

## ELABORATION DE NANOPARTICULES DE STANNATE DE ZINC, CARACTERISATION ET APPLICATION DANS LE DOMAINE DE LA DEPOLLUTION ENVIRONNEMENTALE

L. AMIRACHE<sup>1</sup>, F. BARKA-BOUAIFEL<sup>1</sup>, M. BEN ALI<sup>2</sup>, B. SIEBER<sup>3</sup>, H. ELHOUCHE<sup>2</sup>, R. BOUKHERROUB<sup>4</sup>

<sup>1</sup>LTMGP, Faculté de Technologie, Université de Bejaia, 06000, Algérie, E-mail:amirachelylia@yahoo.fr

<sup>2</sup>LPCMM A, Centre National de Recherches en Sciences des Matériaux, B.P. 95, Hammam-Lif, 2050, Tunisie

<sup>3</sup>UMET, UMR CNRS 8207, Université Lille 1, 59655, Villeneuve d'Ascq Cedex, France

<sup>4</sup>IEMN, UMR CNRS8520, Université Lille1, Avenue Poincaré, BP60069, 59652 Villeneuve d'Ascq, France

### RÉSUMÉ

Dans ce travail, des nanoparticules de  $Zn_2SnO_4$  ont été synthétisées par la méthode hydrothermale utilisant NaOH comme minéralisateur. Les caractérisations des nanoparticules de ZTO ainsi obtenues (DRX, MET, MET à haute résolution et XPS) ont montré la formation d'une phase pure de ZTO. Le spectre de photoluminescence des nanoparticules de ZTO, à température ambiante, montre une large bande d'émission de 430 à 700 nm. L'activité photo-catalytique des nanoparticules de ZTO a été évaluée pour la photo-dégradation de la rhodamine B (RhB), un polluant particulièrement présent dans les rejets de l'industrie textile, sous irradiation de la lumière visible ( $\lambda > 420$  nm).

Les résultats obtenus avec les NPs de ZTO illustrent la grande performance photo-catalytique de ce catalyseur. Ces résultats sont très intéressants pour une application utilisant directement l'énergie solaire pour la dépollution.

**Mots-clés :** *NPs de  $Zn_2SnO_4$ , Synthèse hydrothermale, semi-conducteurs, Photocatalyse, irradiation visible.*

---

### 1. INTRODUCTION

La recherche scientifique et le développement économique et industriel ont conduit à la naissance des disciplines de la nanoscience et de la nanotechnologie qui ont mené au développement de nanomatériaux. Ces derniers possèdent au moins une dimension de l'ordre du nanomètre et se présentent sous différentes formes (nanoparticules, nanotubes, nano bâtonnets, etc...). Leurs propriétés physiques diffèrent de celles des matériaux massifs et font d'eux des objets très intéressants à étudier d'un point de vue fondamental et très attractifs dans le domaine des applications technologiques.

Le stannate de zinc ( $Zn_2SnO_4$  ou ZTO) a attiré beaucoup d'attention en raison de ses propriétés très intéressantes le rendant approprié à une grande variété d'applications en tant qu'oxyde conducteur transparent<sup>1</sup>, en optoélectronique<sup>2</sup>, en détection<sup>3-5</sup> ou en photo-catalyse pour la dépollution<sup>6-10</sup>.

Diverses méthodes ont été employées pour élaborer des nanostructures de  $Zn_2SnO_4$  parmi lesquelles on peut citer la synthèse hydrothermale<sup>11-15</sup>. Un avantage remarquable de cette méthode est l'utilisation d'une température de réaction relativement basse pour produire ZTO cristallin<sup>15</sup>.

Dans ce travail, des nanoparticules de  $Zn_2SnO_4$  ont été synthétisées par la méthode hydrothermale utilisant NaOH comme minéralisateur.

### 2. CARACTERISATION-ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE

Les caractérisations (DRX, MET et METHR) des nanoparticules de ZTO ainsi obtenues ont montré la formation d'une phase pure de ZTO.

Sur la figure 1 représentant le spectre de diffraction des rayons X des nanoparticules de  $Zn_2SnO_4$ , tous les pics de diffraction sont compatibles avec les données des fiches JCPDS (74-2184) correspondant à  $Zn_2SnO_4$  avec les paramètres de maille  $a = b = c = 8,657 \text{ \AA}$ . La taille moyenne des nanoparticules de  $Zn_2SnO_4$  synthétisées a été estimée par la formule de Debye-Scherrer à environ 25 nm.

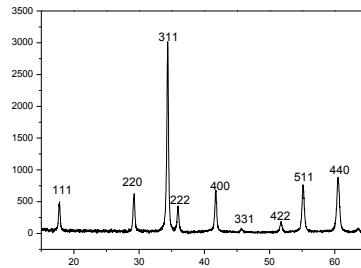


FIGURE 1 : Spectre de diffraction des rayons X des NPs de  $Zn_2SnO_4$ .

La morphologie détaillée des NPs est donnée par MET et METHR (Figure 2). Les images MET ont révélé la formation de nanoparticules sphériques avec un diamètre dans la gamme de 10 à 40 nm, en bon accord avec le résultat de la méthode de Debye Scherrer.

Visiblement, la plupart des NPs sont de taille uniforme (environ 25 nm) avec quelques cristallites de grandes tailles (40 nm). A partir de l'image METHR, les franges de réseau claires dans les images METHR confirment la bonne cristallinité des NPs synthétisées par la méthode hydrothermale en utilisant NaOH comme minéralisateur. Il a été démontré récemment que les propriétés physiques de NPs de ZTO dépendent fortement du type de minéralisateur<sup>13, 16-20</sup>.

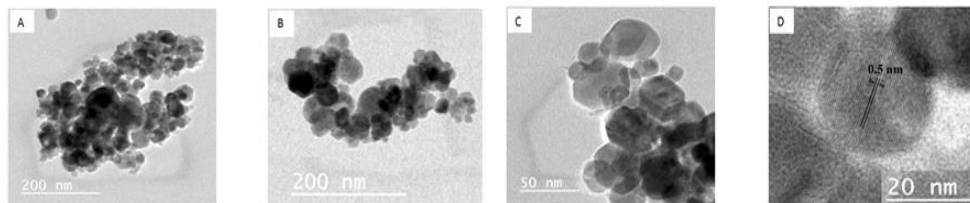


FIGURE 2 A, B, C : Images MET des NPs de  $Zn_2SnO_4$  ; D : Image METHR de réflexion d'une NP de  $Zn_2SnO_4$  selon le plan (111).

La spectroscopie Raman a été utilisée pour obtenir plus d'informations sur la structure des NPs de ZTO (figure 3). Les pics importants situés à  $528 \text{ cm}^{-1}$  et à  $668 \text{ cm}^{-1}$  représentent respectivement les modes de vibration  $F_{2g}$  et  $A_{1g}$  relatifs à la structure spinelle de  $Zn_2SnO_4$ <sup>21, 22</sup>.

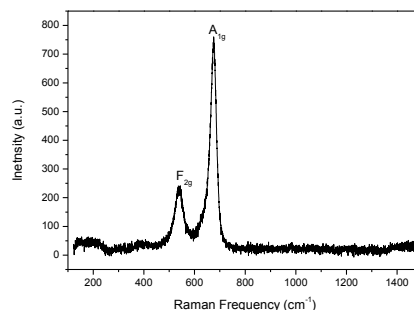


FIGURE 3: Spectre Raman des NPs de ZTO sous  $\lambda_{exc} = 632,8 \text{ nm}$ .

Il ressort de ce spectre qu'aucun pic Raman relatif à des impuretés n'est observé, ce qui confirme ainsi la phase cubique pure de ZTO. Il convient de souligner que le mode avec la plus grande intensité à  $668\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué à l'élongation symétrique des liaisons Zn-O dans les tétraèdres  $\text{ZnO}_4$  de la structure spinelle inverse<sup>21</sup>. Dans cette structure, les ions d'oxygène adoptent une structure cubique à faces centrées (CFC), où tous les ions  $\text{Sn}^{4+}$  sont en coordination octaédrique, alors que la moitié des ions  $\text{Zn}^{2+}$  sont répartis en coordination tétraédrique et l'autre moitié en coordination octaédrique<sup>23</sup>. Le mode de vibration à  $528\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des sites octaédriques  $\text{MeO}_6$  (Me = Zn, Sn). Ces modes de vibration sont en accord avec des mesures citées dans la littérature<sup>21, 23</sup>.

La spectroscopie de réflectance diffuse est utilisée pour étudier l'absorption optique des NPs de ZTO (figure 4 a). La conversion des données de réflectance à l'absorbance a été effectuée à l'aide de la fonction de Kubelka-Munk<sup>24</sup> :  $\alpha/S = (1 - R)^2 / 2R$  avec  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $R$  est la réflectance et  $S$  est le coefficient de la diffusion.

L'augmentation de l'absorbance, représentée sur les deux parties de la courbe, correspond à des transitions directes interdites<sup>25</sup>.

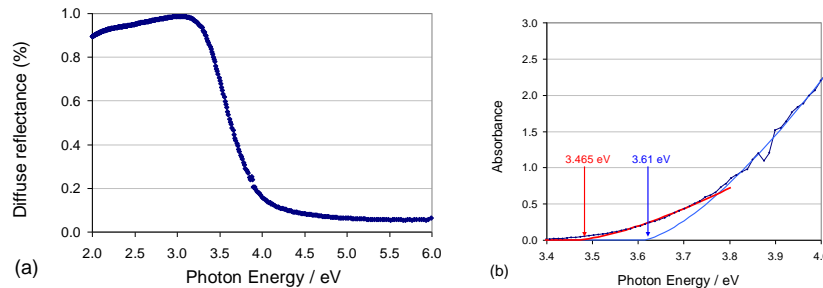


FIGURE 4 : (a) Spectre de réflectance diffuse UV-vis des NPs de ZTO ; (b) Spectre d'absorbance ajusté des NPs de ZTO.

L'absorbance augmente lentement, dans la gamme de 3,65 à 4,35 eV, puis plus rapidement au-dessus de 4,35 eV (figure 4 b). Les valeurs de l'écart de bande sont de 3,65 eV et 4,05 eV, respectivement. La première correspond à la largeur de bande interdite fondamentale depuis le passage interdit au niveau du point de la zone de Brillouin de  $\Gamma$  qui induit une augmentation lente de l'absorbance<sup>26</sup>. Par contre, la seconde correspond à la participation d'une bande de valence de faible énergie dans la transition. Ainsi, la largeur de la bande interdite des NPs peut être estimée à 3,65 eV, en accord avec de nombreux résultats bibliographiques obtenus sur des NPs de diamètres situés dans la gamme de 5-500 nm<sup>14, 19, 27-30</sup>.

La spectroscopie de photoélectrons-X (XPS) a été utilisée pour évaluer la composition chimique des NPs de ZTO. Sur le spectre XPS vue d'ensemble des NPs de ZTO (figure 5), les bandes du zinc, de l'oxygène, de l'étain et du carbone sont clairement identifiées. Elles sont situées à : 1021,6 ( $\text{Zn}_{2p}$ ), 531,1 eV ( $\text{O}_{1s}$ ), 486,5 eV ( $\text{Sn}_{3d}$ ) et 285 eV ( $\text{C}_{1s}$ ). Ce pic provient probablement de la contamination de la surface pendant le transfert de l'échantillon et sa manipulation.

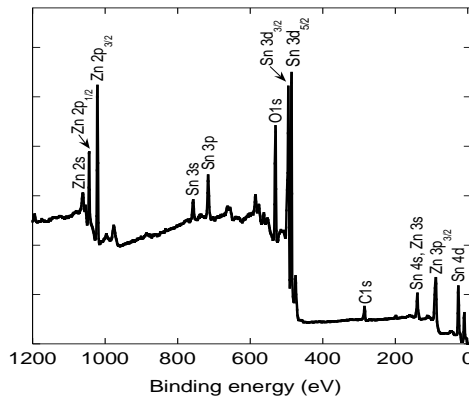


FIGURE 5 : Spectre XPS vue d'ensemble de nanoparticules de ZTO.

Le spectre de photoluminescence des nanoparticules de ZTO, à température ambiante, montre une large bande d'émission située entre 430 et 700 nm sous une excitation de 325 nm comme cela est montré sur la figure 6. La dé-convolution de ce spectre par des fonctions gaussiennes permet l'identification des différentes bandes qui le composent. En effet, la bande visible peut être facilement lissée de trois bandes gaussiennes : Une émission de couleur bleue située à 432 nm, une émission, la plus dominante, de couleur verte à 508 nm. Cette émission peut être attribuée à des défauts tels qu'une lacune d'oxygène  $V_O$  qui agit comme un niveau donneur<sup>31</sup> et une émission de couleur orange située à 590 nm. Les bandes bleue et orange peuvent être attribuées à des défauts intrinsèques tels que les lacunes d'oxygène  $V_O$  ou d'autres types de défauts tels que les lacunes d'étain  $V_{Sn}$  ou des atomes interstitiels d'oxygène  $O_i$ <sup>8, 32-34</sup>.

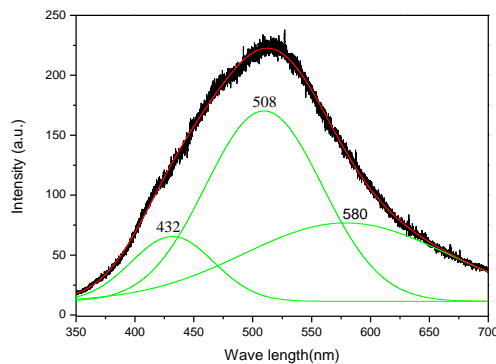


FIGURE 6 : Spectre PL des NPs de ZTO enregistrés à température ambiante.

La performance des nanoparticules de ZTO pour la photodégradation de la rhodamine B, un polluant typique dans l'industrie textile, sous irradiation visible ( $\lambda > 420$  nm) a été étudiée.

Cette étude a été réalisée à température ambiante par addition de nanoparticules de ZTO à 2 mL d'une solution aqueuse de RhB de concentration initiale de  $5 \times 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Nous avons suivi la diminution de l'intensité du pic d'absorption de la rhodamine B à  $\lambda_{max} = 554$  nm<sup>35-38</sup> (figure 7) en fonction du temps d'exposition à la lumière. Ce qui permet d'étudier la cinétique de dégradation photocatalytique de RhB sous irradiation visible en utilisant la spectrophotométrie UV-vis.

L'effet de la concentration du photo-catalyseur sur la cinétique a été étudié. La meilleure efficacité photocatalytique est obtenue avec une concentration de ZTO de 0,2 g/L avec une décoloration presque complète de la

solution de RhB (~90%) après un temps d'irradiation de 120 min (figure 8). La réaction de photo-décomposition de la RhB suit une cinétique d'ordre 1 avec une constante de vitesse  $k=0,02113 \text{ min}^{-1}$ .

L'activité photo-catalytique des NPs de ZTO est supérieure à celle des nanofleurs de ZnO dopées à l'iode ( $k=7,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) et des couches minces de  $\text{TiO}_2$  ( $k=3,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ )<sup>37, 38</sup>.

La stabilité de ce photo-catalyseur a été étudiée en réutilisant le même échantillon de ZTO plusieurs fois de suite et les résultats, après irradiation visible de la solution de RhB avec ZTO après 6 cycles, ont montré pratiquement la même valeur du rapport  $C/C_0$  (figure 9).

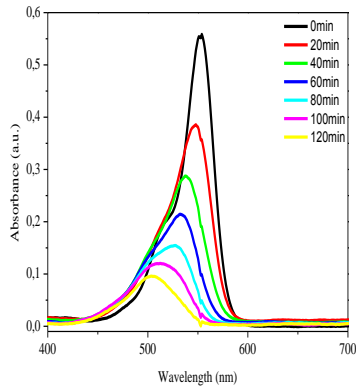


FIGURE 7 : Spectres d'absorption UV-vis de RhB ( $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) en présence de NPS de ZTO (0,25g/L) en fonction du temps d'irradiation visible.

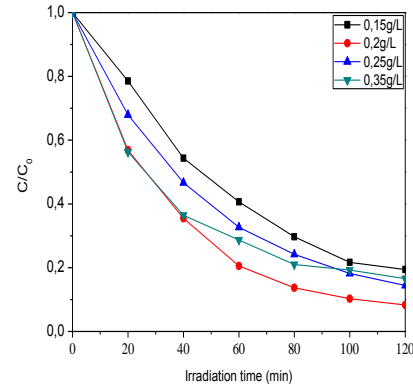


FIGURE 8 : Dégradation photo-catalytique d'une solution de RhB ( $5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ) pour différentes concentrations de ZTO.

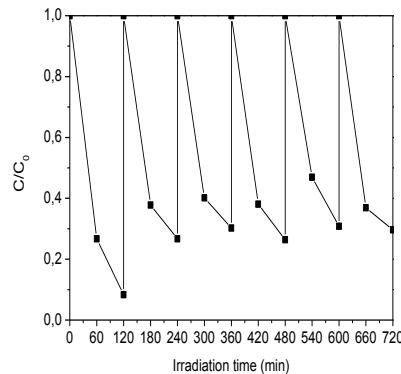


FIGURE 9 : Dégradation photo-catalytique de RhB ( $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) en présence de  $0,2 \text{ g.L}^{-1}$  de NPs de ZTO sous irradiation de la lumière visible pour plusieurs cycles.

### 3. CONCLUSIONS

La caractérisation par différentes techniques (DRX, MET, METHR, Raman) a montré la formation d'une phase pure de ZTO. La spectroscopie UV-visible a permis de calculer l'énergie du gap optique de ces NPs (3,65 eV). Le spectre de photoluminescence des nanoparticules de ZTO, à température ambiante, a révélé une large bande d'émission située entre 430 et 700 nm due à différents défauts tels qu'une lacune d'oxygène  $V_O$  qui agit comme un niveau donneur ou d'autres types de défauts tels que les lacunes d'étain  $V_{Sn}$  ou des atomes interstitiels d'oxygène  $O_i$ .

L'étude de la photo-dégradation de la RhB sous irradiation visible a montré que les NPs de ZTO peuvent être utilisées comme photo-catalyseur efficace puisqu'elles ont révélé une bonne activité catalytique et une bonne stabilité.

Ces résultats sont très intéressants pour une application utilisant directement l'énergie solaire pour la dépollution.

#### REFERENCES

1. Y. Sato; J. Kiyohara; A. Hasegawa; T. Hattori, M. I.; N. Hamada; N. Oka; Y. Shigesato, *Thin Solid Films* 2009, 518, 1304.
2. X.-Y. Liu; H.-W. Zheng; Z.-L. Zhang; X.-S. Liu; R.-Q. Wan; W.-F. Zhang, *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 4108.
3. S. Park; S. An; H. Ko; C. Jin; C. Lee, *Ceram. Int.* 2013, 39, 3539.
4. A. Sivapunniam; N. Wiromrat; M. Tay Zar Myint; J. Dutta, *Sens. Actuators B*, 2011, 157, 232.
5. Y.-Q. Jiang; C.-X. He; R. Sun; Z.-X. Xie; L.-S. Zheng, *Mater. Chem. Phys.* 2012, 136, 698.
6. Y. Lin; S. Lin; M. Luo; J. Liu, *Mater. Lett.* 2009, 63, 1169.
7. E. L. Foletto; J. M. Simões; M. A. Mazutti; S. L. Jahn; E. I. Muller; L. S. F. Pereira; E. M. de Moraes Flores, *Ceram. Int.* 2013, 39, 4569.
8. L. Shi; Y. Dai, *J. Mater. Chem. A* 2013, 1, 12981.
9. X. Lou; X. Jia; J. Xu; S. Liu; Q. Gao, *Mater. Sci. Eng. A* 2006, 432, 221.
10. E. L. Foletto; S. L. Jahn; R. de Fatima Peralta Muniz Moreira, *J. Appl. Electrochem.* 2010, 40, 59.
11. J. Fang; A. Huang; P. Zhu; N. Xu; J. Xie; J. Chi; S. Feng; R. Xu; M. Wu, *Mater. Res. Bull.* 2001, 36, 1391.
12. S. Baruah; J. Dutta, *Adv. Mater.* 2011, 12, 13004.
13. A. Annamalai; D. Carvalho; K. C. Wilson; M.-J. Lee, *Mater. Character.* 2010, 61, 873.
14. M. M. Jaculine; C. J. Raj; S. J. Das, *J. Alloys Compd.* 2013, 577, 131.
15. S. Baruah; J. Dutta, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2011, 12, 013004.
16. M. J. Kim; S. H. Park; Y. D. Huh, *Bull. Korean Chem. Soc.* 2011, 32, 1757.
17. J. Zeng; M. D. Xin; K. W. Li; H. Wang; H. Yan; W. J. Zhang, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 4159.
18. X. Ji; X. Huang; J. Liu; J. Jiang; X. Li; R. Ding; Y. Hu; F. Wu; Q. Li, *J. Alloys Compd.* 2010, 503, L21.
19. X. Fu; X. Wang; J. Long; Z. Ding; T. Yan; G. Zhang; Z. Zhang; H. Lin; X. Fu, *J. Solid State Chem.* 2009, 182, 517.
20. A. Alagappan; C. Daniel; K. C. Wilson; M. J. Lee, *Mater. Character.* 2010, 61, 873.
21. V. Sepelak; S. M. Becker; I. Bergmann; S. Indris; M. Scheuermann; A. Feldhoff; C. Kubel; M. Bruns; N. Sturzl; A. S. Ulrich; M. Ghafari; H. Hahn; C. P. Grey; K. D. Becker; P. Heitjans, *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 3117.
22. J. X. Wang; S. S. Xie; H. J. Yuan; X. Q. Yan; D. F. Liu; Y. Gao; Z. P. Zhou; L. Song; L. F. Liu; X. W. Zhao; X. Y. Dou; W. Y. Zhou; G. Wang, *Solid State Commun.* 2004, 131, 435.
23. X. Shen; J. Shen; S. J. You; L. X. Yang; L. Y. Tang; Y. C. Li; J. Liu; H. Yang; K. Zhu; Y. L. Liu; W. Y. Zhou; C. Q. Jin; R. C. Yu; S. S. Xie, *J. Appl. Phys.* 2009, 106, 113523.
24. M. Nowak; B. Kauch; P. Szperlich, *Rev. Sci. Instrum.* 2009, 80, 46107.
25. M. A. Alpuche-Aviles; Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 3216.
26. D. Segev; S.-H. Wei, *Phys. Rev. B* 2005, 71, 125129.
27. M. A. Alpuche-Aviles; Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 3216.
28. H. Zhu; D. Yang; G. Yu; H. Zhang; D. Jin; K. Yao, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 7631.
29. T. J. Coutts; D. L. Young; X. Li; W. P. Mulligan; X. Wu, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2000, 18, 2646.
30. J. X. Wang; S. S. Xie; Y. Gao; X. Q. Yan; D. F. Liu; H. J. Yuan; Z. P. Zhou; L. Song; L. F. Liu; W. Y. Zhou; G. Wang, *J. Cryst. Growth* 2004, 267, 177.
31. A. Janotti; C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* 2005, (87), 122102.
32. H. F. Lin; S. C. Liao; S. W. Hung; C. T. Hu, *Mater. Chem. Phys.* 2009, 117, 9.

33. C. Pang; B. Yan; L. Liao; B. Liu; Z. Zheng; T. Wu; H. Sun; T. Yu, *Nanotechnology* 2010, 21, 465706.
34. K. R. G. Karthik; B. P. Andreasson; C. Sun; S. S. Pramana; B. Varghese; C. H. Sow; N. Mathews; L. H. Wong; S. G. Mhaisalkar, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2011, 14, K5.
35. A. Barras; S. Cordier; R. Boukherroub, *Appl. Catal. B: Environ.* 2012, 123-124, 1.
36. A. Barras; M. R. Das; R. R. Devarapalli; M. V. Shelke; S. Cordier; R. Boukherroub, *Appl. Catal. B: Environ.* 2013, 130- 131, 270.
37. F. Barka-Bouaifel; B. Sieber; N. Bezzi; J. Benner; P. Roussel; L. Boussekey; S. Szunerits; R. Boukherroub, *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 10982-10989.
38. F. Barka-Bouaifel; K. Makaoui; P.-Y. Jouan; X. Castel; N. Bezzi; R. Boukherroub; S. Szunerits, *RSC Adv.* 2012, 2, 12482.