithe Y. Dans le cas de la zéolithe Y, G.R. Eulenberger (1967) a déterminé la distribution et la localisation de différents cations dans une zéolithe déshydratée, à 350°C sous 10^{-5} Torr, de composition chimique $Na_{57}(AlO_2)_{57}(SiO_2)_{135}$. Nous présentons dans le Tableau B.3, la distribution des cations Na^+ et Ag^+ dans la zéolithe Y (G.R. Eulenberger, 1967).

Tableau B.3 : Distribution et localisation de Na⁺ et Ag⁺ dans la zéolithe Y déshydratée.

Site	Na ⁺	Ag ⁺
*16 I	7,5	16
32 I'	19,5	10,7
32 II'	-	-
32 II	30	28,3
8 U	-	-

(*) : multiplicité du site

II Stabilisation des agrégats d'argent dans la zéolithe Y

II.1 Prétraitement de la zéolithe Y

II.1.1 Traitement thermique

Comme nous l'avons montré au paragraphe I.2.6 de cette partie B, la microporosité de la zéolithe juste après sa préparation renferme différentes molécules minérales ou organiques (suivant le protocole de synthèse utilisé), qui peuvent gêner et modifier l'échange cationique (notamment par une occupation différente des sites cationiques). Les échantillons de zéolithe Y préparés ont subi de façon systématique une calcination. Cette étape permet de libérer la microporosité des molécules d'eau occluses. Elle est réalisée sous courant d'atmosphère inerte (argon, azote ou hélium), à l'aide d'un four programmable en température suivant le profil thermique :

- montée en température jusqu'à 600 °C : 5°C/ min.

- palier de 2h à 600 °C.
- descente en température jusqu'à l'ambiante : 5°C/ min.

Les échantillons déshydratés sont conservés, sous vide primaire, dans un verre de Schlenk.

II.1.2 Irradiation γ

La méthode de synthèse utilisée pour la préparation des agrégats métalliques d'argent nécessite l'irradiation de la matrice par des rayonnements γ . De ce fait, la stabilité de la zéolithe vis-à-vis des rayonnements ionisants a été vérifiée dans la gamme des doses utilisées pour la réduction de l'argent. Les manipulations réalisées ont conduit aux mêmes résultats que ceux obtenus par Th. El-Nabarawy et al. (1987) qui ont étudié l'influence des rayonnements de type γ sur la microstructure et la microporosité des zéolithes Na-Y. Jusqu'à des doses de 100 Mrad, qui est une dose importante que nous atteindrons exceptionnellement dans nos manipulations, les échantillons irradiés ne présentent pas de changements structuraux et leur stabilité thermique reste inchangée.

II.2 Incorporation uniforme des ions argent dans la zéolithe

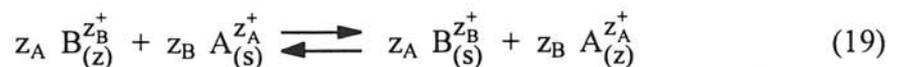
Les cations zéolithiques présents pour équilibrer les charges négatives du réseau créés par l'espèce aluminique, peuvent être échangés avec des cations mono-, di- ou trivalents présents en solution. De nombreux auteurs se sont intéressés à l'échange ionique sur diverses zéolithes et par différents cations, afin de comprendre et d'améliorer les propriétés physico-chimiques, d'adsorption et de catalyse des zéolithes. L'échange cationique est utilisé ici dans

le seul but d'introduire dans le réseau zéolithique l'argent cationique monovalent, qui sera réduit par la suite sous l'effet de rayonnements ionisants.

Bien que les zéolithes X et Y aient la même topologie structurale, leurs capacités d'échange sont différentes ; celle de la zéolithe Y est inférieure car la charge globale du réseau est plus faible. Ajoutons que dans le cas de la zéolithe X, l'échange est gouverné principalement par le taux d'hydratation de la grande cavité, alors que pour la zéolithe Y, l'interaction avec le réseau semble être le facteur prépondérant. De plus, les différences de densité et de distribution des cations à l'intérieur de réseau zéolithique sont à l'origine des différences dans la sélectivité d'échange pour différents cations et aussi dans les quantités thermochimiques échangées. D'une façon générale, les propriétés de l'échange cationique sont contrôlées par un ensemble de paramètres dont nous exposons les principaux :

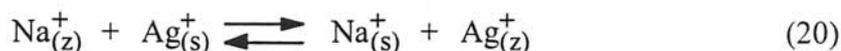
- la nature des cations en compétition, leur taille relative et leur degré de solvation à l'intérieur et à l'extérieur de la zéolithe,
- la charge du réseau de la zéolithe associée avec sa structure particulière,
- la nature et l'accessibilité des sites cationiques dans le réseau,
- la température à laquelle est effectuée la réaction d'échange qui peut influencer la migration des molécules d'eau d'hydratation ainsi que l'accessibilité des sites, et modifier la cinétique d'échange,
- la concentration de la solution du sel d'argent en présence ou non d'autres molécules ligands telles que les molécules d'eau.

La réaction générale d'échange entre un cation A en solution aqueuse et un cation B initialement dans la zéolithe, peut s'écrire de la façon suivante :



où z_A , z_B sont les valences des cations A et B, et les indices (z) et (s) sont relatifs respectivement au réseau zéolithique et à la solution aqueuse.

La réaction chimique (19) se résume à l'expression suivante dans le cas où le cation sodium est échangé par Ag^+ :



Parmi les cations monovalents les plus utilisés pour l'échange cationique dans les zéolithes (tels que Li^+ , Cs^+ , Rb^+ , NH_4^+ , K^+ , Tl^+ , ...), l'argent est très souvent le cation le plus facile à échanger (sauf dans le cas où le taux d'échange atteint 68%, le thallium est alors plus facile à échanger dans la zéolithe Y). Son utilisation conduit à des taux d'échange élevés impossibles à obtenir pour certains autres cations. Parfois, l'échange cationique est réalisé par traitement de la zéolithe à 100°C , dans un tube scellé avec une solution très concentrée de sel métallique. Pour l'argent, les conditions opératoires qui sont décrites dans le paragraphe suivant, sont beaucoup plus simples.

II.2.1 Echange de Na^+ par Ag^+

Les échanges cationiques partiels ou totaux sont réalisés à température ambiante, dans un bécher, par addition d'une masse m de zéolithe sous forme de poudre sèche sur une solution aqueuse de sel métallique d'argent de concentration C . La concentration du sel métallique est ajustée suivant le taux d'échange souhaité. La Figure B.10 présente l'évolution du taux d'échange de Na^+ par Ag^+ en fonction de la concentration en Ag^+ : l'allure de cette courbe est celle attendue pour un échange de ce type dans la zéolithe Y (H.S. Sherry, 1966).

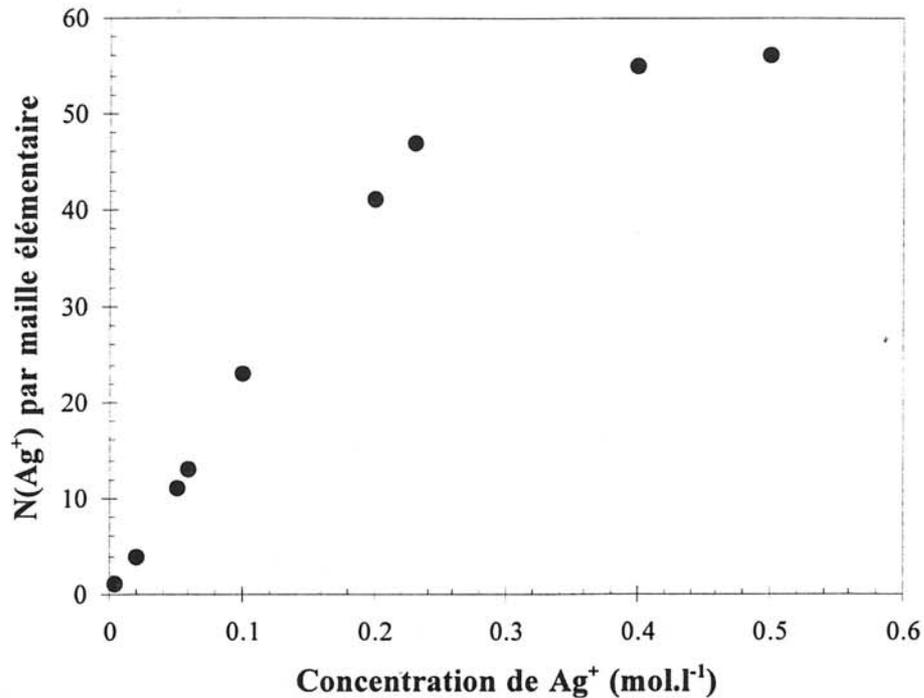


Figure B.10 : Evolution du taux d'échange de Ag⁺ en fonction de sa concentration.

Après un temps de contact variable, l'équilibre s'établit entre la solution et la zéolithe ; l'échange est alors terminé. L'échange a été effectué plusieurs fois successivement sur un même échantillon de zéolithe, sans que le taux d'échange ne se trouve augmenté. L'échange quasi-total est obtenu en prolongeant le temps de contact entre la solution de sel d'argent et la zéolithe, si toutefois la concentration du sel est suffisante. Les temps de réaction ont été déterminés à partir de l'évolution du pH en fonction du temps. Après une brusque diminution du pH, lors de l'addition du sel métallique sur la zéolithe, le pH augmente jusqu'à se stabiliser ; la réaction d'échange est alors terminée.

Pour des concentrations en sel métallique typiquement de l'ordre de 0,05 mol.l⁻¹, un temps de contact de la zéolithe de quatre heures à 25°C dans la solution d'échange est suffisant pour atteindre l'équilibre ; au delà de ce délai, le pH de la solution ne varie plus. Lorsque la solution de sel métallique est dix fois plus concentrée, un temps de contact de 24 heures est nécessaire. Pour des concentrations supérieures à 0,5 mol.l⁻¹, le taux d'échange est supérieur à 56 cations d'Ag⁺ par maille élémentaire de zéolithe Y. Les cations excédentaires ne

sont pas incorporés dans le réseau zéolithique mais sont situés à la surface des grains de zéolithe.

Lorsque la réaction d'échange est achevée, le mélange est filtré afin de récupérer la zéolithe argentée. Cette dernière est rincée abondamment, puis séchée dans une étuve à 60°C. Le rinçage est une étape importante car il permet d'enlever l'argent cationique en excès qui n'a pas été échangé et l'argent surfacique faiblement lié à la zéolithe. Cependant, dans le cas des taux d'échange supérieurs à 56 cations d'Ag⁺ par maille élémentaire de zéolithe Y, ces rinçages même effectués en plus grand nombre ne permettent pas d'enlever tout l'argent en excès.

Les eaux de rinçage et de filtration sont conservées afin d'effectuer ultérieurement un dosage de l'argent par spectroscopie d'absorption atomique (cf. paragraphe suivant II.2.2) ainsi que du sodium. Un test plus rapide est réalisé en cours de manipulation, à titre indicatif, par ajout d'acide chlorhydrique concentré sur un prélèvement d'eau de rinçage. L'apparition d'un précipité blanc de chlorure d'argent, au cours de ce test, indique la présence d'argent excédentaire dans les eaux de filtration. Le solide est rincé jusqu'à ce que le test avec HCl se révèle négatif.

Afin d'éviter une photoréduction de l'argent échangé, les différentes étapes de la manipulation sont réalisées en aveugle à l'abri de la lumière. En procédant ainsi les poudres de zéolithes récupérées après échange restent blanches ; elles sont conservées dans l'obscurité.

Remarques :

Deux sels métalliques d'argent ont été utilisés lors des différents échanges cationiques réalisés : le perchlorate d'argent (AgClO₄) et le nitrate d'argent (AgNO₃). L'influence de la nature des contre-ions sur le taux d'échange d'ions métalliques d'argent est en fait négligeable. Le nitrate d'argent possède une très grande solubilité à température ambiante et en solution aqueuse et a donc été utilisé dans le cas des échanges devant conduire à une forte teneur en argent de la zéolithe.

II.2.2 Dosage de l'argent échangé et incorporé dans la zéolithe Y

La quantité d'argent incorporé dans la zéolithe est déterminée de façon indirecte à partir du dosage de l'argent excédentaire récupéré dans les solutions de rinçage et de filtration. Ces dosages sont réalisés par absorption atomique au moyen d'un spectrophotomètre Perkin Elmer 300. Les solutions étalons sont obtenues par dilution d'une solution mère de concentration en argent de 500 µg/ml. La solution mère est préparée par dissolution de 0,787 g de nitrate d'argent dans 50 ml d'eau bidistillée, puis diluée à un litre, en présence d'acide nitrique (1% volumique). Les conditions opératoires des dosages sont indiquées dans le Tableau B.4. Les analyses directes de l'argent, effectuées à partir de la poudre de zéolithe argentée, sont réalisées par dosage chimique.

Tableau B.4 : Conditions expérimentales des analyses par absorption atomique.

Elément à doser	Nature de la flamme	Longueur d'onde utilisée (nm)	Sensibilité (µg/ml)	Précision
Ag	Oxydante air/acétylène	328	0,06	5%

Dans le cadre de la préparation des agrégats d'argent, différentes concentrations de sel métallique d'argent ont été testées pour l'échange cationique. Le Tableau B.5. résume les taux d'échange ainsi que les compositions chimiques des zéolithes argentées obtenus à partir de ces concentrations. Dans le cas des concentrations inférieures à 0,5 mol.l⁻¹, les manipulations d'échange cationique sont tout à fait reproductibles. En ce qui concerne les concentrations supérieures ou égales à 0,5 mol.l⁻¹, les résultats sont plus statistiques et conduisent le plus souvent à des taux d'échange supérieurs à 56 cations par maille élémentaire (m.e.) de zéolithe (cf. Figure B.10). Le réseau zéolithique étant déjà saturé en cations, les ions d'argent

supplémentaires se fixent à la surface des grains de zéolithe. Même d'abondants rinçages à l'eau ultra-pure ne permettent pas de les ôter.

Tableau B.5 : Taux d'échange et nombre de cations d'argent par maille élémentaire de zéolithe déterminés pour différentes concentrations de sel métallique d'argent.

Concentration du sel d'argent (mol.l ⁻¹)	% massique d'Ag	Taux d'échange	Nombre d'Ag ⁺ par m.e.	Composition de Ag,Na-Y
0,02	2,10	5,35	3	Na ₅₃ Ag ₃ -Y
0,05	5,65	14,25	8	Na ₄₈ Ag ₈ -Y
0,1	9,5	28,60	16	Na ₄₀ Ag ₁₆ -Y
0,2	16,80	55,35	31	Na ₂₅ Ag ₃₁ -Y
0,4	24,30	85,70	48	Na ₈ Ag ₄₈ -Y
0,5	27,80	92,85	52	Na ₄ Ag ₅₂ -Y

II.3 Synthèse radiolytique

II.3.1 Préparation des échantillons

La grande réactivité des radicaux libres formés lors de la radiolyse de l'eau s'exerce vis-à-vis des impuretés contenues éventuellement dans le solvant autant que sur le soluté à étudier. Le contrôle de la pureté de l'eau utilisée pour les irradiations est donc particulièrement important afin de minimiser cette compétition indésirable. La pureté de l'eau était contrôlée en mesurant sa résistivité, qui devait être inférieure ou égale à 18 MΩ.cm.

Les échantillons de zéolithe échangée sont mis en suspension dans de l'eau ultra-pure (concentration de la suspension de l'ordre de $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$), dans des tubes en pyrex munis d'un bouchon à jupe rabattable en silicone. Comme nous l'avons précisé précédemment, la radiolyse de l'eau génère des radicaux oxydants qui inhibent la formation des agrégats métalliques. Afin d'atteindre un rendement maximal, un intercepteur de radicaux H^\bullet et OH^\bullet (formant des espèces secondaires réductrices), est ajouté à la suspension. On utilise généralement l'isopropanol ou le formiate de sodium à une concentration de $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$. Compte tenu de la fragilité des agrégats métalliques naissants, la présence d'oxygène peut s'avérer gênante, car elle favorise leur oxydation en retour. C'est pourquoi, les solutions sont désaérées avant l'irradiation en faisant barboter de l'azote dans la suspension pendant une vingtaine de minutes. La circulation du gaz inerte est assurée par deux aiguilles traversant le bouchon en silicone. Les préparations sont protégées de la lumière avant et après irradiation, jusqu'à leur observation par spectrophotométrie.

II.3.2 Irradiation des échantillons

II.3.2.a Source d'irradiation

Les irradiations gamma des échantillons ont été effectuées à l'INSERM (Université Bordeaux II) avec la collaboration de J.P. Brothier, à l'aide d'un irradiateur à sources fixes de ^{137}Cs . Le rayonnement électromagnétique de la source est suffisamment puissant ($1,1 \text{ MeV}$) pour assurer une radiolyse homogène dans l'épaisseur des échantillons sans pour autant induire la formation d'espèces radioactives. Le débit de dose maximal de la source, déterminé par la dosimétrie de Fricke (dont le principe est exposé en annexe n°1), était de 240 krad.h^{-1} (soit $2,4 \text{ kGy.h}^{-1}$ ou $1,44 \cdot 10^{19} \text{ eV.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) en septembre 1992. Il est possible, avec ce type de source, de faire varier la dose d'irradiation selon la durée d'irradiation.

II.3.2.6. Détermination de la dose d'irradiation

La dose d'irradiation nécessaire à la réduction totale des ions métalliques M^{z+} de concentration initiale C , est calculée à partir du rendement de formation radiolytique. Dans le cas d'une solution mixte eau-alcool et en supposant un rendement maximal G_{\max} (de 6 réductions élémentaires par 100 eV), la dose d'irradiation conduisant à la réduction totale serait :

$$D \text{ (Mrad)} = \frac{965 \cdot z \cdot C \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}}{\rho \cdot G_{\max} \text{ (red/100 eV)}} \quad [8]$$

ou

$$D \text{ (eV.g}^{-1}\text{)} = \frac{z \cdot C \text{ (at.g}^{-1}\text{)}}{\rho \cdot G_{\max} \text{ (red/100 eV)}} \times 100 \quad [9]$$

où z est la charge du cation métallique et ρ est la masse volumique du milieu ($\rho \approx \rho_{H_2O}$, pour le solvant utilisé).

Le calcul de D suppose que tous les radicaux réducteurs produits lors de la radiolyse participent à la réduction des cations métalliques.

II.3.2.c Evolution du rendement de formation G en fonction de la dose d'irradiation

Lorsque le rendement radiolytique n'est pas connu *a priori*, il est possible de le déterminer à partir de la concentration des ions réduits par la relation suivante :

$$G \text{ (esp/100 eV)} = \frac{z \cdot C \text{ (at.g}^{-1}\text{)} 100}{\rho \cdot D \text{ (eV.g}^{-1}\text{)}} \quad [10]$$

La méthode la plus fréquemment utilisée pour mesurer la concentration d'ions réduits est la spectrophotométrie. Cette analyse permet de comparer les densités optiques (DO) des

solutions irradiées en fonction notamment de la dose d'irradiation absorbée par la solution. Dans le cas où les solutions vérifient la loi de Beer-Lambert, la concentration des espèces réduites est directement proportionnelle à la mesure de la densité optique :

$$C \text{ (mol.l}^{-1}\text{)} = \frac{DO}{\epsilon_{at} \times \ell} \quad [11]$$

où ϵ_{at} , exprimé en $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, est le coefficient d'extinction atomique des agrégats formés et ℓ (exprimé en cm) est le parcours optique.

A partir d'une série de spectres optiques d'un même échantillon irradié à différentes doses (Figure B.11) et en choisissant une longueur d'onde fixe λ_i correspondant au maximum d'absorption, il est possible de tracer l'évolution de l'absorbance et donc de la concentration des ions réduits en fonction de la dose d'irradiation. L'allure générale de cette courbe est représentée sur la Figure B.12.

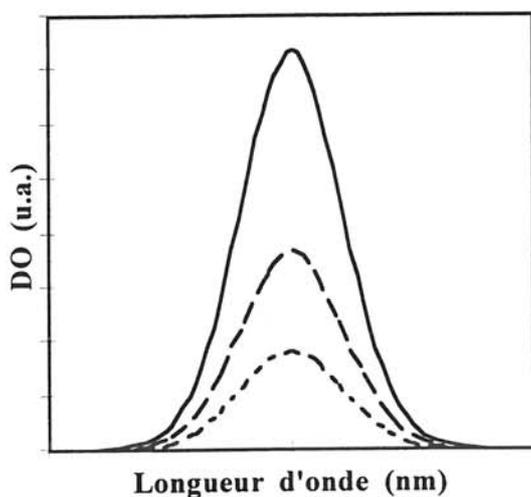


Figure B.11 : Spectres d'absorption optique d'une solution aqueuse de sel métallique à doses croissantes d'irradiation.

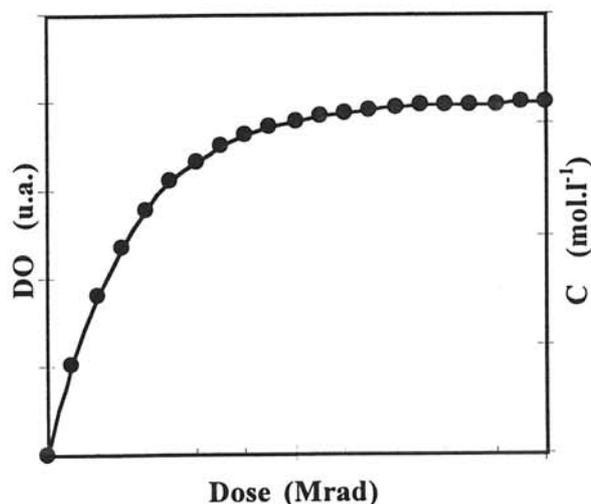


Figure B.12 : Evolution de l'avancement de la réaction radiolytique en fonction de la dose absorbée par l'échantillon.

Lorsque $DO = DO_{\max}$, la courbe présente un palier de saturation qui correspond à la réduction totale des ions métalliques présents dans la solution ; la quantité d'atomes réduits est alors égale à la quantité initiale d'ions métalliques (concentration C_0). Dans ce cas, il est possible de calculer à partir de la loi de Beer-Lambert, le coefficient d'extinction par atome des agrégats formés.

$$\mathcal{E}_{\text{at}} = \frac{DO_{\max}^{\lambda_i}}{\ell \cdot C_0} \quad [12]$$

De plus, pour les faibles doses d'irradiation, la concentration en ions réduits est linéaire avec la dose ; le rendement radiolytique de formation est donc constant dans cette gamme de dose. La détermination de la pente de la droite permet de calculer G .

En ce qui concerne les agrégats d'argent incorporés dans une matrice poreuse telle que la zéolithe Y, certaines corrections sont à apporter pour le calcul de G . Les agrégats ne sont pas dispersés dans le volume global de la solution irradiée mais sont distribués dans une très faible portion correspondant au volume microporeux de la zéolithe. Les calculs sont détaillés dans le paragraphe II.2 de la partie C.

II.4 Caractérisations physico-chimiques des composés $Ag_xNa_{56-x}Y$

II.4.1 Morphologie et taille des cristaux de zéolithe argentée irradiée

La Figure B.13 comporte deux micrographies de la zéolithe Y argentée et irradiée obtenues par MEB. Ces clichés sont représentatifs de ceux obtenus pour différentes conditions d'échange et différentes doses d'irradiation. En comparant ces photographies avec celles présentées pour la zéolithe (Figure B.1), nous ne remarquons ni de modifications de la morphologie des particules, ni la présence de cristallites d'argent à la surface des grains de la

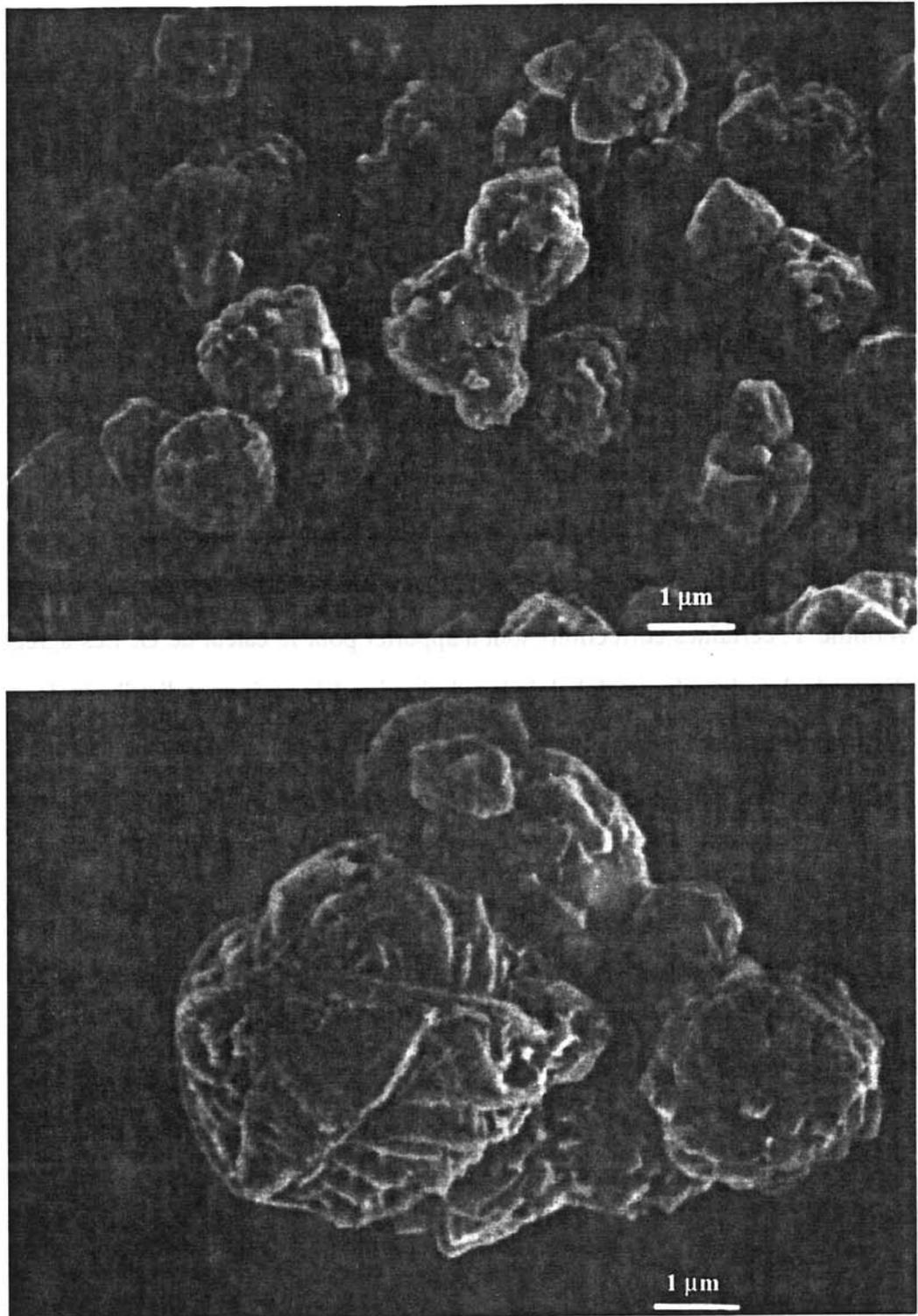


Figure B.13 : Micrographies de la zéolithe Y argentée et irradiée (MEB).

matrice. Les particules semblent peut-être moins agglomérées, mais ceci peut provenir de la préparation des échantillons pour l'observation au MEB.

A l'issue de ces observations, nous pouvons conclure que les particules d'argent préparées par synthèse sous rayonnement ionisant sont suffisamment petites pour ne pas être détectées par microscopie électronique à balayage. Elles semblent à première vue bien incorporées dans le réseau de la zéolithe (ce que nous démontrons par la suite).

II.4.2 Evolution du rapport Si/Al

La Figure B.14 présente le spectre IR de la zéolithe argentée irradiée. Par comparaison de ce spectre avec ceux présentés pour la zéolithe non modifiée (Figure B.6), nous remarquons que les spectres sont strictement superposables. Aussi les traitements par échange ionique et irradiation de la matrice n'ont provoqué aucune altération du réseau zéolithique.

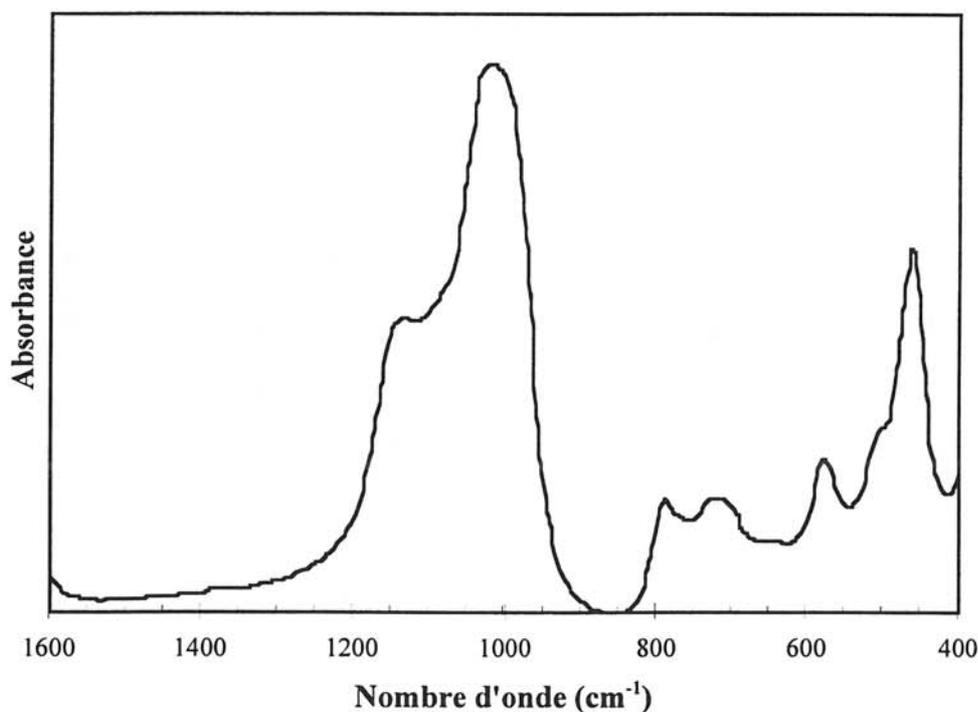


Figure B.14 : Spectre IR du composé Ag₈Na-Y, irradié avec une dose de 0,45 Mrad.

La position de la bande vers 1000 cm^{-1} restant identique, le rapport Si/Al n'a donc pas changé au cours de la synthèse des agrégats d'argent.

II.4.3 Détection par spectrophotométrie UV-Visible des agrégats

Les agrégats d'argent diffusent la lumière à des longueurs d'onde différentes dans le domaine UV-Visible selon leur taille. Leurs spectres d'absorption optique sont donc spécifiques et évoluent avec la nucléarité. Différents agrégats d'argent en solution, même très petits, ont ainsi été caractérisés à partir de leur spectre d'absorption optique ; la position des bandes d'absorption permet d'identifier les espèces présentes et leur intensité permet de déterminer leur concentration, si toutefois la loi de Beer-Lambert est vérifiée et si les spectres de référence correspondants sont connus.

Le Tableau B.6 présente la position des maxima d'absorption optique des agrégats d'argent (stables ou transitoires) en solution aqueuse, en fonction de la taille.

Les spectres d'absorption optique ont été enregistrés systématiquement pour chaque échantillon à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceaux Varian Cary de type 5E. Les cellules optiques utilisées sont en quartz suprasil, de parcours optique 0,2 cm. Les analyses spectroscopiques sont réalisées tout d'abord sous atmosphère de gaz inerte (après transfert en boîte à gants des échantillons dans des cuves optiques étanches), puis à l'air pour étudier l'influence de l'oxygène.

Tableau B.6 : Position des maxima d'absorption optique (DO_{max}) des agrégats d'argent en solution aqueuse en fonction de la taille.

Agrégat	DO_{max}	Référence
Ag^0	360	J. H. Baxendale, (1965)
Ag_2	340	B.G. Ershov, (1993)
Ag_2^+	310	J. von Pukies, (1968)
Ag_3^+	355	B.G. Ershov, (1992)
Ag_3^{2+}	310 et 265	B.G. Ershov, (1994)
Ag_4	330	B.G. Ershov, (1993)
Ag_4^+	300 et 360	R. Tausch-Treml, (1978)
Ag_4^{2+}	260	J. Khatouri, (1993)
Ag_8^0	370	B.G. Ershov, (1993)
Ag_8^{2+}	295 et 325	B.G. Ershov, (1991, 1993)
Ag_n	380-400	J. Bourdon, (1980)

II.4.3.a Effet de diffusion de la lumière lié à la présence de la matrice

Pour l'analyse par spectrophotométrie des agrégats d'argent incorporés dans la zéolithe, nous devons tenir compte de deux phénomènes optiques :

- d'une part l'absorption optique propre des agrégats,
- d'autre part celle provenant du solvant et surtout de la zéolithe. Le spectre optique de cette dernière est un spectre de diffusion (Figure B.15). Même en réalisant la ligne de base du spectrophotomètre avec une solution aqueuse de zéolithe de même concentration que celle des échantillons à analyser, il n'est pas possible de s'affranchir de cette difficulté car la diffusion de la lumière liée à la matrice est trop importante. Elle perturbe trop les spectres par une

augmentation de la densité optique vers les longueurs d'onde UV, masquant les pics d'absorption des espèces à étudier.

La Figure B.15 illustre l'évolution des spectres d'absorption optique de la zéolithe en fonction de sa concentration. La loi de Beer-Lambert n'est rapidement plus vérifiée, l'étalonnage des spectres devient alors difficile, voire impossible.

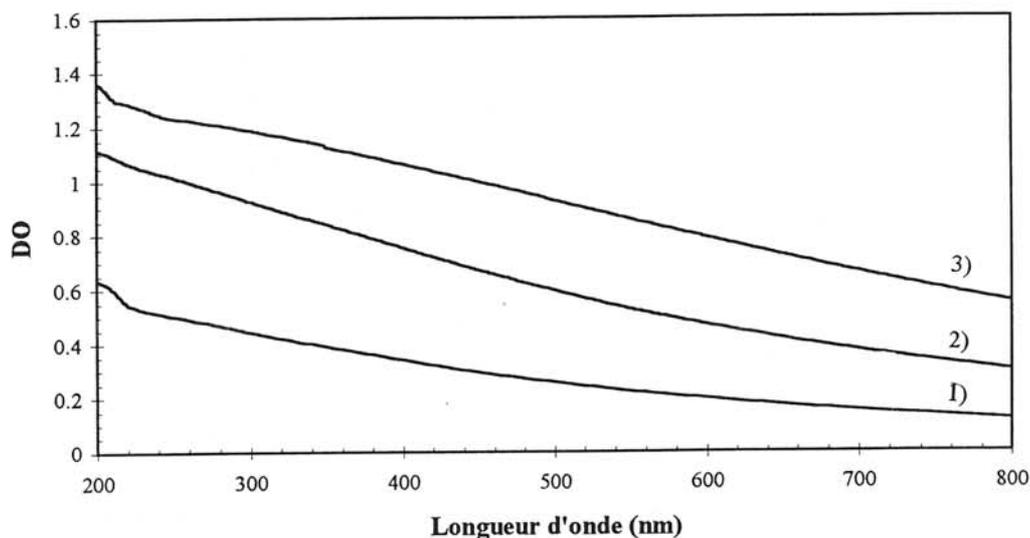


Figure B.15 : Evolution du spectre d'absorption optique d'une solution de zéolithe en fonction de la concentration : 1) $5,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$, 2) $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$, 3) $6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$.

II.4.3.6 Correction des spectres

Une première approche pour résoudre ce problème a été d'utiliser des cellules de parcours optique plus étroite (0,1 cm) et des solutions très diluées. Les spectres ont été corrigés par soustraction de la composante correspondante de la matrice. Malgré toutes ces tentatives, les données sont très difficiles à exploiter car l'intensité des signaux liés à l'argent est très faible et la diffusion de la lumière reste toujours trop importante.

Une seconde démarche a consisté à modifier l'indice de réfraction des solutions aqueuses de zéolithe, afin d'augmenter la transparence et d'en atténuer la diffusion. Nous avons pour

cela testé différents composés présentant un indice de réfraction proche de celui de la zéolithe ($n = 1,48$ pour la faujasite, à 25°C), en nous assurant de leur inertie chimique vis-à-vis du réseau de la zéolithe et aussi des agrégats d'argent. Notre choix s'est arrêté au saccharose pour les raisons que nous développons ci-dessous.

La Figure B.16 présente les spectres d'absorption optique d'une solution aqueuse de zéolithe de concentration $9,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ et d'une solution aqueuse de zéolithe de même concentration mais saturée en saccharose. Le saccharose, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, a un indice de réfraction égal à $1,53$ à 25°C . A titre indicatif, le spectre optique de la solution aqueuse saturée en saccharose est aussi représenté sur la Figure B.16. En comparant les spectres 1 et 2, nous remarquons que l'addition de saccharose dans les solutions aqueuses de zéolithe permet d'atténuer de façon considérable la diffusion de la lumière induite par la zéolithe et ceci sans dilution supplémentaire.

De surcroît, le saccharose n'est pas corrosif vis-à-vis des agrégats et ne peut pas s'insérer dans les cages et les canaux de la zéolithe en raison de la grande taille de ses molécules. Les solutions aqueuses saturées en saccharose sont très visqueuses, ce qui constitue de fait un autre avantage ; la viscosité importante de la solution ralentit la sédimentation de la suspension, assurant ainsi une plus grande homogénéité au cours de l'enregistrement des spectres.

Par conséquent, les dilutions des échantillons faites lors de l'analyse spectrophotométrique ont été réalisées à l'aide de solutions aqueuses saturées en saccharose et désaérées (facteur de dilution : f).

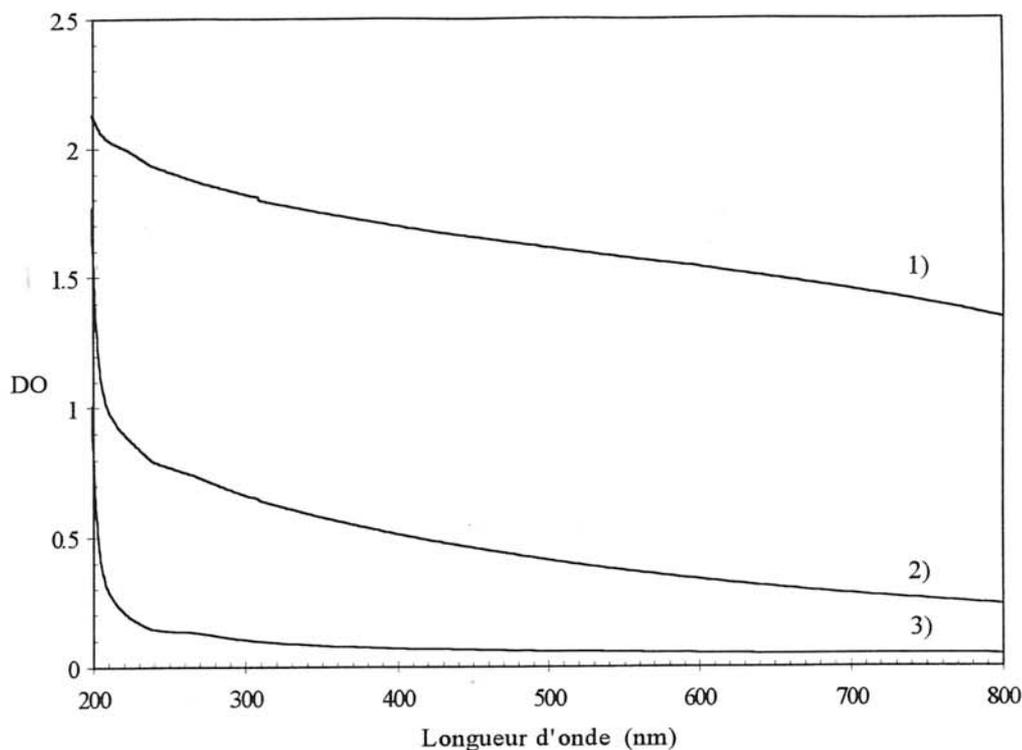


Figure B.16 : Spectres d'absorption optique d'une solution aqueuse 1) de zéolithe de concentration $9,5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol.l}^{-1}$, 2) de zéolithe $9,5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol.l}^{-1}$ saturée en saccharose, 3) saturée en saccharose.

II.4.4 Evolution de la surface spécifique

L'étude que nous présentons dans ce paragraphe a pour objet l'évolution de l'adsorption isotherme d'azote du composé $\text{Ag}_8\text{Na}_{48}\text{-Y}$ en fonction de la dose d'irradiation. Les valeurs des surfaces spécifiques mesurées à différentes doses d'irradiation sont présentées dans le Tableau B.7.

L'évolution de la surface spécifique du composé $\text{Ag}_8\text{Na}_{48}\text{-Y}$ en fonction de la dose d'irradiation est représentée sur la figure B.17. On y constate que la surface spécifique de la zéolithe Y (ou son volume microporeux) décroît fortement après échange cationique partiel (valeur réduite à 46% de la valeur initiale) ainsi qu'à doses croissantes d'irradiation. Après une irradiation de 0,45 Mrad, la surface spécifique correspond à 0,5% de la valeur initiale. Par ailleurs, les courbes d'adsorption obtenues sont toujours des isothermes de type I, mais on remarque, après irradiation, l'apparition d'une hystérésis de la courbe de désorption qui se poursuit au-delà de $p/p_0 = 0,42$ (valeur à laquelle, à 77K, le ménisque d'azote n'est plus stable).

La Figure B.18 présente la courbe d'isotherme d'adsorption pour le composé $\text{Ag}_8\text{Na}_{48}\text{-Y}$ irradié à différentes doses.

Tableau B.7 : Mesures des surfaces spécifiques du composé $\text{Ag}_8\text{Na}_{48}\text{-Y}$ pour différentes doses d'irradiation.

Dose (Mrad)	Volume microporeux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
0	0,120	267
0,12	0,0865	217
0,22	0,0375	84
0,25	0,014	40
0,45	0,0020	3

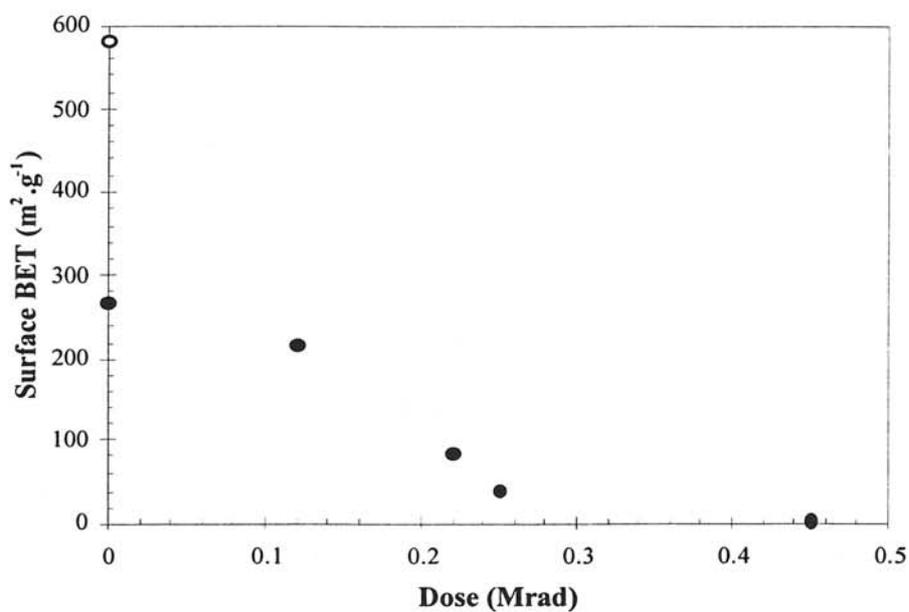


Figure B.17 : Evolution de la surface spécifique du composé $\text{Ag}_8\text{Na}_{48}\text{-Y}$ (•) en fonction de la dose d'irradiation. A titre indicatif, la valeur de la surface spécifique de la zéolithe Y non modifiée (o) est indiquée sur le graphe.

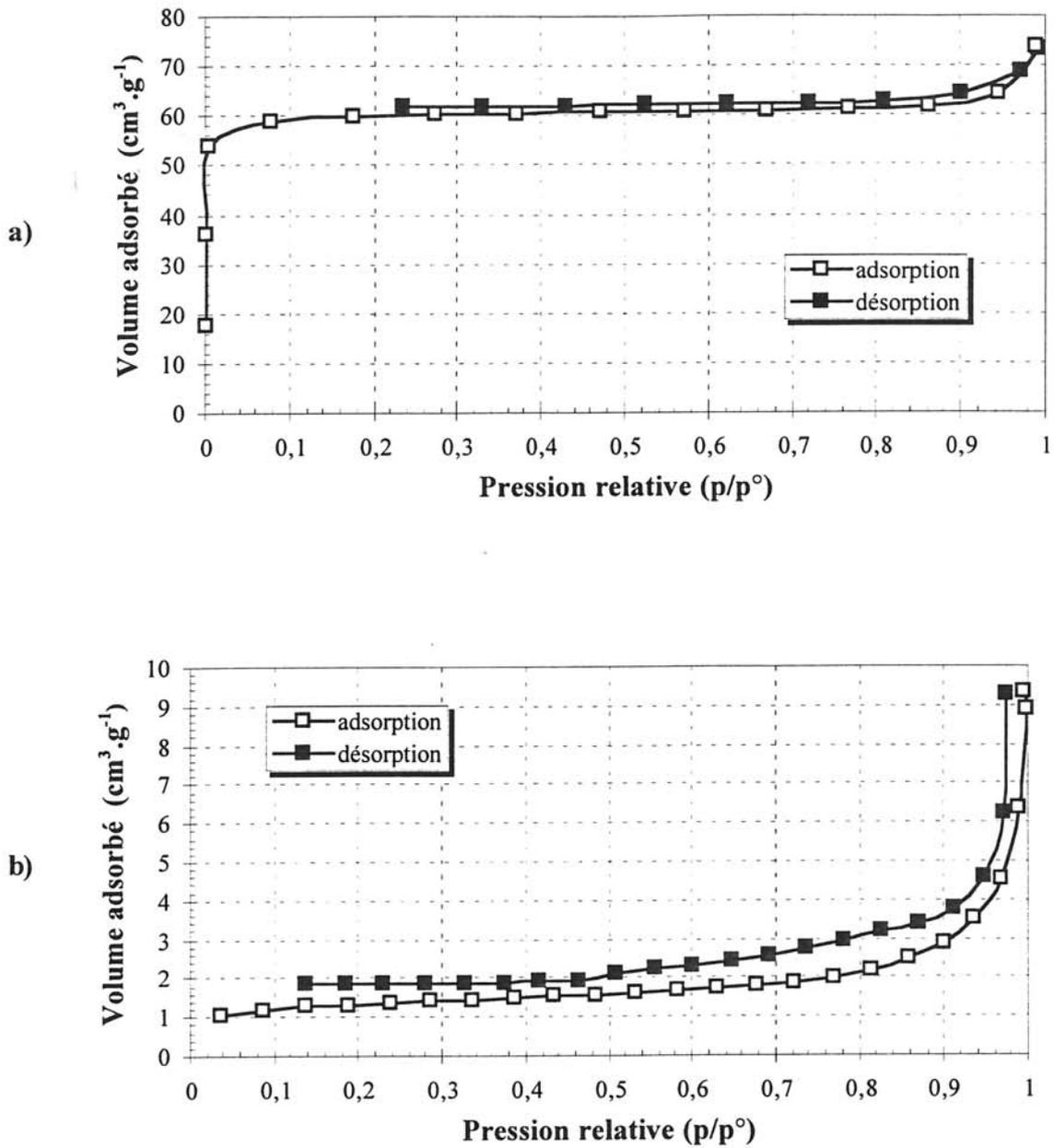


Figure B.18 : Courbe d'isotherme d'adsorption d'azote du composé $Ag_8Na_{48}Y$ irradié avec une dose de : a) 0,12 Mrad, b) 0,45 Mrad.

La diminution de la capacité d'adsorption d'azote observée au cours de l'irradiation peut être expliquée par deux hypothèses ci-après décrites, basées sur la localisation de l'argent par rapport au réseau zéolithique. La Figure B.19 représente schématiquement ces deux situations.

① L'argent pourrait être situé principalement à la surface de la zéolithe, formant ainsi une couche enveloppant partiellement ou totalement les grains de la zéolithe. Dans cette situation, l'accès par l'extérieur à la microporosité du réseau zéolithique serait occulté. Cette hypothèse suppose que l'argent réduit soit désorbé vers la surface des grains sous l'effet du rayonnement ionisant par diffusion et migration. Or, la diffusion des agrégats incorporés dans la zéolithe est plus difficile que celle des agrégats en solution, en raison de la géométrie du réseau microporeux. D'autre part, la diminution de la surface spécifique de la zéolithe est considérable ; elle ne peut être expliquée dans ces conditions que par une obturation quasi-totale des pores, requérant, à cet effet, une quantité relativement importante d'argent. Or le composé étudié ne comporte que 8 atomes d'argent par maille élémentaire, ce qui paraît *a priori* insuffisant pour envelopper totalement les grains. De plus, au cours de l'irradiation l'argent désorbé libère un volume microporeux interne accessible aux molécules d'azote. La formation d'une couche homogène d'argent à la surface semble peu probable lorsque l'on connaît la forte réactivité des agrégats métalliques ainsi que leur tendance à coalescer et à s'agréger. La formation de particules d'argent ou d'amas répartis statistiquement à la surface semble plus plausible. Ceci conduirait à une nouvelle augmentation du volume d'azote adsorbé et donc de la surface spécifique ou, tout au moins, à sa stabilisation. Or, nous observons à doses croissantes d'irradiation une diminution monotone de la surface spécifique et du volume microporeux. L'hypothèse d'une désorption de l'argent au cours de l'irradiation vers la surface des grains de zéolithe semble donc peu fondée.

② La seconde hypothèse consiste à penser que l'argent est situé principalement à l'intérieur de la charpente aluminosilicatée. En raison de la faible teneur en argent de l'échantillon, les agrégats d'argent occuperaient dans ce cas des sites particuliers qui bloqueraient l'accès aux cages et limiteraient par l'intérieur la capacité d'adsorption d'azote de la zéolithe. Dans ces conditions, l'hystérésis pourrait s'expliquer en supposant que l'argent se placerait à l'entrée des cages et ne permettrait l'introduction d'azote qu'aux pressions suffisamment élevées (on note en effet qu'à partir de $p/p_0 = 0,8$ la capacité d'adsorption augmente). A la désorption, une partie de l'azote adsorbé resterait bloquée dans les cages, ce

qui expliquerait l'hystérésis de désorption. Les agrégats d'argent pourraient être situés dans les supercages (diamètre de 12 Å) et/ou dans les cages sodalites (diamètre de 6,6 Å) et non dans les prismes hexagonaux (diamètre d'ouverture de 2,2 Å). Ces derniers sont en effet inaccessibles aux molécules d'azote dont le diamètre cinétique (3,2 Å) est supérieur à l'ouverture des prismes. Aussi, si les agrégats d'argent occupaient principalement ces petites cages, la mesure du volume microporeux ne devrait pas évoluer après échange cationique et irradiation. Nous observons au contraire une très forte diminution du volume microporeux et de la surface spécifique. De plus, cette évolution est accrue par la croissance des agrégats au cours de l'irradiation qui occupent alors un volume microporeux plus important. Nous pensons donc que l'argent est situé principalement à l'intérieur du réseau zéolithe et qu'il est localisé près de l'ouverture des cages sodalites ou des supercages bloquant leurs accès. Nous pouvons ajouter que la localisation dans les cages sodalites nous semble plus en accord avec la très forte décroissance de la surface spécifique et du volume microporeux. En effet, d'une part les prismes hexagonaux sont interconnectés par l'intermédiaire des cages sodalites et d'autre part, l'arrangement de ces deux types de cavités délimitent les supercages.

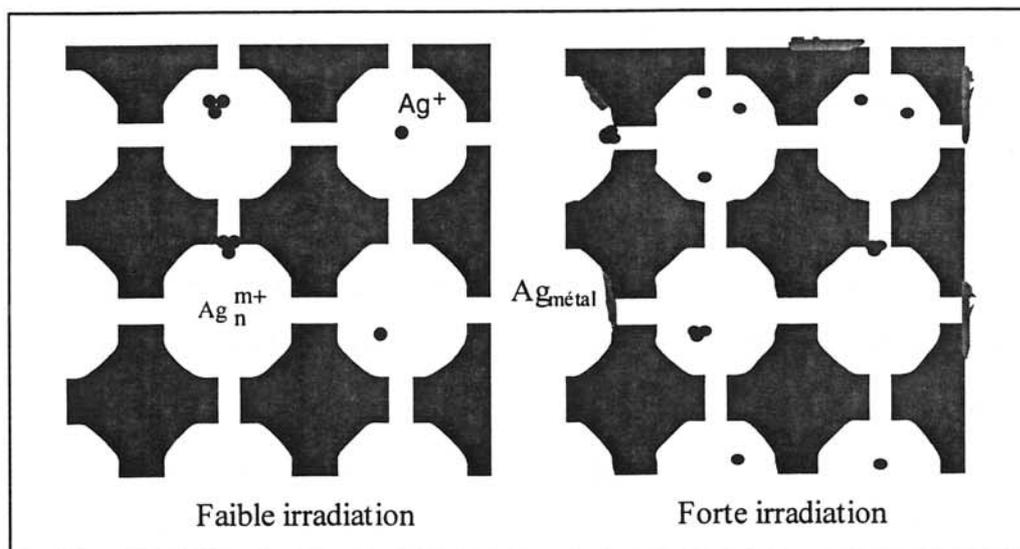


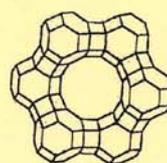
Figure B.19 : Représentation schématique de l'occupation de la microporosité de la zéolithe au cours de l'irradiation.

REFERENCES DE LA PARTIE B

- Baxendale J. H.**, Fielten E. M. and Keene J. P., *Pulse radiolysis*, Acad. Press, London, 207, (1965)
- Bourdon J.**, Ed., *Growth and properties of metal cluster*, Elsevier Amsterdam, (1980)
- Breck D.W.** and Flanigen E., *Molecular Sieves Society of Chemical industry*, London, 47, (1968)
- Brunauer S.**, *The Adsorption of gases and vapors*, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, (1945)
- El-Nabarawy Th.** and El-Shobaky G.A., *Thermochem. Acta*, 111, 249, (1987)
- Ershov B.G.**, Sukhov N.L., Troitskii D.A., *Khim. Vys. Energ.*, 25, 176, (1991)
- Ershov B.G.**, Sukhov N.L., Troitskii D.A., *Radiat. Phys. Chem.*, 39, 127, (1992)
- Ershov B.G.**, Janata E., Henglein A. and Fojtik A., *J. Phys. Chem.*, 97, 4589, (1993)
- Ershov B.G.**, Janata E. and Henglein A., *J. Phys. Chem.*, 98, 10891, (1994)
- Eulenberger G.R.**, Shoemaker D.P. and Keil J.G., *J. Phys. Chem.*, 71, 1812, (1967)
- Fichtner-Schmittler H.**, Lohse U., Engelhart G. and Patzelova V., *Cryst. Res. Tech.*, 9, 1, (1984)
- Flanigen E.M.**, Khatami H. and Szymanski H.A., *Advan. Chem. Ser.*, 101, 201, (1971)
- Gao Z.** and Tang Y., *Zeolites*, 8, 232, (1988)
- Godberg G.W.**, Baker M.D. and Ozin G.A., *J. Phys. Chem.*, 93, 1409, (1989)
- Kerr G.T.**, *Zeolites*, 9, 351, (1989)
- Khatouri J.**, Mostafavi M., Amblard J. and Belloni J., *Z. Phys. D, Atoms, Molecules and clusters*, 26, 82, (1993)
- Milkey R.G.**, *Amer. Mineral.*, 45, 990, (1960)
- Mortier W.J.**, *Compilation of extra framework sites in zeolites*, Butterworth Scientific Limited, Guiford., (1982)
- Sherry H.S.**, *J. Phys. Chem.*, 70, 1158, (1966)
- Smith J.V.**, *Adv. Chem. Ser.*, 101, 173, (1971)
- Sohn R.J.**, De Canio S.J., Lunsford J.H. and O'Donnell D., *Zeolites*, 6, 225, (1986)

Taush-Treml R., Henglein A. and Lilie J., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 82, 1335, (1978)

Von Pukies J., Roebke W. and Henglein A., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 72, 842, (1968)



*Etude des agrégats d'argent incorporés
dans la zéolithe Y*

I. Localisation des agrégats dans $Ag_8Na_{48}\text{-Y}$

II. Nature des agrégats d'argent

Dans ce chapitre est rapportée l'étude des agrégats d'argent stabilisés dans la zéolithe Y dont le protocole de préparation a été présenté à la partie B. Cette étude a nécessité l'utilisation de différentes techniques de caractérisation de très haute résolution auxquelles nous avons eu accès grâce à plusieurs collaborations. Notre principal objectif est d'identifier les agrégats aussi bien d'un point de vue structural qu'électronique en corrélant les résultats des différentes techniques utilisées (E.Gachard, 1996).

I Localisation des agrégats dans $Ag_8Na_{48}Al_{56}Si_{136}O_{384}, nH_2O$

I.1 Etude par microscopie électronique en transmission (M.E.T.)

La microscopie électronique en transmission, particulièrement bien adaptée pour l'étude de l'infiniment petit, est en mesure actuellement de visualiser la charpente de certains composés aluminosilicatés, grâce au pouvoir de résolution proche de l'échelle des distances interatomiques (L.A. Bursill, 1980, C.R.A. Catlow, 1982, S. Cartlidge, 1983). Cette technique est souvent utilisée comme point de départ pour les caractérisations fines des structures ; étude des défauts ponctuels, des désordres structuraux ou encore de la microstructure.

Malheureusement, dans le cas des zéolithes, la microscopie électronique en transmission comporte deux inconvénients majeurs (O. Terasaki, 1995) : d'une part comme nous l'avons souligné précédemment, les zéolithes sont particulièrement sensibles vis à vis du faisceau d'électrons (destruction du réseau en moins d'une minute) d'autre part, l'interprétation des images HRTEM est délicate en raison des nombreux artefacts optiques (O. Terasaki, 1991, V. Alfredsson, 1990 et 1993). Actuellement, les métaux même les plus lourds incorporés dans les zéolithes n'ont pas pu être visualisés directement à l'intérieur de la structure pour la raison suivante : le contraste de phase de la charpente zéolithique masque celui des particules dispersées dans les canaux de la structure de la zéolithe empêchant la visualisation directe des agrégats métalliques (O Terasaki, 1988, S.B. Rice, 1990).

Les tensions utilisées pour accélérer les électrons incidents (10^2 à 10^6 keV) ainsi que les techniques de préparation des échantillons ont une grande importance pour l'étude des zéolithes. Le microscope utilisé au cours de ce travail était un JEOL 2000FX fonctionnant sous 200 kV. Les dégâts d'irradiation électronique étant d'autant plus importants que la tension est élevée, l'utilisation d'un microscope de tension plus élevée (400 kV) aurait contribué à accentuer ce phénomène. En contre partie, l'effet thermique est plus important que dans le cas des microscopes fonctionnant sous très haute tension.

La préparation des échantillons a été effectuée suivant deux méthodes. Tout d'abord, un goutte de solution alcoolique de zéolithe argentée, broyée, est déposée sur une grille de cuivre carbonée, recouverte préalablement d'une membrane à trous de collodion. La deuxième méthode a consisté à inclure la poudre argentée de zéolithe dans une résine de type epoxy, puis à effectuer une coupe à l'aide d'un couteau diamanté. Les lames minces sont ensuite déposées sur le même type de grilles. De ces deux méthodes de préparation, la plus simple s'est révélée la plus efficace.

L'étude par MET des composés synthétisés durant ces quatre années de recherche a été effectuée grâce à l'étroite collaboration de J.F. Silvain (I.C.M.C.B.). Les clichés de diffraction électronique et les images présentés dans ce mémoire ont été réalisés et étudiés en collaboration respectivement avec F. Weill (I.C.M.C.B.) et T. Epicier (I.N.S.A. de Lyon).

La fragilité des matériaux $Ag_xNa_{56-x}Y$ vis à vis du bombardement électronique est supérieure à celle des zéolithes non modifiées. Par conséquent, les observations de ces composés ont été plus délicates à réaliser, notamment pour les images HRTEM.

La Figure C.1 présente quatre diagrammes de diffraction électronique du composé $Ag_8Na_{48}Y$. L'analyse de ces clichés conduit aux mêmes conclusions que dans le cas de la zéolithe Y (cf. paragraphe I.2.3.2-partie B), mettant en évidence un mode de réseau de Bravais de type F et un plan de glissement d. Remarquons toutefois que le cliché

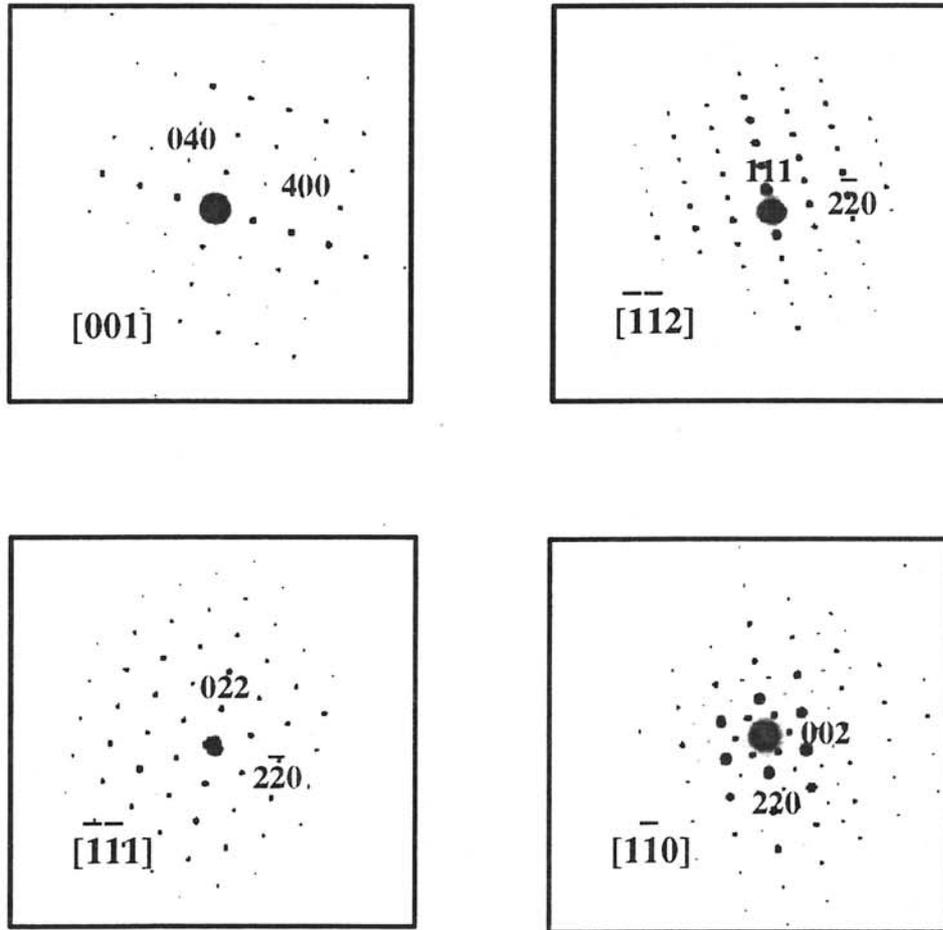


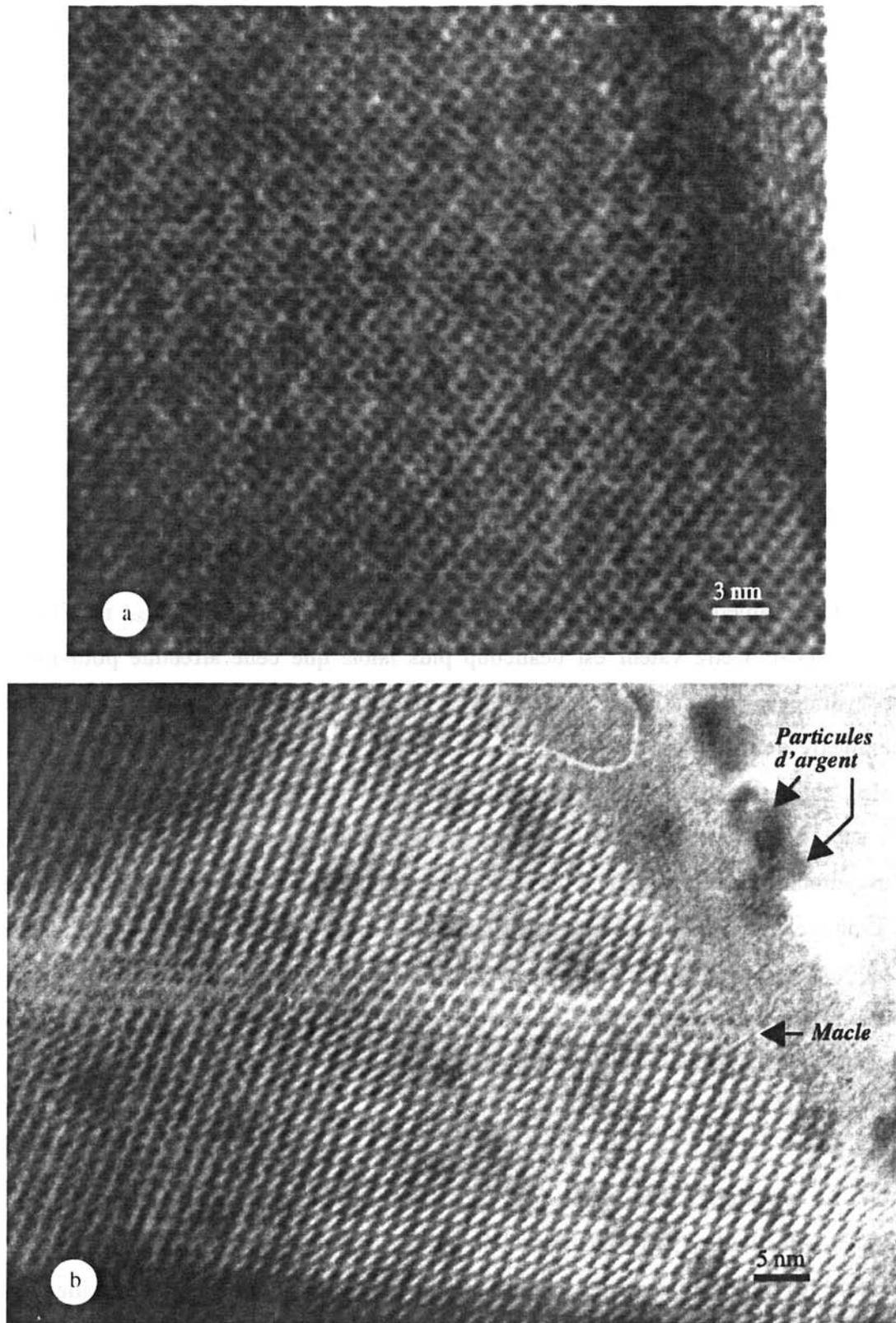
Figure C.1 : Clichés de diffraction électronique de la zéolithe Y argentée et irradiée

$[\bar{1}\bar{1}1]$ de la Figure C.1 présente une répartition d'intensité très différente de celle du cliché similaire (Figure B.5) obtenu avec la zéolithe sans argent. Cette différence pourrait être due à la présence d'argent dans le réseau, mais cette interprétation reste tout à fait qualitative.

En revanche aucun réseau monocristallin ou polycristallin relatif à l'argent n'a été mis en évidence. Cette observation générale pour l'ensemble des cristallites étudiés indique sans ambiguïté l'absence de particules d'argent qu'elles soient surfaciques ou libres.

Les images HRTEM, telles que celle présentée à la Figure C.2.a correspondant à l'axe de zone $[1\bar{1}0]$, ne permettent pas de discuter le contraste « haute résolution » en terme de présence ou non d'agrégats d'argent dans la structure zéolithique. Seules les franges des plans atomiques sont discernables ; essentiellement les plans (111). Au cours de l'observation des bandes maclées apparaissent sur le réseau zéolithique. Les plans (111) sont alors légèrement distordus en raison des dégâts d'irradiation provoqués *in situ* par le faisceau électronique ; l'angle mesuré entre (111) et $(1\bar{1}\bar{1})$ s'écarte de l'angle théorique $70,3^\circ$.

La comparaison pour une même région de deux images obtenues à des temps croissants d'observation met en évidence l'apparition de particules d'argent à la surface des grains de zéolithe (Figure C.2.b). Cette observation prouve indirectement que l'argent était incorporé initialement dans la zéolithe, puis qu'il se désorbe au fur et à mesure du bombardement de l'échantillon par le faisceau d'électrons. De plus, une analyse chimique par spectroscopie de rayons X (EDX ou EDS, Energy Dispersive Spectroscopy) réalisée à différents temps d'observation, montre un taux constant d'argent. Par conséquent, à taux constant d'argent dans l'échantillon, l'augmentation du nombre de particules surfaciques d'argent sous l'effet du faisceau électronique confirme l'incorporation initiale de l'argent dans le réseau zéolithique.



*Figure C.2 : a) Image électronique selon [110] de la zéolithe $\text{Ag}_8\text{Na}_{48}\text{-Y}$
 b) Evolution de la zéolithe sous l'effet du faisceau d'électrons.*

1.2 Affinement de la structure à partir des données de diffraction X

Une étude par diffraction des rayons X a été entreprise afin d'évaluer les paramètres de maille de la zéolithe Y, les positions des atomes d'argent et de sodium ainsi que ceux de la charpente aluminosilicatée. Les paramètres structuraux ont été affinés par la méthode de Rietveld dont le principe est présenté à l'annexe n°2.

Les acquisitions ($5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$) ont été réalisées au moyen d'une cellule étanche pour échantillon hygroscopique (cf. Figure IB.3).

1.2.1 Evolution du paramètre de maille

Le paramètre de maille cubique de la zéolithe Y ($\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}, n\text{H}_2\text{O}$) a été affiné à 24,631(3) Å. Cette valeur est beaucoup plus faible que celle attendue pour une zéolithe Y déshydratée ; en effet pour la zéolithe Y déshydratée de formulation $\text{Na}_{57}\text{Al}_{57}\text{Si}_{135}\text{O}_{384}$, le paramètre de maille est $a = 24,71 \pm 0,02$ Å (G.R. Eulenberger, 1967, G. Gottardi, 1985). La valeur du paramètre obtenue est caractéristique d'une zéolithe fortement hydratée, ce qui est en accord avec les résultats d'analyse chimique. Des études antérieures ont montré que la déshydratation de la zéolithe Y conduit à une augmentation de son paramètre. Cette évolution s'explique par une disparition des liaisons hydrogène qui contribue à un relâchement des contraintes électrostatiques du réseau (J. Felshe, 1986). Par ailleurs, la déshydratation conduit aussi à une augmentation de l'occupation du site I au centre du prisme hexagonal par des cations métalliques qui contribuent à dilater la charpente zéolithique.

Le paramètre de maille de la zéolithe Y argentée de composition chimique $\text{Ag}_8\text{Na}_{48}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}, n\text{H}_2\text{O}$, affiné à la valeur de 24,679(2) Å, est supérieur à celui de la zéolithe Y. La substitution des ions argent aux ions sodium qui ont un rayon ionique plus faible induit une dilatation de la maille. Pour une zéolithe Y déshydratée de composition $\text{Ag}_{57}\text{Al}_{57}\text{Si}_{135}\text{O}_{384}$, le paramètre de maille peut atteindre 24,85 Å (G.R. Eulenberger, 1967, J. Klinowski, 1982). La valeur beaucoup plus faible obtenue pour la zéolithe argentée

considérée s'explique d'une part, par une teneur plus faible en atomes d'argent et d'autre part, par la quantité d'eau qui demeure importante.

Par ailleurs, les diagrammes de diffraction des rayons X présentés sur les Figures C.3 et C.4 présentent des différences notables d'intensités des raies qui laissent augurer des différences significatives lors des affinements structuraux.

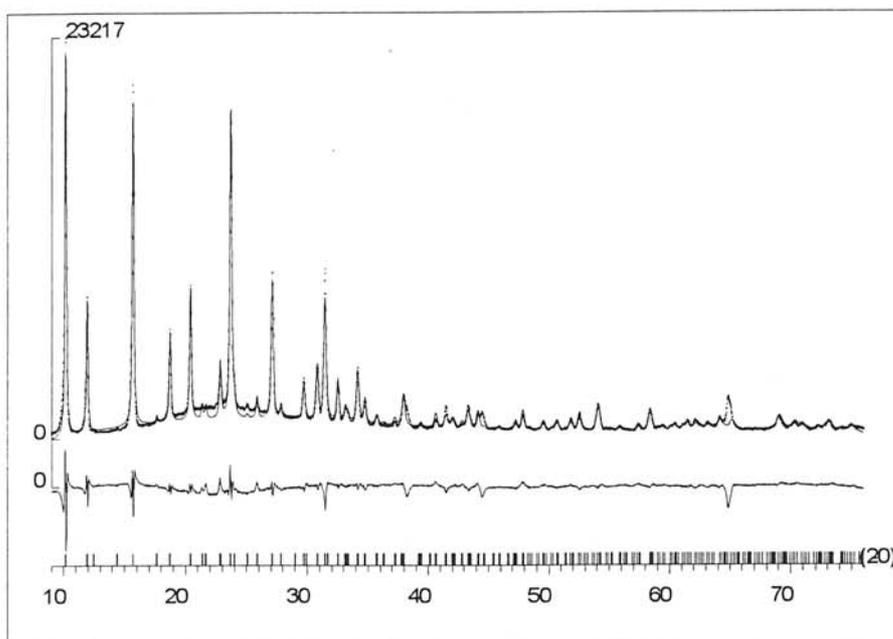


Figure C.3 : Diagrammes calculé (-) et expérimental (•) de diffraction des rayons X de la zéolithe Y.

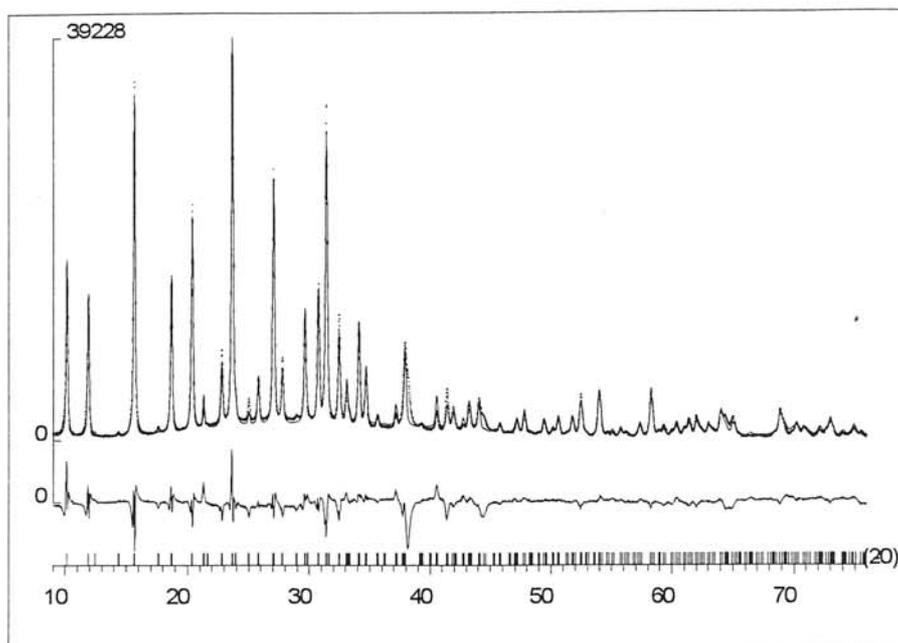


Figure C.4 : Diagrammes calculé (-) et expérimental (•) de diffraction des rayons X de la zéolithe $Ag_8Na_{48}Y$ irradiée.

1.2.2 Position des atomes d'argent - discussion sur les affinements structuraux

Avant d'identifier la ou les positions probables des atomes d'argent, la structure de la zéolithe de composition $Ag_8Na_{48}Al_{56}Si_{136}O_{384}, nH_2O$ a été affinée par la méthode de Rietveld afin de préciser sa structure et de la comparer aux résultats de la littérature (E. Merlen Demametz, 1989). La structure de départ a été décrite avec le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Le paramètre de maille, les coordonnées cartésiennes des atomes de la charpente aluminosilicatée - à savoir les atomes de silicium, d'aluminium et d'oxygène - ainsi que le décalage à l'origine, le facteur d'échelle et les paramètres de profil ont été affinés dans un premier temps.

Nous avons par la suite affiné les différentes positions cationiques des atomes d'argent et de sodium ainsi que celles des atomes d'oxygène des molécules d'eau, à partir de données issues de la littérature (L.R. Gellens, 1981). Comme nous l'avons précisé précédemment (cf.

paragraphe I.2.6.b-partie B), les cations métalliques occupent préférentiellement les sites cristallographiques suivants :

- le centre du prisme hexagonal appelé site I qui correspond aux positions de Wyckoff 16c et dont les coordonnées cartésiennes sont $x = y = z = 0$,
- le centre d'une face hexagonale au sein de la cage sodalite ; site I', position de Wyckoff 32e correspondant à $x = y = z \approx 0,07$,
- le centre d'une face hexagonale à l'intérieur de la supercage ou de la cage sodalite ; respectivement sites II et II' (32e) correspondant à $x = y = z \approx 0,25$.

Les différentes positions cationiques, dans la charpente de la zéolithe Y, ont été précédemment représentées sur les Figures A.8 et B.9.

Les valeurs trop élevées des facteurs de Debye-Waller des cations métalliques d'argent et de sodium traduisent la très grande mobilité des cations. Pour affiner les positions atomiques, nous avons été conduit à fixer les facteurs de Debye-Waller à des valeurs raisonnables extraites de la littérature. De plus, les taux d'occupation des sites ont été déterminés et fixés en accord avec l'analyse chimique des composés.

Les valeurs affinées des paramètres structuraux sont présentées dans les Tableaux C.1 et C.2 et ont été comparées aux résultats cités dans la littérature (Tableau C.3).

Les facteurs de reliabilité les plus significatifs sont de l'ordre de 13 % pour la fonction de profil et de 14 % pour le facteur de Bragg qui prend en compte les intensités intégrées. Ils sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés dans la littérature.

Les atomes de sodium ont néanmoins été localisés dans la cage sodalite et dans la supercage. L'hypothèse envisageant des atomes d'argent localisés dans la cage sodalite conduit à un accord satisfaisant entre les diffractogrammes calculé et expérimental. Les autres positions conduisent à des accords médiocres.

Tableau C.1 : Valeurs affinées des coordonnées atomiques de la zéolithe $Na_{56}Al_{56}Si_{136}O_{384},nH_2O$.

Atomes	x	y	z	B (Å ²)	N
Si/Al (192i)	-0.03695 (27)	-0.12637 (27)	0.05368 (27)	0.893 (12)	1
O 1 (96h)	0	-0.10502 (46)	0.10506 (46)	1.757 (25)	1
O 2 (96g)	0.00347 (48)	0.00347 (48)	-0.14338 (78)	1.756 (32)	1
O 3 (96g)	-0.07383 (55)	-0.07383 (55)	0.03246 (75)	1.312 (32)	1
O 4 (96g)	-0.06706 (50)	-0.06706 (50)	0.67053 (60)	1.332 (22)	1
Na 1 (32e)	0.24206 (121)	0.24206 (121)	0.24206 (121)	20	0.8
Na 2 (32e)	0.05982 (78)	0.05982 (78)	0.05982 (78)	17	0.9
O 5 (32e) H ₂ O	0.15387 (70)	0.15387 (70)	0.15387 (70)	4.6 (9)	0.6
O 6 (192i) H ₂ O	-0.03484 (176)	-0.16719 (141)	0.21160 (129)	11.8 (9)	0.35
O 7 (48f) H ₂ O	-0.53680 (284)	1/8	1/8	11.8 (9)	0.5

Au sein de la cage sodalite, les atomes d'argent en position $x = y = z = 0.051(1)$ sont alors entourés de 3 atomes d'oxygène de la charpente aluminosilicatée à 2,34 Å et de 3 autres à 2,99 Å. La première distance Ag-Ag se situe autour de 3,50 Å. Ces résultats mettent en évidence l'absence d'atomes d'argent et de sodium en position $x = y = z = 0$ au centre du prisme hexagonal. Rappelons que ce site est préférentiellement occupé par des cations métalliques pour des composés déshydratés. Les zéolithes étudiées sont au contraire fortement hydratées, l'absence de cations métalliques en site I est donc en parfait accord avec la forte teneur en eau des composés.

Tableau C.2 : Valeurs affinées des coordonnées atomiques de la zéolithe $Ag_8Na_{48}Al_{56}Si_{136}O_{384},nH_2O$.

Atomes	x	y	z	B (Å ²)	N
Si/Al (192i)	-0.03661 (20)	-0.12524 (23)	0.05281 (21)	0.893 (32)	1
O 1 (96h)	0	-0.10610 (43)	-0.10610 (43)	1.643 (32)	1
O 2 (96g)	0.00091 (48)	0.00091 (48)	-0.14421 (49)	1.095 (32)	1
O 3 (96g)	-0.07468 (49)	-0.07468 (49)	0.02914 (66)	1.362 (32)	1
O 4 (96g)	-0.07401 (41)	-0.07401 (41)	0.67562 (54)	1.088 (32)	1
Na 1 (32e)	0.25766 (110)	0.25766 (110)	0.25766 (110)	20	0.8
Na 2 (32e)	0.08652 (151)	0.08652 (151)	0.08652 (151)	17	0.8
Ag 2 (32e)	0.05095 (115)	0.05095 (115)	0.05095 (115)	17	0.25
O 5 (32e) H ₂ O	0.17156 (79)	0.17156 (79)	0.17156 (79)	4.1 (9)	1
O 6 (192i) H ₂ O	-0.01966 (271)	-0.14334 (144)	0.22666 (128)	11.8 (9)	0.45
O 7 (48f) H ₂ O	-0.53689 (181)	1/8	1/8	11.8 (9)	0.8

En outre, d'autres tentatives d'affinement ont été effectuées en considérant deux positions supplémentaires de l'argent sur l'axe ternaire afin de caractériser d'éventuels clusters. Les facteurs de reliabilité sont alors du même ordre de grandeur que les précédentes alors que les facteurs de Debye-Waller sont sensiblement plus faibles. Deux positions ont été affinées, respectivement à $x = y = z = 0,062 (1)$ et $x = y = z = -0,010 (1)$. Dans ces conditions, les atomes d'argent sont entourés de 3 atomes d'oxygène de la charpente aluminosilicatée à 2,53 Å (et à 2,50 Å pour la seconde position) et de 3 autres à 3,02 Å (et à 3,08 Å pour la seconde position). Par ailleurs, la plus courte distance Ag-Ag dans ce cas est de 3,10 Å.

Tableau C.3 : Valeurs affinées des coordonnées atomiques de la zéolithe Na-Y hydratée (E. Merlen Demametz, 1989).

Atomes	x	y	z	B (Å ²)	N
Si/Al (192i)	-0.0350 (3)	-0.1245 (3)	0.0541 (3)	0.81 (9)	1
O 1 (96h)	0	-0.1039 (4)	-0.1039 (4)	< 0	1
O 2 (96g)	0.0046 (6)	0.0046 (6)	-0.1439 (8)	1.1 (7)	1
O 3 (96g)	-0.0770 (7)	-0.0770 (7)	0.0295 (9)	2.5 (7)	1
O 4 (96g)	-0.0691 (6)	-0.3191 (6)	0.0651 (9)	2.2 (7)	1
Na 1 (32e)	-----	-----	-----	-----	-----
Na 2 (32e)	0.067 (1)	0.067 (1)	0.067 (1)	17 (2)	1
Na 3 (32e)	0.234 (1)	0.234 (1)	0.234 (1)	20 (2)	1
O 5 (32e) H ₂ O	0.1649 (7)	0.1649 (7)	0.1649 (7)	4 (2)	1
O 6 (192i) H ₂ O	-0.020 (2)	-0.141 (2)	0.238 (2)	12.2	0.45 (2)
O 7 (48f) H ₂ O	-1/8	-1/8	0.201 (2)	15.2	0.77 (5)
O 8 (192i) H ₂ O	0.318 (7)	-0.109 (7)	0.132 (7)	15.2	0.06 (4)

Si aucun doute ne subsiste sur la charpente aluminosilicatée, en revanche une interrogation demeure quant à la position des atomes d'argent au sein de la zéolithe, étant donné les valeurs des facteurs de Debye-Waller. Il semble en effet délicat compte tenu des résultats de l'affinement, de tendre vers l'une ou l'autre des deux hypothèses. De plus, les molécules d'eau très nombreuses ont une présence diffuse dans le réseau zéolithique et sont par conséquent difficiles à localiser, d'autant plus qu'elles pourraient occuper des positions proches des cations métalliques. En effet, les valeurs des facteurs de Debye-Waller des atomes d'oxygène des molécules d'eau ainsi que les écarts types relatifs à leurs coordonnées restent

élevés. Sur la base de ces résultats, une étude EXAFS au seuil K de l'argent a été entreprise afin d'identifier l'environnement local de cet atome au sein de la zéolithe.

II Nature des agrégats d'argent (structure locale et configuration électronique)

II.1. Spectroscopie EXAFS

La spectroscopie d'absorption X dont nous présentons le principe à l'annexe n°3, est une des techniques complémentaires de la résonance paramagnétique électronique permettant d'accéder à la structure électronique (XANES) de l'ion sondé et à son environnement local (EXAFS). Son développement très récent pour l'étude des agrégats métalliques incorporés dans une matrice de type zéolithique semble des plus prometteur.

Des expériences EXAFS au seuil K de l'argent (25514 eV) ont été effectuées afin d'une part d'identifier l'environnement des atomes d'argent au sein de la zéolithe Y et d'autre part, de compléter l'étude structurale menée sur la base des données de diffraction des rayons X, présentée au paragraphe précédent. Par ailleurs, la mauvaise résolution en énergie liée à la valeur élevée du seuil K de l'argent ne permet pas d'identifier d'éventuelles structures sur le spectre XANES témoignant de la structure électronique de l'argent dans la zéolithe.

Les spectres EXAFS ont été enregistrés à température ambiante par D. Rosenfeld (Dupont de Nemours, Wilmington), en mode transmission, au Brookhaven National Laboratory (USA), sur la station EXAFS X23A2 du National Synchrotron Light Source. Les traitements mathématiques des spectres ont été effectués à l'aide de la chaîne de programme EXCURV 92. Il est nécessaire pour cela de disposer des fonctions de phase et d'amplitude associées à chaque type d'atome rétrodiffuseur pour une paire donnée absorbeur-rétrodiffuseur. Les paramètres correspondant de phase et d'amplitude ont donc été extraits d'un matériau référence de structure connue et la plus proche possible du système étudié. Dans le cas des agrégats d'argent, nous avons utilisé les données de l'argent massif.

Ces études EXAFS menées en collaboration avec A. Demourgues (ICMCB) ont concernées deux zéolithes argentées de composition $\text{Ag}_8\text{Na}_{48}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}$, $n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ag}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}$, $n\text{H}_2\text{O}$ présentant chacune différentes doses d'irradiation (respectivement 0,10 et 1,80 Mrad, ainsi que 0,45, 1,35, 1,80 Mrad). Les transformées de Fourier filtrées des signaux EXAFS correspondant aux première et seconde sphères de coordination sont présentées sur les Figures C.5 et C.6.

Pour les faibles doses d'irradiation (0,10 et 0,45 Mrad), les deux composés présentent une seule distribution de distances correspondant à la liaison Ag-O autour de 2,35 Å. A doses d'irradiation croissantes et supérieures à 1 Mrad (1,35 et 1,80 Mrad), deux sphères de coordination sont alors identifiables : la distribution Ag-O vers 2,40 Å et la distribution Ag-Ag autour de 2,90 Å. Cette dernière contribution est très proche de celle rencontrée dans le cas de l'argent massif (Ag-Ag = 2,88 Å) ainsi que de celle de la liaison $\text{Ag}^0\text{-Ag}^+$ autour de 2,92 Å observée par Gellens (1981) concernant l'étude structurale par diffraction des rayons X de la zéolithe Y déshydratée de formulation $\text{Ag}_{55,5}\text{Al}_{55,5}\text{Si}_{136,5}\text{O}_{384}$.

Par ailleurs pour les deux composés étudiés, le nombre de premiers voisins oxygénés est toujours voisin de 3 pour des valeurs du facteur de Debye-Waller élevées de l'ordre de $0,026 \text{ \AA}^2$ rendant probablement compte d'une grande mobilité de cet ion. Remarquons que la qualité des spectres enregistrés ne permet pas de déterminer avec une grande précision (erreur de l'ordre de 10 %) le facteur de Debye-Waller et le nombre de voisins. Ces résultats sont donc en bon accord avec ceux issus de l'étude par diffraction des rayons X. De plus, ils confirment aussi l'absence de la distribution Ag-O autour de 2,66 Å qui correspond aux atomes d'argent situés au centre des prismes hexagonaux et entourés de six atomes d'oxygène.

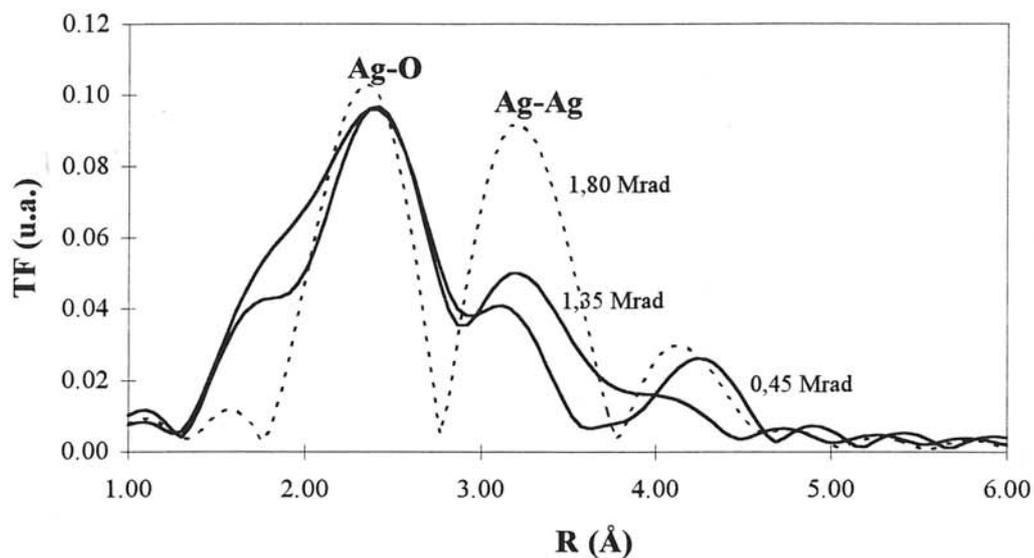


Figure C.5 : Transformées de Fourier des signaux EXAFS du composé $\text{Ag}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}, n\text{H}_2\text{O}$ irradié à différentes doses.

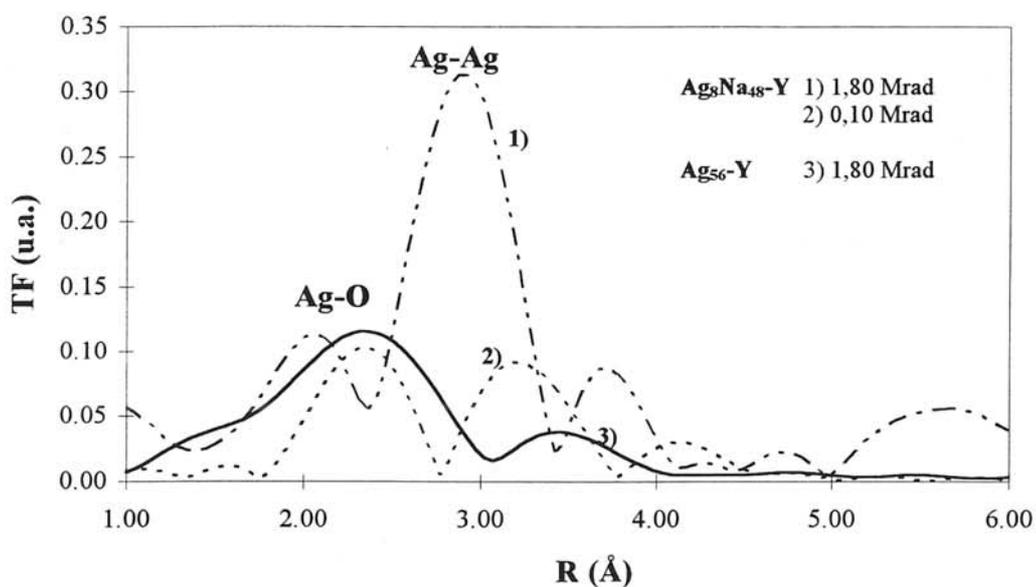


Figure C.6 : Comparaison des transformées de Fourier des signaux EXAFS des composés $\text{Ag}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}, n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ag}_8\text{Na}_{48}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}, n\text{H}_2\text{O}$.

En outre, l'évolution de la seconde sphère de coordination (distribution Ag-Ag) en fonction de la dose d'irradiation laisse apparaître une augmentation du nombre d'atomes d'argent localisés à la distance de 2,90 Å autour de l'atome central. Ce résultat s'explique par un accroissement de la taille des clusters avec la dose d'irradiation, ce qui est en bon accord avec les mesures de surface spécifique (présentées à la partie B, paragraphe II.4.4.).

Paradoxalement, la comparaison des spectres EXAFS des deux composés étudiés pour une dose d'irradiation identique (1,80 Mrad, cf. Figure C.6) met en évidence un nombre d'atomes d'argent voisins plus important (3 à 4 voisins) lorsque la teneur en argent de la zéolithe est plus faible dans le cas du composé $\text{Ag}_8\text{Na}_{48}\text{-Y}$. Au contraire pour les plus fortes concentrations en argent, le nombre de seconds voisins argent situés autour de 2,90 Å apparaît plus faible (voisin de 1 atome). Cette évolution pourrait s'expliquer par une diffusion plus difficile des agrégats à travers le réseau zéolithique dans le cas des composés à forte teneur en argent. La diffusion et la migration des clusters seraient limitées d'une part par des interactions électrostatiques plus fortes entre agrégats et d'autre part, par la présence importante de l'eau occluse dans la microporosité de la charpente aluminosilicatée.

Une étude sur une plus large gamme de composés comportant une quantité d'argent variable et différentes doses d'irradiation doit être entreprise afin de confirmer ces résultats.

Les distances Ag-O identifiées par EXAFS autour de 2,40 Å semblent en bon accord avec la position $x = y = z = 0,051$ (1) de l'argent au sein de la cage sodalite déterminée à partir de l'affinement de la structure sur la base des données de diffraction des rayons X.

La distribution Ag-Ag rencontrée autour de 2,90 Å doit rendre compte, si la géométrie du cluster est linéaire, de la présence d'argent métallique sur l'axe ternaire à des positions :

$$0,051 \pm \Delta x, 0,051 \pm \Delta x, 0,051 \pm \Delta x$$

$$\text{où} \quad \Delta x = \frac{d_{\text{Ag-Ag}}}{\sqrt{3} \times a} = 0,068 \quad \text{soit} \quad \begin{cases} x = y = z = -0,017 \\ x = y = z = 0,119 \text{ (1)} \end{cases}$$

On notera que la première position ainsi déterminée est proche des coordonnées $x = y = z = -0,010$ (1) de l'argent affinées sur la base des données de diffraction des rayons X. De plus, les atomes situés dans cette position sont entourés de 3 atomes d'oxygène à

2,41 Å et 3 autres à 3,17 Å, en bon accord avec les résultats d'EXAFS. Par contre, notons qu'une ambiguïté demeure quant à la position $x = y = z = 0.119$, puisque l'occupation de ce site n'a pas été déterminée à partir de l'affinement de la structure sur la base des données de diffraction des rayons X.

En conclusion, cette étude semble démontrer la présence de clusters d'argent au centre d'une face hexagonale de la cage sodalite dont la taille varie notablement en fonction de la dose d'irradiation d'une part et du nombre de moles d'argent dans la zéolithe d'autre part.

II.2. Spectroscopie Optique

II.2.1. Propriétés d'absorption

Comme nous l'avons précisé au chapitre II, les agrégats d'argent ont l'avantage de posséder des spectres d'absorption optique spécifiques dans le domaine UV-Visible, caractéristiques de leur taille et de leur nucléarité. Les propriétés spectrales des agrégats d'argent ont été étudiées dans différents milieux, principalement dans l'eau (B.G. Ershov, 1995) et dans le vide ou des matrices de gaz rares, mais aussi dans différents solvants (J. Belloni, 1994) et dans des matrices telles que des gélatines (S. Kapoor, 1994), des membranes polymériques (O. Platzer, 1992), la silice (D. Lawless, 1994), des zéolithes (A. Stein, 1990, Kellerman R., 1979, G.A. Ozin, 1980 et 1983).

II.2.1.a Spectres d'absorption optique de Ag_8Na -Y irradié

La Figure C.7 présente l'évolution des spectres d'absorption optique du composé Ag_8Na_{48} -Y à doses d'irradiation croissantes. Nous remarquons que dans la gamme de doses considérée, les spectres sont à peu près affines et présentent différentes bandes d'absorption. Les deux principaux pics se situent respectivement à 265 et 305 nm et leurs intensités semblent croître simultanément à doses croissantes d'irradiation. Au cours de l'irradiation, nous

assistons par ailleurs au développement d'une large bande d'absorption dont le maximum est situé vers 440 nm. Sur chacun des spectres représentés à la Figure C.7, nous pouvons distinguer une faible bande d'absorption centrée à 250 nm dont l'intensité semble ne varier que très peu avec la dose d'irradiation, ainsi qu'un léger épaulement vers 340 nm.

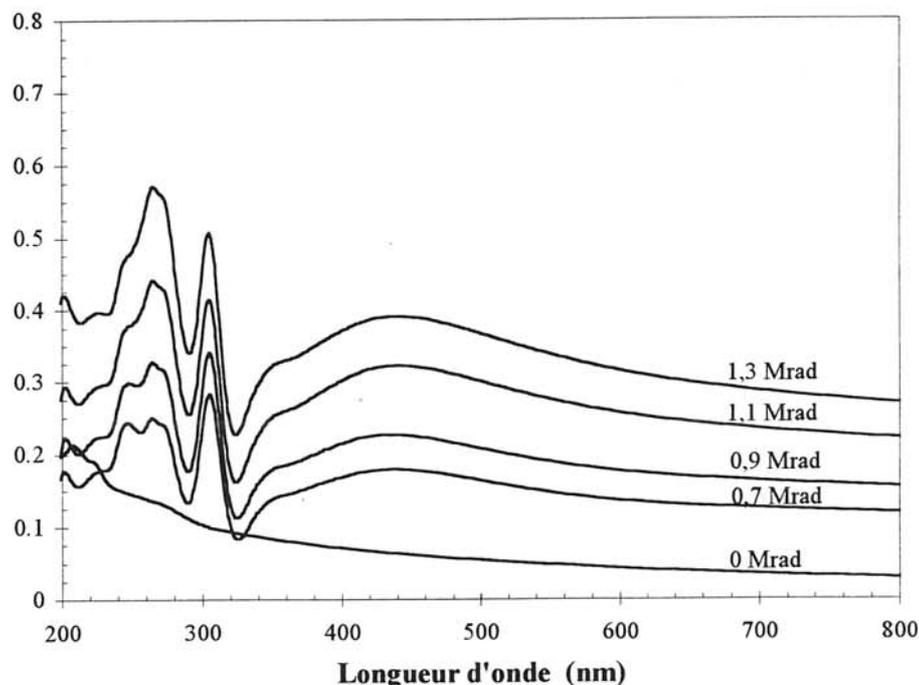


Figure C.7 : Spectres d'absorption optique du composé $Ag_8Na_{48}Y$ à doses croissantes d'irradiation.

Comme nous l'avons dit ci-dessus, les deux pics d'absorption optique à 265 et 305 nm présentent une évolution simultanée de leurs intensités au cours de l'irradiation. Afin de tester la réactivité des agrégats stabilisés, nous avons enregistré les spectres d'absorption optique après addition de quelques gouttes d'acide fluorhydrique qui dissout le réseau aluminosilicaté (les agrégats sont alors libérés) : comme le montre la Figure C.8, ces deux raies disparaissent. Au contraire, lorsque l'échantillon est soumis à une atmosphère d'oxygène, son spectre ne présente aucune évolution significative concernant ces deux pics. Toutes ces observations nous conduisent à considérer ces deux raies comme corrélées et de ce fait représentatives de la même espèce d'agrégats d'argent. Ces deux raies d'absorption optique s'apparentent à celles observées en solution aqueuse à 265 et 310 nm. Ajoutons que la faible réactivité des agrégats vis à vis de l'oxygène nous permet de conclure que les clusters d'argent sont situés dans des

cages difficilement accessibles aux molécules d'oxygène, telles que les cages sodalite par exemple. Ce résultat est en parfait accord avec les études menées par diffraction des rayons X et EXAFS.

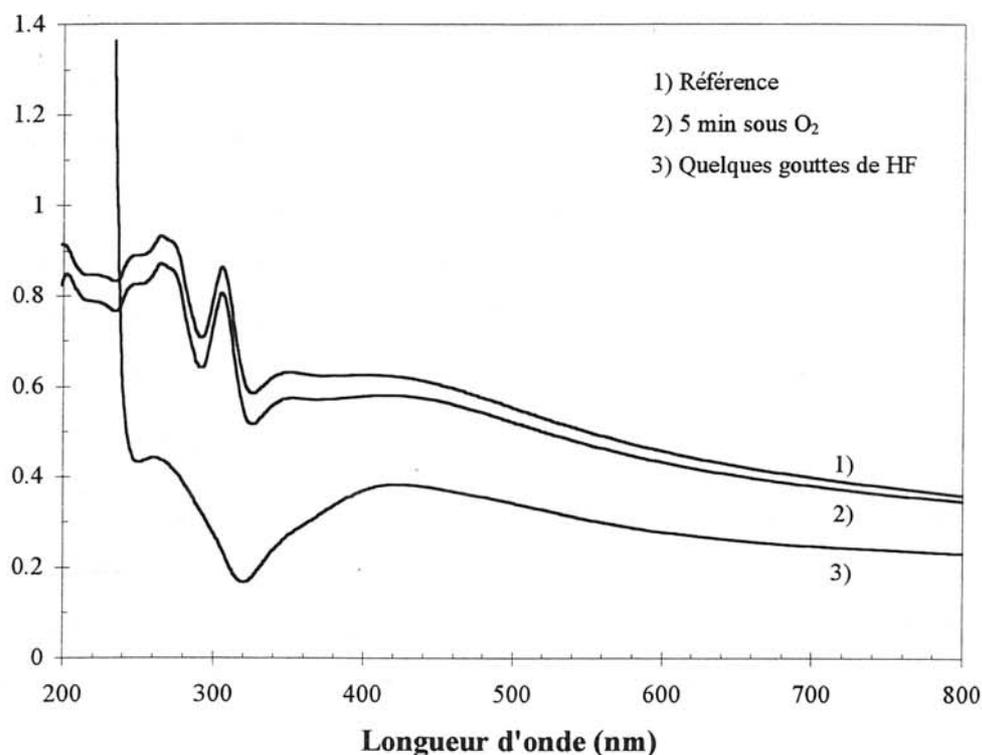
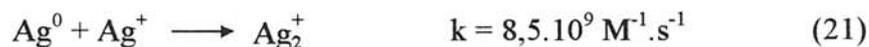


Figure C.8 : Evolution du spectre d'absorption optique de $Ag_8Na_{48}Y$ irradié avec une dose de 0,75 Mrad en fonction de la réactivité des agrégats.

II.2.1.6 Identification des agrégats d'argent stabilisés

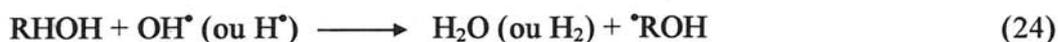
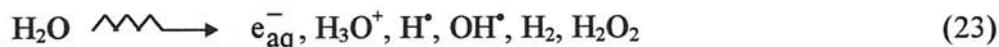
Longtemps considérées comme correspondant à des oligomères d'argent respectivement Ag_4^{2+} (265 nm) et Ag_2^+ (265 et 310 nm), ces deux bandes d'absorption ont été récemment réétudiées par Janata (1994) et affectées respectivement à Ag_4^{2+} (265 nm), Ag_2^+ (310 nm) et au cation trimère chargé Ag_3^{2+} (265 et 310 nm). La formation de ces derniers en solution résulte de deux additions successives d'ions Ag^+ aux atomes d'argent, selon les réactions suivantes de pseudo-premier ordre (E. Janata, 1994) :



Les agrégats Ag_3^{2+} ont été observés pour la première fois au cours d'études menées par RPE par C.E. Forbes et al. (1974), dans des solutions gelées de toluène contenant AgClO_4 . Depuis, ils ont été détectés à plusieurs reprises, toujours à basse température et par la même technique, dans des zéolithes argentées. Certes, l'existence de Ag_3^{2+} stable à température ambiante et en solution est surprenante, mais elle s'explique plus facilement dans une zéolithe grâce au confinement. En effet, les sites anioniques de la charpente aluminosilicatée (situés dans les cages) assurent une stabilisation par interaction des agrégats cationiques, même les moins usuels. Néanmoins, Janata (1996) a expliqué la formation de Ag_3^{2+} par des effets de concentration de Ag^+ sur la cinétique de disparition de Ag_2^+ ; la présence de cations Ag^+ , en excès au début du mécanisme de croissance des agrégats libres, favorise en effet la formation de clusters chargés positivement. En outre, la dose par impulsion utilisée par les auteurs précédents était très faible de manière à éviter les réactions de second ordre entre les produits très réactifs.

Nos manipulations ont été réalisées par radiolyse continue et donc dans des conditions d'irradiation pour lesquelles les réactions interradicalaires sont tout à fait négligeables. Le taux d'irradiation absorbé dans le volume microporeux du réseau zéolithique (où se situe les ions argent) est en fait très largement inférieur à celui généré sur l'échantillon global ; le réseau zéolithique absorbe la plus grande partie de la dose d'irradiation reçue par l'échantillon. De plus, comme nous le montrons au cours du calcul du rendement de formation de l'argent réduit (cf. paragraphe suivant), la concentration des ions argent est particulièrement élevée dans le volume microporeux (2 mol.l^{-1}) et favorise donc la formation de clusters cationiques : les ions argent sont en fait concentrés dans un volume quatorze fois plus petit que le volume de la solution irradiée. Pour toutes les raisons que nous venons de développer, nous attribuons les bandes d'absorption optique centrées à 265 nm et 305 nm aux agrégats d'argent de type Ag_3^{2+} . La formation des agrégats d'argent, d'un atome réduit et de deux cations, dans les zéolithes irradiées peut probablement être expliquée par des mécanismes mettant en jeu d'une part la migration des ions Ag^+ , bien qu'elle soit limitée dans le réseau zéolithique, et d'autre part, leur

recombinaison avec des atomes d'argent Ag^0 et/ou des ions en excès suivant le schéma réactionnel présenté ci-dessous :



A doses d'irradiation croissantes :



(...)

En ce qui concerne les autres bandes d'absorption optique, les résultats dont nous disposons sont insuffisants pour permettre des attributions autres que spéculatives. Néanmoins, certains auteurs proposent d'associer la bande observée à 345 nm à la présence de Ag_2^+ (D. Brown, 1986) et celle, très large, se développant autour de 440 nm à Ag_3^+ (J. Michalik, 1986). Compte tenu du mécanisme réactionnel présenté, nous pourrions également sans doute penser à de telles attributions.

II.2.1.c. Evaluation du rendement de formation

La Figure C.9 représente l'évolution de la densité optique mesurée à 305 nm en fonction de la dose d'irradiation, après avoir soustrait la composante de diffusion de la lumière. L'évolution de la densité optique est linéaire dans la gamme de dose absorbée par l'échantillon.

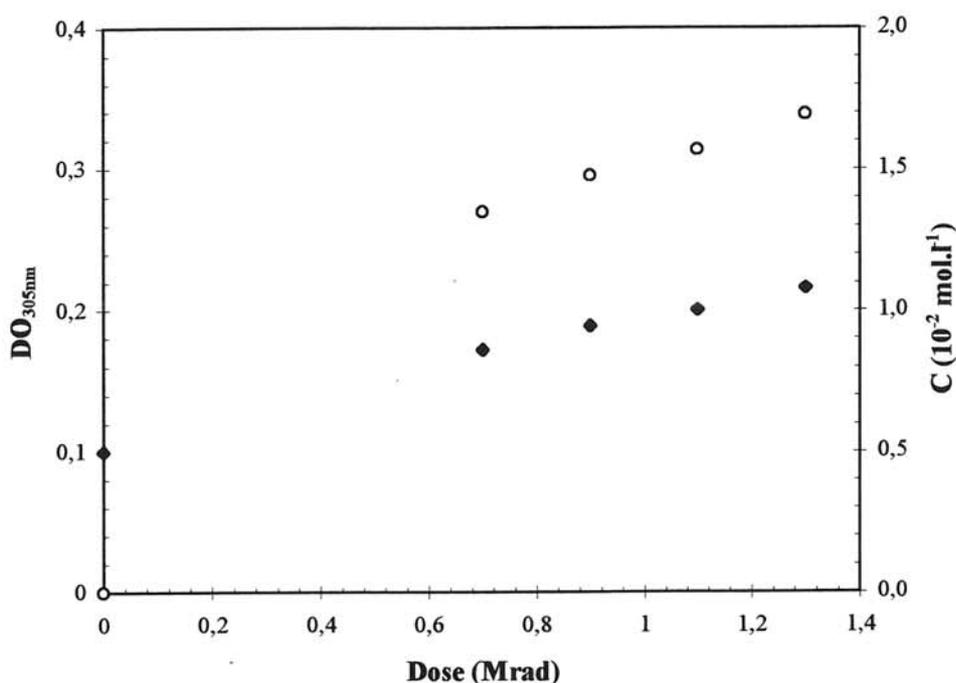


Figure C.9 : Variation de la densité optique à 305 nm (◆) et de la concentration d'argent réduit dans les cavités de la zéolithe (○) en fonction de la dose d'irradiation reçue.

La densité optique n'a été mesurée que pour des doses inférieures ou égales à 1,3 Mrad. Pour des doses supérieures, la diffusion de la lumière et la contribution de la zéolithe sont trop importantes pour permettre une mesure cohérente et significative de l'absorbance. Cette contrainte nous a empêchée d'atteindre la réduction totale de l'argent et donc de déterminer indépendamment le coefficient d'extinction molaire correspondant. Cependant, afin d'évaluer le rendement radiolytique des agrégats stabilisés, nous avons utilisé dans nos calculs le

coefficient d'extinction molaire de Ag_3^{2+} (c'est-à-dire $\varepsilon = 1,8.10^4 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) déterminé par Janata et al. (1994).

La loi de Beer-Lambert étant vérifiée dans le cas de l'argent, la quantité totale d'argent réduit par litre de solution irradiée est proportionnelle à la densité optique (DO_{305}) du pic d'absorption centré à 305 nm, corrigée d'un facteur f . Ce facteur tient compte de la dilution des échantillons effectuée après irradiation et avant enregistrement de leurs spectres optiques. Dans ces conditions, la concentration totale en argent réduit dans la solution irradiée est donc égale à :

$$[\text{Ag}]_{\text{Tot}} = \frac{\text{DO}_{305}}{\varepsilon \times \ell} \times f \quad [13]$$

où ℓ est le parcours optique (0,2 cm) et ε le coefficient d'extinction molaire de Ag_3^{2+} .

Le rendement de formation G des agrégats est constant dans l'intervalle de doses considéré. Il peut être déterminé à partir de la pente de la droite (cf. paragraphe II.3.2.3 de la partie B), par la relation :

$$G (\text{esp.}/100 \text{ eV}) = \frac{[\text{Ag}]_{\text{zé o}} \times 100}{D} \quad [14]$$

où $[\text{Ag}]_{\text{zé o}}$ est la concentration d'argent réduit dans le volume microporeux de la zéolithe exprimée en at.g^{-1} et D est la dose absorbée par l'échantillon exprimée en eV.g^{-1} .

Pour déterminer le rendement de formation des agrégats d'argent dans la zéolithe, nous devons calculer la quantité d'argent réduit dans le volume de la zéolithe, plus précisément dans son volume microporeux. Cette concentration $[\text{Ag}]_{\text{zé o}}$ est déduite de la concentration totale d'argent réduit dans la solution irradiée $[\text{Ag}]_{\text{Tot}}$. Nous pouvons d'ores et déjà penser que $[\text{Ag}]_{\text{zé o}}$ sera très supérieure à $[\text{Ag}]_{\text{Tot}}$, puisque le volume microporeux du réseau

aluminosilicaté est très inférieur à celui de la solution irradiée. En effet, le volume de zéolithe utilisé pour la préparation des échantillons lors de l'irradiation représente environ 14,8 % du volume total de la solution : $V_{\text{Tot}}/V_{\text{zé o}} = 6,8$. De plus, le volume microporeux de la zéolithe constitue 50 % du volume du réseau : soit $V_M = 0,48 \text{ cm}^3$ par cm^3 de zéolithe. Finalement, le volume microporeux contenant les agrégats d'argent est environ 14,2 fois plus petit que le volume de la solution irradiée. Nous pouvons donc en déduire la concentration locale d'argent réduit dans les cavités de la zéolithe (quel que soit le type de cage) :

$$[\text{Ag}_3^{2+}]_{\text{zé o}} = [\text{Ag}]_{\text{tot}} \times \frac{V_{\text{tot}}}{V_{\text{zé o}}} \times \frac{1}{V_M} \quad [15]$$

$$\text{soit,} \quad [\text{Ag}_3^{2+}]_{\text{zé o}} = \frac{\text{DO}_{305}}{\varepsilon \times \ell} \times f \times \frac{V_{\text{tot}}}{V_{\text{zé o}}} \times \frac{1}{V_M} \quad [16]$$

La concentration d'argent réduit dans le volume microporeux de la zéolithe est représentée sur la Figure C.9 en fonction de la dose d'irradiation.

Cette concentration locale atteint $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ pour une dose de 1 Mrad, ce qui correspond à un rendement de formation de :

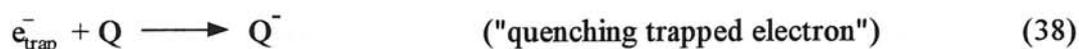
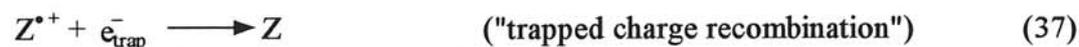
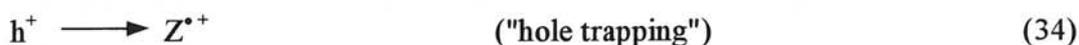
$$G(\text{Ag}_3^{2+}) = 21,7 \text{ at./100 eV} \quad [17]$$

Sachant que le rendement maximal de la réduction radiolytique des ions argent dans l'eau et en présence d'alcool est de $G(\text{Ag}^0) = 6 \text{ at./100 eV}$, la valeur de G calculée peut sembler *a priori* très élevée. Certes, la concentration locale de Ag^+ dans les cavités de la zéolithe est particulièrement importante (2 mol.l^{-1}) et est susceptible d'induire un taux de réduction plus conséquent car les espèces réductrices sont captées déjà dans les zones non homogènes (grappes) avec un rendement supérieur à 6 (cf. Tableau A.5). De plus, les ions argent peuvent même interagir directement avec le rayonnement ionisant.

Cependant, la seule présence des radicaux réducteurs résultant de la radiolyse du solvant ne peut expliquer une réduction des ions métalliques de cet ordre. Nous devons donc prendre en compte un autre effet qui est le fort couplage des ions Ag^+ avec le réseau zéolithique et qui entraîne une capture supplémentaire d'électrons générés dans le réseau de la zéolithe :



Ces électrons seraient produits dans la charpente aluminosilicatée qui, compte tenu de sa densité électronique, reçoit une dose six fois supérieure à celle du volume microporeux. Très récemment, le rendement de formation des électrons hydratés dans la zéolithe Na-Y a été déterminé (X. Liu, 1995) et évalué à 8,3 esp./100 eV. Cette valeur est, comme dans notre cas, trois fois supérieure à celle attendue dans l'eau ultra-pure (3,0 esp./100 eV, E.Hart, 1970). Liu X. (1994) a d'ailleurs proposé le mécanisme réactionnel suivant, qui intervient lors de l'irradiation de zéolithes par un rayonnement très énergétique :



où Z correspond au réseau zéolithique, $\text{Z}^{\bullet+}$ aux trous captés dans ce même réseau, e^- est l'électron « hyperthermal » et Q un capteur d'électrons tels que les clusters métalliques par exemple.

Seulement 1 % des ions métalliques ont été réduits avec une dose de 1 Mrad, car ils sont de fait très concentrés localement. La dose nécessaire pour atteindre leur réduction totale est donc particulièrement élevée (≈ 100 Mrad). Compte tenu du débit de dose de la source utilisée, les manipulations correspondantes auraient une durée d'environ 17 jours.

II.2.2 Propriétés d'émission

Les spectres d'émission et d'excitation ont été enregistrés à température ambiante, à l'aide d'un spectrofluorimètre SPEX fluorolog 312 à doubles monochromateurs. La source d'excitation est une lampe à xénon de 450 W dont le domaine spectral s'étend de 200 à 1000 nm.

La variation de sensibilité de l'ensemble de détection est corrigée sur les spectres d'émission à partir d'une courbe d'étalonnage fournie par le constructeur. Sur les spectres d'excitation, la variation de l'intensité du rayonnement incident est déterminée en dérivant une fraction du faisceau incident à la sortie du monochromateur vers une cellule contenant de la rhodamine dont l'intensité de fluorescence est mesurée à l'aide du photomultiplicateur.

Après irradiation, les échantillons ont été séchés sous vide primaire afin de récupérer la poudre puis transvasés sous atmosphère de gaz inerte dans des cellules optiques de quartz.

Comme pour la spectrophotométrie, la luminescence des agrégats d'argent a été étudiée essentiellement dans le cas d'agrégats stabilisés dans des matrices de gaz rares tels que Ar, Kr, Xe (G.A. Ozin, 1980). La fluorescence des clusters d'argent dans les zéolithes, mal connue à l'heure actuelle, n'a fait l'objet que d'un nombre limité d'investigations. Les auteurs antérieurs pensent avoir identifié deux types d'émetteurs : les atomes d'argent isolés Ag^0 (R. Kellerman, 1979) et les agrégats de type Ag_2^{p+} (avec p non déterminé) (G.A. Ozin, 1983).

Le pic d'absorption optique à 306 nm observé par R. Kellerman et J. Texter sur des composés $\text{Ag}_x\text{-Y}$ déshydratés à différentes températures sous vide, a été attribué à la transition $(4d^{10}5s) \ ^2S \longrightarrow (4d^{10}5p) \ ^2P$ des atomes d'argent isolés situés au centre des prismes hexagonaux (site I) du réseau zéolithique. Ces atomes fluorescent dans le vert sous irradiation UV. Les maxima d'émission et d'excitation sont respectivement situés à 500 nm (2,47 eV) et 306 nm (4,05 eV). La corrélation entre l'absorption optique et la fluorescence a conduit les auteurs précédents à associer cette luminescence verte à la transition $\ ^2P \longrightarrow \ ^2S$ de Ag^0 . Ozin (1983 et 1985) a démontré par la suite, sur la base des résultats précédents et des études cristallographiques de Gellens (1981), que la fluorescence des composés $\text{Ag}_x\text{-Y}$ déshydratés à 500°C évolue avec la valeur de x. La position des maxima d'émission et d'excitation du composé $\text{Ag}_x\text{-Y}_{500}$ dépend de la teneur initiale en argent du réseau zéolithique : pour x variant

de 3 à 55 atomes d'argent par maille élémentaire, ces maxima évoluent respectivement de 483 à 544 nm (λ_{em}) et de 308 à 340 nm (λ_{exc}). Ces effets de concentration correspondraient à la transformation progressive des atomes isolés Ag^0 (faible teneur en argent) en agrégats Ag_2^+ (forte teneur en argent) ; agrégats pour lesquels l'atome situé en site I interagit faiblement avec le cation Ag^+ en site I'. La fluorescence des échantillons de composition intermédiaire résulterait de la contribution des deux types de centres émetteurs.

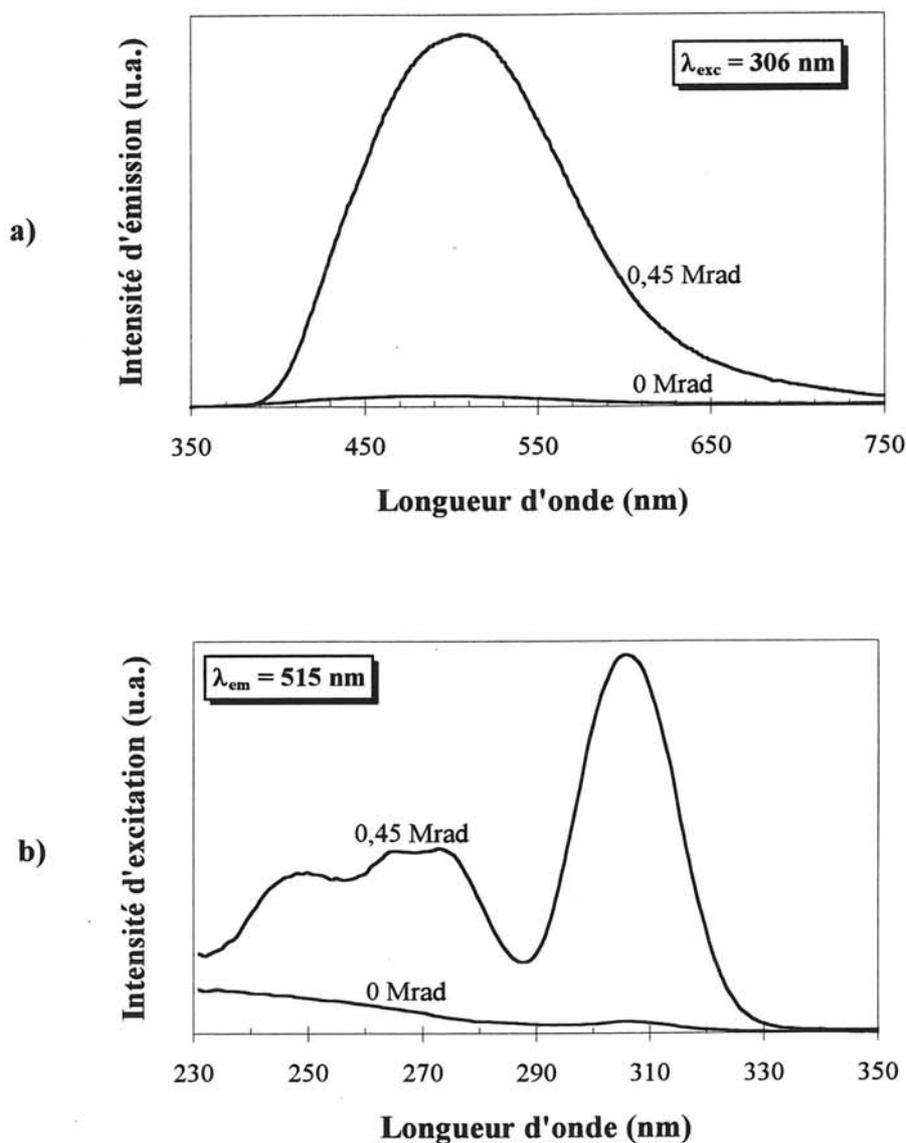


Figure C.10 : Spectres d'émission (a) et d'excitation (b), enregistrés à température ambiante, du composé $Ag_8Na_{48}Y$.

Nous avons pour notre part, étudié à température ambiante la luminescence des composés $\text{Ag}_8\text{Na-Y}$ irradiés à différentes doses. Compte tenu de la difficulté à enregistrer les spectres des différents composés dans des conditions strictement identiques, les intensités d'émission des divers échantillons ne peuvent pas être comparées. Nous nous limiterons donc à une tentative d'interprétation qualitative.

Les composés $\text{Ag}_8\text{Na-Y}$ fluorescent dans le vert sous irradiation UV. La position des maxima d'émission et d'excitation semble ne pas dépendre de la dose d'irradiation. La Figure C.10 présente à titre d'exemple représentatif les spectres d'émission et d'excitation du composé $\text{Ag}_8\text{Na-Y}$ irradié avec une dose de 0,45 Mrad. Le spectre d'émission (Figure C.10a) est constitué d'une large bande centrée à 515 nm. Le spectre d'excitation associé (Figure C.10b) présente une bande intense dont le maximum est situé à 305 nm, ainsi qu'une bande plus large entre 230 et 285 nm.

Les bandes d'émission (515 nm) et d'excitation (306 nm) sont très proches de celles observées par Ozin (1985). L'étude cristallographique et par EXAFS présentées précédemment, nous ont permis d'autre part d'affirmer que l'argent n'est pas localisé dans les prismes hexagonaux, mais dans les cages sodalites. Nous pourrions alors penser que nous avons à faire aux mêmes types de centres lumineux que ceux décrits par les auteurs précédents. Le léger décalage de la bande d'émission et de la bande d'excitation résulterait de l'occupation différente des sites du réseau zéolithique. Néanmoins, ces interprétations vont à l'encontre des observations faites par absorption optique et par RPE. Aussi, nous pensons qu'un type de centres lumineux différent de ceux décrits par les auteurs précédents est responsable de la luminescence observée ou tout au moins y contribue largement. D'après les résultats d'absorption optique, il pourrait notamment s'agir du cation Ag_3^{2+} .

La prudence s'impose bien entendu car il est très difficile d'associer sans ambiguïté une espèce d'agrégats bien déterminée à des bandes d'absorption optique et/ou de luminescence, de surcroît lorsqu'il s'agit de trimères. En effet, il a été prouvé, notamment dans des matrices de gaz rares, que les propriétés d'émission des trimères d'argent dépendent beaucoup plus de l'environnement des agrégats que dans le cas des dimères. Les interprétations sont d'autant plus compliquées que ces agrégats peuvent d'une part être localisés dans différents sites de la

matrice et que d'autre part, ils peuvent présenter aussi des isomères de configuration (agrégats linéaires et/ou triangulaires).

Au cours du calcul du rendement de formation des agrégats, nous avons montré qu'environ 1 % des ions argent introduits dans la zéolithe ont été réduits. Par conséquent, la luminescence du composé $\text{Ag}_8\text{Na}_{48}\text{-Y}$ ne peut correspondre qu'à un très faible nombre de centres émetteurs Ag_3^{2+} . Nous remarquons d'ailleurs sur le spectre d'excitation la présence d'une large bande entre 230 et 280 nm qui pourrait être attribuée aux ions Ag^+ situés dans différents sites de la charpente zéolithique. Cette bande est en effet comparable à celle des ions Ag^+ et peut être attribuée à la transition interdite $(4d^{10})^1\text{S} \longrightarrow (4d^9 5s^1)^1\text{D}$ (C.E. Moore, 1971). Cependant, en contradiction avec cette attribution généralement admise, G. Calzaferri (1995) a affirmé récemment que cette transition résulterait d'un transfert de charge des atomes d'oxygène du réseau zéolithique vers les ions Ag^+ . L'ensemble de ces interprétations souvent contradictoires confirme bien la difficulté du travail d'identification que nous avons tenté.

II.3. Résonance paramagnétique électronique

L'étude par RPE de systèmes, comme l'atome d'argent, qui possèdent un état fondamental $^2\text{S}_{1/2}$ est en général assez simple. Cependant, les spectres RPE deviennent rapidement plus complexes lorsqu'il s'agit d'agrégats métalliques de type Ag_n^{m+} , car ils résultent de la superposition de plusieurs signaux appartenant à des espèces paramagnétiques différentes. La contribution de chacune d'entre elles est alors difficile à déterminer.

Ce paragraphe s'organise en différentes parties car l'étude RPE a été menée sur deux fronts :

1) Nous avons tout d'abord étudié les agrégats d'argent stabilisés à température ambiante ; les échantillons se présentaient sous forme de poudre.

2) Nous nous sommes intéressés à l'étude RPE quasi-in-situ des agrégats métalliques naissants, afin de mettre en évidence les différentes espèces transitoires paramagnétiques dont la nucléation conduit à la formation des agrégats d'argent stables à température ambiante. Les échantillons se présentaient alors sous forme de suspension ce qui n'est pas sans poser certains problèmes pour une étude menée de 77 K à température ambiante. En effet, très souvent les tubes RPE se sont brisés au sein de la cavité du spectromètre lors du réchauffement des échantillons. Afin de minimiser ce problème, quelques gouttes d'une solution saturée en saccharose ou d'une solution d'éthylène glycol ont été ajoutées aux échantillons lors de leur préparation.

Avant de présenter l'ensemble des résultats RPE, nous rappelons brièvement la détermination de l'hamiltonien de spin pour les centres d'argent, puis nous présentons l'étude par RPE du réseau hôte.

II.3.1. Détermination de l'hamiltonien de spin et du facteur g pour les centres d'argent

D'une façon générale, dans un système pour lequel l'état fondamental possède un état de spin électronique non nul et dégénéré, l'application d'un champ magnétique H lève la dégénérescence de spin et fait apparaître différents niveaux d'énergie, appelés niveaux Zeeman, entre lesquels il est possible d'induire des transitions à l'aide d'une radiation électromagnétique (onde hyperfréquence, typiquement de quelques milliers de Gauss).

Lorsque le spin nucléaire est non nul ($I \neq 0$), son interaction avec le spin électronique (S) induit un tenseur de couplage hyperfin A dont l'action se superpose à l'effet Zeeman. L'hamiltonien de spin s'écrit alors suivant trois termes correspondant respectivement à l'effet Zeeman électronique, l'effet Zeeman nucléaire et à la structure hyperfine (hp) :

$$\hat{H} = \beta S g H + \beta_N I g_N H + S A I \quad [18]$$

où β et β_N sont les magnétons de Bohr électronique et nucléaire, g et g_N sont les facteurs électronique et nucléaire.

Si l'interaction hyperfine est plus faible que l'interaction Zeeman électronique, les niveaux d'énergie sont donnés par l'expression suivante obtenue à partir de l'hamiltonien de spin traité au premier ordre selon la théorie des perturbations :

$$E(S,I) = \beta S g H - \beta_N I g_N H + S A I \quad [19]$$

Le plus souvent, le terme zeeman nucléaire est négligé devant les précédents.

Pour les centres d'argent dont les spins électronique et nucléaire sont égaux à 1/2, il existe 4 niveaux d'énergie relatifs à l'effet zeeman (schématisé à la Figure C.11). En outre, les conditions de résonance imposent un quantum d'énergie égal à $h\nu$ entre deux niveaux consécutifs. Il est alors possible d'établir une expression simplifiée du facteur g (en négligeant notamment le terme zeeman nucléaire) qui ne dépend que du premier et du second champ de résonance (respectivement B_1 et B_2) :

$$g = \frac{h \nu}{\beta} \frac{(B_1 + B_2)}{B_1^2 + B_2^2} \quad [20]$$

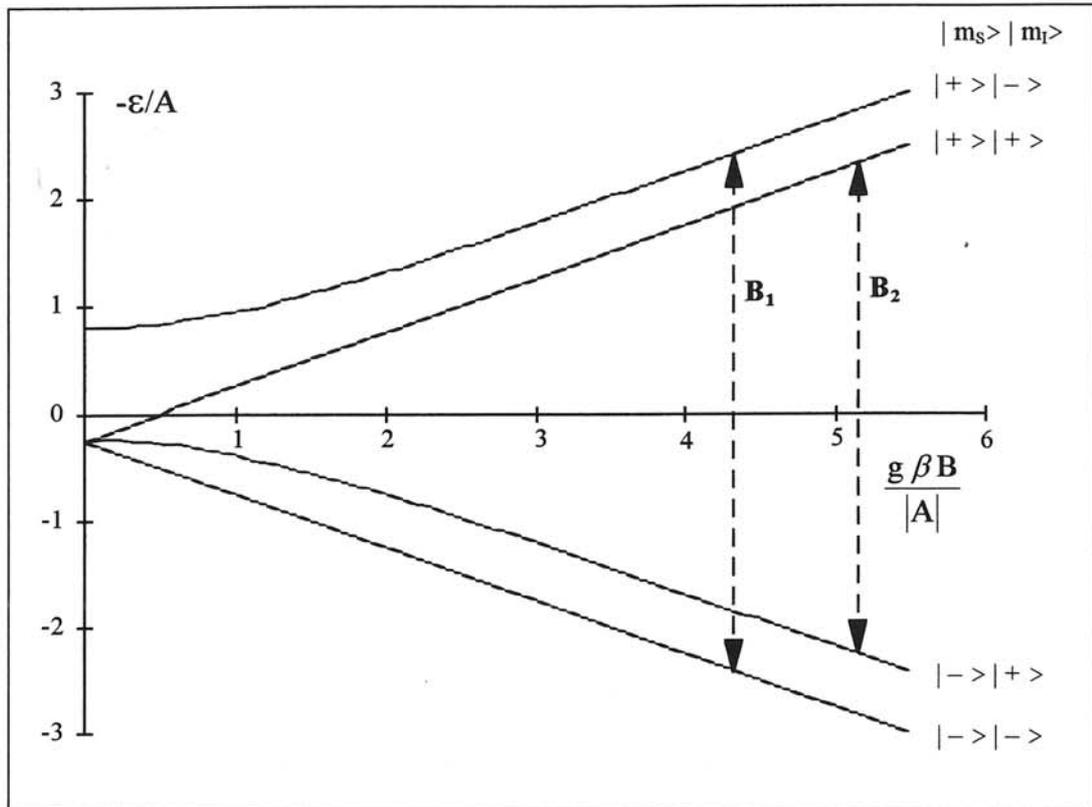


Figure C.11 : Schéma de l'effet Zeeman pour l'atome d'argent ($S=1/2$; $I=1/2$).

II.3.2 Etude par RPE de la zéolithe Na-Y

Les zéolithes peuvent parfois posséder une raie RPE liée à la présence d'impuretés paramagnétiques (comme des ions Fe^{3+} ou Cu^{2+}) introduites au cours de leur synthèse. Dans le cas des échantillons Na-Y utilisés, aucun signal RPE n'a été détecté. Ceci s'explique par la pureté des réactifs mis en jeu lors de la préparation de Na-Y (cf. paragraphe I.1 de la partie B).

Après échange cationique avec l'argent et avant irradiation, aucune absorption paramagnétique n'a été détectée sur les échantillons $\text{Ag}_n\text{Na-Y}$. Rappelons que les ions Ag^+ , de configuration électronique $[\text{Kr}]4d^{10}$, sont diamagnétiques et ne peuvent donc pas être détectés par RPE. Cependant, la présence d'un signal RPE pour ce composé pourrait révéler une photoréduction de l'argent ionique amorcée lors de la procédure d'échange de la zéolithe. Ceci n'est pas le cas pour nos échantillons.

II.3.3 Etude par RPE des agrégats d'argent stabilisés dans le réseau zéolithique à température ambiante

Les spectres ont été enregistrés par J. Amiel (CRPP, Université Bordeaux I) et C. Garcia-Gomez (Departamento de Química Inorganica, Universidad de Valencia, Espagne) à l'aide d'un spectromètre Bruker de type ESP 300E, de la température ambiante à 4 K. La fréquence est de 9200 Mhz, le champ magnétique est balayé autour de 3300 G. Les échantillons, dégazés après irradiation sous vide primaire, sont transférés, sous atmosphère d'hélium, dans des cellules en quartz fermées à l'aide d'un bouchon de silicone à jupe rabattable.

Le facteur g est déterminé à partir de la position du signal de la référence, constituée par un grain de diphényl-picryl-hydrazyl (DPPH, $g = 2,0036$) en utilisant une double cavité contenant l'échantillon dans le compartiment de mesure et le DPPH dans le compartiment de référence. Les Figures C.12 et C.13 présentent l'évolution du signal RPE du composé Ag_8Na-Y en fonction respectivement, de la dose d'irradiation et de la température d'enregistrement.

L'observation de ces spectres se résume à un doublet RPE de facteur g isotropique égale à 2,034 et de constante de couplage $A_{iso} = 90-100$ G.

L'interprétation du signal RPE est très délicate en raison principalement de l'absence de structures hyperfines. De ce fait, nous présentons deux interprétations possibles. La première suppose une contamination des échantillons par l'oxygène et pour les raisons que nous explicitons ci-dessous, elle est assez peu probable. La seconde attribue le signal RPE à des agrégats d'argent trimériques.

Première hypothèse

Considérons tout d'abord que le spectre RPE résulte de la superposition de deux signaux correspondant aux ions O_2^- et Ag^{2+} . Le signal de Ag^{2+} serait alors constitué de deux raies situées respectivement vers 2950 G et 3300 G, avec en première approximation $g_{//} = 2,28$. En

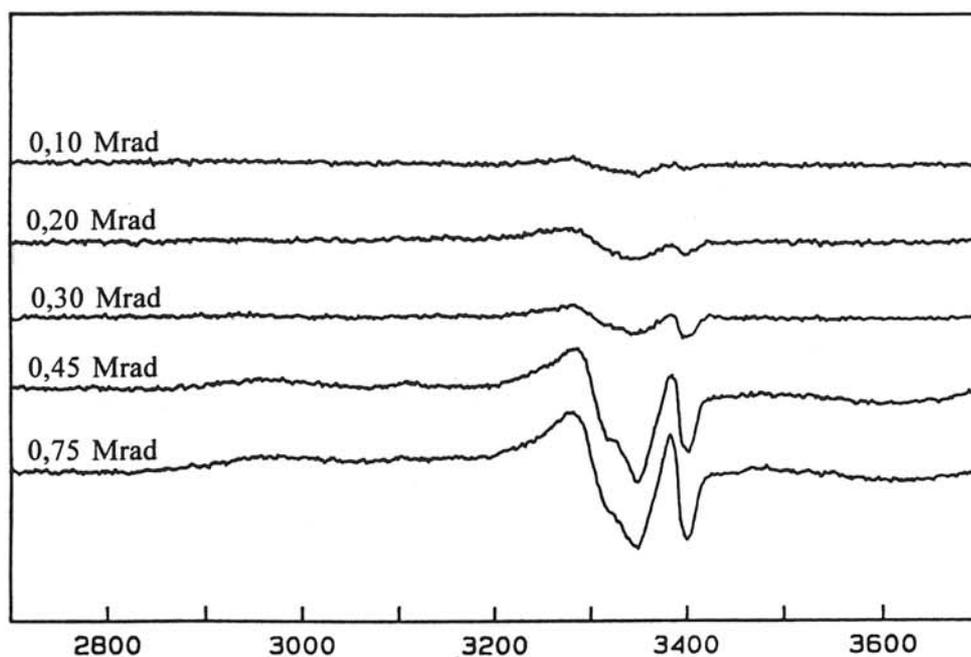


Figure C.12 : Spectres RPE du composé $\text{Ag}_8\text{Na}_{48}\text{-Y}$ enregistrés à 4K à doses croissantes d'irradiation.

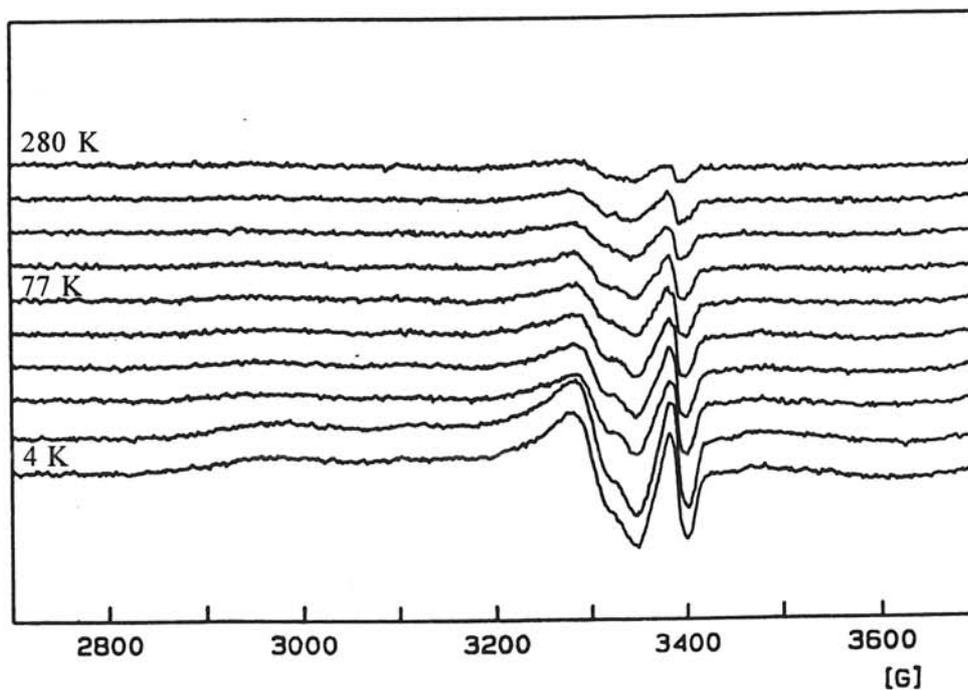


Figure C.13 : Evolution du spectre RPE du composé $\text{Ag}_8\text{Na}_{48}\text{-Y}$ irradié avec une dose de 0,75 Mrad en fonction de la température d'enregistrement.

ce qui concerne l'espèce O_2^- , le signal RPE est un doublet (bandes centrées à 3350 G et 3400 G) avec $g_{//} = 2,059$ et $g_{\perp} = 2,008$. Ces deux espèces paramagnétiques sont parfaitement connues dans la littérature.

O_2^- de configuration électronique $(\pi_g^*)^3$ provient d'une molécule dioxygène qui a capté un électron. Suivant les solides dans lesquels les ions peroxyde sont piégés, leurs facteurs $g_{//}$ et g_{\perp} varient : $g_{//} = 2,058-2,028$ dans la silice (A. Abou-Kaïs, 1978) et $g_{//} = 2,057$ dans les zéolithes (D. Gourier, 1994). Le spectre de Ag^{2+} est caractérisé par un facteur g anisotrope : $g_{\perp} = 2,063-2,044$ et $g_{//} = 2,398-2,285$ (J. Sadlo et al., 1995).

Une discussion des spectres RPE observés dans ces termes supposent une réoxydation des agrégats d'argent stabilisés dans la zéolithe en cations Ag^{2+} par des molécules d'oxygène conduisant alors à la formation de O_2^- . Cette hypothèse est en fait en complète contradiction avec l'étude menée par absorption optique présentée ci-dessus. Nous avons en effet montré que les agrégats d'argent stabilisés sont très peu sensibles à l'oxygène et ne se réoxydent pas même après une forte exposition à l'oxygène. Cette observation est de plus confortée par l'étude structurale dans laquelle il ressort que les agrégats d'argent sont situés dans la cage sodalite, c'est-à-dire dans un site peu accessible aux molécules d'oxygène. Nous en concluons que l'hypothèse basée sur la réoxydation des agrégats d'argent incorporés dans la zéolithe par des molécules d'oxygène avec formation d'ions peroxyde et de cations Ag^{2+} bien que possible est en fait peu fondée.

Seconde hypothèse

Les clusters d'argent constitués de trois nuclei peuvent avoir différentes charges et configurations géométriques. Seuls deux d'entre eux sont des espèces paramagnétiques : Ag_3^0 et Ag_3^{2+} . Leurs spectres RPE sont connus notamment lorsqu'ils sont stabilisés dans des zéolithes. Les trimères neutres d'argent, obtenus par irradiation à 77K d'une zéolithe $Ag_1,Na-A$ déshydratée (J. Michalik, 1986), présentent un spectre RPE constitué de quatre raies et dont les paramètres sont $g_{iso} = 2,043$ et $A_{iso} = 102$ G. Le rapport d'intensité des raies de 1:3:3:1 et la nature isotrope du signal reflètent une interaction entre trois noyaux d'argent

équivalents, ce qui induit une configuration triangulaire ou courbée de Ag_3^0 . Le spectre RPE de Ag_3^{2+} (D.R. Brown, 1986) est un doublet défini par une large constante de couplage hyperfin (515 G) et un facteur g de 1,974. Ces agrégats ont été stabilisés dans une zéolithe Y après activation et traitements thermiques de cette dernière ; déshydratation de $\text{Ag}_{13}\text{Na-Y}$ durant 24 heures à 500°C, oxydation 2 heures à 500°C sous flux d'oxygène (750 torr), évacuation de l'oxygène sous vide et enfin γ -irradiation à 77K (avec une dose de 1,5 Mrad).

D'après la théorie des groupes, plusieurs configurations géométriques sont possibles pour les trimères : une géométrie linéaire ($D_{\infty h}$), triangulaire équilatérale (D_{3h}) ou triangulaire isocèle (C_{2v}). Le triangle équilatéral est en fait une configuration instable pour les trimères métalliques des groupes IA et IB (D.M. Lindsay, 1976, G.A. Thompson, 1981). Selon B.G. Ershov (1995), les agrégats Ag_3^{2+} et Ag_3^0 adoptent préférentiellement une géométrie linéaire $D_{\infty h}$. Remarquons que les signaux présentés aux Figures C.12 et C.13 sont constitués d'une raie très intense indiquant que les trois noyaux ne sont pas équivalents ; la densité de spin serait donc portée principalement par l'atome central. Ceci conforte l'idée d'un agrégat linéaire. En outre, cette raie particulièrement large pourrait masquer le reste du signal et empêcher la distinction de la structure hyperfine. Par ailleurs, le spin nucléaire des clusters trimériques d'argent est de 1/2, il est donc difficile de savoir *a priori* si les agrégats observés sont de type Ag_3^0 ou Ag_3^{2+} . Les paramètres mesurés sont cependant assez différents de ceux de Ag_3^{2+} . Cette remarque ne nous permet pas, pour autant, d'écarter l'hypothèse d'agrégats de ce type. En effet, des paramètres de l'hamiltonien de spin différents peuvent simplement signifier une localisation différente des agrégats dans le réseau zéolithique. Ceci a notamment été observé pour les atomes d'argent isolés dans des zéolithes A (voir ci-dessous).

II.3.4 Etude par RPE des agrégats d'argent transitoires

La partie expérimentale de cette étude a été menée au sein du Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements (Orsay) grâce à la collaboration de G. Picq pour l'irradiation des échantillons menée à basse température (77K), ainsi que J. Roncin et J.P. Michaud pour l'enregistrement des spectres RPE. Les échantillons ont été préparés conformément au

protocole présenté au paragraphe II.3 de la partie B. Avant irradiation, les suspensions sont transférées dans des tubes RPE qui sont par la suite scellés sous vide. L'observation à basse température d'échantillons solidifiés est délicate à mener, car lors du réchauffement progressif de ces derniers entre 77 et 290K, les tubes peuvent se casser brusquement.

Les spectres RPE (notés n°1 à n°6) de Ag₈Na-Y enregistrés de 80 à 180 K (après une irradiation de 1 Mrad, à 77K) sont présentés à la Figure C.14.

Le spectre n°1 comporte trois signaux paramagnétiques bien définis, attribuables au milieu réactionnel et aux centres d'argent. En effet, la radiolyse du solvant mixte eau/alcool conduit à la formation d'espèces radicalaires alcooliques (signal central très intense) et d'atomes d'hydrogène. Les deux raies fines observées de part et d'autre du signal central sont relatives à des atomes d'hydrogène ainsi formés et piégés à la surface du quartz des tubes RPE. Le troisième signal paramagnétique observé est facilement identifiable car il est caractérisé par une constante de couplage hyperfin particulièrement large représentative du caractère "s" marqué des atomes d'argent isolés (état fondamental $^2S_{1/2}$). Les deux doublets qui le composent sont relatifs aux deux isotopes d'argent ^{107}Ag et ^{109}Ag . Leurs paramètres RPE mesurés sont résumés sur le Tableau C.4.

Nous remarquons que leur rapport d'intensité égal à 1,273 est du même ordre de grandeur que celui des abondances naturelles des deux isotopes ^{107}Ag et ^{109}Ag (1,076/1, J.E. Wertz, 1972). En outre, le quotient $^{107}A_{\perp}/^{109}A_{\perp}$ évalué à 0,8618 (qui correspond au rapport des composantes isotropes du tenseur A pour les isotopes d'argent) est très proche du rapport des moments magnétiques nucléaires de ^{107}Ag et ^{109}Ag . Toutes ces données nous permettent d'affecter, sans ambiguïté, ces deux doublets à des atomes neutres d'argent isolés au sein du réseau zéolithique.

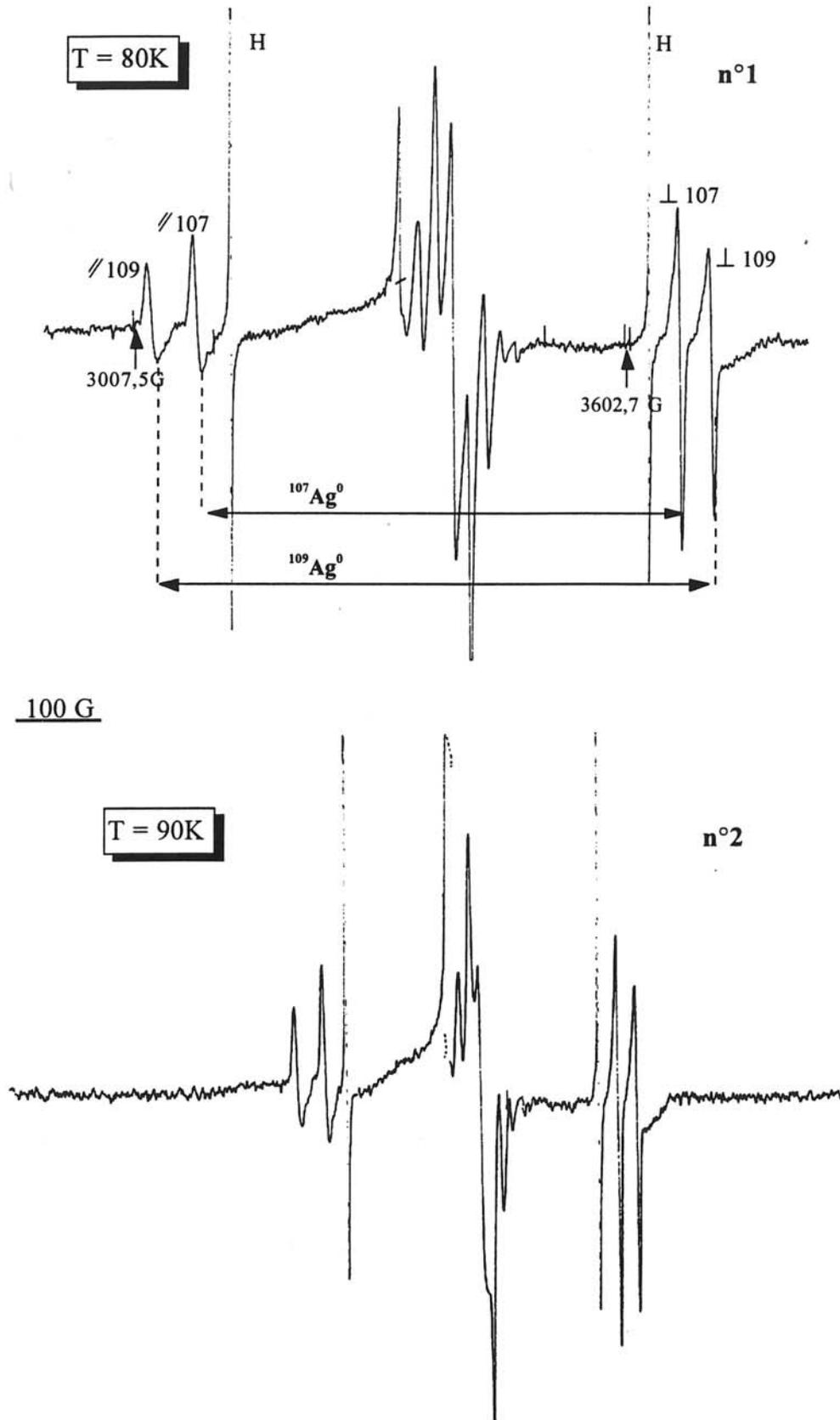
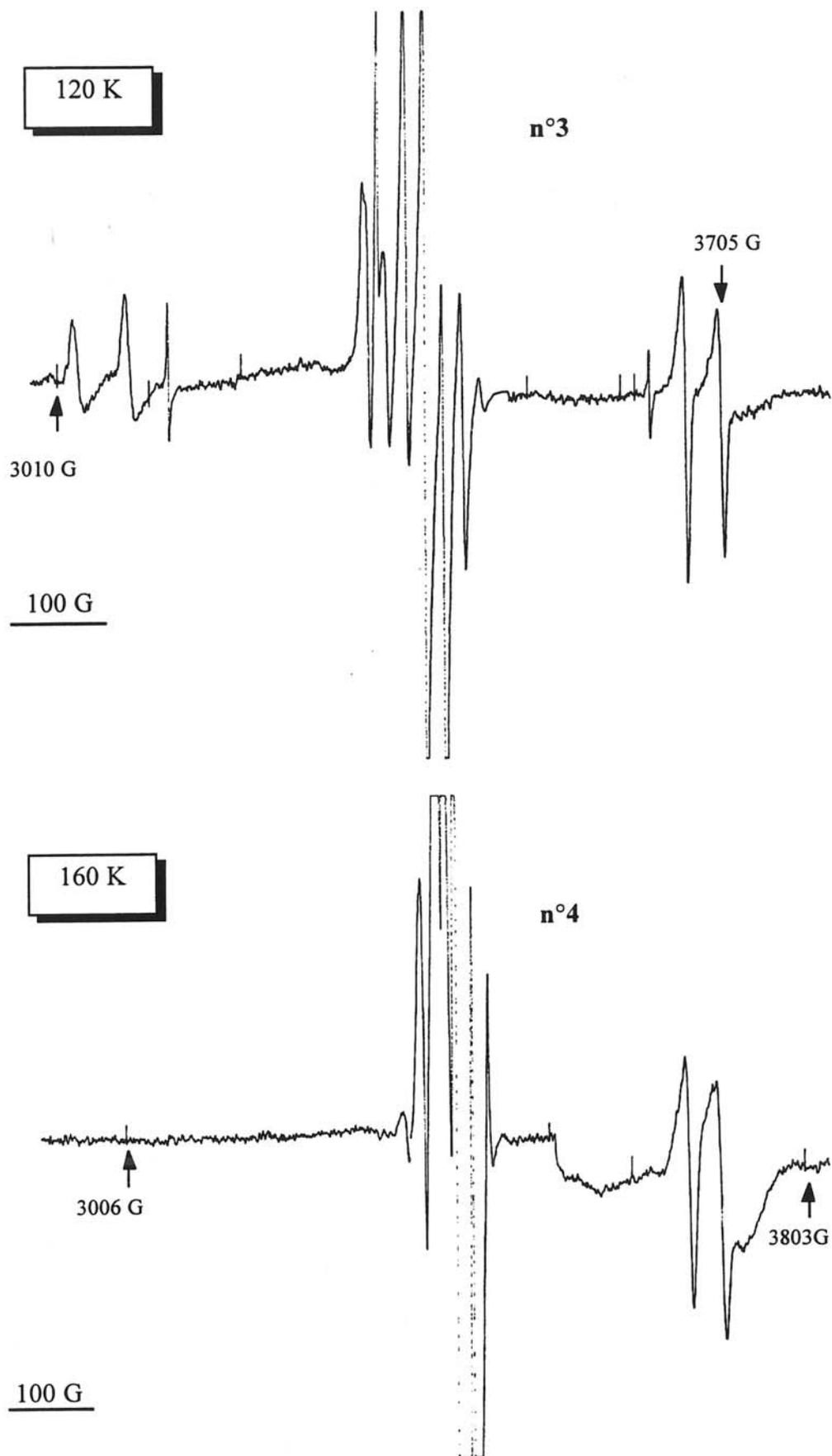


Figure C.14 : Spectres RPE, enregistrés à différentes températures du composé $\text{Ag}_8\text{Na}_{48}\text{-Y}$ irradié à basse température.



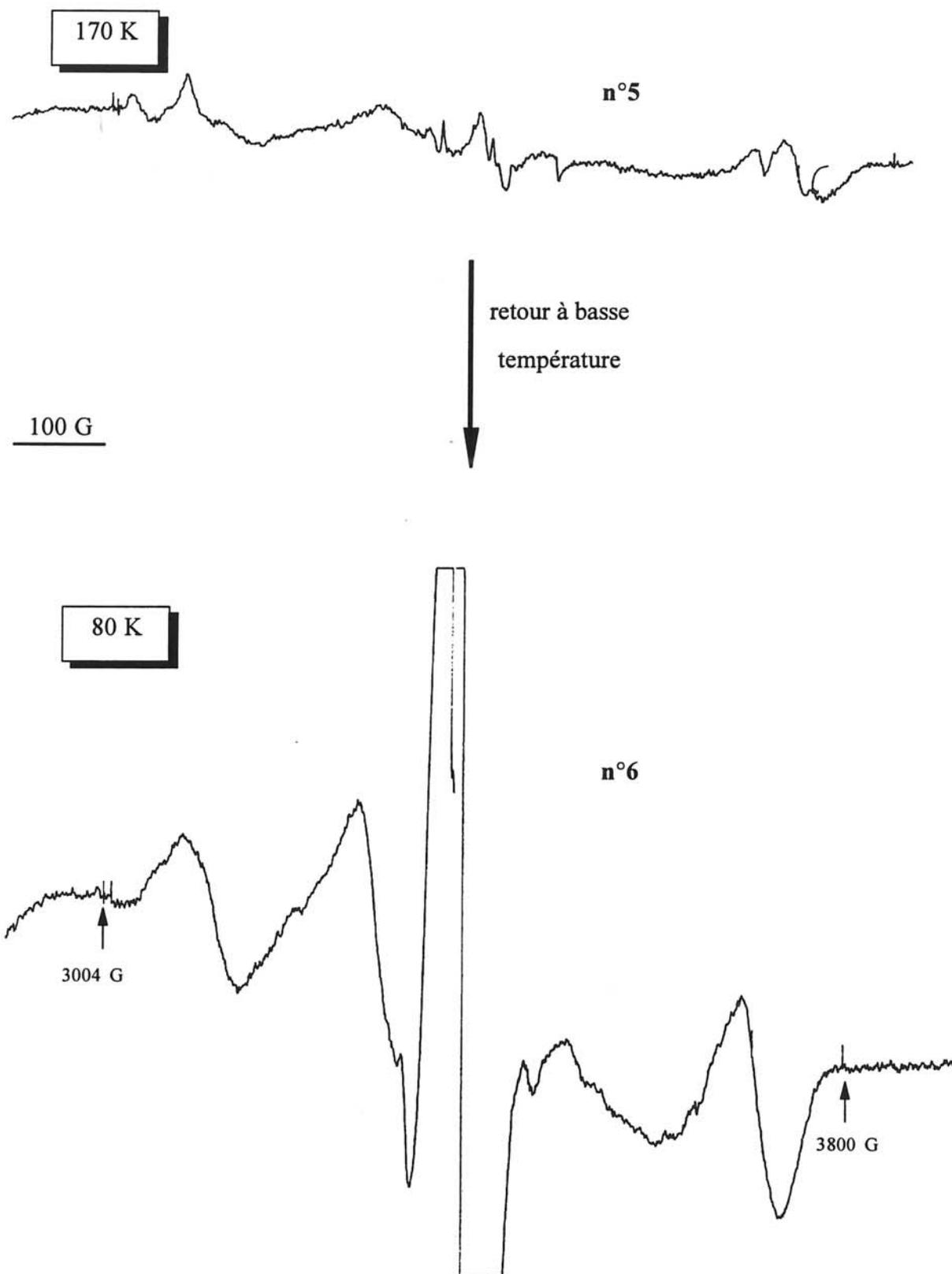


Tableau C.4 : Valeurs expérimentales des paramètres du hamiltonien de spin pour les atomes isolés d'argent formés dans la zéolithe Y.

Atomes	Champs de résonance (G)	g_{iso}	A_{iso} (G)
$^{109}\text{Ag}^0$ ($I=1/2$; $m_N = -0,1130$; 51,8%)*	$B_1 = 3029,8$; $B_2 = 3707,2$	2,0003	677
$^{107}\text{Ag}^0$ ($I=1/2$; $m_N = -0,1299$; 48,2%)*	$B_1 = 3085,5$; $B_2 = 3669,5$	2,0002	584

*Handbook of physics and chemistry, edited by R.C. Weast (Chemical Rubber, Cleveland, 1975)

A titre comparatif, quelques valeurs de paramètres RPE d'atomes d'argent isolés dans différentes matrices sont indiquées dans le Tableau C.5. Les études RPE menées sur les agrégats d'argent stabilisés dans un réseau zéolithique (le plus souvent A ou X) ont mis en évidence plusieurs types d'atomes d'argent isolés, suivant leur position dans la charpente de la zéolithe. La Figure C.15 représente les différentes positions cationiques pour les structures des zéolithes X ou Y et A. Nous constatons que la constante de couplage hyperfin de ^{109}Ag mesurée pour nos échantillons est inférieure à celle des atomes d'argent libres en phase gazeuse (N.F. Ramsey, 1955). Elle se situe entre celles des atomes solvatés dans des matrices d'alcool et celle des atomes stabilisés à 77K dans une zéolithe A.

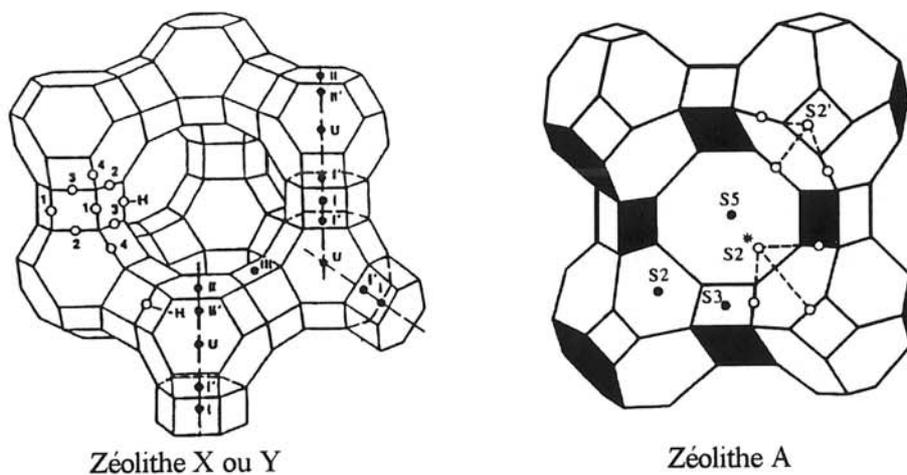


Figure C.15 : Représentation des structures des zéolithes X ou Y et de la zéolithe A ainsi que des positions cationiques correspondantes.

Tableau C.5 : Comparaison des paramètres RPE des centres $^{109}\text{Ag}^0$ observés dans différentes matrices.

Matrice	A_{iso} (G)	g_{iso}	Site	Référence
----	702,19	2,002	-	N.F. Ramsey, 1955
nPrOH	616	1,996	-	R. Janes, 1989
EtOH	618	1,998	-	A.S.W. Li, 1980
H ₂ O/EtOH	717	2,000	-	A.S.W. Li, 1980
Na-A/H ₂ O	704	2,0016	S2'	M. Narayana, 1981
Na-A/H ₂ O	526	1,993	S2	M. Narayana, 1981
Na-A/H ₂ O	564	2,099	S2	J. Saldlo, 1995
Ag _{6,5} Na-X/H ₂ O	669	2,018	II'	J. Saldlo, 1995
Na-Y/H ₂ O	415	1,996	II	A. Abou-Kais, 1978
Na-Y/H ₂ O	681	1,999	U	M. Narayana, 1981
Na-Y/H ₂ O	413	1,996	II	M. Narayana, 1981
Na-Y ^d	680	2,001	I'	M. Narayana, 1982

^d zéolithe séchée à 100°C et à 10⁻⁵ Torr.

Bien que les zéolithes A et X ou Y ne soient pas isostructurales, leurs structures sont construites à partir des mêmes secondes entités de construction, c'est-à-dire les cages sodalites (ou cage β). De ce fait, il est possible de faire une analogie entre les espèces Ag^0 localisés dans certains sites cationiques de ces deux réseaux, en particulier les sites S2' et U. Les couplages hyperfins plus faibles dans la zéolithe Y que dans les zéolithes A, indiquent une interaction plus forte des atomes isolés avec le réseau zéolithique et peut-être la présence de molécules d'eau en plus grand nombre dans la première sphère de coordination.

Nous avons étudié l'évolution du signal des atomes d'argent en fonction de la température. La Figure C.16 présente la courbe de disparition de Ag^0 en fonction de la température, obtenue par double intégration des signaux des spectres RPE. Au fur et à mesure

que la température augmente, la concentration des atomes d'argent diminue, ces derniers disparaissant entièrement à 170K. Les atomes d'argent par capture d'électrons solvatés ou d'atomes neutres forment une nouvelle espèce d'agrégats qui présente une bande RPE très large.

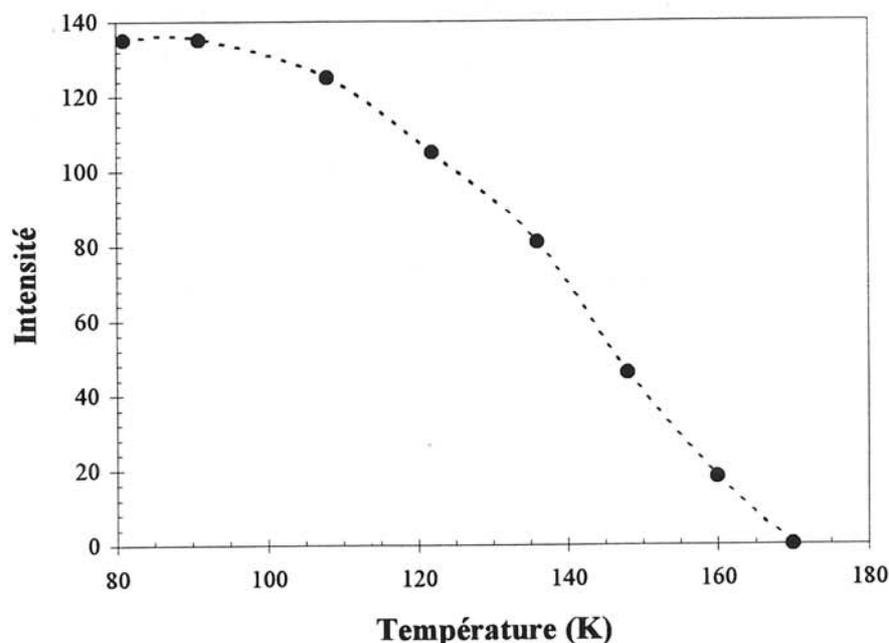


Figure C.16 : Evolution de l'intensité du signal RPE des atomes isolés d'argent en fonction de la température.

Après disparition des atomes d'argent, un spectre supplémentaire (spectre n°6) a été enregistré à basse température 77K. Le signal est constitué d'une absorption large qui déforme toutes les raies. Cette bande large est assez similaire à celle présentée au paragraphe précédent. Il peut donc s'agir du même type d'agrégats.

II.3.5 Conclusion

Les études RPE réalisées sur ces solides ne représentent qu'un début d'investigation des propriétés de ces systèmes et ouvrent la voie pour des études plus approfondies, par RPE des agrégats métalliques d'argent paramagnétiques piégés dans une matrice zéolithique. Ces études ont permis de mettre en évidence d'une part la stabilisation d'agrégats d'argent, à température

ambiante, dans la zéolithe Y. Ceci n'avait jamais pu être réalisé à ce jour dans le cas de la zéolithe Y. D'autre part, le processus de nucléation commence par la formation d'atomes isolés d'argent. Nous avons donc pu confirmer, par l'étude RPE *quasi in situ*, les premières réactions chimiques du mécanisme de formation des agrégats proposé lors de l'étude par spectrophotométrie UV-Visible. L'étude RPE *quasi in situ* est particulièrement instructive car elle permet de suivre l'évolution avec la température des agrégats intermédiaires et transitoires formés lors de la radiolyse. Elle devrait se révéler réellement complémentaire à une étude de la cinétique des agrégats par radiolyse pulsée. Cependant, il faudrait dans ce cas disposer de spectres RPE présentant une meilleure résolution ; peut-être en travaillant avec la bande Q du spectromètre et non pas la bande X comme c'est le cas d'ordinaire. Une meilleure investigation de la région centrale des spectres est nécessaire afin d'élucider notamment l'évolution des signaux relatifs aux radicaux alcooliques en fonction de la température.

REFERENCES DU CHAPITRE III

- Abou-Kais A., Vedrine J.C. and Naccache C., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.*, 74, 959, (1978)
- Alfredsson V., Terasaki O. and Bovin J.O., *J. Solid State Chem.*, 84, 171, (1990)
- Alfredsson V., Terasaki O. and Bovin J.O., *J. Solid State Chem.*, 105, 223, (1993)
- Belloni J., Khatouri J., Mostafavi M. and Amblard J., *Ultrafast reaction dynamics and solvent effects*, Gauduel Y. and Rossky P.J. Eds, *AIP*, 541, (1994)
- Brown D.R. and Kevan L., *J. Phys. Chem.*, 90, 1129, (1986)
- Bursill L.A., Lodge E.A. and Thomas J.M., *Nature*, 86, 111, (1980)
- Calzaferri G., Kunzmann A., Lainé P. and Pfanner K., *IS & T's 48th Annual Conference*, The Society for Imaging Science and Technology, Washington, D.C., 318, (Mai 1995)
- Cartlidge S., Weissiken R. and Nissen H.U., *Phys. Chem. Minerals*, 9, 139, (1983)
- Catlow C.R.A., Thomas J.M., Parker S.C. and Jefferson D.A., *Nature.*, 295, 658, (1982)
- Ershov B.G. and Kartashev N.I., *Russ. Chem. Bull.*, 44, 29, (1995)
- Ershov B.G., Ionova G.V. and Kiseleva A.A., *Russ. J. Phys. Chem.*, 69, 239, (1995)
- Eulenberger G.R., Shoemaker D.P. and Keil J.G., *J. Phys. Chem.*, 71, 1812, (1967)
- Felshe J., Luger S. and Baerlocher Ch., *Zeolites*, 6, 367, (1986)
- Forbes C.E. and Symons C.R., *Mol. Phys.*, 27, 467, (1974)
- Gachard E., Belloni J. and Subramanian M.A., *J. Mater. Chem.*, 6,(5), 867, (1996)
- Gellens L.R., Mortier W.J. and Uytterhoeven J.B., *Zeolites*, 1, 11, 00, (1981)
- Gellens L.R., Mortier W.J. and Uytterhoeven J.B., *Zeolite*, 1, 11, 85, (1981)
- Gottardi G. and Galli E., *Natural Zeolite*, 336, 201, (1985)
- Gourier D., *Spectroscopie de résonances paramagnétiques électroniques du cristal amorphe de l'isolant au conducteur.*, Mont Saint Odile, C2, (9-14 Oct 94)
- Hart E. and Anbar M., *The Hydrated Electron.*, Wiley-Interscience, New-York, p 42, (1970)
- Janata E., Henglein A. and Ershov B.G., *J. Phys. Chem.*, 98, 10888, (1994)
- Janata E., *Radiat. Phys. chem.*, 47, 29, (1996)
- Janes R., Stevens A.D. and Symons M.C.R., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.*, 85, 3973, (1989)
- Kapoor S., Lawless D., Kennepohl P., Meisel D. and Serpone N., *Langmuir*, 10, 3018, (1994)
- Kellerman R. and Texter J., *J. Chem. Phys.*, 70, 1562, (1979)
- Klinowski J., Ramdas S., Thomas J.M., Fyfe C.A. and Hartman J.S., *J. Chem. Soc., Faraday*

Trans., **2**, 78, 1025, (1982)

Lawless D., Kapoor S., Kennepohl P., Meisel D. and Serpone N., *J. Phys. Chem.*, **98**, 9619, (1994)

Li A.S.W. and Kevan L., *J. Chem. Phys.*, **84**, 2862, (1980)

Lindsay D.M., Herschbach D.R. and Kwiram A.L., *Mol. Phys.*, **32**, 1199, (1976)

Liu X., Iu K.K and Thomas J.K., *J. Phys. Chem.*, **98**, 13720, (1994)

Liu X., Zhang G. and Thomas J.K., *J. Phys. Chem.*, **99**, 10024, (1995)

Merlen Demametz E., *Thèse d'état*, Paris 6, 1989.

Michalik J. and Kevan L., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4247, (1986)

Moore C.E., *Atomic Energy Levels*, National Bureau of Standards, Washington, D.C., **III**, 48 (1971)

Narayana N., Li A.S.W. and Kevan L., *J. Phys. Chem.*, **85**, 132, (1981)

Narayana N. and Kevan L., *J. Chem. Phys.*, **76**, 3999, (1982)

Ozin G.A., *Symp. Faraday. Soc.*, **14**, 7, (1980)

Ozin G.A., Hugues F., Mc Intosh D.F. and Mattar S., *ACS. Symp. Ser.*, **58**, 1351, (1983)

Ozin G.A. and Hugues F., *J. Phys. Chem.*, **87**, 94, (1983)

Ozin G.A., Hugues F. and Mattar S., *J. Phys. Chem.*, **89**, 300, (1985)

Platzer O., Amblard J., Marignier J.L. and Belloni J., *J. Phys. Chem.*, **96**, 2335, (1992)

Ramsey N.F., *Molecular Beams*, Oxford University, Oxford, (1955)

Rice S.B., Koo J.Y., Disko M.M. and Treacy M.M.J., *ultramicroscopy*, **34**, 108, (1990)

Sadlo J., Wasowicz T. and Michalik J., *Radiat. Phys. chem.*, **45**, 909, (1995)

Stein A., Ozin G.A. and Stucky G.D., *J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Japan*, **53**, 322, (1990)

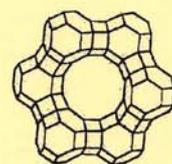
Terasaki O., Yamazaki K., Thomas J.M., Ohsuna T., Watanabe D., Sanders J.V. and Barry J.C., *J. Solid State Chem.*, **77**, 72, (1988)

Terasaki O., Ohsuna T., Alfredsson V., Bovin J.O., Watanabe D. and Tsuno K., *ultramicroscopy.*, **39**, 238, (1991)

Terasaki O. and Ohsuna T., *Catalysis Today*, **23**, 201, (1995)

Thompson G.A. and Lindsay D.M., *J. Phys. Chem.*, **74**, 959, (1981)

Wertz J.E. and Bolton J.R., *Electron Spin Resonance*, McGraw-Hill Publ. Co., New-York, (1972)



Conclusion

Synthèse et caractérisation des agrégats d'argent

Perspectives

Les objectifs du travail rapporté dans ce mémoire consistaient, d'une part, à développer un procédé de synthèse d'agrégats d'argent dans la zéolithe Y, de les caractériser et d'autre part, de tenter d'identifier leurs propriétés intrinsèques et extrinsèques.

Synthèse et caractérisation des agrégats d'argent

Pour obtenir la formation d'agrégats d'argent de très petite taille, il est nécessaire d'introduire le réducteur chimique très lentement et de s'assurer de sa diffusion homogène au coeur de la zéolithe. L'emploi de la réduction par voie radiolytique à cet effet est tout à fait intéressant puisqu'il en résulte la formation en outre d'un réducteur très fort, l'électron solvaté e_s^- , dans tout le volume de l'échantillon au fur et à mesure de l'irradiation.

La méthode de préparation choisie repose donc sur la réduction des ions argent (préalablement incorporés dans le réseau zéolithique) sous l'effet d'un rayonnement ionisant très énergétique (gamma dans le cas présent). De l'étude des différents paramètres propres au procédé de synthèse ont pu être dégagées les conditions optimales de préparation des agrégats d'argent au sein de la zéolithe Y.

Les agrégats d'argent présents dans différents types de zéolithe ont fait l'objet de nombreuses études révélant que les agrégats de petite taille ne sont stables qu'à basse température et dans des zéolithes généralement déshydratées. L'originalité de notre travail réside donc en la **stabilisation d'agrégats d'argent à température ambiante au sein de la zéolithe Y hydratée.**

Une tentative d'étude des agrégats d'argent stabilisés au sein de la zéolithe Y a été menée à partir de différentes techniques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X, l'EXAFS, la résonance électronique paramagnétique, l'absorption optique, la microscopie électronique haute résolution, etc.

L'affinement de la structure de la zéolithe Y argentée et irradiée effectuée à partir des données de diffraction des rayons X et des résultats d'EXAFS, permet de penser que les agrégats stabilisés dans des zéolithes fortement irradiées sont constitués d'un très petit nombre d'atomes d'argent, en l'occurrence inférieur ou égal à 5. Ces derniers seraient localisés au centre d'une face hexagonale dans les cages sodalites de la charpente aluminosilicatée. Une étude structurale par diffraction des rayons X sur un plus grand nombre de composés obtenus avec divers taux en argent et de différentes doses d'irradiation, devra être entreprise afin de confirmer la nature des clusters et de préciser l'évolution de leur taille avec le taux d'irradiation. Une étude EXAFS sur l'ensemble des composés permettrait de mieux corréler les résultats obtenus par diffraction des rayons X qui manquent souvent de précision dans le cas des zéolithes.

Une étude spectroscopique menée sur la base des analyses des données d'absorption optique, de luminescence et de résonance paramagnétique électronique, a permis de mettre en évidence la formation d'agrégats chargés au sein du réseau zéolithique. La corrélation des résultats issus de ces trois techniques de caractérisation laisse présager qu'il pourrait s'agir de cations trimériques tels que Ag_3^{2+} de conformation plutôt linéaire, caractérisés par deux bandes d'absorption optique centrées à 265 et 310 nm. En outre, l'étude par RPE des composés irradiés à basse température a permis de déterminer la première étape du mécanisme de nucléation des agrégats, c'est-à-dire la formation d'atomes isolés d'argent dans le réseau zéolithique.

Les études antérieures ont été principalement menées à partir des données issues de la diffraction des rayons X, de la réflexion diffuse, ou de résonance électronique paramagnétique. Nous avons tenté de corréler les résultats issus de différentes méthodes de caractérisation, ce qui constituait l'un des principaux objectifs de notre travail.

Perspectives

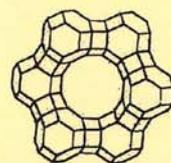
Il serait tout d'abord primordial, dans la continuité de ce travail, de mener une étude structurale approfondie de la zéolithe Y argentée et irradiée sur la base des données de diffraction de rayons X ou de neutrons recueillies à basse température, afin de limiter l'agitation thermique des cations métalliques. A cet effet, le composé considéré devra présenter

une faible teneur en argent. Dans ce cas, en effet, la zéolithe pourra être parfaitement déshydratée contrairement aux composés à plus forte teneur en argent, pour lesquels les molécules d'eau sont piégées dans la microporosité de la charpente aluminosilicatée.

D'autres études peuvent aussi être envisagées notamment pour définir le mécanisme de formation et de nucléation des agrégats. La radiolyse pulsée qui consiste en l'application d'impulsions d'électrons successives de faible dose, pourrait permettre d'observer la croissance des agrégats atome par atome et de conclure, en relation avec l'étude en radiolyse continue, sur la nature des processus gouvernant la croissance des agrégats dans la zéolithe Y.

De plus, comme nous l'avons précisé au chapitre III, une étude par résonance paramagnétique sur des composés irradiés à basse température, qui permettrait l'identification des espèces transitoires paramagnétiques gelées, serait tout à fait complémentaire à la radiolyse pulsée.

D'autres perspectives s'ouvrent également sur la base de ce travail où nous avons choisi l'argent comme métal modèle. En effet, l'un des objectifs justifiant l'étude des agrégats métalliques dans les zéolithes, provient de leurs propriétés catalytiques. Il serait tout à fait original, en choisissant un cation métallique différent de l'argent et aux propriétés catalytiques plus prometteuses (cuivre, nickel, cobalt, etc.), de mener une étude en catalyse des agrégats stabilisés. Pour un métal donné, la spécificité des propriétés catalytiques dépendra essentiellement alors du réseau zéolithique utilisé.



Annexes

Annexe I : Dosimétrie de la source

*Annexe II : Affinement de structure par la méthode de
Rietveld*

Annexe III : Spectroscopie EXAFS

Annexe IV : Indexation des diffractogrammes de rayons X

Annexe I - Dosimétrie de la source

Expérimentalement, les transformations radiolytiques sont étudiées en fonction de la dose d'énergie cédée par le rayonnement. Le principal objectif de ces études est de déterminer les rendements de formation ou de destruction des espèces considérées. Par comparaison des rendements observés avec ceux des espèces primaires de la radiolyse, des mécanismes réactionnels peuvent alors être déduits. L'importance du paramètre dose pour caractériser les effets du rayonnement ionisant sur un système donné, justifie l'attention pratique accordée aux méthodes de dosimétrie physiques ou chimiques.

Les dosimétries physiques (microcalorimétrie, mesure d'ionisation) permettent une mesure directe et absolue de l'énergie absorbée, mais nécessitent souvent un appareillage très spécifique et bien étalonné. Les dosimétries chimiques indirectes, plus faciles à mettre en oeuvre, sont basées sur la connaissance de la transformation d'un système particulier peu sensible à la présence d'impuretés ou aux conditions de l'irradiation (excepté à la dose). Elles sont très largement utilisées, tout particulièrement dans le cas de rayonnements à ionisations diffuses. Nous avons utilisé une méthode chimique, plus particulièrement le dosimètre de Fricke, pour déterminer la dose absorbée dans un temps donné, c'est-à-dire le débit de dose de la source utilisée au cours de ce travail. Nous en exposons le principe dans cette annexe.

Principe du dosimètre de Fricke

Le dosimètre de Fricke, développé par Fricke et al. (1927) est basé sur la radiooxydation d'un sel ferreux en milieu acide et en présence d'oxygène :



La solution mère utilisée pour un dosimètre de Fricke standard a la composition suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe}^{2+} \quad (10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}) \\ \text{H}_2\text{SO}_4 \quad (4 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}) \\ \text{NaCl} \quad (10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}) \\ \text{O}_2 \quad (2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}) \end{array} \right. \quad (2)$$

Le solvant est de l'eau ultra-pure et les ions Fe^{2+} sont introduits dans la solution sous forme de sel de Mohr ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$).

Comme nous l'avons précisé précédemment (cf. Chapitre I, paragraphe III), la radiolyse de l'eau au stade homogène conduit à la formation des espèces radicalaires suivantes :



En milieu très acide, comme c'est le cas ici, les ions H_3O^+ réagissent dans les grappes avant diffusion des radicaux et induisent la substitution rapide de e_{aq}^- par H^\bullet :



De plus, la solution étant saturée en air, l'oxygène oxyde rapidement H^\bullet avec formation du radical perhydroxyle HO_2^\bullet :

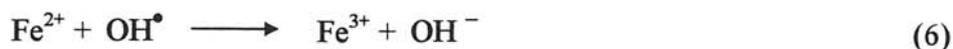
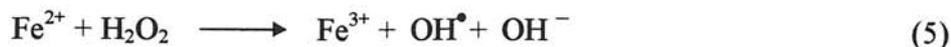


Le rendement d'apparition de ce radical est donc :

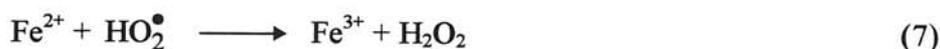
$$G(\text{HO}_2^\bullet) = G e_{\text{aq}}^- = G_{\text{H}} = 3,7 \text{ esp./100 eV} \quad [1]$$

Par conséquent, les espèces présentes, résultant de la radiolyse d'une solution aqueuse acide et saturée en air, deviennent donc : OH^\bullet , HO_2^\bullet , H_2O_2 et H_2 .

En présence d'ions ferreux, H_2O_2 réagit en oxydant deux ions Fe^{2+} :



Par ailleurs, chaque radical OH^\bullet produit par la radiolyse de l'eau, oxyde à son tour un ion ferreux (réaction 6). De même, chaque radical HO_2^\bullet oxyde aussi un ion Fe^{2+} avec formation d'une molécule de peroxyde d'hydrogène (qui réagit alors selon les réactions 5 & 6) :



Parmi les espèces présentes, il reste les molécules d'hydrogène qui ne réagissent pas et se dégagent.

Finalement, le rendement de formation des ions ferriques s'exprime donc par la relation :

$$G_{\text{Fe}^{3+}} = 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} + G_{\text{OH}^\bullet} + 3G_{\text{HO}_2^\bullet} = 15,6 \text{ esp./100 eV} \quad [2]$$

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II (paragraphe II.3.2.3), le rendement radiolytique d'une espèce s'exprime directement en fonction de sa concentration C et de la dose d'énergie absorbée D :

$$G(\text{esp./100 eV}) = \frac{z \cdot C(\text{at.g}^{-1}) \times 100}{\rho \times D(\text{eV.g}^{-1})} \quad [3]$$

où ρ est la masse volumique du milieu réactionnel et z la charge formelle des cations considérés.

Nous avons montré également que lorsque l'échantillon vérifie la loi de Beer-Lambert, il est possible de calculer sa concentration en fonction de la variation de la densité optique à une longueur d'onde donnée :

$$C(\text{at.g}^{-1}) = \frac{\Delta(\text{DO})}{\epsilon_{\text{at}} \times \ell} \times \frac{\mathcal{N}_A}{10^3} \quad [4]$$

Nous avons montré également que lorsque l'échantillon vérifie la loi de Beer-Lambert, il est possible de calculer sa concentration en fonction de la variation de la densité optique à une longueur d'onde donnée :

$$C(\text{at.g}^{-1}) = \frac{\Delta(\text{DO})}{\epsilon_{\text{at}} \times \ell} \times \frac{\mathcal{N}_A}{10^3} \quad [4]$$

où ℓ est le parcours optique et \mathcal{N}_A le nombre d'Avogadro.

De ces deux relations, peut être déduit la dose d'énergie absorbée par l'échantillon par unité de temps, c'est-à-dire le débit de dose I de la source, sachant que :

$$I(\text{eV.g}^{-1}.\text{h}^{-1}) = \frac{D(\text{eV.g}^{-1})}{t(\text{h})} \quad t \text{ étant le temps d'irradiation} \quad [5]$$

Par conséquent, le débit de dose s'exprime en fonction du rendement de formation par la relation suivante :

$$I = \frac{\Delta(\text{DO})}{\epsilon_{\text{at}} \times \ell} \times \frac{\mathcal{N}_A}{10^3} \times \frac{100}{\rho \times G} \times \frac{1}{t} \quad [6]$$

Les ions ferriques possèdent une bande d'absorption optique centrée à 304 nm. Leur coefficient d'extinction molaire est connu à cette longueur d'onde et est égal à $2204 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, à 25°C (H. Fricke, 1966). La Figure D.1 présente les spectres d'absorption optique d'une solution de sel de Mohr, dans les conditions du dosimètre de Fricke, à des temps croissants d'irradiation. Dans ces conditions, la loi de Beer-Lambert est vérifiée. Dans la gamme de concentration considérée, la variation de la densité optique lue à 304 nm est une fonction linéaire du temps d'irradiation et donc de la dose d'irradiation (Figure D.1). L'application de la relation 6 et la connaissance de la masse volumique de la solution ($\rho = 1,024 \text{ g.cm}^{-3}$ à 25°C pour une solution de H_2SO_4 de concentration 0,4 M), du coefficient d'extinction molaire ainsi que du rendement de formation des ions ferriques, permettent de déduire le débit de dose de la source étudiée.

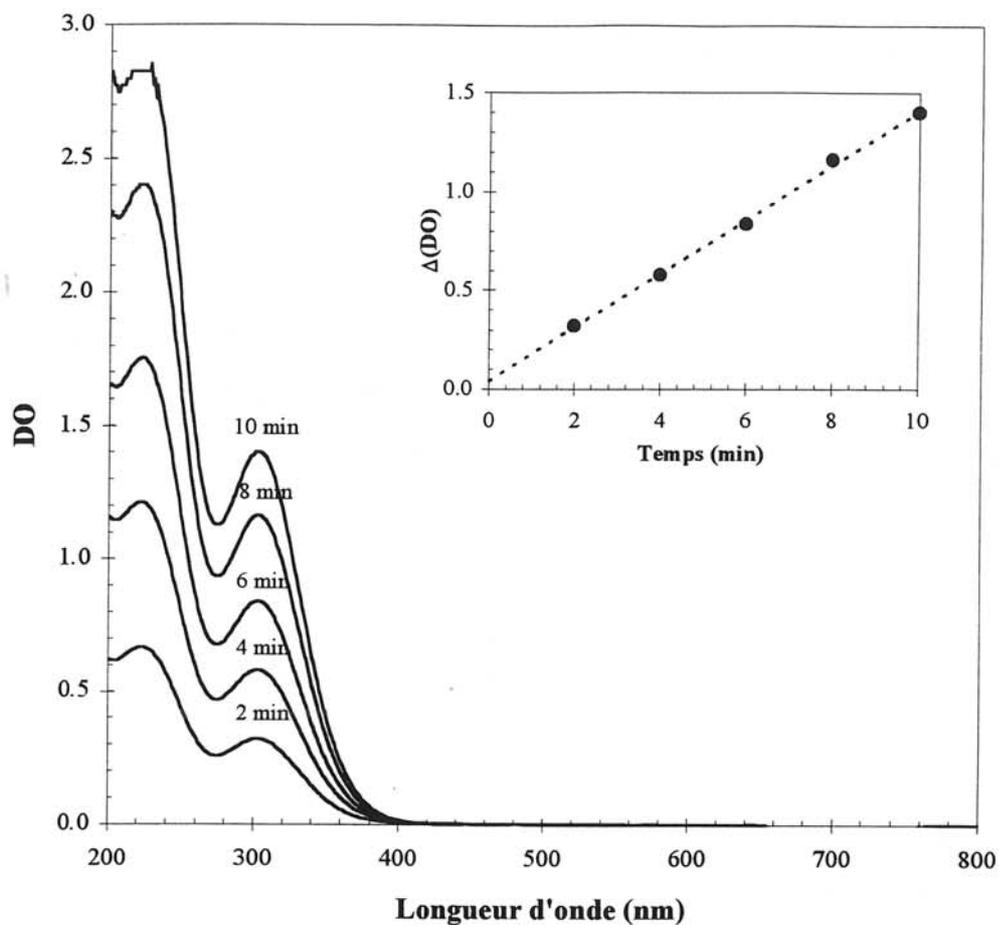


Figure D.1 : Spectres d'absorption optique de la solution du dosimètre de Fricke pour différents temps d'irradiation. En encart est représentée la variation de la densité optique mesurée à 304 nm, en fonction du temps d'irradiation (parcours optique de 1 cm).

Annexe II Affinement de structure par la méthode Rietveld

Les paramètres structuraux (le paramètre de maille, les positions atomiques, les taux d'occupation et les facteurs d'agitation thermique), ainsi que les paramètres de profil du diagramme de diffraction sont affinés selon la méthode de minimisation des moindres carrés, de façon à obtenir le meilleur accord possible entre le diffractogramme calculé et le diagramme de diffraction observé. Cette méthode d'affinement utilise le profil global du diffractogramme dont l'intensité calculée peut être décrite par la relation suivante :

$$y_{i(\text{calc.})} = y_{i(\text{BF})} + S \cdot \sum_j \text{LP} \cdot m_j \cdot |F_{\text{hkl}}|_j^2 \cdot \Omega(2\theta_i - 2\theta_j) \quad [7]$$

où $y_{i(\text{BF})}$ est l'intensité du fond continu pour l'angle $2\theta_i$

S est le facteur d'échelle,

m_j est le facteur de multiplicité de la réflexion j,

LP est le facteur de Lorentz-polarisation,

F_{hkl} est le facteur de structure,

$\Omega(2\theta_i - 2\theta_j)$ est la fonction de profil de la réflexion j,

Les paramètres de profil affinés concernent essentiellement :

- La forme des raies décrite par la fonction de profil, dans notre cas de type pseudo-Voigt. Cette fonction est la combinaison linéaire d'une fonction Gaussienne (G) et d'une fonction Lorentzienne (L) ; $\Omega = \eta L + (1 - \eta)G$.

- La largeur à mi-hauteur (H_j) des raies qui s'exprime en fonction de $2\theta_i$ suivant la loi de Caglioti : $(H_j)^2 = u \cdot \tan^2(\theta_i) + v \cdot \tan^2(\theta_i) + w$.

u, v, w sont des constantes caractéristiques de l'échantillon et du dispositif et sont des paramètres affinables, paramètres d'asymétrie de la raie.

Pour définir la validité de la structure cristalline proposée, différents facteurs de confiance sont introduits.

Le facteur de reliabilité R_{wp} , appelé résidu pondéré du spectre, est sensible au profil :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i [y_{i(\text{obs.})} - y_{i(\text{calc.})}]^2}{\sum_i w_i y_{i(\text{obs.})}^2}} \quad [8]$$

On retrouve au numérateur la quantité minimisée au cours de l'affinement $\sum_i w_i [y_{i(\text{calc.})} - y_{i(\text{obs.})}]^2$, où w_i est le poids statistique de chaque mesure i , défini par :

$$w_i = \frac{1}{\sigma_{y_{i(\text{obs.})}}^2} \quad (\sigma_{y_{i(\text{obs.})}}^2 \text{ é tant la variance)} \quad [9]$$

Deux autres facteurs de reliabilité sont à considérer pour déterminer la qualité de l'affinement :

- le résidu du diagramme : $R_p (\%) = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_i [y_{i(\text{calc.})} - y_{i(\text{obs.})}]}{\sum_i y_{i(\text{obs.})}}}$

[10]

- le résidu de Bragg, sensible à l'intensité I_k de la réflexion k :

$$R_B (\%) = 100 \times \frac{\sum_k |I_{k(\text{obs.})} - I_{k(\text{calc.})}|}{\sum_k |I_{k(\text{obs.})}|} \quad [11]$$

Les affinements ont été effectués à l'aide du programme Fullprof.

Annexe III - Spectroscopie EXAFS

Le spectre d'absorption X d'un matériau présente des discontinuités du coefficient d'absorption μ dues à l'excitation successive des niveaux électroniques des atomes absorbants du matériau. Ces discontinuités sont appelées seuil d'absorption (seuil K dans le cas d'un électron éjecté de l'orbitale 1s par exemple) (Figure D.2).

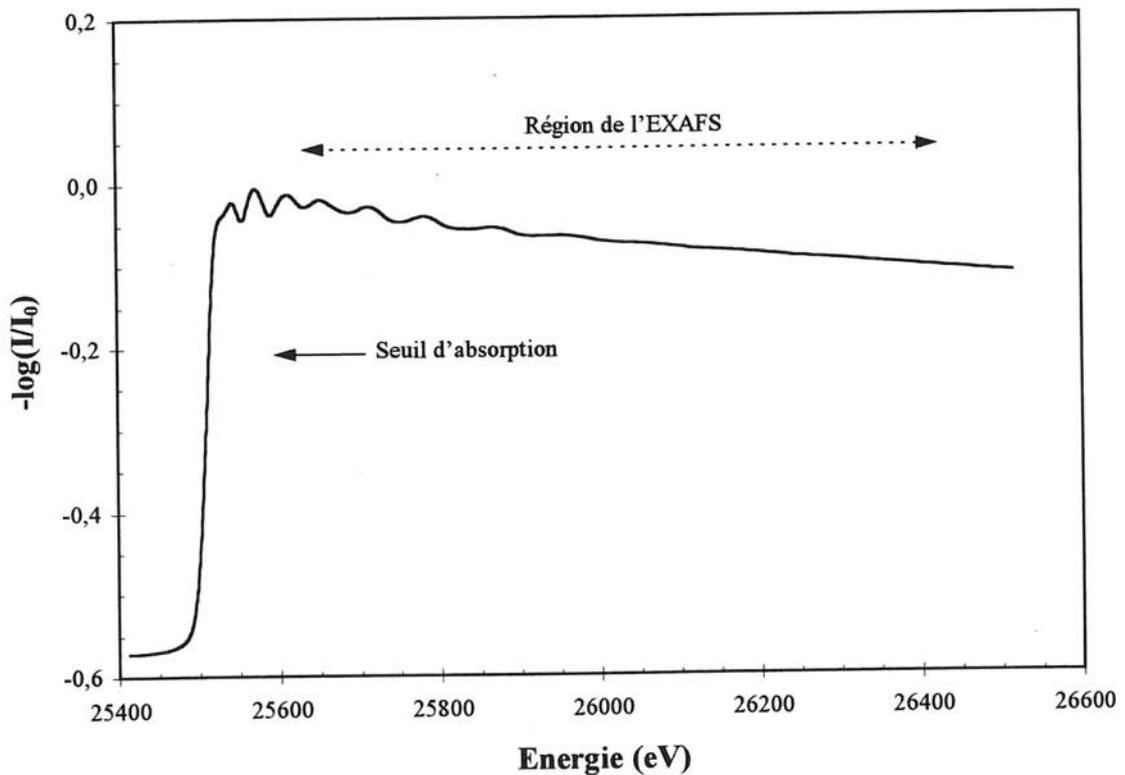


Figure D.2 : Spectre d'absorption d'une feuille d'argent (seuil K).

Le signal EXAFS extrait du spectre d'absorption X correspond au domaine des hautes énergies, c'est-à-dire 100 à 1000-2000 eV après le seuil d'absorption (Figure D.2). Les oscillations EXAFS correspondent à des modulations sinusoïdales du coefficient d'absorption $\mu(E)$ dont l'amplitude et la fréquence dépendent entre autres du nombre et du type d'atomes

voisins, de leur distance à l'atome central absorbeur, ainsi que d'un facteur de Debye-Waller qui prend en compte l'agitation thermique et le désordre statistique.

L'évolution du coefficient d'absorption linéaire en fonction de l'énergie s'écrit suivant la loi de Beer-Lambert :

$$\mu(E) = \frac{1}{x} \times \log\left(\frac{I_0(E)}{I(E)}\right) \quad [12]$$

où x est l'épaisseur de l'échantillon étudié, $I_0(E)$ l'intensité du faisceau incident de photons X d'énergie E et $I(E)$ l'intensité du faisceau transmis. Le signal EXAFS est alors donné par la relation suivante :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad [13]$$

où $\mu_0(E)$ traduit l'absorption atomique.

L'onde électromagnétique associée à l'émission du photoélectron pour l'atome absorbeur est rétrodiffusée par les atomes proches voisins. Les phénomènes d'interférence qui en résultent sont à l'origine des variations sinusoïdales de $\mu(E)$. Pour un seuil K , dans l'approximation de l'onde plane et de la diffusion simple, l'expression du signal EXAFS normalisé est alors (Koningsberger, 1988) :

$$\chi(k) = -\sum_i \frac{N_i}{k \cdot R_i^2} \cdot F_i(k) \cdot \exp\left(-\frac{2R_i}{\lambda(k)}\right) \cdot \exp(-2\sigma_i^2 \cdot k^2) \times \sin(2k \cdot R_i + \Phi_i(k)) \quad [14]$$

où k est le module du vecteur d'onde du photoélectron éjecté,

i est l'indice désignant les atomes rétrodiffuseurs d'une même couche situés à la distance R_i de l'atome central et dont le nombre est N_i ,

$f_i(k)$ est l'amplitude de rétrodiffusion de l'onde centrale par un atome i ,

$\Phi_i(k)$ est le déphasage entre l'onde incidente et l'onde rétrodiffusée,

$\exp(-R_i/\lambda(k))$ est un terme d'amortissement du signal lié aux pertes inélastiques dans le processus de diffusion. $\lambda(k)$ est le libre parcours moyen du photoélectron.

$\exp(-2\sigma_i^2 k^2)$ est aussi un facteur d'amortissement qui traduit le désordre structural et thermique. σ_i est le facteur de Debye-Waller.

Annexe IV - Indexations du diagramme de poudre de la zéolithe γ

2θ	d_{hkl} mesuré	d_{hkl} calculé	h k l	intensité relative
6,230	14,17(7)	14,24(2)	1 1 1	100
10,160	8,70(5)	8,72(1)	2 2 0	32
11,910	7,42(6)	7,43(1)	3 1 1	24
15,680	5,650	5,660	3 3 1	66
18,700	4,742	4,748	5 1 1/3 3 3	29
20,380	4,360	4,361	4 4 0	43
22,800	3,900	3,901	6 2 0	19
23,660	3,758	3,762	5 3 3	73
23,900	3,720	3,719	6 2 2	13
25,000	3,560	3,561	4 4 4	8
25,800	3,450	3,454	5 5 1/7 1 1	11
27,040	3,295	3,297	6 4 2	48
27,780	3,201	3,212	5 5 3/7 3 1	11
29,640	3,012	3,014	7 3 3	19
30,760	2,905	2,907	6 6 0/8 2 2	24
31,400	2,847	2,848	7 5 1/5 5 5	52
32,460	2,757	2,758	8 4 0	18
33,080	2,706	2,708	9 1 1/7 5 3	9
34,080	2,629	2,630	6 6 4	19
34,680	2,585	2,586	9 3 1	11
37,900	2,372	2,374	6 6 6/10 2 2	12
39,280	2,292	2,290	10 4 0/8 6 4	4
40,560	2,223	2,224	11 1 1/7 7 5	6
41,380	2,180	2,180	8 8 0	8
41,900	2,155	2,155	11 3 1/9 7 1/9 5 5	6
43,220	2,092	2,092	11 3 3/9 7 3	8
44,020	2,056	2,056	12 0 0/8 8 4	7
44,530	2,032	2,034	11 5 1/7 7 7	36
47,160	1,926	1,926	10 8 0/8 8 6/12 4 2	5
47,760	1,903	1,903	10 8 2	6
49,53	1,841	1,839	10 8 4/12 6 0	4

REFERENCES DES ANNEXES

Fricke H. and Morse S., *Am. J. Roentgenol. Radium Therapy Nucl. Med.*, 18, 430, (1927)

Fricke H. and Hart E.J., « *Chemical Dosimetry* », Radiation Dosimetry (H. Attix and W.G. Roesch, eds), Academic, New York, chap. 12., (1966)

Koningsberger D.C. and Prins R., *X-Ray Absorption : Principles, Applications ; Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Ed. Wiley-Interscience, (1988)