



HAL
open science

Matériaux hybrides fonctionnels photoactifs: Stratégie d'élaboration, caractérisation et activité

Philippe Saint-Cricq

► **To cite this version:**

Philippe Saint-Cricq. Matériaux hybrides fonctionnels photoactifs: Stratégie d'élaboration, caractérisation et activité. Matériaux. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2009. Français. NNT : . tel-00474544

HAL Id: tel-00474544

<https://theses.hal.science/tel-00474544>

Submitted on 20 Apr 2010

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.



THÈSE

PRESENTÉE À

L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES
ET DE LEURS APPLICATIONS

PAR

SAINT-CRICQ RIVIERE Philippe

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Specialité

CHIMIE PHYSIQUE

Matériaux hybrides fonctionnels photoactifs: Stratégie
d'élaboration, caractérisation et activité

Soutenue le 11 Décembre 2009 devant la commission d'examen formée de :

M ^{me}	Sylvie Blanc	Chargé de recherches au CNRS	<i>Examineur</i>
M.	Jean-Pierre Desvergne	Directeur de recherches au CNRS	<i>Rapporteur</i>
M ^{me}	Sylvie Lacombe	Directeur de recherches au CNRS	<i>Directeur de thèse</i>
M.	Ahmad Mehdi	Professeur à l'Université de Montpellier 2	<i>Rapporteur</i>
M.	Michael Oelgemöller	Professor, James Cook University, Australia	<i>Examineur</i>
M.	Lionel Nicole	Maître de conférence à l'U.P.M.C	<i>Examineur</i>
M ^{me}	Esther Oliveros	Directeur de recherches au CNRS	<i>Président</i>
M.	Thierry Pigot	Maître de conférences à l'U.P.P.A	<i>co-Encadrant</i>

Remerciements

Il est d'usage avant d'ajouter un point final à son manuscrit de thèse de remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de son travail. Ces quelques lignes leur sont dédiées.

Je tiens tout d'abord à remercier M. Olivier Donard, directeur de l'Institut Pluridisciplinaire sur l'Environnement et les Matériaux, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je remercie les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail, et en particuliers messieurs Jean-Pierre Desvergnès et Ahmad Mehdi qui ont assumé la charge de rapporter ce manuscrit. Leurs remarques très pertinentes ainsi que leurs encouragements me seront certainement utiles à l'avenir.

Je remercie également M^{me} Esther Oliveros et M. Michael Oelgemoller pour leurs critiques constructives concernant ce travail. Enfin, je souhaite exprimer à travers ces quelques lignes toute ma gratitude envers M^{me} Sylvie Blanc qui a su me faire profiter de toutes ces connaissances spectroscopiques ainsi que M. Lionel Nicole pour toute son aide et la bonne humeur dont il a fait preuve lors de mes différents séjours à l'Université Pierre et Marie Curie.

Je remercie M^{me} Danielle Gonbeau et M. Joachim Allouche pour m'avoir permis de découvrir le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée dirigé par M. Clément Sanchez envers qui je souhaite exprimer toute ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je tiens à remercier M^{me} Sylvie Lacombe, directeur de thèse, et M. Thierry Pigot, co-encadrant, pour m'avoir offert l'opportunité de poursuivre ma recherche scientifique grâce à un financement de la Région Aquitaine. Je leur suis reconnaissant pour toute la patience dont ils ont fait preuve au cours de ces trois années face à mon esprit désordonné. Cette qualité leur a souvent permis de recadrer ce travail et de lui donner une cohérence.

Cependant je tiens également à les remercier pour m'avoir fait confiance et donné une certaine liberté, me permettant d'explorer plusieurs voies sur ce sujet passionnant.

Je voudrais remercier tous les membres du laboratoire avec qui j'ai eu l'occasion de travailler de près ou de loin pendant la thèse.

Tout d'abord Maryse et Christophe, qui m'ont permis de lancer le sujet et qui m'ont fait découvrir le laboratoire et son fonctionnement dans la joie et la bonne humeur. Eddy notre célèbre verrier, travailleur de l'ombre indispensable. Sans oublier Ross Brown pour ses conseils avisés et son humour so british.

Je tiens à remercier Jany et Patricia pour leur aide très précieuse au cours de mes différentes missions ainsi que dans mes passages de commandes, que ce soit pour les produits chimiques et surtout pour les bouteilles de gaz qui nous auront donné beaucoup de mal !!

Je souhaite également remercier Patrick qui de par son poste d'ACMO m'aura beaucoup aidé dans la résolution de nombreux problèmes (encore les gaz !!).

Comme chacun sait, une thèse est un long labeur, elle nécessite par conséquent un soutien moral lors des périodes de doute. Il est toujours bon dans ces moments là de pouvoir partager ses angoisses, de discuter au sujet de mauvaises expériences ou tout simplement de partager un moment de rigolade en évoquant le nom de Don Fry. Pour tous ces moments je tiens à remercier mes camarades de bureau, plus connus sous le nom de bisounours : Malgorzata, Martine, Raed (pour tous ces conseils et ses fous rires), Vincent sans oublier PAC dont les conversations sont toujours aussi enrichissantes, ainsi que les compères du jeudi soir : Pat, Hélène, Peyo, le landais, Erwan, Thomas et bien évidemment les "branle-manette[®]" Pierre et Rémi.

Pour finir je souhaiterais finir ces remerciements par une pensée pour mes amis imaginaires qui m'ont fait passer malgré eux de très bon moments tout au long de ces trois ans, Gus, Luffy, Buckethead, Merci !

"On commence à vieillir quand on finit d'apprendre"

I	Introduction : La silice dans tous ses états	5
1	Hybrides photoactifs à base de silice	7
1.1	Propriétés de la matrice	7
1.2	Propriétés fonctionnelles et applications des matériaux hybrides	11
2	Rappels photocatalyse/photosensibilisation	21
2.1	La photocatalyse	21
2.2	La photosensibilisation	25
2.3	Les PSA conventionnels	32
2.4	Les PSA utilisés dans cette étude	35
II	Xérogels massiques : les monolithes	51
3	Les approches possibles : SG ₀ , SG ₁ , SG ₂	55
3.1	L'encapsulation – Matériaux SG ₀	57
3.2	Dérivés silylés du PSA : Matériaux SG ₂	58
3.3	Le post-greffage ou comment réaliser un matériau recyclable simplement – Matériaux SG ₁	60
3.4	Quantification des sensibilisateurs dans les matériaux SG ₁	64
3.5	Nomenclature des différents monolithes utilisés	65
4	Caractérisations	69

4.1	Étude de la porosité de la matrice	69
4.2	Caractérisation spectroscopique des xérogels	84
5	Propriétés de photo-oxydation	105
5.1	L'oxydation photosensibilisée du DMS	105
5.2	Méthodologie	107
5.3	Monolithes contenant le DBTP	110
5.4	Monolithes contenant les acridines	120
5.5	Monolithes contenant la phénazine	124
5.6	Bilan des propriétés photo-oxydantes des xérogels	126
6	Partie expérimentale	129
6.1	Synthèse des différentes molécules utilisées	129
6.2	Synthèse des xérogels	133
6.3	Greffages des PSA sur les xérogels	134
6.4	Cellule de diffusion	136
III	Les films minces de silice mésoporeux	143
7	Rappels bibliographiques sur les films minces	147
7.1	Autres méthodes d'élaboration de films minces : la voie « sol-gel »	148
7.2	Films minces mésostructurés	150
7.3	Films de silice mésoporeux hybrides	156
8	Films mésoporeux nanostructurés fonctionnalisés transparents	161
8.1	Synthèse des films hybrides mésostructurés	161
8.2	Caractérisation structurale des films mésoporeux	163
8.3	Caractérisation spectroscopique des films mésoporeux hybrides	168
8.4	Conclusion	171
9	Propriétés photo-oxydantes des films hybrides mésoporeux	173
9.1	Oxydation du DBS en mode statique	173
9.2	Oxydation du DMS en mode dynamique	177
10	Partie expérimentale	181
10.1	Appareillage	181
10.2	Synthèse des films minces	181

10.3 Tests de photo-oxydation en mode statique	183
IV Conclusion générale	187
A Spectroscopies électroniques	193
A.1 Spectroscopie UV-visible en transmission ou en réflexion diffuse	193
A.2 Spectroscopie d'émission et d'excitation de fluorescence	197
B Surface spécifique et porosité : méthode BET	199
B.1 Obtention et analyse qualitative des isothermes	199
B.2 Exploitation quantitative des résultats	202
C Ellipsoporosimétrie	207
D Diffraction des rayons X	213

Introduction générale

La protection de l'environnement et plus particulièrement le développement durable, sont des enjeux majeurs du XXI^e siècle, les médias en font à ce titre un de leurs sujets les plus récurrents. La chimie verte, concept proposé il y a une dizaine d'années par Anastas et Warner,¹ est une réponse de la communauté des chimistes pour essayer de minimiser l'impact des produits chimiques et procédés sur l'environnement et pour contrecarrer l'image négative qu'exerce la chimie dans l'esprit des populations. Parmi les douze principes fondateurs, on retrouve la limitation des quantités de solvants utilisés, les synthèses chimiques moins nocives, l'amélioration des rendements énergétiques, l'utilisation de matière première renouvelable, et la catalyse.

Dans certains cas, l'activation nécessaire à la réaction chimique peut-être réalisée par de la lumière, c'est le domaine de la photochimie. Si la lumière est naturelle la réaction s'inscrit parfaitement dans cette notion de chimie verte. Plusieurs exemples de procédés photochimiques parfois complexes sont utilisés dans la Nature (photosynthèse, vision. . .).

L'équipe de chimie physique (ECP) à l'institut pluridisciplinaire de recherche sur l'environnement et les matériaux (IPREM) développe depuis plusieurs années des matériaux hybrides à base de photosensibilisateurs supportés sur matrice de silice. Ces matériaux sont élaborés par voie sol-gel dans des conditions douces de température et de pression. Les photosensibilisateurs incorporés absorbent la lumière visible et conduisent à l'oxydation photosensibilisée de produits nauséabonds soufrés à l'interface gaz/solide par l'intermédiaire de lumière naturelle et de l'oxygène de l'air.

La méthode sol-gel quant à elle s'inscrit dans le concept de chimie douce, par l'utilisation de solvants peu toxiques et de températures faibles pour réaliser des matériaux massiques ou surfaciques à partir d'alcoxydes métalliques. Ce procédé se retrouve dans la Nature, en effet les diatomées l'utilisent pour réaliser des carapaces transparentes, rigides et poreuses. Cette méthode permet notamment de synthétiser des objets à base de silice poreuse, transparente et parfaitement inerte vis-à-vis d'autres réactions chimiques.

La conception de matériaux hybrides implique l'incorporation d'une molécule organique dans un réseau inorganique. Les liaisons s'établissant entre la molécule et le réseau sont un élément clé de la stabilité et du maintien des propriétés du matériau dans le temps.

Ce manuscrit rapporte les résultats obtenus au laboratoire au cours des trois dernières années sur l'élaboration de matériaux hybrides fonctionnels photoactifs, il décrira différentes

stratégies d'élaboration, leur caractérisation et enfin leur utilisation pour l'oxydation photosensibilisée.

La première partie rappelle brièvement le contexte historique et bibliographique de l'élaboration et de l'utilisation de matériaux hybrides à base de silice par la méthode sol-gel et donnera quelques éléments sur leur utilisation dans des domaines tels que l'optique, le biomédical et la catalyse. Des rappels sur l'oxydation photoinduite seront également donnés dans cette partie. Nous aborderons les notions de photocatalyse, de photosensibilisation et en particulier la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) par cette voie. Nous décrirons enfin les propriétés de quelques familles de photosensibilisateurs aromatiques (PSA) utilisés dans ces domaines.

Dans la deuxième partie, nous développerons plus particulièrement les stratégies d'élaboration de matériaux hybrides massiques à base de silice et de PSA. Les PSA utilisés absorbent toute la lumière visible et appartiennent à différentes familles : cyanoaromatiques, acridines et phénazines. Différents modes d'incorporation du PSA au sein de la matrice ont été utilisés. Nous avons privilégié un lien covalent entre la molécule organique et la matrice inorganique de façon à obtenir des matériaux réutilisables. La caractérisation de ces matériaux a impliqué d'une part l'étude des propriétés de la matrice et en particulier sa porosité, et d'autre part les propriétés optiques du PSA au sein de la matrice. Enfin, ces matériaux ont été utilisés pour réaliser l'oxydation photosensibilisée à l'interface gaz/solide d'un dérivé soufré nauséabond, le diméthylsulfure (DMS). Nous essaierons de corrélérer les différents modes de synthèse à l'activité de ces matériaux, et de mettre en évidence quelles sont les espèces réactives de l'oxygène (ROS) impliqués dans ces réactions d'oxydation.

Enfin, dans la dernière partie de ce document, nous avons étendu la démarche précédente à des matériaux surfaciques constitués de films minces mésoporeux nanostructurés et fonctionnalisés par des PSA. Ces résultats ont été obtenus grâce à une collaboration avec le laboratoire de chimie de la matière condensée (LCMC, Collège de France). Nous présenterons la préparation de ces films, leur caractérisation par des techniques spécifiques (diffraction des rayons X aux petits angles, ellipsoporosimétrie) et démontrerons leur photoactivité sous lumière visible en particulier pour la décontamination d'atmosphères polluées par des produits soufrés.

Première partie

Introduction : La silice dans tous ses états

CHAPITRE 1

Hybrides photoactifs à base de silice

En abordant la silice, l'opinion commune ne peut s'empêcher de penser au verre, dont elle est le constituant principal. En tant que chimistes, il nous est difficile d'utiliser le terme de verre sans imaginer notre très chère fiole contenant les divers solvants et produits, plus ou moins nocifs, qui serviront à la réalisation d'expériences hautes en couleurs et en émotions. N'est-il pas cependant réducteur en évoquant la silice de l'associer au verre et penser ainsi à un contenant, ou bien à ce solide amorphe et transparent qui nous permet d'admirer la beauté de la neige tombant sur un champ en hiver, réchauffé par le doux rayonnement d'un feu de bois ? Il est pourtant possible de « fabriquer » des matériaux autres que le verre à partir de silice avec des caractéristiques et applications différentes.

Après un bref rappel historique, ce chapitre passe en revue dans un premier temps les différentes propriétés de la silice et leurs applications dans le monde qui nous entoure, pour ensuite s'intéresser au cas plus particulier des matériaux hybrides à base de silice.

1.1 Propriétés de la matrice

Selon Socrate, toute chose peut être décrite par ses propriétés essentielles et accidentelles. Dans le cas de la silice, une propriété essentielle est sa composition : un réseau formé par des atomes de silicium liés à deux atomes d'oxygène. Les propriétés liées à ce réseau vont en induire d'autres, accidentelles, que nous appelons communément caractéristiques. Par exemple la porosité, la conductivité thermique et électrique, la transparence... Dans la suite de ce document seront traitées uniquement les propriétés

1 Hybrides photoactifs à base de silice

accidentelles de la silice, en d'autres termes les propriétés que nous pouvons contrôler et modifier sans changer l'essence même de ce composé.

Refermons cette parenthèse philosophique pour nous concentrer sur l'Histoire du verre et de la silice.

Le verre est un solide amorphe découvert et utilisé plus de 100000 ans avant J.C. Il était alors utilisé sous trois formes, toutes issues de phénomènes naturels.

L'obsidienne, d'origine volcanique, servait à faire des pointes de flèches.

Des bijoux étaient réalisés en utilisant des billes de tectite issues d'impact avec des météorites.

Enfin la fusion du sable par un éclair donne naissance aux fulgurites. Les conditions de formation de la fulgurite sont telles qu'elle se présente sous forme tubulaire, non transparente et extrêmement fragile.

Ces trois matériaux « naturels » dans le sens où ils sont formés par la nature et non issus de la main de l'Homme ne sont pas constitués de silice pure. Les premiers verres fabriqués par l'homme datent de 3000 ans avant notre ère, ils étaient alors opaques et colorés, formés par la fusion du sable en présence d'un fondant, généralement le natron (carbonate de sodium). L'utilisation de fours et de hautes températures va permettre un meilleur contrôle de la fusion du sable et conduire aux premiers verres transparents qui serviront notamment à l'imitation des pierres précieuses. Au cours des siècles suivant les techniques vont alors évoluer passant du verre soufflé au verre coulé avec des applications différentes pour chacune d'entre elles. De nos jours on rencontre principalement le verre sous les formes suivantes :

- verre de table
- verre technique (lunettes, ampoules, tube de télévision...)
- verre plat
- verre creux (bouteilles, flacons...)
- fibres de verre
- verre qualité cristal

La silice, de formule brute SiO_2 amorphe ou cristalline, fait partie des matériaux les plus abondants présents sur terre. On dénombre une dizaine de formes de silice cristalline en fonction des conditions de préparation (température et pression). Parmi celles-ci on peut citer la cristobalite (α et β), la tridymite et bien évidemment le quartz.

Toutes ces formes diffèrent par l'arrangement de leurs cristaux ; l' α -quartz étant rhomboédrique, le β -quartz hexagonal et l' α -cristobalite tétragonal. Cependant aux conditions de température et de pression normales, la seule forme stable de silice cristalline est l' α -quartz. Ses propriétés piezoélectriques particulières en font un matériau de choix en horlogerie. Le principe est simple : en réponse au stimuli électrique provoqué par une pile, le cristal de quartz vibre alors mécaniquement de façon régulière. Ces vibrations sont ensuite transformées en signal électrique également régulier servant à alimenter le moteur faisant ainsi tourner les aiguilles d'une montre. Ces propriétés sont aussi utilisées en électronique numérique et analogique où la possibilité de résonner à des fréquences précises est particulièrement appréciée. Il peut également être utilisé dans les filtres, cas par exemple des égaliseurs audio.

En raison d'une grande résistance et de son inertie chimique le quartz est le constituant majoritaire du sable. Sa température de fusion élevée (1600°C pour le quartz pur) et sa densité (> 2.6) ajoutées à une dureté élevée (7 sur l'échelle de Mohs) autorisent son utilisation dans les matériaux de construction sous forme de sable, le plus répandu étant le ciment Portland. Il est aussi utilisé pour la réalisation de sols industriels anti-usure, comme matériau de décoration, pour l'épuration d'eau et la réalisation de bunkers sur les terrains de golf. Il est également l'un des constituants de la porcelaine.

La silice amorphe quant à elle est représentée en majorité par le verre, plus particulièrement le verre sodocalcique servant à la fabrication des bouteilles, flacons et autres vitrages. Ce type de verre totalise environ 90% de la production totale du verre.²

L'industrie textile est une grande consommatrice de silice. Elle est notamment employée en tant que dessiccant : ce sont les billes empaquetées que l'on retrouve dans les poches de nos vêtements neufs. Ses bonnes propriétés mécaniques et chimiques font de la silice un matériau de choix pour l'industrie des textiles techniques. Elle y est utilisée pour sa résistance à la chaleur et sa faible densité afin d'obtenir des vêtements capables de résister à de très hautes températures tels que les combinaisons anti-feu des pompiers et les gants ignifugés. Pur ou associé au kevlar, le fil de silice est le principal constituant des objets précédemment cités ; il entre également dans la composition des joints d'étanchéité pour les gaz, les isolants électriques ainsi que les isolants de conduits de chauffage.

Dans le bâtiment la laine de verre sert d'isolant thermique. Elle est constituée de fibres

1 Hybrides photoactifs à base de silice

de verre extrêmement fines regroupées sous forme de matelas. Bien qu'elle soit un bon isolant, sa faible densité entraîne une faible inertie ce qui empêche de restituer la chaleur absorbée lors de la journée.

En raison de sa haute stabilité chimique et de sa très faible conduction, la silice est employée comme couche protectrice du silicium en microélectronique.

Elle est également utilisée dans le dentifrice pour ses propriétés abrasives, facilitant ainsi l'élimination de la plaque dentaire.

En revanche la silice organique que certaines crèmes cosmétiques prétendent contenir n'est autre que du méthyl silane triol et n'est donc pas de la silice. Pour finir, la silice colloïde est très utilisée dans l'agroalimentaire, en tant qu'agent fluidifiant (notamment dans le sucre) mais aussi comme agent de précipitation lors de la clarification du vin et des jus de fruit en lieu et place des protéines animales. Elle permet la floculation des protéines et par conséquent leur élimination par centrifugation.³

Mais ce n'est pas tout, trois caractéristiques principales de la silice entraînent une très large utilisation dans nombre de domaines.

L'inertie chimique et la résistance mécanique

La grande inertie chimique de la silice vient de la liaison Si-O très forte (452 kJ mol^{-1} contre 411 kJ mol^{-1} pour une liaison C-H et 358 kJ mol^{-1} pour une liaison C-O). Cette propriété autorise son utilisation dans des applications courantes sous la forme de verre sodocalcique. Ses capacités d'adsorption spécifiques, permettant de séparer les composés en font un matériau de choix pour la réalisation de colonnes de chromatographie. L'inertie chimique de la silice et sa résistance mécanique sont particulièrement appréciées car elle n'altère pas la nature chimique des composés séparés et différents solvants peuvent être utilisés.

La silice obtenue par précipitation est utilisée pour le renforcement de produit aux propriétés d'élastomères tels que les pneumatiques de voiture, les semelles de chaussures, les tapis roulants...⁴

Transparence

Les applications en optique de la silice découlent de sa transparence. Citons par exemple les microscopes, les télescopes et bien évidemment les lunettes de vue. Son indice

de réfraction modifiable en fait un composé quasi indispensable dans la fabrication de fibres optiques. Cette application ainsi que celles liées au domaine de l'opto-électronique où la silice est omniprésente sont traitées dans le chapitre suivant.

Porosité

La porosité de la silice peut être contrôlée par la méthode de synthèse « sol-gel » qui est apparentée à de la chimie douce. Il est ainsi possible d'obtenir des matériaux d'une grande porosité pouvant être légers (cas des aérogels) conduisant à un produit final ayant une grande capacité de stockage pour un poids minime. La réalisation et les applications de ce type de matériaux seront développées au chapitre suivant.

Récemment, Galarneau *et al.* ont montré l'importance de particules de silice hautement poreuses et ordonnées pour la réalisation de colonnes de chromatographie liquide haute performance (HPLC).⁵

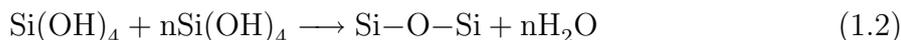
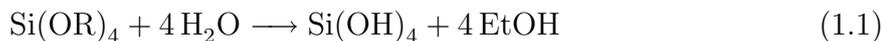
1.2 Propriétés fonctionnelles et applications des matériaux hybrides

Un matériau est qualifié d'hybride lorsqu'il est à la fois composé d'une partie organique et d'une partie inorganique. Dans le cas de ce travail, la partie inorganique est constituée par la silice, la partie organique quant à elle peut être constituée de diverses molécules conférant au réseau de silice des propriétés particulières. Cette fonctionnalisation de la silice pour conduire à des matériaux hybrides organique-inorganique fait l'objet de nombreuses recherches depuis le début des années quatre-vingts.⁶⁻⁸ Les applications sont à la fois liées à la matrice et à la fonction utilisée. La matrice, comme nous venons de le voir dans le paragraphe précédent, peut être modifiée par les conditions de synthèse. La fonction quant à elle permet des applications couvrant un vaste domaine,⁹ allant de la catalyse¹⁰ aux capteurs¹¹ en passant par les lasers¹² et les matériaux photovoltaïques par exemple.¹³

Il existe de nombreuses matrices permettant d'élaborer des matériaux hybrides, parmi lesquelles on peut citer les zéolites, les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et les matériaux issus de la synthèse sol-gel à partir de différents précurseurs métalliques (Si, Ti, Zn...). La suite de ce document est consacrée à la silice obtenue par voie sol-gel.

La technique sol-gel est apparentée au concept de « chimie douce » de par l'utilisation de solvants généralement peu toxiques et de températures peu élevées (inférieures à 150°C), le tout à pression atmosphérique.¹⁴

La technique repose sur deux réactions principales : l'hydrolyse (Éq-1.1) et la condensation (Éq-1.2) d'un précurseur moléculaire.



Celui-ci est constitué d'un atome de métal ou métalloïde (silicium dans notre cas) lié à quatre atomes d'oxygène. Lorsque le groupement porté par le silicium est un dérivé alcoolique, on parle d'éther silicique. La première synthèse sol-gel conduisant à un matériau analogue au verre sans passer par la phase de fusion du sable remonte au XIX^e siècle. C'est J.J. EBELMEN qui lors d'une séance à l'académie des sciences décrit pour la première fois l'observation suivante :

Sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide.

J.J EBELMEN, Académie des Sciences, 25 Août 1845

Partant d'un précurseur de silice, appelé alcoxyde, en présence d'un mélange d'eau et d'alcool il est possible de créer un réseau de silice condensée par simple polymérisation.

Ce mode de synthèse permet l'élaboration de matériaux hybrides selon deux grandes familles. Il est en effet facile d'obtenir un matériau hybride soit en insérant une molécule organique dans le réseau de silice – matériaux hybrides de classe I – soit en greffant cette molécule organique au réseau – matériaux hybrides de classe II. Les matériaux de classe I s'obtiennent après l'insertion dans le sol de départ de la molécule organique. Celle-ci sera alors encapsulée par le réseau au cours de sa formation. Les matériaux de classe II quant à eux peuvent être obtenus en ajoutant au sol de départ des dérivés triéthoxysilylés qui ont la particularité de posséder à la fois un atome de silicium mais également un dérivé ou une fonction organique.

Place des ORMOCER[®]s

Les ORMOCER[®]s (ORganically MOdified CERamic) s'incrivent dans la catégorie des matériaux hybrides de classe II, une liaison forte de type covalente ou ionocovalente relie la matrice inorganique et la molécule organique. Cette catégorie de matériau est issue des ORMOSILs (ORganically MOdified SILica), développée en Allemagne au Fraunhofer-Institut für Silicatiforschung ISC et a fait l'objet de nombreux brevets. La silice est généralement utilisée comme matrice inorganique. Ce sont alors des dérivé alkoxy-silylés qui constituent les précurseurs du réseau. La formule générale de ces précurseurs est du type $R'_nSi(OR)_{4-n}$ (n étant égal à 1,2 ou 3) ou $(OR)_3Si-R''-Si(OR)_3$.

Le groupement R' confère au réseau inorganique des propriétés particulières telles que l'hydrophobie, la modification de l'indice de réfraction. . . Ce groupement peut également servir de point d'ancrage pour l'insertion d'autres molécules organiques. Le tableau 1.1 présente quelques dérivés alkoxy-silylés servant soit à la modification du réseau, soit à son élaboration.

Les modificateurs de réseau sont caractérisés par une liaison non hydrolysable entre le silicium et le groupement organique. Si la partie organique peut réagir avec elle-même ou avec un monomère polymérisable (fonctions époxy ou vinyl par exemple) alors cette molécule est un formeur de réseau.

Le groupement R'' (dans $(OR)_3Si-R''-Si(OR)_3$) est un polymère apportant certaines propriétés supplémentaires au réseau. Le polydiméthylsiloxane et le polyoxopropylène en sont de bons exemples (Fig-1.1).

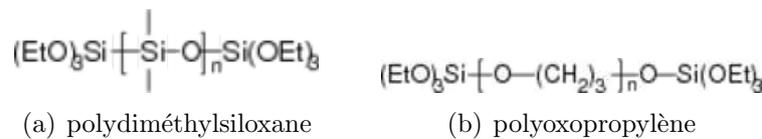
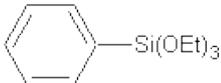
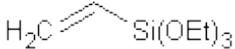
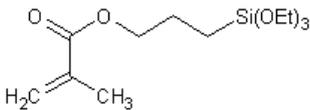
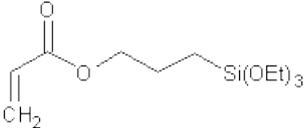


FIG. 1.1: Deux exemples de formeurs de réseau avec un groupement R'' polymère.

Les domaines d'application des ORMOCER[®]s sont variés et dépendent de la molécule introduite.

Les différentes méthodes de coating, ou trempage (dip, spray ou spin-coating), sont utilisées pour revêtir des surfaces afin de les décorer ou les protéger. Ces méthodes seront

1 Hybrides photoactifs à base de silice

Modificateurs de réseau	Formeurs de réseau
<p>Propyltriéthoxysilane</p> 	<p><i>N</i>-(3-Triéthoxysilylpropyl)pyrrole</p> 
<p>Phényltriéthoxysilane</p> 	<p>Vinyltriéthoxysilane</p> 
<p>Aminopropyltriéthoxysilane</p> 	<p>Méthacryloxypropyltriéthoxysilane</p> 
<p>Mercaptopropyltriéthoxysilane</p> 	<p>3-(Triméthoxysilyl)propylacrylate</p> 
<p>Isocyanatopropyltriéthoxysilane</p> 	<p>3-(Glycidoxypropyl)triéthoxysilane</p> 

TAB. 1.1: Exemples de dérivés alcoxysilylés servant soit de modificateur de réseau (colonne de gauche) soit de formeurs de réseau (colonne de droite).⁹

détaillées dans la dernière partie de ce manuscrit.^{15,16}

Les hybrides peuvent également être utilisés dans le domaine médical. En effet, la dureté ainsi que l'élasticité et la résistance à la chaleur sont des propriétés de certains composites ORMOCER[®] leur ouvrant la voie vers des applications dentaires. Les dentistes peuvent facilement les injecter dans des cavités et activer leur polymérisation sous irradiation.^{17,18}

Les gels de silice hybride peuvent également être utilisés comme électrolytes dans les batteries Li-polymère. De bons résultats en terme de conductivité et de stabilité électrochimique ont été obtenus, ouvrant la voie vers des batteries à base de films souples.¹⁹⁻²¹ Pour finir, les ORMOCERs peuvent servir de membranes échangeuses de protons dans les piles à combustible,^{22,23} ainsi que d'adhésifs.²⁴

1.2.1 Applications optiques des matériaux hybrides à base de silice

Les applications optiques des hybrides à base de silice sont nombreuses. L'utilisation d'une matrice transparente et l'ajout d'un chromophore ouvre la voie vers des matériaux colorés, décoratifs ou fonctionnels.

L'incorporation de molécules organiques au sein de la matrice inorganique de silice permet notamment de fabriquer des systèmes lasers. Des matrices dopées avec des colorants organiques ont été synthétisées par Avnir et col.²⁵ au début des années 80. Il a été démontré que la silice permet de piéger une grande quantité de colorant sans altérer ses propriétés optiques, la photostabilité du colorant étant plus élevée dans le xérogel que dans l'eau. Cette association entre matrice inorganique et colorant organique a permis d'entrevoir des applications dans le domaine de l'optique non linéaire en fabricant des lasers à colorant solides. Cependant, plusieurs années se sont écoulées à partir des travaux d'Avnir avant de voir apparaître les premières émissions laser dans des matériaux sol-gel.²⁶ En effet, les problèmes liés à la transparence, à la faible rugosité de surface (< à quelques nanomètres) et à l'absence de diffusion de lumière dans le matériau ont du être solutionnés avant l'apparition de tels systèmes.

Le domaine des diodes électroluminescentes organiques – OLED – a également bénéficié

des avancées effectuées dans les matériaux hybrides à base de silice. Il existe principalement deux façons d'introduire la partie organique des OLED :

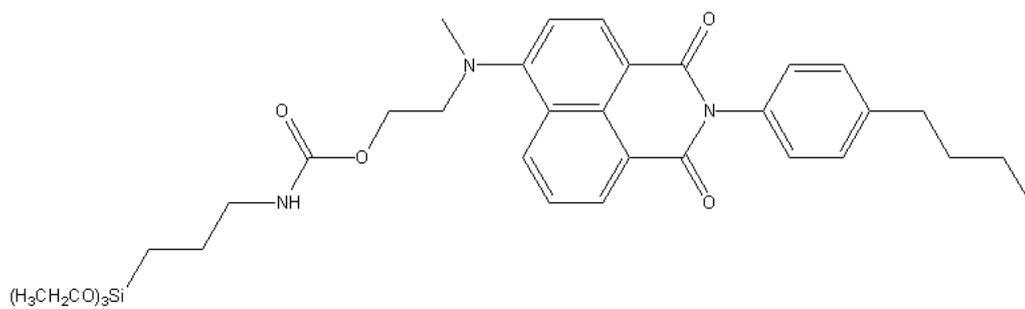
- l'ajout de polymères
- l'ajout de petites molécules organiques

L'utilisation de molécules organiques dans les OLED présente deux problèmes majeurs en fonction de leur choix. Les polymères présentant de bonnes propriétés en terme de transport de charges sont difficiles à synthétiser tandis que l'utilisation de petites molécules organiques conduit à une cristallisation durant le fonctionnement de la diode, en raison d'une faible température de transition vitreuse.

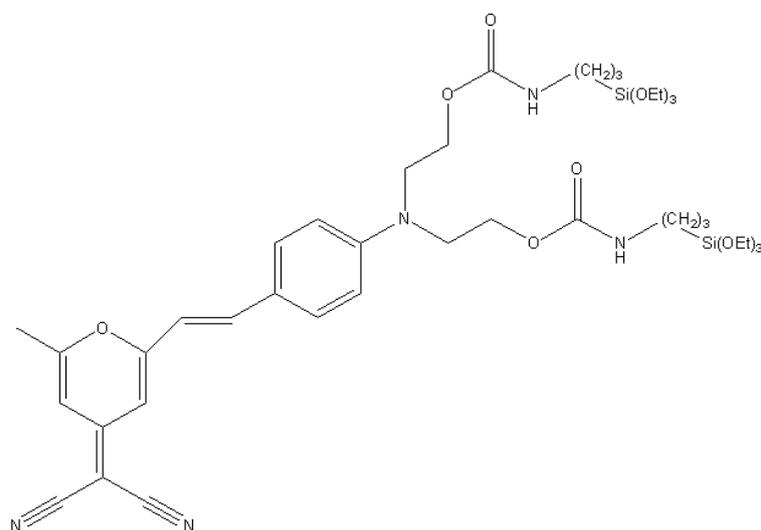
La synthèse sol-gel à partir de molécules organiques modifiées par des groupements silyles devient particulièrement intéressante. Le matériau ainsi synthétisé présente les avantages en terme de stabilité chimique et résistance mécanique des xérogels, avec les propriétés d'émission et de transport de charge des molécules utilisées. De plus il est possible par cette technique d'obtenir des matériaux multicouches en s'affranchissant des problèmes de resolubilisation généralement rencontrés avec des matériaux à base de polymère. De nouvelles diodes électroluminescentes hybrides organique/inorganique ont ainsi été obtenues par Boilot et col.²⁷⁻²⁹ La figure 1.2 présente quelques exemples de molécules utilisées dans les OLED.

L'utilisation de deux familles particulières de colorants organiques conduit à des matériaux photochromes ayant des propriétés de stockage de données optiques ou de photocommutation. Les spiroxazines ou les spiropyranes conduisent à des matériaux photocommutables de par leur faculté à changer de conformation rapidement sous irradiation. En revanche le diaryléthène et le dithiényléthène qui présentent des isomérisations réversibles et stables sous irradiation – ne conduisant pas à une décoloration à température ambiante – sont utilisés pour réaliser des matériaux applicables au stockage de données.³⁰

Certains colorants ont la particularité d'absorber davantage de lumière à l'état excité qu'à l'état fondamental. Ainsi ces molécules deviennent moins transparentes à mesure que l'intensité lumineuse augmente. Cette propriété est utilisée pour réaliser des matériaux qualifiés de « limitateurs optiques ». Des matrices hybrides à base de silice l'intérieur desquelles ont été introduites des molécules de phthalocyanine ou de fullerène ont fait l'objet de premières études dans le domaine. Les colorants étant seulement encapsulés, l'activité des matériaux était limitée par la faible quantité de chromophores présents dans le milieu.³¹ Des études plus récentes ont permis de montrer l'importance



(a) green



(b) orange

FIG. 1.2: Deux molécules de précurseurs alcoxysilylées présentant une émission dans le vert 1.2(a) et dans l'orange 1.2(b).^{27, 29}

du greffage des colorants dans la matrice sur l'activité résultante du matériau,³² la fonctionnalisation du fullerène par un alkoxy silane a permis d'accroître sa solubilité dans des solvants polaires et par conséquent la quantité insérée dans la matrice de silice. Des films multicouches de silice-fullerène présentent de très bonnes propriétés de limiteur optique dans l'infra-rouge et le proche infra-rouge, rendant possible une commercialisation de matériaux élaborés selon ce principe.

Les hybrides tels que les ORMOCER[®]s sont également présents dans le monde de l'optoélectronique. Ce domaine nécessite l'utilisation de matériaux présentant une faible absorption dans le proche infrarouge (1320-1550 nm). Dans le cas d'hybrides à base de silice, la faible absorption dans ce domaine de longueurs d'ondes est atteinte en limitant le nombre de groupement Si-OH. Pour ce faire l'emploi de fonctions dites « encombrantes » favorisant l'alkoxylation est nécessaire. Ainsi, en mélangeant du diphénylsilane (encombrant et possédant de bonnes propriétés optiques) et du 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (polymérisable sous irradiation UV), Popall et al sont parvenus à réaliser des interrupteurs optiques digitaux (DOS) avec des temps de réponse de l'ordre de 3 ms.³³

Pour finir sur cette partie non exhaustive concernant les applications optiques des hybrides à base de silice, citons le cas des capteurs optiques. En raison de son inertie chimique, de sa grande stabilité photochimique et thermique ainsi que de ses propriétés physiques modifiables, la matrice sol-gel est l'hôte idéal pour l'insertion de molécules capables de réagir à un changement d'environnement. Le chromophore ainsi inséré fait office de capteur optique. Le mercure ainsi que d'autres cations métalliques ont ainsi pu être détectés en utilisant de la silice contenant un fluorophore greffé.³⁴

1.2.2 Applications biomédicales

Le monde médical est également intéressé par les matériaux hybrides à base de silice. L'inertie de la silice est telle qu'aucune réaction de rejet n'a lieu lorsque celle-ci est introduite dans l'organisme. Des colorants encapsulés ou greffés à des nanoparticules de silice peuvent s'avérer particulièrement utiles pour le traitement de cellules cancéreuses grâce à leurs propriétés photo-oxydantes. Des nanoparticules contenant un sensibilisateur (voir chapitre suivant) ont montré une activité *in vitro* face à des cellules cancéreuses sous irradiation à 650 nm.³⁵ Plus récemment des chercheurs américains ont montré l'efficacité de nanoparticules de silice contenant un sensibilisateur greffé.³⁶ Ces matériaux présentent l'avantage de ne pas « relarguer » le colorant dans le milieu, tout en conservant ses

propriétés photooxydantes. Des nanoparticules portant un agent de ciblage et un agent capable de détruire les cellules cancéreuses ont été mises au point par des chercheurs de Chicago. La forte vascularisation des cellules cancéreuses (angiogenèse) facilite l'accès à ce type de nanoparticules une fois injectées dans l'organisme et améliore leur efficacité.

1.2.3 Applications en catalyse et photocatalyse

Depuis la fin des années 90, un important champ d'application de la silice concerne son application en catalyse. Brunel *et al.* ont démontré l'importance d'une silice organisée et fonctionnalisée dans des réactions de synthèse catalysées, notamment grâce à de grandes surfaces spécifiques (de l'ordre de $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) et de larges volumes mésoporeux permettant d'augmenter la réactivité de surface entre le catalyseur et les réactifs.³⁷⁻³⁹

Récemment El Kadib *et al.* ont élaboré des microréacteurs hybrides à base de silice fonctionnalisée par des groupements amine ou acide sulfonique, utilisables en chimie fine dans des réactions catalysées à l'interface liquide/solide. Les matériaux ainsi réalisés présentent une double porosité, micrométrique et nanométrique leur conférant une activité catalytique plus importante que des catalyseurs sous forme de poudres ou de monolithes pour des réactions de Knoevenagel et de transestérification, par exemple.⁴⁰

L'utilisation de lumière en catalyse conduit au domaine de la photocatalyse, largement dominé par le dioxyde de titane. L'emploi de photosensibilisateurs aromatiques (PSA) en lieu et place du semi-conducteur, associé à l'oxygène, donne lieu à l'oxydation photosensibilisée.

Le greffage de PSA sur silice a permis de réaliser des réactions de photo-oxydation en solution. C'est le cas par exemple des fullerènes, des porphyrines ou des phthalocyanines sur silice (traités plus loin page 33). Au laboratoire, les premiers travaux en collaboration avec l'équipe de Jean-Philippe Soumillion à Louvain la Neuve ont concerné la synthèse de 9,10-dicyanoanthracène (DCA) greffé sur silice et les applications de ces matériaux pour la photo-oxydation en solution.⁴¹ Cependant les difficultés d'accès au précurseur greffable du DCA nous ont amenés à utiliser d'autres sensibilisateurs dont les dérivés greffables étaient soit commerciaux, soit plus faciles d'accès.

Ces nouveaux sensibilisateurs ont été comparés en solution homogène.⁴² Dans une deuxième étape, ces sensibilisateurs ont été greffés sur des poudres de silice commerciale et l'efficacité des matériaux évaluée pour la photo-oxydation à l'interface solide-liquide.⁴³ Enfin, un développement original a consisté à incorporer ces photosensibilisateurs dans

1 Hybrides photoactifs à base de silice

des xérogels de silice transparents et poreux dont les dimensions ont permis leur mise en œuvre à l'interface gaz-solide. Ces premiers travaux ont permis de démontrer l'efficacité du procédé de photosensibilisation pour l'oxydation de sulfures en phase gazeuse.^{44,45}

CHAPITRE 2

Rappels photocatalyse/photosensibilisation

La photochimie – branche de la chimie relative aux effets chimiques de la lumière – recouvre un vaste domaine dont ce manuscrit ne fait qu’explorer une infime partie, celle de l’oxydation photo-induite. Ce type de réaction peut avoir lieu selon trois modes différents :

- la photocatalyse
- la photosensibilisation
- l’oxydation par photolyse non sensibilisée.

Les deux premières techniques sont caractérisées notamment par la formation d’espèces réactives de l’oxygène (ROS), telles que le radical anion superoxyde ($O_2^{\bullet-}$), le radical hydroxyle (HO^{\bullet}) et l’oxygène singulet (1O_2), entraînant à leur tour les réactions d’oxydation.

Nous ne traiterons pas ici de la dernière méthode qui ne fait pas appel à un catalyseur ou à un sensibilisateur, mais à la rupture directe de liaisons par absorption de photons de courte longueur d’onde et à la réaction des radicaux formés avec l’oxygène dans son état fondamental.

2.1 La photocatalyse

Le terme photocatalyse est issu des mots grecs fotos (φωτος) et katalusis (κατάλυσις). Le premier désigne la lumière et la clarté en général tandis que le second désigne à l’origine une dissolution ou une décomposition. De nos jours la définition exacte serait plutôt : l’action d’une substance qui, par sa présence, amorce ou facilite une réaction

2 Rappels photocatalyse/photosensibilisation

chimique et se retrouve inaltérée à la fin du processus. On déduit de cette parenthèse étymologique une définition de la photocatalyse qui réside donc dans l'utilisation de l'énergie lumineuse pour mener à bien une réaction chimique non réalisable à l'obscurité. La définition retenue par les scientifiques est la suivante : l'accélération d'une réaction photo-induite par l'action d'un catalyseur.⁴⁶

Ce dernier est généralement un semi-conducteur, le dioxyde de titane (TiO_2) étant le plus utilisé. La particularité principale d'un semi-conducteur est de présenter un saut énergétique, appelé aussi transition interdite (ou gap), entre sa bande de valence et sa bande de conduction. L'absorption d'un photon d'énergie au moins égale à ce gap entraîne l'occupation par un électron d'une orbitale vacante de la bande de conduction, créant ainsi une paire électron-trou. L'électron (e^-) et le trou (h^+) ainsi formés vont pouvoir réagir avec les molécules adsorbées à la surface du semi-conducteur pour donner des espèces radicalaires : il s'agit de réactions d'oxydo-réduction gouvernées par les potentiels rédox des réactifs adsorbés et par la position des bandes de valence et de conduction du semi-conducteur (Fig-2.1).

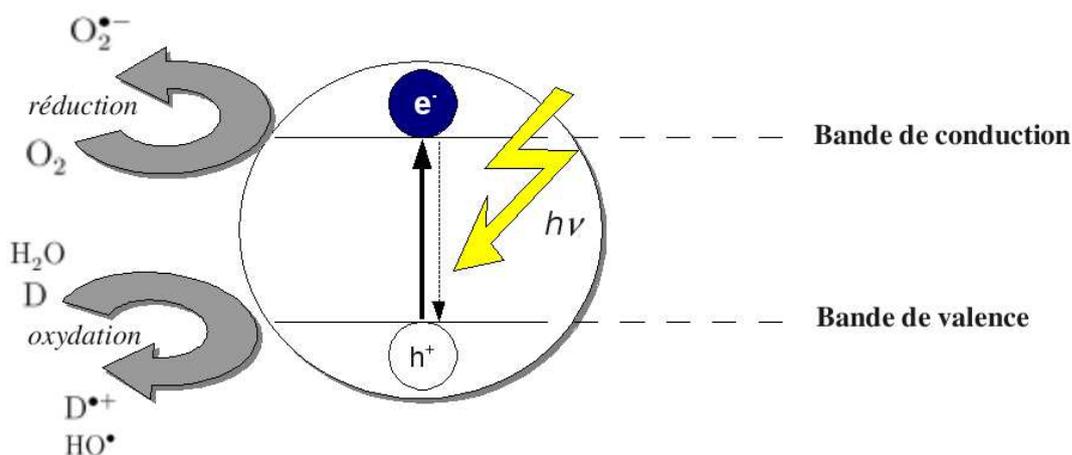


FIG. 2.1: Schéma du mécanisme photocatalytique sur un semi-conducteur. D correspond à une molécule donneur d'électron adsorbée à la surface du catalyseur. La flèche en pointillés symbolise la recombinaison de la paire électron-trou limitant l'efficacité du processus global.

Le gap énergétique est donc à la base du processus de photocatalyse, sa largeur déterminant la longueur d'onde à partir de laquelle le semi-conducteur est actif. Dans le cas du TiO_2 ce gap vaut 3,2 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde d'absorption de 388 nm. Il existe plusieurs oxydes ou sulfures semi-conducteurs dont les propriétés correspondent à celles d'un photocatalyseur (Tab-2.1).

Semi-conducteurs	Saut énergétique (eV)	Absorption (nm)
TiO ₂	3,2	388
SnO ₂	3,8	326
ZnO	3,2	388
WO ₃	2,8	443
CdS	2,5	496
CdSe	1,7	729

TAB. 2.1: Valeur des sauts énergétiques entre les bandes de valence et de conduction de différents semi-conducteurs

Le dioxyde de titane qui présente un saut énergétique relativement important, le rendant peu actif à la seule lumière solaire, demeure le plus intéressant. En effet, il est inerte, non toxique, bon marché et surtout peu sensible aux phénomènes de corrosion photochimique.

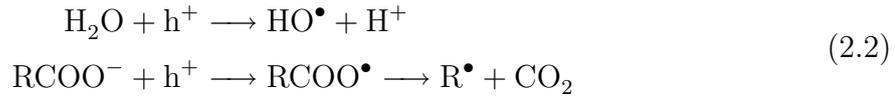
Suite à l'absorption d'un photon d'énergie suffisante (Éq-2.1), plusieurs réactions d'oxydo-réduction peuvent avoir lieu à la surface du TiO₂.



En effet la paire électron-trou ainsi créée peut réagir avec les substrats adsorbés à la surface du semi-conducteur. Les trous chargés positivement peuvent oxyder certaines espèces adsorbées telles que l'eau ou les composés organiques en fonction du potentiel de réduction du donneur et de la position énergétique de la bande de valence du semi-

2 Rappels photocatalyse/photosensibilisation

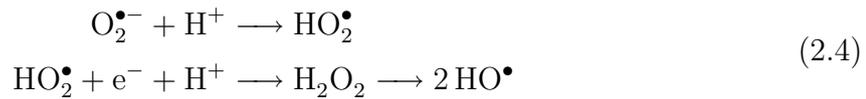
conducteur (Éq-2.2).



La position de la bande de conduction du TiO_2 varie en milieu aqueux avec le pH (-0,1 V à pH = 1, *vs* électrode au calomel saturée, ECS) et varie également avec le solvant. Un déplacement vers les potentiels négatifs est observé dans les solvants organiques inertes (-1,25 V dans l'acétonitrile *vs* ECS). Dans ces conditions, les électrons de la bande de conduction peuvent réagir par exemple avec l'oxygène pour former le radical anion superoxyde (Éq-2.3).



En présence de protons adsorbés, ce radical anion peut former un radical hydroperoxyde qui peut à son tour réagir pour conduire au peroxyde d'hydrogène. Celui-ci peut alors se décomposer en radical hydroxyle (Éq-2.4).



Les espèces ainsi générées (HO^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$, R^\bullet) peuvent réagir avec d'autres composés adsorbés à la surface du dioxyde de titane, conduisant souvent à une minéralisation complète de ceux-ci.

Le TiO_2 est donc un excellent photocatalyseur. Cependant il présente deux défauts majeurs qui peuvent être partiellement solutionnés en modifiant la structure de celui-ci. En premier lieu, ce semi-conducteur présente une absorption à des longueurs d'ondes inférieures à 390 nm, rendant ce matériau faiblement actif sous irradiation solaire. En effet il ne recouvre que 3 à 5% du spectre d'émission solaire. Il est toutefois possible d'agir sur cette caractéristique en modifiant le réseau de TiO_2 notamment par dopage avec des atomes d'azote ou en l'associant à un colorant.

Le second inconvénient du dioxyde de titane est sa faible surface spécifique. Par exemple, le matériau de référence, le P25 commercialisé par la société Degussa, présente une surface spécifique de l'ordre de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Or la photocatalyse pour être pleinement efficace nécessite une grande surface spécifique, synonyme de grande surface de contact entre le semi-conducteur et les espèces à oxyder.

Ainsi l'oxydation photosensibilisée utilisant des matériaux hybrides à base de silice et de PSA peut être une bonne alternative/complémentarité à l'utilisation de TiO_2 . L'utilisation de silice comme matrice permet de contrôler la porosité et les molécules organiques (PSA) permettent quant à elles un meilleur recouvrement du spectre d'émission solaire. Cependant, on peut s'attendre à des mécanismes différents de la photocatalyse comme nous allons le voir dans la suite.

2.2 La photosensibilisation

La photosensibilisation est définie comme étant un procédé par lequel un changement photochimique ou un processus photophysique a lieu sur une entité (moléculaire) comme le résultat d'une absorption initiale de radiation par une autre entité (moléculaire) appelée photosensibilisateur.⁴⁶

Bien que ne faisant pas partie du domaine de l'oxydation photoinduite – objet de ce manuscrit –, la photosynthèse est un très bon exemple de réaction induite par la lumière. En effet, les plantes réalisent la photosynthèse en absorbant l'énergie lumineuse nécessaire à la fabrication de leur matière organique à partir de carbone minéral (CO_2) et d'eau. L'alkahest de ce procédé n'est autre que la chlorophylle, photosensibilisateur de la famille des porphyrines. Le rôle de la chlorophylle présente dans les chloroplastes de la plante est d'absorber l'énergie lumineuse et de l'utiliser dans son processus de croissance par différents processus de transfert d'énergie et d'électrons.

Les matériaux hybrides résultant de la combinaison d'un photosensibilisateur (générateur de ROS) et d'une matrice support sont donc de bons candidats par rapport aux photocatalyseurs à base de TiO_2 . Selon leur taille et leur forme, ils pourront être utilisés avec des substrats liquides ou gazeux. Pour les raisons évoquées dans le chapitre précédent (porosité modulable, transparence, inertie), le support de choix en photooxydation est la silice. Selon leur structure, ils sont capables de former deux types d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) : l'anion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ et l'oxygène singulet $^1\text{O}_2$. Ces deux espèces sont obtenues respectivement par transfert d'électron et d'énergie entre le photosensibilisateur et l'oxygène comme nous allons le voir.

Il convient de s'attarder un moment sur les mécanismes d'oxydation photosensibilisée afin de comprendre la formation de ces deux ROS. Après avoir absorbé l'énergie d'un photon, le (PSA) se retrouve dans un état excité – le plus souvent singulet – (Eq-2.5).



Il peut alors réagir selon deux modes présentés dans les figures 2.2 et 2.4 issues des travaux de G.J. Kavarnos et N.J. Turro.⁴⁷ Les auteurs ont défini le terme de transfert d'électron et d'énergie comme étant le passage d'électrons des orbitales occupées vers les orbitales vacantes du P.S.A et du réactif. Le P.S.A peut être soit donneur (D) soit accepteur (A) d'électrons (Fig-2.2).

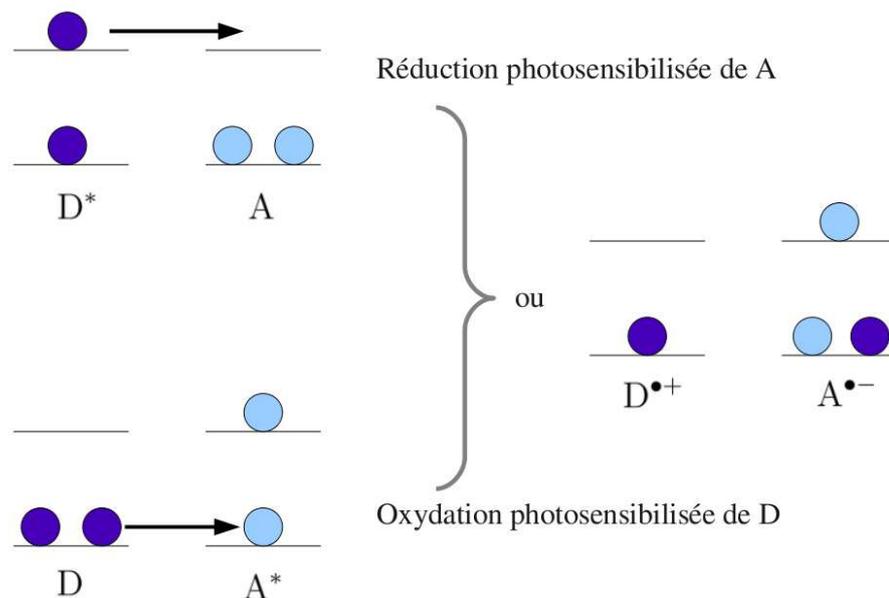


FIG. 2.2: Transfert d'électron entre la molécule de sensibilisateur, D (en haut) ou A (en bas), et un réactif, résultant d'une interaction inférieure à 10Å (mécanisme de type I).

Le cas du **transfert d'électron**, mécanisme de type I, est une réaction qui met en jeu un seul électron. Cette réaction est également appelée P.E.T. (Photoinduced Electron Transfer). La mise en jeu de cet électron se fait selon deux modes d'action différents selon la nature de l'espèce excitée :

- le donneur à l'état excité transfère son électron vers un niveau vacant de l'accepteur (Fig-2.2 haut).
- le donneur à l'état fondamental transfère un de ces électrons vers un niveau fondamental déficient en électron de l'accepteur excité (Fig-2.2 bas).

Ces deux processus conduisent à des espèces radicalaires, un radical anion issu de l'accepteur et un radical cation issu du donneur.

Comme pour les semi-conducteurs métalliques, les réactions de transfert d'électron sont gouvernées par les potentiels d'oxydo-réduction des photosensibilisateurs à l'état

fondamental et excité. En effet, en fonction de son potentiel rédox, il est possible qu'une fois excité le PSA soit un oxydant fort (couple PSA^*/PSA). Par ailleurs, le photosensibilisateur réduit ($\text{PSA}^{\bullet-}$) est un réducteur puissant dans le couple $\text{PSA}/\text{PSA}^{\bullet-}$ (Fig-2.3).

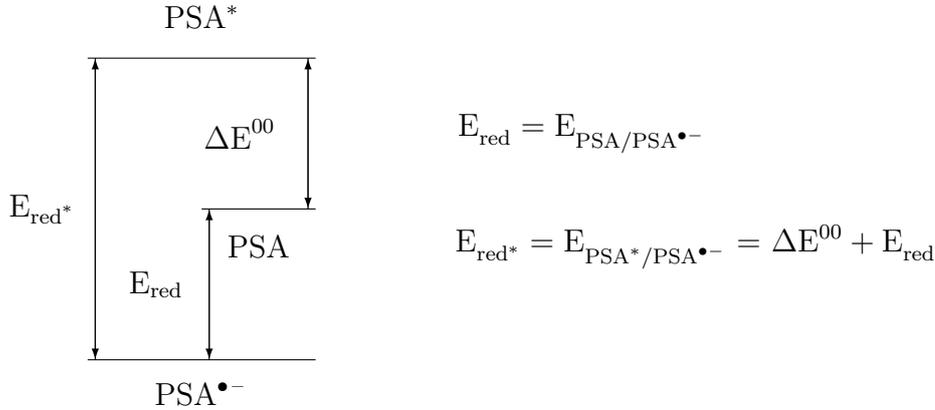


FIG. 2.3: Représentation schématique des niveaux énergétiques du photosensibilisateur à l'état fondamental (PSA), à l'état excité (PSA^*) et sous forme de radical anion ($\text{PSA}^{\bullet-}$).

Certains photosensibilisateurs, que nous décrivons plus tard, peuvent ainsi former une espèce radical anion, qui par son caractère réducteur puissant peut conduire à la formation du radical anion superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$), (Eq-2.8, page 28).

Le transfert d'énergie, mécanisme de type II, fait pour sa part intervenir deux autres processus (Fig-2.4) :

- soit un mécanisme d'échange d'électrons reposant sur deux transferts indépendants. Le donneur excité retrouve alors son état fondamental, l'accepteur étant à son tour à l'état excité. Ce type d'échange intervient sur des distances relativement courtes, inférieures au nanomètre.
- soit une interaction dipôle-dipôle entre le donneur excité et l'accepteur à l'état fondamental. Si l'état excité du donneur est plus haut en énergie que l'état excité de l'accepteur alors le transfert énergétique a lieu pour donner une nouvelle fois l'accepteur à l'état excité et le donneur à l'état fondamental.

Pour conclure, une fois excité, le PSA peut interagir avec son environnement soit par transfert d'électron



soit par échange d'énergie



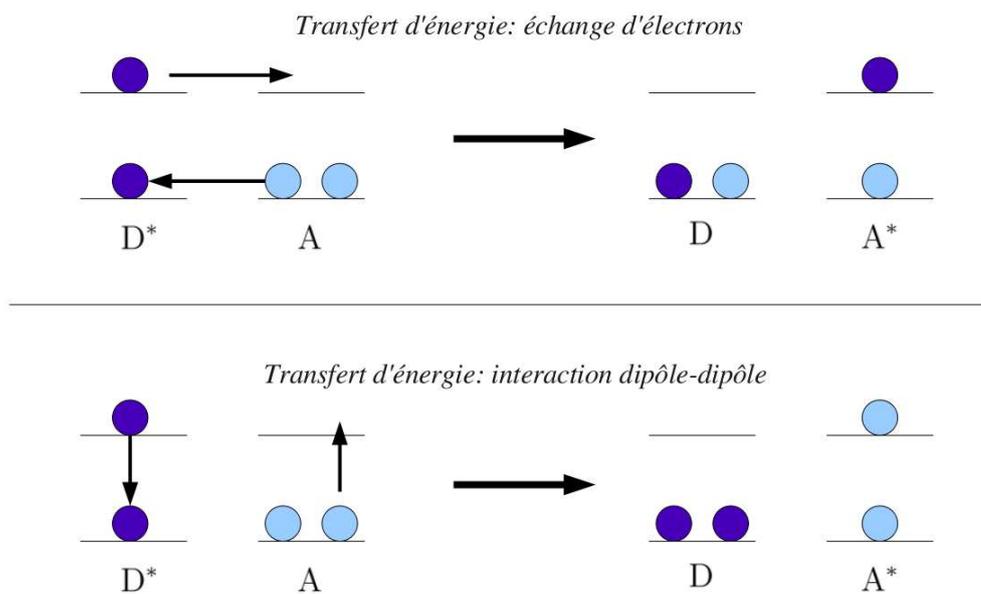
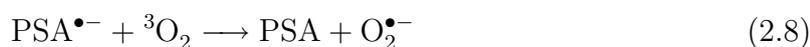


FIG. 2.4: Transfert d'énergie entre le sensibilisateur excité (ici D), et une autre molécule (A) en fonction de la distance intermoléculaire. Echange électronique pour une distance inférieure à 10\AA et interaction dipôle-dipôle pour une distance supérieure à 10\AA .

Le transfert d'électron (cf Fig-2.2) et le transfert d'énergie par échange électronique (cf Fig-2.4) requièrent une interpénétration des nuages électroniques des deux espèces concernées (donneur et accepteur). Ainsi, ces réactions ne pourront avoir lieu que sur de faibles distances – typiquement inférieures à 10\AA – du fait de la nécessité d'une collision entre celles-ci. En revanche, le transfert d'énergie par interaction dipôle-dipôle nécessite un recouvrement entre les spectres d'émission de D^* et d'absorption de A car il procède par un couplage vibrationnel.⁴⁸ Un tel couplage peut se produire à grande distance, entre 10 et 100\AA , car il ne nécessite pas de collisions entre les molécules.⁴⁷

Génération de ROS : cas de l'anion superoxyde

En fonction de sa structure et de son potentiel d'oxydo-réduction, l'espèce $\text{PSA}^{\bullet-}$ (Éq-2.6) peut réagir avec l'oxygène à l'état fondamental pour former le radical anion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$.



Plusieurs réactions sont alors possible :

- entre l'anion superoxyde et le radical cation

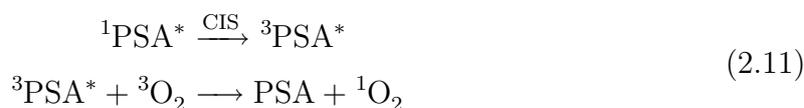


- entre le radical cation et l'oxygène à l'état fondamental



Génération de ROS : cas de l'oxygène singulet

Le sensibilisateur à l'état excité sous forme singulet, peut subir un croisement inter-système pour conduire au sensibilisateur excité à l'état triplet (diagramme de Perrin-Jablonski, Fig-2.5). Il peut alors interagir directement, si ses niveaux énergétiques le permettent, avec l'oxygène à l'état fondamental – également sous forme de triplet. Cette interaction n'est autre qu'un transfert énergétique entre ${}^3\text{PSA}^*$ et ${}^3\text{O}_2$ (Eq. 2.11).



L'état excité singulet ${}^1\Sigma_g^+$ de l'oxygène ainsi formé a une durée de vie très courte et peut soit revenir à l'état fondamental (${}^3\Sigma_g^-$) soit atteindre l'état singulet ${}^1\Delta_g$ qui n'est autre que l'état excité réactif de l'oxygène.

La détection de l'oxygène singulet peut se faire par des méthodes chimiques – addition spécifique sur certains composés tels que le diphénylisobenzofurane (DPBF) – ou spectroscopiques. Il s'agit dans ce dernier cas d'observer l'émission de l'oxygène singulet à 1270 nm (la phénalénone étant prise comme référence pour mesurer les rendements quantiques relatifs de production d'oxygène singulet).⁴⁹

L'oxygène singulet est une espèce réactive extrêmement dépendante de son environnement. Le tableau 2.2 donne les durées de vie de cette espèce en fonction du solvant.

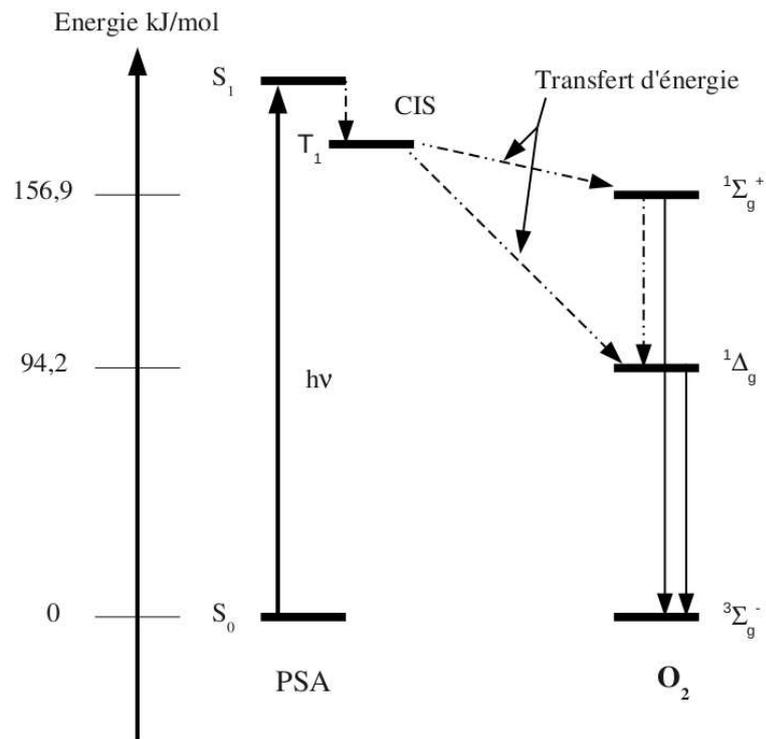


FIG. 2.5: Diagramme de Perrin-Jablonski d'un photosensibilisateur aromatique et mise en évidence de la production d'oxygène singulet par transfert d'énergie.

Solvant	Durée de vie (μs)
Acétone	34 à 65
Acétonitrile	54 à 59
Benzène	25 à 32
Chloroforme	160 à 265
Eau	3,3 à 7
Hexafluorobenzène	9400
Méthanol	9,5

TAB. 2.2: Durées de vie de l'oxygène singulet dans différents solvants.⁵⁰

L'eau est ainsi un très mauvais solvant pour la formation de l'oxygène singulet. Sa durée de vie y est 20 à 100 fois inférieure à celle dans le chloroforme par exemple.

L'oxygène singulet est une molécule très réactive, il existe par conséquent beaucoup de molécules (quencher) capables de la désactiver (réaction de quenching). Parmi celles-ci nous pouvons citer le diphénylanthracène⁵¹ qui en présence d'oxygène singulet forme un endoperoxyde stable – réaction de cycloaddition [4+2].

Cette faculté de l'oxygène singulet à réagir selon des réactions de cycloaddition [4+2] comparable à la réaction de Diels-Alder est très utilisée avec beaucoup de molécules organiques « témoins » de sa présence. C'est notamment le cas avec le diphénylisobenzofurane (DPBF) pour conduire au 1,2-dibenzoylbenzène (ou dibenzophénone). La formation d'un endoperoxyde après cycloaddition entraîne une modification du spectre d'absorption de la molécule. Ainsi l'analyse spectroscopique permet de déduire les rendements quantiques de production d'oxygène singulet en solution.⁵²

Les exemples de réactions de l'oxygène singulet avec d'autres molécules sont très nombreux, citons par exemple les réactions avec les oléfines, les phénols ou les sulfures. Cette dernière réaction (oxygène singulet et sulfure) a été étudiée au cours de ce travail. Les résultats sont présentés dans la partie suivante.

Si le photosensibilisateur est capable de réagir selon les deux mécanismes (type I et II), une réaction supplémentaire peut avoir lieu entre l'oxygène singulet et le radical anion du sensibilisateur de l'équation (2.6) pour former une nouvelle fois le radical anion superoxyde.



2 Rappels photocatalyse/photosensibilisation

Selon la nature du photosensibilisateur, de l'espèce D ou A et les conditions de la réaction, un chemin réactionnel peut être favorisé par rapport à l'autre.

- Un mécanisme de type I est généralement favorisé si le potentiel rédox du PSA le permet.
- Le mécanisme de type II est quant à lui possible à condition que le niveau énergétique de l'état triplet du sensibilisateur soit supérieur à celui de l'oxygène singulet ($92,4 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Il existe à l'heure actuelle nombre de photosensibilisateurs capables de former le radical anion superoxyde et/ou l'oxygène singulet.

Leur association à différents supports a fait l'objet de nombreux travaux de recherche qui sont présentés dans le paragraphe suivant avec les grandes familles de photo-sensibilisateurs aromatiques (PSA) rencontrées dans la littérature dans le cadre de l'oxydation photosensibilisée. La fin du chapitre décrit plus précisément les PSA utilisés dans ce travail.

2.3 Les PSA conventionnels

Le rose Bengale (RB)

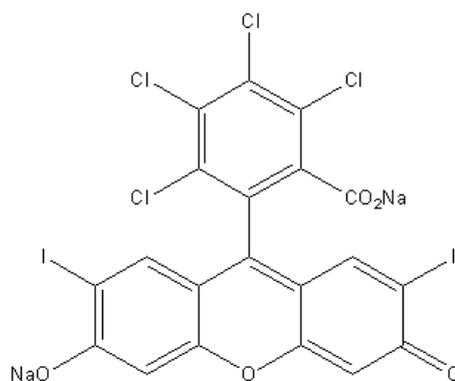


FIG. 2.6: Molécule de rose bengale

Le rose bengale est un colorant organique qui présente un coefficient d'extinction molaire de $90400 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ à 559 nm dans l'éthanol.⁵³ Il s'agit d'un photosensibilisateur capable de former de l'oxygène singulet sous irradiation à des longueurs d'ondes élevées. Ces deux propriétés en font un PSA de choix pour la thérapie photodynamique (PDT).⁵⁴

En raison de sa solubilité dans l'eau, il est nécessaire de le greffer sur des supports en vue d'une application dans ce milieu. Ainsi diverses matrices lui ont servi de support, des polymères⁵⁵ et des gels de silice notamment.⁵⁶ Des études ont montré qu'en terme de production d'oxygène singulet la concentration en PSA ainsi que la nature du lien entre la matrice et le photosensibilisateur sont deux facteurs déterminants. Ainsi, Rodriguez et al. ont mené une étude sur l'effet de la concentration (présence ou non de dimère) sur le rendement quantique de fluorescence du rose bengale adsorbé sur de la cellulose microgranulaire.⁵⁷

Les porphyrines

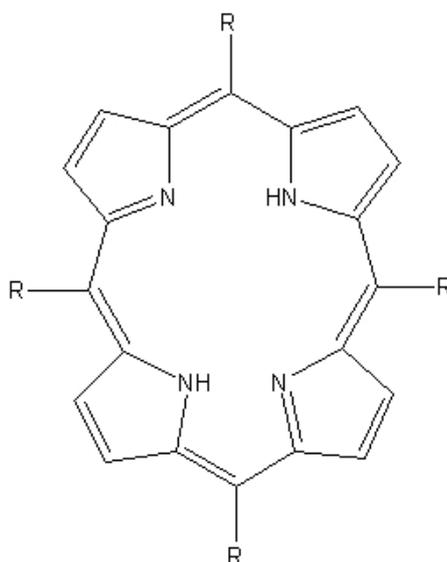


FIG. 2.7: Structure de base d'une porphyrine

Les porphyrines sont essentiellement connues pour leur fonction de transport de l'oxygène dans l'organisme. Mais elles présentent également la faculté de produire à la fois de l'oxygène singulet et le radical anion superoxyde sous irradiation lumineuse entre 600 et 700 nm. Malheureusement elles ont également la faculté de se dégrader facilement sous irradiation (phénomène de photoblanchiment) en raison de la présence d'oxygène singulet auquel elles sont sensibles. Ces photosensibilisateurs ont été greffés sur différents supports, notamment sur des matrices hybrides polymère-silice^{58,59} ou dans des xérogels de silice.⁶⁰ Il a ainsi été démontré que la fluorescence des porphyrines en solution est maintenue lorsque celles-ci sont greffées à de la silice, cette dernière n'affectant pas ses

propriétés photophysiques.

Les phthalocyanines

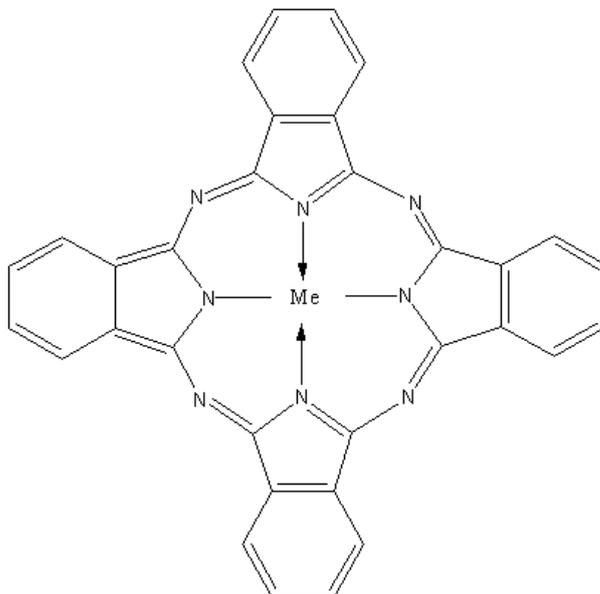
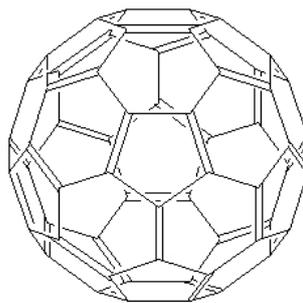


FIG. 2.8: Allure générale d'une phthalocyanine

Les phthalocyanines (à base de cuivre notamment) sont des colorants largement utilisés dans l'industrie textile et du papier notamment. Ce sont également des photosensibilisateurs capables de produire l'oxygène singulet et le radical anion superoxyde sous irradiation lumineuse entre 600 et 750 nm. Elles ont été insérées dans différentes matrices comme la silice pour la production d'oxygène singulet.⁶¹⁻⁶⁴ Leur faculté à produire l'oxygène singulet sous irradiation à des longueurs d'onde élevées en font un sensibilisateur de choix pour la PDT.⁶⁵ Le greffage de phthalocyanines sur des nanoparticules de polymère fluoré (PVDF) a permis de réaliser des matériaux avec des constantes diélectriques élevées.^{66,67}

Les fullerènes

Les propriétés de production d'oxygène singulet par le fullerène ont été rapportées récemment, montrant qu'il avait de meilleures capacités dans ce domaine que le rose bengale ou le bleu de méthylène.⁶⁸ Récemment, le greffage de C_{60} sur des particules de

FIG. 2.9: Molécule de C_{60} ou fullerène

TentaGel™ – résine de copolymère – et de silice a été effectué. L'activité de ces matériaux a été étudiée dans des microréacteurs en présence d' α -terpinène et de méthionine. La production d'oxygène singulet a ainsi été démontrée par la présence des produits d'oxydation avec de bons rendements (100% de conversion de la méthionine avec le C_{60} greffé sur la silice).⁶⁹ Ce nouveau catalyseur recyclable – lorsqu'il est greffé à de la silice par exemple – est maintenant envisagé dans de nombreuses réactions de type Diels-Alder, l'oxydation d'alcènes, de phénols et de sulfures dans des systèmes hétérogènes liquide-solide ou gaz-solide.

2.4 Les PSA utilisés dans cette étude

Quatre classes de photosensibilisateurs aromatiques ont été étudiées.

2.4.1 Les dérivés anthracéniques

L'anthracène fait partie des semi-conducteurs organiques. Cependant il n'absorbe pas la lumière visible et s'avère incapable de sensibiliser la production d'oxygène singulet sous irradiation visible, contrairement à certains dérivés anthracéniques. C'est le cas des dérivés utilisés dans ce travail : l'acide anthraquinone-2-carboxylique (ANT-COOH) et le 9,10-dicyanoanthracène (DCA).

L'anthraquinone (ANT)

Cet hydrocarbure aromatique polycyclique est utilisé dans la fabrication de teinture et dans l'industrie textile en tant que fixateur de colorants. D'un point de vue photophy-

sique, cette molécule présente une longueur d'onde d'absorption maximale à 420 nm, la rendant activable dans le visible. Elle est capable de produire de l'oxygène singulet en solution⁷⁰ (rendement quantique de 0,15 dans l'hexane). A l'état excité, c'est un oxydant fort ($E_{\text{ANT}^*/\text{ANT}^\bullet}^\circ = 1,87 \text{ vs ECS}$). Une fois formé, le radical anion $\text{ANT}^{\bullet-}$ est capable de réduire l'oxygène en radical anion superoxyde ($E_{\text{ANT}/\text{ANT}^\bullet}^\circ = -0,86 \text{ V vs ECS}$ et $E_{\text{O}_2/\text{O}_2^\bullet}^\circ = -0,75 \text{ V}$ à $-0,82 \text{ V vs ECS}$ dans acétonitrile⁷¹). En outre un de ces dérivés, l'acide 2-anthraquinone carboxylique (Fig-2.10) s'est avéré récemment efficace pour la production d'oxygène singulet dans des matrices de silice.⁴⁹ C'est ce composé qui a été retenu pour

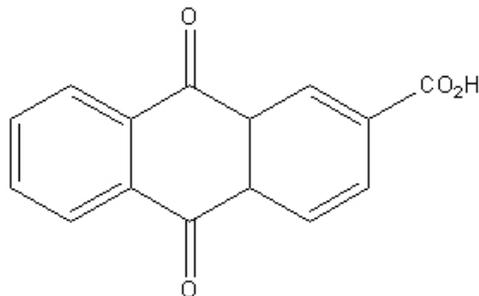


FIG. 2.10: Molécule d'acide anthraquinone-2-carboxylique (ANT-COOH)

l'élaboration de films hybrides synthétisés lors de ce travail pour une application en oxydation photosensibilisée. En effet, outre ces capacités de formation de ROS il présente une fonction acide carboxylique, permettant ainsi d'imaginer son greffage sur la silice par le biais de cette fonction.

Le 9,10-dicyanoanthracène (DCA)

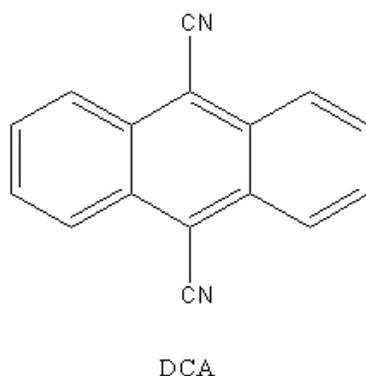


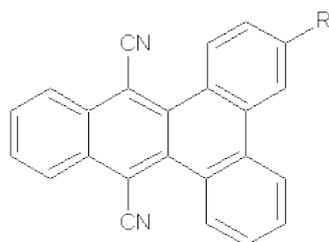
FIG. 2.11: 9,10-dicyanoanthracène (DCA)

Depuis les travaux de Foote *et al.* concernant la production d'oxygène singulet par le DCA,^{70,72,73} celui-ci a fait l'objet de nombreuses études tant au niveau spectroscopique⁷⁴⁻⁷⁶ qu'en tant que producteur d'espèces réactives de l'oxygène.^{44,77,78} Le rendement quantique de production de $^1\text{O}_2$ par cette molécule dans différents solvants a été reporté par Wilkinson *et al.* (1,1 par rapport au 1,8-dinaphtalène thiophène dans C_6D_6 , 0,23 dans CH_3CN relatif à la tétraphénylporphyrine).⁷⁰

Comme pour l'anthraquinone les potentiels d'oxydo-réduction du DCA à l'état excité ($E_{\text{DCA}^*/\text{DCA}^{\bullet-}}^\circ = 1,92 \text{ V vs ECS}$) en font un oxydant puissant, tandis que son radical anion est capable de réduire l'oxygène en radical anion superoxyde ($E_{\text{DCA}/\text{DCA}^{\bullet-}}^\circ = -0,98 \text{ V vs ECS}$).⁴⁷

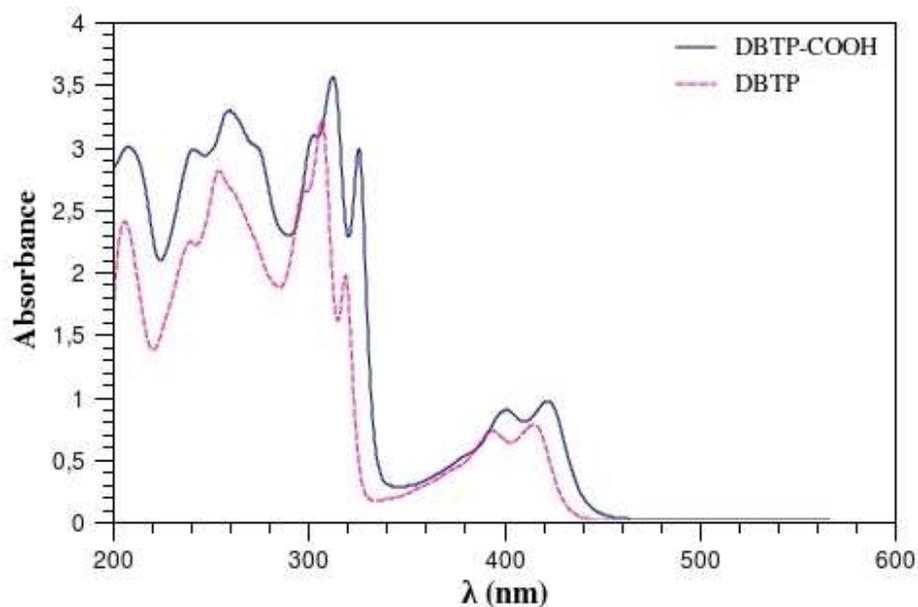
L'inconvénient majeur du DCA réside dans le fait qu'il ne soit pas greffable sous sa forme commerciale. Les applications en terme d'oxydation photosensibilisée sont ainsi limitées. Afin de réaliser l'oxydation de sulfures en solution dans l'acétonitrile, le DCA a été greffé sur de la silice.⁴¹

Cependant la difficulté d'obtenir un dérivé greffable avec de bons rendements a conduit à l'élaboration d'un nouveau dérivé plus facilement modifiable : le benzo[*b*]triphénylène-9,14-dicarbonitrile (DBTP, Fig-2.12), molécule synthétisée et brevetée au laboratoire.⁷⁹



R = H ou COOH

(a) DBTP & DBTP-COOH



(b) UV du DBTP et du DBTP-COOH dans le méthanol

FIG. 2.12: Molécules de dibenzotriphénylène (DBTP).

Cette molécule présente l'avantage de pouvoir être modifiée par un groupement acide carboxylique lors de son élaboration. Les spectres d'absorption en solution du DCA et du DBTP montrent des similitudes au niveau de la structure des bandes et des maxima d'absorption (respectivement 416 et 418 nm dans le MeOH). Les durées de vie et les rendements quantiques de production d'oxygène singulet ont été mesurées à l'interface solide-gaz relativement à la phénalénone,^{49,79} sensibilisateur de référence dont les rendements quantiques de production d'oxygène singulet sont peu sensibles aux solvants.^{80,81} Pour ce faire le DCA, le DBTP et l'anthraquinone-3-carboxylique acide ont été insérés dans des xérogels de silice parallélépipédiques. La phénalénone (PN) a également été insérée dans les mêmes xérogels dont la forme permet à la fois l'excitation du sensibilisateur et la mesure (à 90° par rapport au faisceau d'excitation) du déclin de

phosphorescence de l'oxygène singulet à 1270 nm. Par hypothèse, le rendement quantique de production de l'oxygène singulet est posé égal à 1 comme en solution. Les valeurs données dans le tableau 2.3 sont donc les rendements quantiques de production d'oxygène singulet à l'interface gaz/solide par rapport à la phénalénone.

PSA	Durée de vie de $^1\text{O}_2$ (τ_Δ , μs)	Rendements quantique de production de $^1\text{O}_2$ (Φ_Δ)
PN	24.7 ± 0.5	1
DCA	22.5 ± 0.5	1.02 ± 0.04
ANT	23 ± 1	0.78 ± 0.04
DBTP	24.4 ± 0.7	0.89 ± 0.04

TAB. 2.3: Durée de vie de $^1\text{O}_2$ déterminé pour le DCA, l'anthraquinone et le DBTP dans des xérogels de silice ; rendement quantique de production de $^1\text{O}_2$ par rapport à la phénalénone.^{49,79}

L'un des résultats marquants concerne la durée de vie de l'oxygène singulet dans les xérogels de silice. Celle-ci est beaucoup plus longue que dans les solvants polaires comme le méthanol (9,5 μs) ou l'eau (7 μs). Par ailleurs, quel que soit le photosensibilisateur, les valeurs de rendement quantique sont relativement élevées (≥ 0.78) justifiant leur utilisation pour des applications en oxydation photosensibilisée faisant intervenir $^1\text{O}_2$. La nouvelle molécule (DBTP) présente donc des propriétés très voisines de celles du DCA en terme de production d'oxygène singulet. Enfin, les auteurs ont montré que ces trois sensibilisateurs encapsulés dans des xérogels de silice conduisent à des matériaux particulièrement efficaces pour l'oxydation photosensibilisée de dérivés soufrés à l'interface gaz-solide.

2.4.2 Les dérivés d'acridine

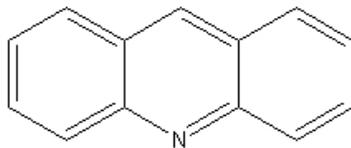
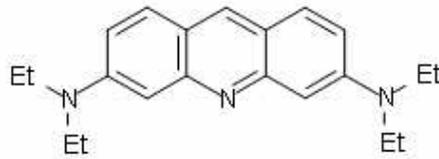


FIG. 2.13: Molécule d'acridine

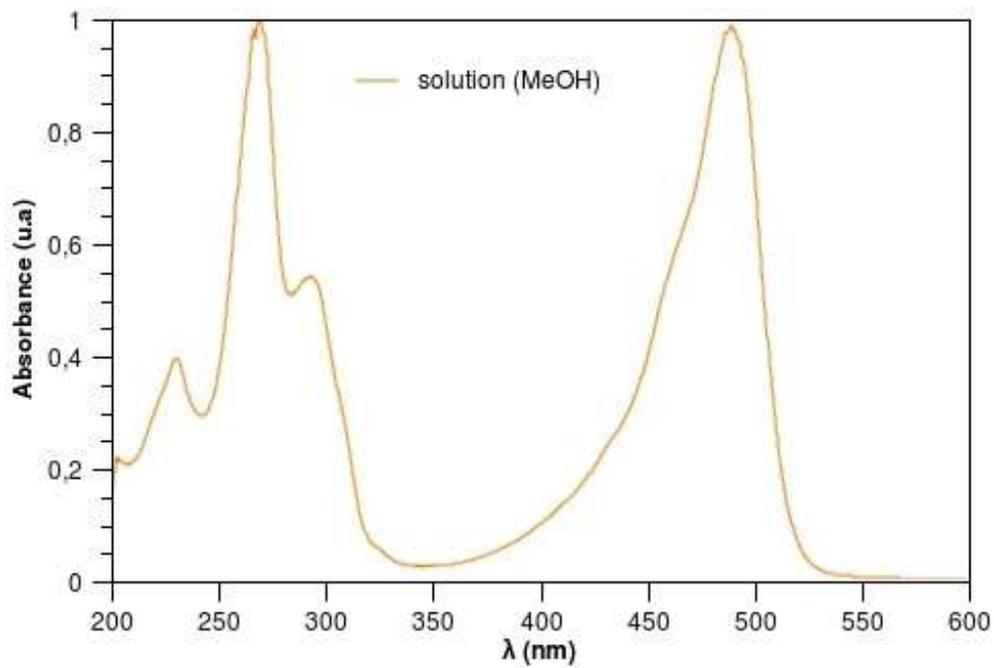
Selon les travaux répertoriés par Wilkinson *et al.* les dérivés d'acridine (Fig-2.13) sont de bons candidats pour la production d'oxygène singulet. Suivant les solvants, les valeurs de rendement quantique de production de $^1\text{O}_2$ par l'acridine peuvent varier de 0.6 à 0.95 (respectivement dans l'hexane et le CDCl_3 , mesure réalisée en suivant la disparition de la signature spectrale du diphénylisobenzofurane – DPBF – à 440 nm).⁷⁰ Scurlock *et al.* ont obtenu des rendements quantiques de production de $^1\text{O}_2$ proches de la demi unité (0.53) dans des matrices de polystyrène.⁸² Martin *et al.* ont démontré l'efficacité de l'acridine sur une bactérie de type Gram(-), *Escherichia coli*, sous irradiation lumineuse en présence d'oxygène.⁸³ La formation de radicaux hydroxyle a été tenue pour responsable de cette activité antibactérienne.

L'ajout de substituants particuliers permet de modifier les propriétés physiques de l'acridine, notamment son spectre d'absorption. C'est le cas par exemple de l'acridine orange (Fig-2.14(a)) qui présente deux groupements amine tertiaires, rendant la molécule « active » à 490 nm avec un coefficient d'extinction molaire de $39000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ (Fig-2.14(b)).

Cette molécule est très largement étudiée dans le cadre de la thérapie photodynamique mais présente le désavantage d'interagir avec l'ADN et l'ARN selon un processus d'intercalation, la rendant inutilisable *in vivo*. En dépit de ses bonnes propriétés optiques, cette molécule n'est pas greffable sur un support. En revanche, l'acridine yellow dont le spectre d'absorption UV-visible dans le méthanol présente un maximum d'absorption à 460 nm s'avère particulièrement intéressante. En effet, cette molécule présente l'avantage de pouvoir être greffée sur un support grâce à la présence de deux groupements amine primaire (Fig-2.15(a)).

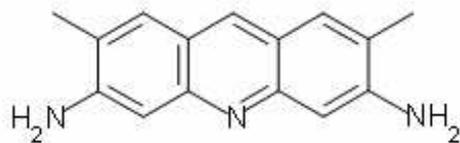


(a) Acridine Orange

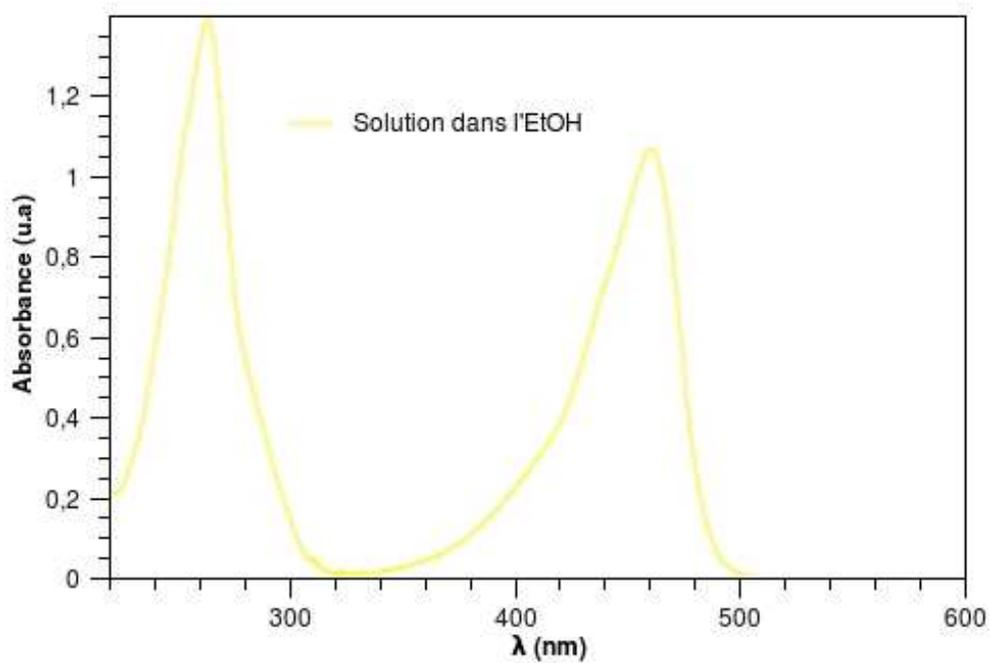


(b) Spectre UV

FIG. 2.14: (a) : Molécule d'acridine orange. (b) : Spectre d'absorption UV-visible enregistré en solution dans le méthanol ($\epsilon=39000$ à 490 nm).



(a) Acridine Yellow



(b) Spectre UV

FIG. 2.15: Molécule d'acridine yellow (a) et son spectre d'absorption UV (b) enregistré en solution dans l'éthanol ($\epsilon=39700$ à 450 nm).⁵³

2.4.3 Les dérivés de la phénazine

Selon Wilkinson *et al.* le rendement quantique de production de $^1\text{O}_2$ par la phénazine oscille entre 0.8 et 0.9.⁷⁰ Le dérivé de la phénazine nommé « Neutral red » (NR) présente un maximum d'absorption à 533 nm dans l'eau à pH 2,3 et un coefficient d'extinction molaire à cette longueur d'onde de $19600 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$.⁸⁴

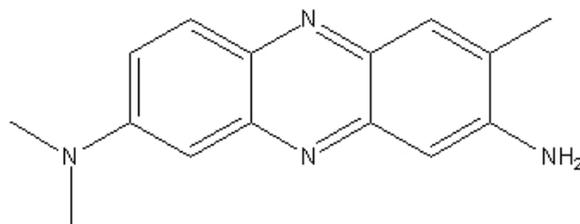


FIG. 2.16: Dérivé de phénazine, le Neutral Red

Au cours des années 70, cette molécule ainsi que la proflavine – dérivé d'acridine proche de l'acridine yellow – se sont révélées efficaces dans le phototraitement du virus de l'herpès.^{85,86} Martin *et al.* ont également montré que les phénazines sont capables d'inactiver des bactéries de type Gram(-).⁸³ Récemment, cette molécule pourtant connue pour favoriser des mécanismes de type I – transfert d'électron – a fait l'objet d'une étude démontrant qu'elle est capable de produire de l'oxygène singulet.⁸⁷ De par la présence d'un groupement amine primaire, elle est potentiellement greffable sur un support de type silice par exemple.

2 Rappels photocatalyse/photosensibilisation

- [1] P. Anastas and J. Warner, *New York*, 1998.
- [2] J. Barton and C. Guillemet, *Le verre science et technologie*, EDP sciences, 2005.
- [3] R. Marchal, A. Lallement, P. Jeandet and G. Establet, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, **51**, 2040–2048.
- [4] H. Bergna and W. Roberts, *Colloidal silica : fundamentals and applications*, CRC Press, 2006.
- [5] A. Galarneau, J. Iapichella, D. Brunel, F. Fajula, Z. Bayram-Hahn, K. Unger, G. Puy, C. Demesmay and J. Rocca, *Journal of Separation Science*, 2006, **29**, 844–855.
- [6] L. A. Carpino, E. M. E. Mansour and J. Knapczyk, *The Journal of Organic Chemistry*, 1983, **48**, 666–669.
- [7] Y. Gushikem and J. Moreira, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1985, **107**, 70 – 74.
- [8] J. C. Moreira and Y. Gushikem, *Analytica Chimica Acta*, 1985, **176**, 263 – 267.
- [9] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville and M. Popall, *Journal of Materials Chemistry*, 2005, **15**, 3559–3592.
- [10] M. Kamigaito, T. Ando and M. Sawamoto, *Chemical Reviews*, 2001, **101**, 3689–3746.
- [11] J. Tan, H. Wang and X. Yan, *Biosensors and Bioelectronics*, 2009.
- [12] E. Yariv, S. Schultheiss, T. Saraidarov and R. Reisfeld, *Optical Materials*, 2001, **16**, 29–38.

Bibliographie

- [13] H. Hoppea and N. Sariciftci, *Journal of Materials Research*, 2004, **19**, 1925.
- [14] C. Brinker and G. Scherer, *Sol-gel science*, Academic Press Boston, 1990.
- [15] G. Schottner, J. Kron and A. Deichmann, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1998, **13**, 183–187.
- [16] J. Kron, G. Schottner and K. Deichmann, *Thin Solid Films*, 2001, **392**, 236–242.
- [17] H. Wolter, W. Storch and H. Ott, *Mater Res Soc Symp Proc*, 1994, pp. 143–149.
- [18] H. Wolter and W. Storch, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1994, **2**, 93–96.
- [19] M. Popall, M. Andrei, J. Kappel, J. Kron, K. Olma and B. Olsowski, *Electrochimica Acta*, 1998, **43**, 1155–1161.
- [20] S. Skaarup, K. West, B. Zachau-Christiansen, M. Popall, J. Kappel, J. Kron, G. Eichinger and G. Semrau, *Electrochimica Acta*, 1998, **43**, 1589–1592.
- [21] M. Popall, R. Buestrich, G. Semrau, G. Eichinger, M. Andrei, W. Parker, S. Skaarup and K. West, *Electrochimica Acta*, 2001, **46**, 1499–1508.
- [22] H. Wang, B. Holmberg, L. Huang, Z. Wang, A. Mitra, J. Norbeck and Y. Yan, *Journal of Materials Chemistry*, 2002, **12**, 834–837.
- [23] S. Hamoudi and S. Kaliaguine, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, **59**, 195–204.
- [24] S. Lin, *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, **54**, 2135–2145.
- [25] D. Avnir, D. Levy and R. Reisfeld, *The Journal of Physical Chemistry*, 1984, **88**, 5956–5959.
- [26] Y. Kobayashi, Y. Kurokawa, Y. Imai and S. Muto, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988, **105**, 198–200.
- [27] T. Morais, F. Chaput, K. Lahlil and J. Boilot, *Advanced Materials*, 1999, **11**, 107–112.
- [28] T. Dantas de Morais, F. Chaput, J. Boilot, K. Lahlil, B. Darracq and Y. Levy, *Advanced Materials for Optics and Electronics*, 2000, **10**, 69–79.
- [29] T. Dantas De Morais, F. Chaput, J. Boilot, K. Lahlil, B. Darracq and Y. Lévy, *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Series IV Physics*, 2000, **1**, 479–491.
- [30] J. Biteau, F. Chaput, K. Lahlil, J. Boilot, G.-M. Tsivgoulis, J. Lehn, B. Darracq, C. Marois and Y. Levy, *Chemistry of Materials*, 1998, **10**, 1945–1950.

- [31] F. Bentivegna, M. Canva, P. Georges, A. Brun, F. Chaput, L. Malier and J. Boilot, *Applied Physics Letters*, 1993, **62**, 1721.
- [32] R. Signorini, M. Meneghetti, R. Bozio, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, G. Brusatin, P. Innocenzi and M. Guglielmi, *Carbon*, 2000, **38**, 1653–1662.
- [33] R. Buestrich, F. Kahlenberg, M. Popall, P. Dannberg, R. Müller-Fiedler and O. Rösch, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2001, **20**, 181–186.
- [34] R. Métivier, I. Leray, B. Lebeau and B. Valeur, *Journal of Materials Chemistry*, 2005, **15**, 2965–2973.
- [35] I. Roy, T. Ohulchanskyy, H. Pudavar, E. Bergey, A. Oseroff, J. Morgan, T. Dougherty and P. Prasad, *Journal of the American Chemical Society*, 2003, **125**, 7860–7865.
- [36] T. Ohulchanskyy, I. Roy, L. Goswami, Y. Chen, E. Bergey, R. Pandey, A. Oseroff and P. Prasad, *Nano Letters*, 2007, **7**, 2835–2842.
- [37] A. Cauvel, G. Renard and D. Brunel, *Journal of Organic Chemistry*, 1997, **62**, 749–751.
- [38] D. Brunel, F. Fajula, J. Nagy, B. Deroide, M. Verhoef, L. Veum, J. Peters and H. Van Bekkum, *Applied Catalysis A, General*, 2001, **213**, 73–82.
- [39] D. Brunel, A. Blanc, A. Galarneau and F. Fajula, *Catalysis Today*, 2002, **73**, 139–152.
- [40] A. El Kadib, R. Chimenton, A. Sachse, F. Fajula, A. Galarneau and B. Coq, *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, **48**, –.
- [41] N. Soggiu, H. Cardy, J. Habib Jiwan, I. Leray, J. Soumillion and S. Lacombe, *Journal of Photochemistry & Photobiology, A : Chemistry*, 1999, **124**, 1–8.
- [42] V. Latour, T. Pigot, M. Simon, H. Cardy and S. Lacombe, *Photochemistry & Photobiological Sciences*, 2005, **4**, 221–229.
- [43] S. Lacombe, H. Cardy, M. Simon, A. Khoukh, J. Soumillion and M. Ayadim, *Photochemistry & Photobiological Sciences*, 2002, **1**, 347–354.
- [44] V. Latour, T. Pigot, P. Mocho, S. Blanc and S. Lacombe, *Catalysis Today*, 2005, **101**, 359–367.
- [45] C. Cantau, T. Pigot, R. Brown, P. Mocho, M. Maurette, F. Benoit-Marque and S. Lacombe, *Applied Catalysis B, Environmental*, 2006, **65**, 77–85.
- [46] N. Serpone and A. Emeline, *International Journal of Photoenergy*, 2002, **4**, 91–131.

Bibliographie

- [47] G. Kavarnos and N. Turro, *Chemical Reviews*, 1986, **86**, 401–449.
- [48] M. Mousseron-Canet, J. Mani and J. Mani, *Photochimie et réactions moléculaires*, Dunod, 1969.
- [49] C. Cantau, T. Pigot, N. Manoj, E. Oliveros and S. Lacombe, *ChemPhysChem*, 2007, **8**, 2344–2353.
- [50] A. Braun, M. Maurette and E. Oliveros, *Technologie photochimique*, Presses polytechniques romandes Lausanne, 1986.
- [51] E. Corey and W. Taylor, *Journal of the American Chemical Society*, 1964, **86**, 3881–3882.
- [52] S. Agirtas, R. Ion and O. Bekaroglu, *Materials Science & Engineering C*, 2000, **7**, 105–110.
- [53] H. Du, R. Fuh, J. Li, L. Corkan and J. Lindsey, *Photochemistry and Photobiology*, 1998, **68**, 141–142.
- [54] M. R. Hamblin and T. Hasan, *Photochemistry & Photobiological Sciences*, 2004, **3**, 436–450.
- [55] R. Martinze-Utrilla, J. Botija and R. Sastre, *Polymer bulletin(Berlin. Print)*, 1984, **12**, 119–126.
- [56] S. Tamagaki, C. Liesner and D. Neckers, *The Journal of Organic Chemistry*, 1980, **45**, 1573–1576.
- [57] H. Rodríguez, M. Lagorio and E. Román, *Photochemistry & Photobiological Sciences*, 2004, **3**, 674–680.
- [58] B. Gao, R. Wang and Y. Zhang, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, **112**, 2764–2772.
- [59] R. Wang, W. Jiao and B. Gao, *Applied Surface Science*, 2009, **225**, 7766–7772.
- [60] M. García-Sánchez, V. Luz, M. Estrada-Rico, M. Murillo-Martínez, M. Coahuila-Hernández, R. Sosa-Fonseca, S. Tello-Solís, F. Rojas and A. Campero, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, **355**, 120–125.
- [61] P. Zimcik, M. Miletin, V. Novakova, K. Kopecky and Z. Dvorakova, *Dyes and Pigments*, 2009, **81**, 35–39.
- [62] K. Ishii, Y. Kikukawa, M. Shiine, N. Kobayashi, T. Tsuru, Y. Sakai and A. Sakoda, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, **2008**, 2975–2981.
- [63] K. Ishii, M. Shiine, Y. Kikukawa, N. Kobayashi, T. Shiragami, J. Matsumoto, M. Yasuda, H. Suzuki and H. Yokoi, *Chemical Physics Letters*, 2007, **448**, 264–267.

- [64] A. Iriel, M. Lagorio, L. Dicelio and E. Román, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, **4**, 224–231.
- [65] D. Wöhrle, A. Wendt, A. Weitemeyer, J. Stark, W. Spiller, G. Schneider, S. Müller, U. Michelsen, H. Kliesch, A. Heuermann *et al.*, *Russian Chemical Bulletin*, 1994, **43**, 1953–1964.
- [66] J. Wang, Y. Wang, F. Wang, S. Li, J. Xiao and Q. Shen, *Polymer*, 2009, **50**, 679–684.
- [67] Y. Wang, J. Wang, F. Wang, S. Li and J. Xiao, *Polymer Bulletin*, 2008, **60**, 647–655.
- [68] T. Nagano, K. Arakane, A. Ryu, T. Masunaga, K. Shinmoto, S. Mashiko and M. Hirobe, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 1994, **42**, 2291–2294.
- [69] T. Carofiglio, P. Donnola, M. Maggini, M. Rossetto and E. Rossi, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2008, **350**, 2815–2822.
- [70] F. Wilkinson, W. Helman and A. Ross, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1993, **22**, 113–113.
- [71] J. Eriksen, C. Foote and T. Parker, *Journal of the American Chemical Society*, 1977, **99**, 6455–6456.
- [72] L. Manring, C. Gu and C. Foote, *The Journal of Physical Chemistry*, 1983, **87**, 40–44.
- [73] D. Dobrowolski, P. Ogilby and C. Foote, *The Journal of Physical Chemistry*, 1983, **87**, 2261–2263.
- [74] S. Iwai, S. Murata and M. Tachiya, *The Journal of Chemical Physics*, 1998, **109**, 5963.
- [75] S. Iwai, S. Murata, R. Katoh, M. Tachiya, K. Kikuchi and Y. Takahashi, *The Journal of Chemical Physics*, 2000, **112**, 7111.
- [76] A. Olea, D. Worrall, F. Wilkinson, S. Williams and A. Abdel-Shafi, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, **4**, 161–167.
- [77] S. Lacombe, H. Cardy, J. Soumillion, N. Soggiu and M. Simon, *Entropie(Paris)*, 2000, **36**, 31–35.
- [78] S. Lacombe, H. Cardy, M. Simon and O. Etchebers, *Info chimie magazine*, 2000, 110–113.
- [79] S. Lacombe, J. Soumillion, A. El Kadib, T. Pigot, S. Blanc, R. Brown, E. Oliveros, C. Cantau and P. Saint-Cricq, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 2009, **25**, 11168.

Bibliographie

- [80] E. Oliveros, P. Suardi-Murasecco, T. Aminian-Saghafi, A. Braun and H. Hansen, *Helvetica Chimica Acta*, 1991, **74**, 79–90.
- [81] E. Oliveros, S. Bossmann, S. Nonell, C. Martí, G. Heit, G. Tröscher, A. Neuner, C. Martínez and A. Braun, *New Journal of Chemistry*, 1999, **23**, 85–93.
- [82] R. Scurlock, D. Martire, P. Ogilby, V. Taylor and R. Clough, *Macromolecules*, 1994, **27**, 4787–4794.
- [83] J. Martin and N. Logsdon, *Journal of Biological Chemistry*, 1987, **262**, 7213–7219.
- [84] Y. Wang, F. Zhao, K. Li and S. Tong, *Analytica Chimica Acta*, 1999, **396**, 75–81.
- [85] C. Moore, C. Wallis, J. Melnick and M. Kuns, *Infection and Immunity*, 1972, **5**, 169–171.
- [86] C. Lytle and L. Hester, *Photochemistry and Photobiology*, 1976, **24**, 443–448.
- [87] B. Fischer, A. Krieger-Liszkay and R. Eggen, *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**, 6307–6313.

Deuxième partie

Xérogels massiques : les monolithes

Cette partie s'intéresse à l'élaboration de matériaux massiques présentant des propriétés de photo-oxydation. Ces matériaux doivent être stables dans le temps, transparents et poreux afin de pouvoir être utilisés à l'interface gaz/solide ou liquide/solide.

Pour insérer un photosensibilisateur aromatique (PSA) dans une matrice de silice la méthode sol-gel est la technique la plus appropriée. Elle permet notamment d'obtenir des matériaux massiques ayant une grande porosité, transparents et chimiquement inertes. Trois méthodes d'incorporation du PSA dans la matrice ont été envisagées :

- * l'encapsulation de la molécule dans le réseau de silice, en insérant au sol initial la molécule. Aucun lien chimique n'existe alors entre la matrice et le sensibilisateur, ce dernier n'étant qu'encapsulé dans le réseau de pores (hybrides de type I).
- * le greffage de la molécule en utilisant un précurseur silylé qui peut participer à la formation du réseau de silice (co-condensation).
- * le post-greffage de la molécule sur les groupements silanols de la matrice ou sur une fonction précédemment introduite. Dans ce dernier cas il s'agit d'une méthode couplée co-condensation post-greffage.

Les matériaux obtenus par ces deux dernières méthodes sont des hybrides de type II.

Cette partie s'intéresse dans un premier temps à l'optimisation de l'élaboration des matériaux hybrides afin d'obtenir simplement des matériaux recyclables. L'influence des modes de synthèse sur les propriétés de porosité (surface spécifique, taille de pores, volumes poreux) sera analysée. La spectroscopie électronique permettra de rendre compte des interactions entre le photosensibilisateur et la matrice. Enfin, les propriétés de photo-oxydation seront traitées dans le dernier chapitre, avant de dégager les paramètres déterminants pour l'application visée.

CHAPITRE 3

Les approches possibles : SG₀, SG₁, SG₂

Pour élaborer des matériaux photoactivables (ré)utilisables, à base de silice et de PSA il est nécessaire d'optimiser leurs paramètres tant constitutionnels que fonctionnels. L'application visée, la photo-oxydation, implique le cahier des charges suivant pour ces matériaux :

- * surface spécifique importante pour favoriser l'adsorption des composés à oxyder
- * transparence pour optimiser l'absorption de la lumière
- * stabilité de la matrice et du sensibilisateur dans les conditions d'utilisation
- * facilité de mise en œuvre pour d'éventuelles applications à grande échelle
- * recyclabilité pour des raisons environnementales et économiques

Optimisation de la matrice

L'étape d'optimisation repose essentiellement sur le choix du précurseur, généralement Si(OMe)₄ – TMOS – ou Si(OEt)₄ – TEOS, la température de synthèse ainsi que le pH du sol initial et les concentrations en différents additifs.

L'utilisation de TMOS permet de raccourcir les temps d'hydrolyse et de condensation. Une synthèse s'effectuant avec le TEOS dans l'éthanol à température ambiante peut prendre plusieurs mois tandis que dans le cas du TMOS ce temps est réduit à quelques semaines.¹

Dans ce qui suit les conditions de synthèse sont optimisées avec le précurseur TMOS. Concernant le pH, il a été démontré que la vitesse de la réaction de condensation est

3 Les approches possibles : SG_0 , SG_1 , SG_2

proportionnelle à la concentration en ion hydroxyle.¹ Selon les travaux de deux thèses précédentes,^{2,3} l'élaboration des xérogels transparents et non fracturés a été effectuée au pH de l'eau distillée (ca 5-6). Les conditions précises de ces synthèses sont décrites en partie expérimentale.

La matrice de silice peut accueillir le PSA selon différentes méthodes, l'encapsulation (matériaux notés SG_0), le greffage par co-condensation (matériaux notés SG_2) et le post-greffage (matériaux notés SG_1).

Ces différentes stratégies sont illustrées dans la figure 3.1. Dans le cas des matériaux

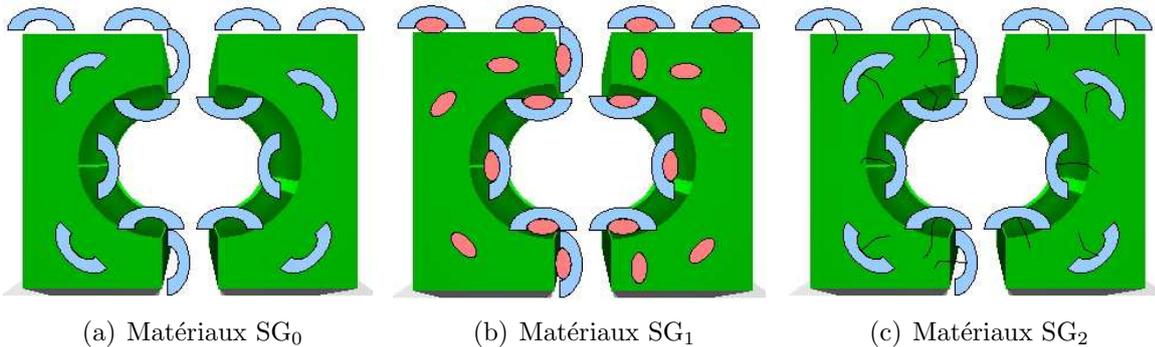


FIG. 3.1: Schématisation des différents modes d'insertion du PSA dans la matrice de silice

nommés SG_0 , le PSA (en bleu) ne présente aucun lien chimique avec la matrice de silice (en vert). Il se retrouve adsorbé à la surface, dans les pores mais également dans les murs du xérogel. Il s'agit de matériaux hybrides de classe I.

Dans les matériaux SG_1 (hybrides de classe II), des précurseurs de silice fonctionnalisés (en rose) répartis dans tout le xérogel (en surface, pores et murs) servent de point d'ancrage pour le PSA qui peut être greffé. Il en résulte un lien covalent entre les molécules de sensibilisateur et la silice lorsque l'accessibilité est suffisante (surface et dans les pores d'une certaine taille).

Dans les matériaux SG_2 (hybrides de classe II), c'est un dérivé alcoxysilylé du PSA qui est utilisé afin de créer un lien covalent entre le TMOS constituant de la matrice de silice et le sensibilisateur. Lors de la polymérisation ce dernier se trouve greffé dans tout le matériau.

Ces trois techniques d'encapsulation/greffage vont être discutées en détail dans la suite de ce document.

3.1 L'encapsulation – Matériaux SG_0

L'encapsulation de PSA dans la matrice de silice se déroule selon la méthode suivante : le PSA est solubilisé dans le solvant de synthèse, ici le MeOH. L'ajout de TMOS et d'eau suit alors le protocole général décrit dans le dernier chapitre de cette partie. Après diverses étapes de vieillissement et de séchage, des xérogels ayant la forme de leur moule initial mais des dimensions nettement inférieures sont obtenus. La contraction en volume – pouvant atteindre 1 pour 5 – ainsi que la transparence du matériau final sont mises en évidence par la figure 3.2. Notons que le monolithe final (1 cm de haut et 3 mm de diamètre dans la partie la plus large) ne comporte aucune craquelure et présente une bonne transparence.

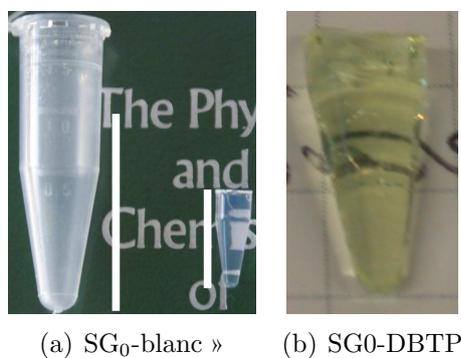


FIG. 3.2: Photographie des monolithes obtenus lors de la synthèse sol-gel. 3.2(a) xérogel SG_0 sans molécule de PSA à côté du moule initial, 3.2(b) monolithe obtenu après solubilisation de DBTP dans le sol initial.

La figure 3.2(a) est une photographie du monolithe obtenu par cette méthode et de son moule initial ; les traits représentent les tailles respectives du sol-gel avant évaporation du solvant et après les divers traitements thermiques. La figure 3.2(b) est une photographie du monolithe obtenu lorsque le DBTP est inséré dans le sol initial. On peut noter la coloration du monolithe, résultat à la fois de l'absorption et de la fluorescence du PSA introduit.

Afin d'obtenir des matériaux plus hydrophobes, l'ajout de groupements méthyle a été étudié par introduction de méthyltriméthoxysilane (MeTriMOS) au sol initial utilisé pour la préparation des xérogels blancs (SG_0). Les xérogels finaux contenant respectivement 40% et 20% de groupements méthyle sont notés SG_0 -Me-40 et SG_0 -Me-20. Sur la figure 3.3 seuls les matériaux SG_0 -Me-20 sont transparents et non fissurés. L'ajout

3 Les approches possibles : SG_0 , SG_1 , SG_2

d'une quantité plus importante de MeTriMOS entraîne une fragilisation du réseau et la fissuration des monolithes.

Cette approche a permis d'appréhender l'influence de la méthylation sur les propriétés



FIG. 3.3: Photographie des monolithes SG_0 -Me-40 (gauche) et SG_0 -Me-20 (droite).

de la matrice (hydrophobie, porosité).

La méthode d'élaboration des xérogels par encapsulation présente cependant un premier inconvénient lié à la concentration limitée en PSA pouvant être inséré par cette technique. Cette concentration est directement liée à la solubilité du photosensibilisateur dans le solvant de synthèse, ici le méthanol ou l'eau.

Le second inconvénient de ce mode de synthèse réside dans l'impossibilité d'obtenir un matériau réutilisable. En effet aucune liaison covalente n'existe entre le PSA et la matrice. La photo-oxydation à l'interface solide/liquide dans un solvant pouvant solubiliser le PSA n'est pas envisageable avec ce type de matériau. De plus la photo-oxydation à l'interface solide/gaz (objet de ces travaux) nécessite de plonger le xérogel dans différents solvants de lavage après réaction afin de le débarrasser des divers produits formés fortement adsorbés sur la matrice. Cette étape peut entraîner le « relargage » du PSA en même temps que la désorption des produits. Pour pallier ce problème il est alors possible de greffer la molécule à la silice selon différentes méthodes. Celles-ci sont présentées ci-dessous.

3.2 Dérivés silylés du PSA : Matériaux SG_2

Les matériaux de type SG_2 obtenus par co-condensation nécessitent l'utilisation de PSA fonctionnalisés qui pourront à leur tour être modifiés pour conduire à des dérivés triéthoxysilylés. Certains PSA sont commercialisés avec différentes fonctions utilisables

dans ce but. C'est le cas des dérivés de l'antraquinone qui peuvent contenir des fonctions amine, sulfonate et acide. Au cours de cette étude l'acide anthraquinone-2-carboxylique a été utilisé. La fonction acide de cette molécule peut réagir avec du chlorure de thionyle (SOCl₂) pour former un chlorure d'acyle. La condensation de ce chlorure avec une fonction amine permet d'obtenir une fonction amide avec élimination d'HCl. Pour ce faire le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTÉS) est utilisé en présence de triéthylamine. Cette réaction conduit alors à la molécule de PSA fonctionnalisée par un groupement triéthoxysilyle. Le schéma réactionnel général de cette modification est présenté dans la figure 3.4.

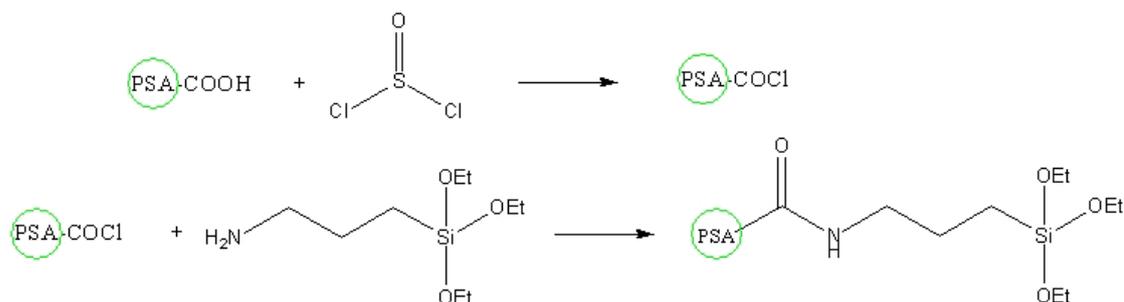


FIG. 3.4: Synthèse du dérivé triéthoxysilylé du PSA substitué par une fonction acide carboxylique.

L'autre sensibilisateur également modifié par une fonction triéthoxysilyle dans cette étude est le DBTP, plus précisément son dérivé acide le DBTP-COOH (cf page 37). La méthode employée est la même que pour l'acide-2-antraquinone carboxylique, composé commercial. Les détails sont donnés en partie expérimentale.

Deux types de xérogels hybrides, contenant soit de l'antraquinone, soit du DBTP ont ainsi été obtenus par co-condensation des précurseurs triéthoxysilyle avec le TMOS.

Dans la figure 3.5 sont représentés les matériaux de type SG₂ obtenus avec l'antraquinone (Fig-3.5(a)) et le DBTP (Fig-3.5(b)) modifiés. Le xérogel SG₂-DBTP est de forme parallélépipédique pour les besoins de l'étude spectroscopique complémentaire réalisée sur ces matériaux (cf chapitre suivant).

Il convient de noter que les dérivés silylés des photosensibilisateurs sont relativement sensibles à leur environnement – notamment à l'humidité – et polymérisent rapidement après hydrolyse. De plus ces dérivés sont particulièrement difficiles à purifier en raison de la persistance dans le milieu réactionnel d'un sel de triéthylamine qui ne précipite pas totalement.

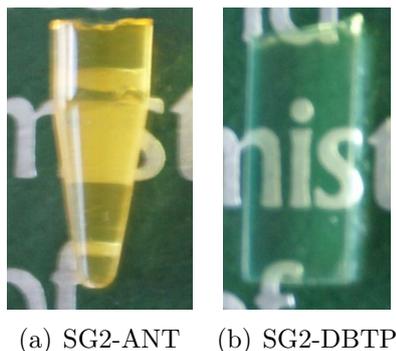


FIG. 3.5: Photographie de deux monolithes SG_2 obtenus avec l'anthraquinone (a) et le DBTP (b).

L'efficacité de ces matériaux est présentée dans le troisième chapitre de cette partie.

3.3 Le post-greffage ou comment réaliser un matériau recyclable simplement – Matériaux SG_1

Les deux méthodes précédentes présentent chacune un désavantage :

- * impossibilité d'utiliser le matériau après un cycle d'oxydation (cas des SG_0)
- * difficulté d'obtenir un précurseur silylé non hydrolysé (cas des SG_2)

Ainsi afin de satisfaire au cahier des charges précédemment présenté, une troisième méthode d'insertion du PSA a été mise au point. Il s'agit d'effectuer le post-greffage d'une silice déjà modifiée. L'élaboration a lieu en deux temps, avec en premier lieu la synthèse par co-condensation d'une silice modifiée par des fonctions amine ou isocyanate, puis la réaction de greffage sur ces fonctions d'un dérivé fonctionnalisé de PSA.

Greffage sur fonctions amine

Pour cela est ajouté au sol initial un certain pourcentage de 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES). Cette incorporation permet d'obtenir un xérogel possédant des fonctions amines pendantes – nommé SG_1-NH_2-x , $x \leq 5\%$ représentant le pourcentage molaire de fonctions amine par rapport au silicium total – qui seront le point d'ancrage du sensibilisateur lors de l'étape de post-greffage.

Afin d'obtenir des SG₁ plus hydrophobes, des tests d'insertion de groupements méthyle ont été réalisés. Pour ce faire, 15% de méthyltriméthoxysilane (MeTriMOS) ont été introduits dans le sol initial (Éq-3.1).



Pour vérifier si ces monolithes sont effectivement plus hydrophobes, nous avons mesuré la prise de masse de ces xérogels sous atmosphère saturée en eau et nous l'avons comparée à celle obtenue avec des xérogels sans fonction méthyle. Le graphique de la figure 3.6 présente les résultats obtenus. On peut noter que dans le cas des matériaux SG₁-Me-NH₂ l'adsorption d'eau est légèrement plus lente. Cependant l'allure de la courbe laisse présager que le matériau n'est pas hydrophobe. Il semble en effet que l'eau soit en mesure de pénétrer à l'intérieur des pores puisque les monolithes SG₁-Me-NH₂ absorbent au final 85% de leur poids en eau, contre 80% dans le cas des SG₁-NH₂. Toutefois, des expériences avec des taux d'humidité relative variables sont nécessaires pour apprécier plus précisément l'hydrophobie réelle de la matrice.

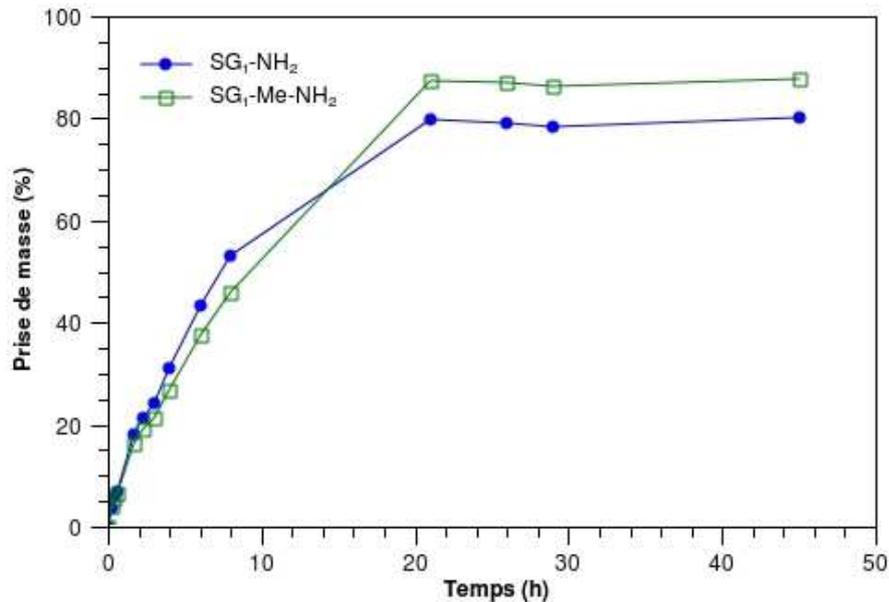


FIG. 3.6: Prise de masse des xérogels SG₁-Me-NH₂ (carrés) et SG₁-NH₂ sous atmosphère saturée en eau (monolithes dans un dessiccateur).

Une fois ces deux matrices SG₁-NH₂ et SG₁-Me-NH₂ élaborées, deux méthodes de greffage du PSA ont été envisagées.

3 Les approches possibles : SG_0 , SG_1 , SG_2

Une première méthode de post-greffage est la réaction entre la fonction acide du PSA et les groupements amine selon une réaction de couplage bien connue des biochimistes⁴ utilisant le dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et la N-hydroxysuccinimide (NHS). (figure 3.7)

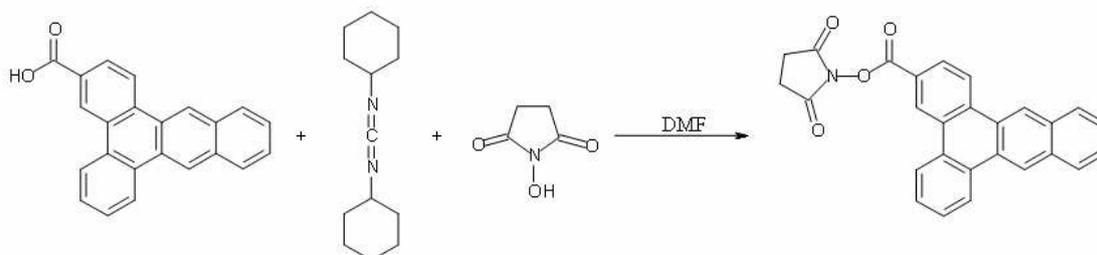


FIG. 3.7: Formation de l'ester de succinimide du DBTP

L'ester de succinimide ainsi formé peut alors réagir aisément sur la silice aminée selon la réaction suivante.

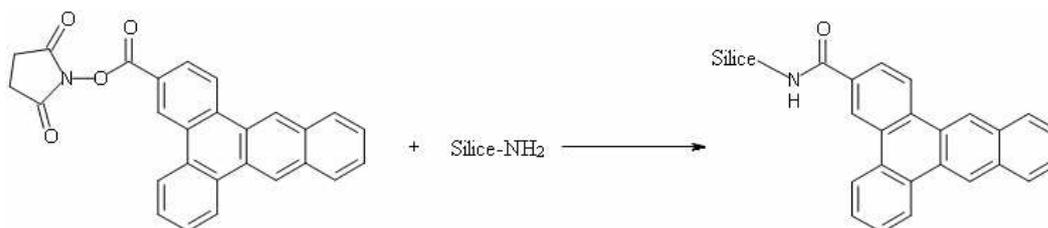


FIG. 3.8: Greffage sur la silice de l'ester de succinimide du DBTP.

Une liaison amide est alors créée entre la silice et le PSA. Les matériaux ainsi synthétisés seront notés dans la suite SG_1 -DBTP-c. Ces matériaux présentent l'avantage de pouvoir être synthétisés à température ambiante. Les sous-produits de la réaction (urée et hydroxysuccinimide) peuvent également être aisément éliminés par lavage des monolithes au Soxhlet.

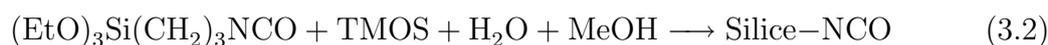
Un deuxième type de post-greffage a été étudié. Il s'agit dans un premier temps de faire réagir la fonction acide du PSA avec du $SOCl_2$ afin d'obtenir le chlorure d'acyle correspondant (cf page 59). Ce composé peut ensuite réagir avec les fonctions amine du xérogel en présence de triéthylamine.

Les problèmes rencontrés lors de la synthèse directe d'un dérivé triéthoxysilylé du PSA – élimination du sel de triéthylamine et fragilité de la molécule vis-à-vis de l'humidité – sont ici évités grâce à l'interface solide/liquide qui est le siège de la réaction de couplage. Le matériau ainsi greffé est ensuite débarassé des sous-produits ainsi que des molécules n'ayant pas réagi par lavage dans un extracteur Soxhlet. Les matériaux ainsi synthétisés seront notés dans la suite SG₁-DBTP-s.

Pour ces deux méthodes nous avons toujours utilisé un large excès de DBTP par rapport aux fonctions amine disponibles.

Greffage sur fonctions isocyanate

L'acridine yellow (AY) et la molécule de neutral red (NR) présentées en introduction ne possèdent pas de fonctions acide carboxylique. Un greffage sur des monolithes SG₁-NH₂ n'est donc pas envisageable. Cependant ces composés possèdent des fonctions amine, il est donc possible de les greffer sur de la silice modifiée. Nous avons choisi d'incorporer pour cela des fonctions isocyanate aux monolithes. Le protocole est identique à l'incorporation des groupements NH₂ à savoir qu'il s'agit de la co-condensation du 3-isocyanatopropyl triéthoxysilane en présence de TMOS d'eau et de méthanol (Éq-3.2).



Les xérogels ainsi synthétisés seront nommés SG₁-NCO-z, z représentant le pourcentage molaire de fonction isocyanate par rapport au silicium total.

Le post-greffage de l'acridine et de la phénazine est réalisé en mettant en présence les xérogels précédents et les PSA à reflux dans le THF. On obtient alors des xérogels fonctionnalisés avec l'acridine yellow – nommés SG₁-AY – et le neutral red – nommés SG₁-NR – après lavage au Soxhlet. Il convient de noter qu'aucun sous-produit n'est obtenu par cette méthode.

3.4 Quantification des sensibilisateurs dans les matériaux SG_1

Les PSA greffés sur les différents monolithes fonctionnalisés (SG_1-NH_2 , $SG_1-Me-NH_2$ et SG_1-NCO) ont fait l'objet d'un dosage afin de déterminer la quantité de PSA réellement greffée. En effet, contrairement aux PSA encapsulés dans les matrices sol-gel – matériaux type SG_0-PSA – ou insérés dans ces matrices grâce aux dérivés triéthoxysilyle (type SG_2-PSA), il est difficile de déterminer précisément la quantité de PSA présente dans les xérogels type SG_1-PSA . Il est en revanche possible de connaître la quantité de fonctions, amine ou isocyanate, introduite et par conséquent la quantité maximale de PSA greffée.

Dans un premier temps, nous avons tenté de déterminer de façon précise la quantité de PSA greffée, en enregistrant les spectres UV des solutions (solvant + PSA) avant et après greffage. Cependant, le photosensibilisateur étant présent en très large excès dans le milieu, les différences de concentration ne sont pas significatives.

La deuxième technique imaginée consiste à doser les groupements amine « libres » dans les xérogels avant et après greffage du PSA par une méthode de complexation des ions cuivre II. L'ion Cu^{2+} forme un complexe plan-carré avec quatre fonctions amine. La figure 3.9 est une photographie de monolithes SG_1-NH_2 à l'intérieur desquels des ions cuivre ont été introduits après immersion dans une solution aqueuse de chlorure de cuivre. La couleur bleue des monolithes atteste de la présence du complexe amine-cuivre



FIG. 3.9: Photographie des monolithes SG_1-NH_2 après insertion des ions Cu^{2+} .

à l'intérieur du réseau. Considérant la formation d'un complexe plan-carré entre le cuivre et les amines présents dans les pores du monolithe,^{5,6} il ressort de ces analyses que sur la quantité totale d'amine introduite ($3 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$), environ 80% (soit $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

g^{-1}) des fonctions sont disponibles pour un éventuel greffage. Le reste des fonctions se situe dans les « murs » du xérogel. Le résultat est cohérent avec les travaux de Osaka qui a utilisé la ninhydrine pour doser les fonctions amines sur des silices fonctionnalisées par l'APTES.⁷

Malheureusement, après greffage par le DBTP, on n'observe plus de complexation des fonctions NH_2 dans les monolithes. Ce résultat peut s'expliquer soit par un greffage total des fonctions amine, soit par l'inaccessibilité de ces fonctions aux ions cuivre II. Dans ce dernier cas l'entrée des pores de la silice pourrait être bloquée par les molécules de DBTP.

La détermination précise des concentrations en PSA dans ces matériaux s'est donc révélée délicate. Ainsi les concentrations données dans le tableau 3.3 sont les valeurs maximales possibles considérant un taux de greffage de 100%.

Nous verrons dans le chapitre suivant (cf page 89) comment la spectroscopie d'absorption des monolithes permet de donner un ordre de grandeur de ces concentrations.

3.5 Nomenclature des différents monolithes utilisés

Pour faciliter la lecture nous rappelons dans les tableaux suivants la nomenclature et les caractéristiques des monolithes utilisés dans la suite du document.

Nom	PSA	Mode de synthèse	[PSA] (mol g^{-1})
SG_0 -DBTP	DBTP	encapsulation	$2 \cdot 10^{-7}$
SG_0 -DCA	DCA	encapsulation	$2 \cdot 10^{-7}$
SG_0 -AO	AO	encapsulation	$2 \cdot 10^{-7}$
SG_0 -NR	NR	encapsulation	$2 \cdot 10^{-7}$
SG_0 -Me-20	-	-	-
SG_0 -Me-40	-	-	-

TAB. 3.1: Tableau récapitulatif des différents xérogels de type SG_0 synthétisés et rencontrés dans ce travail.

Nom	PSA	Mode de synthèse	$[\text{NH}_2]$ ou $[\text{NCO}]$ (mol g^{-1}) introduites
$\text{SG}_1\text{-NH}_2\text{-0,5}$	-	co-condensation	$0,8 \cdot 10^{-4}$
$\text{SG}_1\text{-NH}_2\text{-1}$	-	co-condensation	$1,6 \cdot 10^{-4}$
$\text{SG}_1\text{-NH}_2\text{-3}$	-	co-condensation	$4,8 \cdot 10^{-4}$
$\text{SG}_1\text{-NH}_2\text{-5}$	-	co-condensation	$8 \cdot 10^{-4}$
$\text{SG}_1\text{-NCO-0,5}$	-	co-condensation	$0,8 \cdot 10^{-4}$
$\text{SG}_1\text{-NCO-1}$	-	co-condensation	$1,6 \cdot 10^{-4}$
$\text{SG}_1\text{-NCO-3}$	-	co-condensation	$4,8 \cdot 10^{-4}$

TAB. 3.2: Tableau récapitulatif des différents xérogels de type SG_1 fonctionnalisés par groupements amine ou isocyanate.

3 Les approches possibles : SG_0 , SG_1 , SG_2

Nom	PSA	Mode de synthèse	[PSA] (mol g ⁻¹)
SG ₁ -DBTP-c-0,5	DBTP	couplage	0,8 10 ⁻⁴
SG ₁ -DBTP-s-0,5	DBTP	post-greffage	0,8 10 ⁻⁴
SG ₁ -DBTP-c-1	DBTP	couplage	1,6 10 ⁻⁴
SG ₁ -Me*-DBTP-c-1	DBTP	couplage	1,6 10 ⁻⁴
SG ₁ -AY	AY	post-greffage	1,6 10 ⁻⁴
SG ₁ -NR	NR	post-greffage	1,6 10 ⁻⁴

TAB. 3.3: Tableau récapitulatif des différents xérogels de type SG₁ synthétisés et greffé avec un PSA; (*) le taux de groupements méthyle est de 15% molaire par rapport au silicium total.

Nom	PSA	Mode de synthèse	[PSA] (mol g ⁻¹)
SG ₂ -DBTP-6	DBTP	co-condensation	1 10 ⁻⁶
SG ₂ -DBTP-7	DBTP	co-condensation	1,1 10 ⁻⁷
SG ₂ -DBTP-8	DBTP	co-condensation	1,1 10 ⁻⁸

TAB. 3.4: Tableau récapitulatif des différents xérogels de type SG₂ synthétisés et rencontrés dans ce travail.

UNE fois les matériaux synthétisés il est nécessaire de vérifier leurs propriétés structurales et leur activité photo-oxydante (chapitre suivant). La porosité a été déterminée par l'adsorption-désorption d'azote et analysée par la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller). Une analyse spectroscopique (UV visible et fluorescence) des xérogels synthétisés est présentée en dernière partie de ce chapitre afin de contrôler la présence, la concentration et l'état d'agrégation du PSA au sein du matériau.

4.1 Étude de la porosité de la matrice

Pour une application à la photo-oxydation en phase gazeuse, les matériaux doivent être poreux afin de permettre l'adsorption de la molécule à oxyder et ne pas favoriser uniquement la réactivité de surface. La technique d'adsorption-désorption d'azote permet d'obtenir des informations sur la porosité des matériaux synthétisés : surface spécifique, taille des pores, volume poreux sont des données facilement déterminées par cette technique. L'étude a porté sur l'évolution de la porosité en fonction du mode de synthèse des xérogels de type SG₀, SG₁ et SG₂.

Les surfaces spécifiques des xérogels ont été déterminées par la méthode BET. Le volume poreux de chaque matériau est mesuré par lecture graphique des isothermes obtenus. Le pourcentage de surface microporeuse est déterminé à partir du volume d'azote adsorbé à $p/p_0 = 0,01$. La surface mésoporeuse est la différence entre la surface BET

(donnée expérimentale) et la surface des micropores.

Pour finir, les diamètres de pores répertoriés dans les tableaux sont en réalité les diamètres moyens des mésopores déterminés par une méthode de calcul présentée en annexe.

4.1.1 Cas des matériaux SG_0

Les différents matériaux de type SG_0 présentés précédemment ont fait l'objet d'une étude porosimétrique. La figure 4.1 présente à titre d'exemple les isothermes d'adsorption/désorption des xérogels SG_0 -blanc, SG_0 -DBTP et SG_0 -NR qui sont les plus représentatifs des comportements observés avec cette série de matériaux. Les matériaux

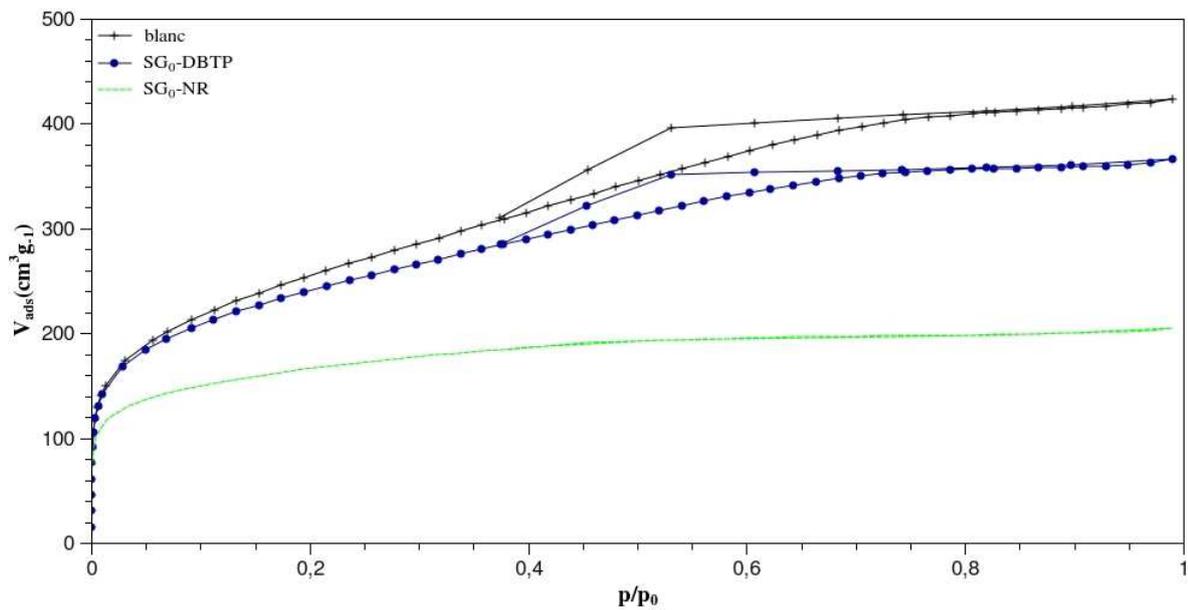


FIG. 4.1: Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 à 77 K des xérogels de type SG_0 présentés dans le tableau 4.1

SG_0 -blanc et SG_0 -DBTP présentent des pourcentages de surface mésoporeuse non négligeables ($> 20\%$), se traduisant par des isothermes avec une allure intermédiaire entre les types I et IV selon la théorie de Brunauer.⁸ En revanche, les matériaux SG_0 -NR présentent peu de surface mésoporeuse et leur isotherme est de type I, caractéristique de matériaux essentiellement microporeux.

Le tableau 4.1 répertorie les propriétés des différents xérogels de type SG_0 .

SG ₀ -PSA	[PSA] mol g ⁻¹	Surface BET (m ² g ⁻¹)	volume poreux (cm ³ g ⁻¹)	surface microporeuse %	surface mésoporeuse %	diamètre des mésopores (nm)
Blanc	-	917	423	74	26	7
DBTP	2 10 ⁻⁷	860	366	79	21	8
DCA	2 10 ⁻⁷	862	380	77	23	8
AO	10 ⁻⁷	752	320	83	17	9
AY	10 ⁻⁷	689	250	90	10	11
NR	10 ⁻⁷	582	205	92	8	13

TAB. 4.1: Analyse porosimétrique des matrices de silice de type SG₀ synthétisées en fonction du PSA introduit.

Il ressort de cette étude que les monolithes possèdent tous une grande surface spécifique (entre 582 et 917 m² g⁻¹) ; de plus ils sont majoritairement microporeux (74 à 92% de surface microporeuse) avec des diamètres moyens de mésopores de l'ordre de quelques nm. L'incorporation de DBTP et DCA ne semble pas perturber les propriétés du matériau final comme en témoignent les faibles écarts avec l'échantillon « blanc ». Une attention particulière est à apporter aux xérogels contenant des dérivés d'acridine (AO et AY) ainsi que celui contenant le dérivé de phénazine (NR). En effet ces trois échantillons présentent des surfaces spécifiques plus faibles et une répartition davantage microporeuse des pores. Les volumes poreux sont également inférieurs alors que les tailles de mésopores semblent être plus grandes.

En dépit de ces résultats, les surfaces microporeuses importantes et donc les bonnes propriétés d'adsorption permettent d'envisager une utilisation de ces xérogels pour la photo-oxydation à l'interface solide/gaz.

Les isothermes des xérogels « hydrophobes » (SG₀-Me-40 et SG₀-Me-20) sont présentés dans la figure suivante.

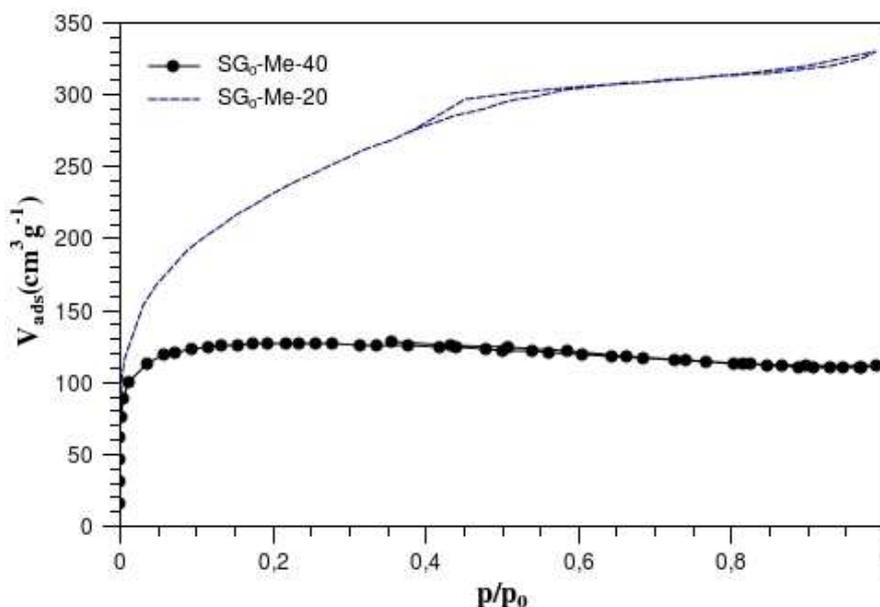


FIG. 4.2: Isothermes d'adsorption/désorption de N₂ à 77 K des xérogels SG₀-Me-40 et SG₀-Me-20.

Les mesures déduites de ces isothermes sont présentés dans le tableau 4.2. Il convient de noter que l'augmentation de la proportion en dérivé méthyltriéthoxysilyle

	Surface BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	volume poreux ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	surface microporeuse %	surface mesoporeuse %	diamètre des mésopores (nm)
SG ₀	917	423	74	26	7
SG ₀ -Me-20	835	329	72	28	5
SG ₀ -Me-40	428	111	100	0	-

TAB. 4.2: Analyse porosimétrique des xérogels méthylés (sans PSA) de type SG₀.

induit une diminution de la surface BET (de 917 à 428 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). Parallèlement, le matériau SG₀-Me-40 est exclusivement microporeux, et présente un volume poreux très faible. De plus ce matériau présente une fragilisation du réseau visible à l'oeil nu comme le montre la figure 4.3. Cette fois le réseau n'est certainement pas suffisamment réticulé, en raison de la présence d'un trop grand nombre de molécules de type triméthoxysilyle, limitant la bonne tenue mécanique. Au vu de ces résultats, les matériaux futurs ne contiendront que 15% maximum de groupements CH₃ afin d'obtenir un xérogel présentant des propriétés mécaniques et des surfaces spécifiques compatibles avec l'application visée.

FIG. 4.3: Xérogels SG₀-Me-40 (gauche) et SG₀-Me-20 (droite)

dront que 15% maximum de groupements CH₃ afin d'obtenir un xérogel présentant des propriétés mécaniques et des surfaces spécifiques compatibles avec l'application visée.

4.1.2 Cas des xérogels SG₂

Les SG₂ synthétisés à partir du dérivé triéthoxysilylé du DBTP ont également fait l'objet d'études porosimétriques. Les isothermes d'adsorption/désorption de ces xérogels en fonction de la concentration en dérivé triéthoxysilylé du DBTP sont présentés dans la figure suivante.

Tous ces matériaux présentent des isothermes de type I, caractéristiques de matériaux

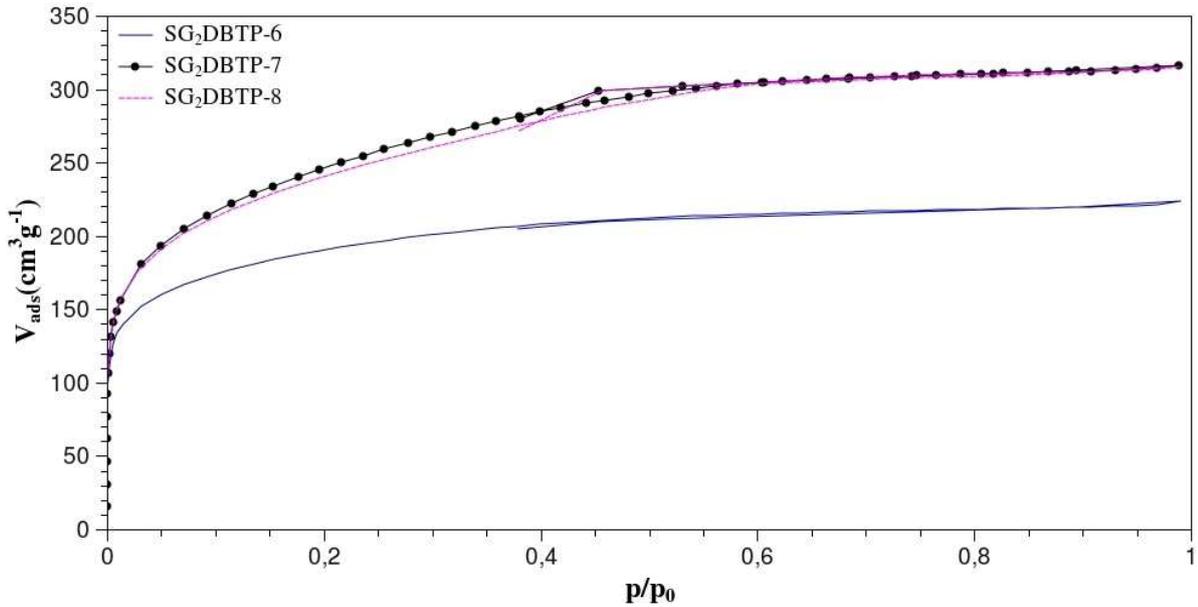


FIG. 4.4: Isothermes d'adsorption/désorption de N₂ à 77 K des xérogels type SG₂.

microporeux. Le tableau 4.3 récapitule les données déduites de ces isothermes.

Une concentration élevée en groupement aromatique ($\approx 10^{-6}$ mol g⁻¹) induit une diminution significative de la surface spécifique. En dessous d'une concentration de l'ordre de 10^{-7} mol g⁻¹, tous les matériaux présentent des surfaces et des volumes poreux comparables ainsi qu'une certaine mésoporosité. A ces concentrations faibles, les résultats sont comparables à ceux obtenus avec les matériaux SG₀. Une hypothèse pour expliquer la diminution de la surface spécifique avec l'augmentation de la concentration en PSA serait la formation d'agrégats de PSA condensés, augmentant ainsi la taille des pores (cf tableau) et réduisant en conséquence la surface spécifique.

[PSA] (mol g ⁻¹)	Surface BET (m ² g ⁻¹)	volume poreux (cm ³ g ⁻¹)	surface microporeuse %	surface mesoporeuse %	diamètre des mésopores (nm)
1 10 ⁻⁶	663	223	97	3	28
1,1 10 ⁻⁷	874	316	86	14	8
1,1 10 ⁻⁸	850	315	89	11	11

TAB. 4.3: Analyse porosimétrique des divers SG₂ synthétisés en fonction de la concentration en dérivé silylé du DBTP et comparaison avec un xérogel SG₀-DBTP.

4.1.3 Cas des xérogels SG₁

Les matériaux de type SG₁ sont obtenus en fonctionnalisant la silice par des groupements amine ou isocyanate qui servent ensuite de point d'ancrage pour le greffage de PSA fonctionnalisés.

Propriétés des xérogels SG₁-NH₂

Les xérogels SG₁-NH₂ constituent un cas à part car ils présentent des fonctions particulières. En effet, les groupements amine de l'APTÉS induisent la basicité du sol de départ (pKa = 8,5).⁹ Il en résulte une vitesse de condensation accrue favorisant la formation de particules de taille plus importante lors de la gélification. Il est en effet connu que l'augmentation de la concentration en ion hydroxyle est responsable de la formation de ces particules de grosse taille.¹

Les isothermes obtenus avec ces xérogels sont de type IV, la mésoporosité est ici non négligeable. Les résultats du tableau 4.4 révèlent que l'augmentation de la concentration en amine, jusqu'à une concentration de 3%, entraîne une diminution de la surface spécifique et du volume poreux.

La décroissance du volume poreux avec l'augmentation de la quantité d'APTÉS est cohérente avec l'hypothèse de formation d'agglomérats induits par la basicité croissante du milieu.

4 Caractérisations

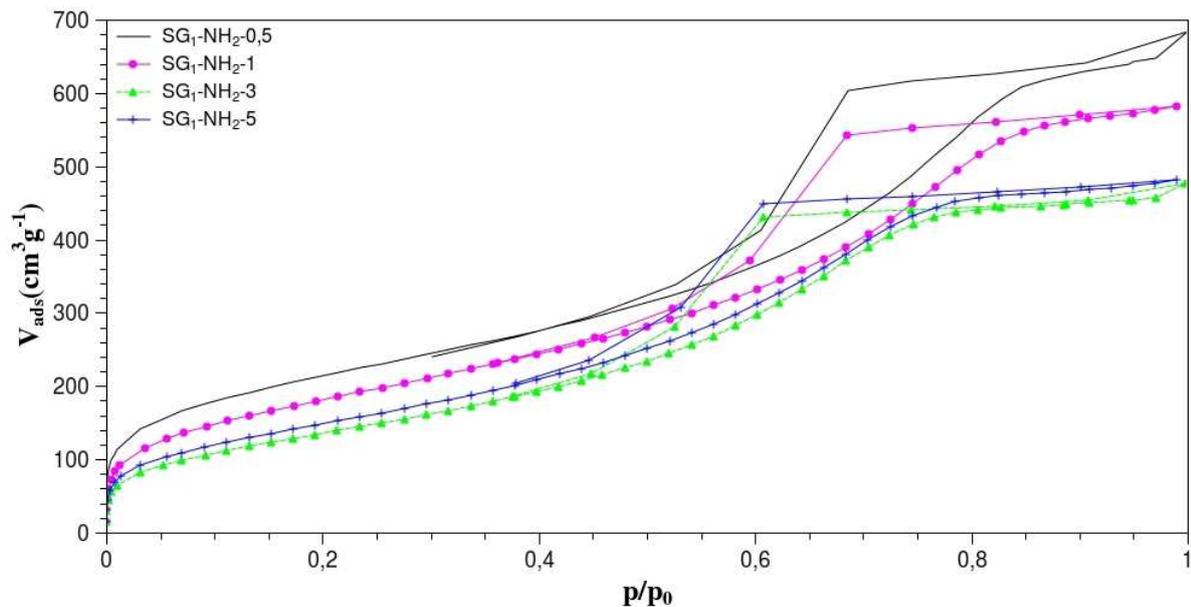


FIG. 4.5: Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 à 77 K des matériaux SG_1-NH_2 en fonction de la concentration en amine.

Xérogel	Surface BET ($m^2 g^{-1}$)	volume poreux ($cm^3 g^{-1}$)	surface microporeuse %	surface mesoporeuse %	diamètre des mésopores (nm)
$SG_1-NH_2-0,5$	777	683	81	19	31
SG_1-NH_2-1	670	582	60	40	11
SG_1-NH_2-3	503	477	61	39	13
SG_1-NH_2-5	548	476	68	32	14

TAB. 4.4: Analyse porosimétrique des divers SG_1-NH_2 synthétisés en fonction de la quantité d'amine introduite.

On peut noter que le volume poreux est 1,5 fois plus important que celui obtenu pour le xérogel SG_0 « blanc ». Les diamètres moyens de mésopores sont également plus importants (Tab-4.1).

Afin de lutter contre la gélification rapide des sols, liée à l'augmentation de pH induite par la présence des fonctions amine, une synthèse en milieu acide de ces xérogels a été réalisée. Pour cela de l'acide chlorhydrique en quantité équivalente aux fonctions NH_2 a été introduit dans le sol de départ. La figure suivante présente les isothermes obtenus en présence et en absence d'acide. Les isothermes correspondants sont respectivement de type I (matériaux uniquement microporeux) et IV (essentiellement mésoporeux).

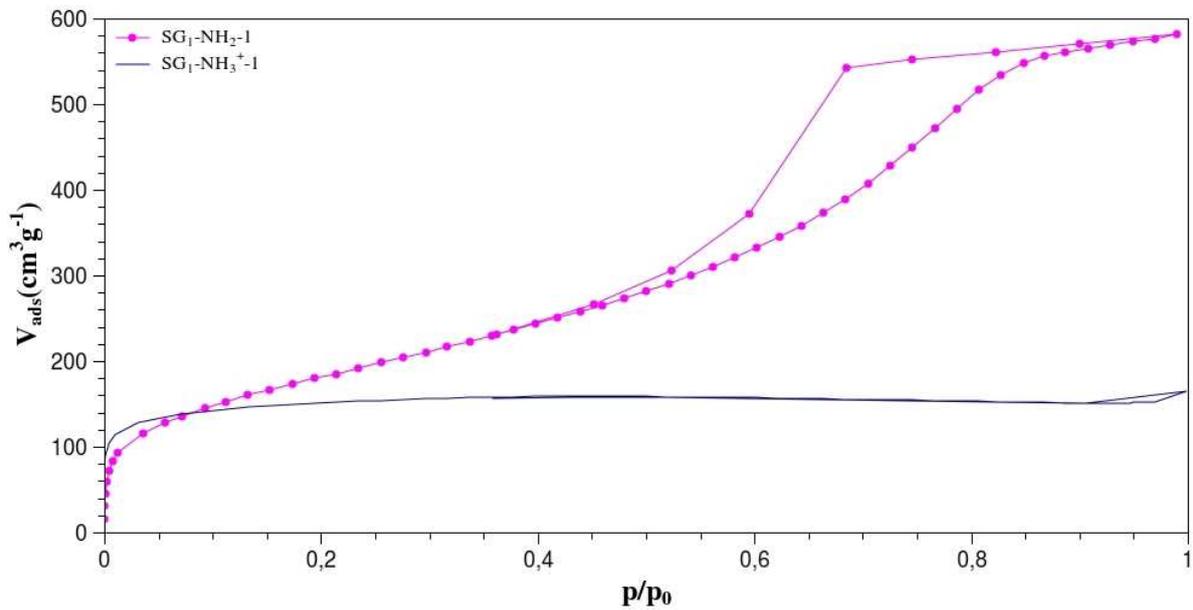


FIG. 4.6: Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 à 77 K des SG_1-NH_2 en fonction de la présence ($SG_1-NH_3^+-1$) ou non (SG_1-NH_2-1) d'acide chlorhydrique dans le sol de départ.

Comme le montre le tableau suivant, l'acidité du milieu entraîne une diminution de la surface spécifique, liée à la diminution du volume poreux, et produit un xérogel totalement microporeux mais non fissuré tout comme le xérogel SG_1-NH_2 .

Cette méthode de synthèse peut s'avérer intéressante si des matériaux microporeux sont souhaités mais peut poser des problèmes si le post-greffage de molécules encombrantes dans le volume du monolithe est souhaité.

Xérogel	Surface BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	volume poreux ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	surface microporeuse %	surface mesoporeuse %	diamètre des mésopores (nm)
SG ₁ -NH ₂ -1	670	582	60	40	11
SG ₁ -NH ₃ ⁺ -1	520	164	100	0	-

TAB. 4.5: Analyse porosimétrique des xérogels type SG₁-NH₂ avec et sans neutralisation des fonctions amine dans le sol.

Greffage du DBTP

Au vu de ces résultats, les xérogels de type SG₁-NH₂-0,5 et SG₁-NH₂-1 ont été retenus pour le post-greffage du DBTP. La figure 4.7 présente les isothermes obtenus avec les xérogels SG₁-DBTP en fonction de la concentration. Pour une concentration donnée en amine, l'influence de la présence de groupements méthyle est également étudiée. Tous les xérogels présentent un isotherme de type IV, caractéristique d'un matériau mésoporeux. Le tableau 4.6, compare les données porosimétriques des différents SG₁ en fonction du mode de greffage, de la quantité greffée et de la présence ou non de groupements méthyle.

Le greffage de la molécule de DBTP modifie la taille ou l'accessibilité des pores et la surface spécifique comme le montre la comparaison entre la première ligne et les deux suivantes, attestant que le PSA se greffe dans les pores contenant des fonctions NH₂. Les dimensions importantes du PSA (13,5 x 10,9 Å) peuvent entraîner l'obstruction des pores. Le mode de greffage (couplage NHS/DCC ou par le chlorure d'acide) ne semble pas jouer un rôle majeur dans cette modification comme en témoignent les faibles écarts entre les deux matériaux SG₁-DBTP-c et SG₁-DBTP-s.

L'ajout de groupements CH₃ (environ 15 %) change complètement la morphologie des xérogels. Ces derniers présentent des surfaces spécifiques nettement inférieures aux précédentes mais surtout un rapport surface microporeuse/surface mésoporeuse plus grand avec des tailles de mésopores plus importantes.

Xérogel	Surface BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	volume poreux ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	surface microporeuse %	surface mesoporeuse %	diamètre des mésopores (nm)
SG ₁ -NH ₂ -0,5	777	683	81	19	31
SG ₁ -DBTP-c-0,5	570	511	71	29	16
SG ₁ -DBTP-s-0,5	622	486	73	27	16
SG ₁ -NH ₂ -1	670	582	60	40	11
SG ₁ -DBTP-c-1	507	506	74	26	19
SG ₁ -Me-DBTP-c-1	387	362	90	10	46

TAB. 4.6: Analyse porosimétrique des divers SG₁ synthétisés

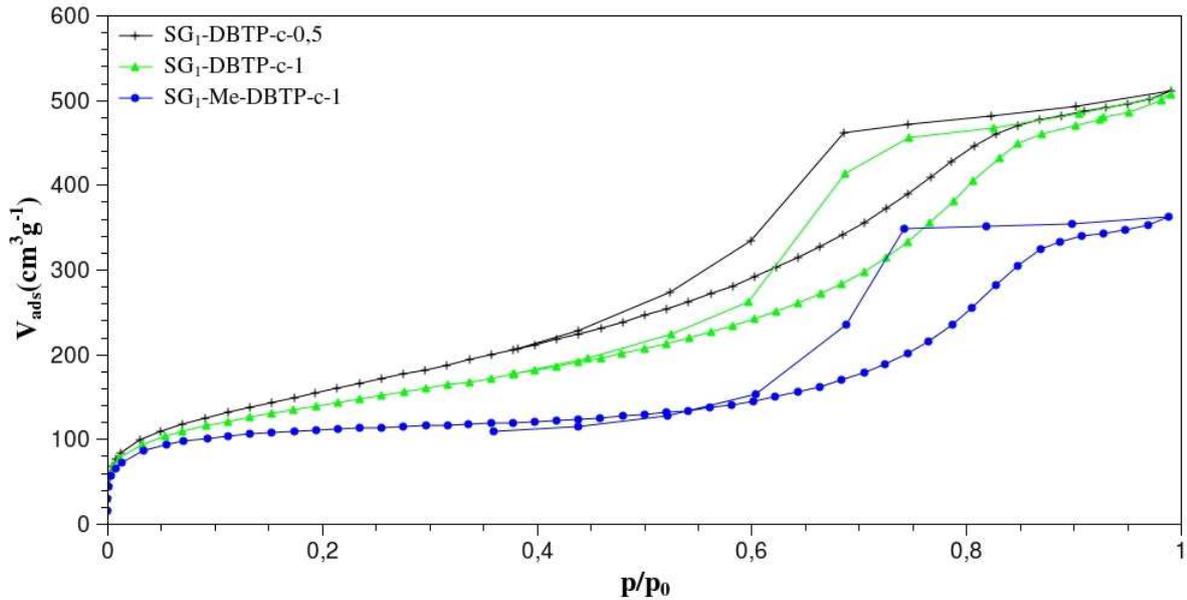


FIG. 4.7: Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 à 77 K des xérogels type SG_1 greffés au DBTP

Propriétés des xérogels SG_1 -NCO

Les acridines et phénazines utilisées présentent des fonctions amines. Pour les greffer de nouveaux xérogels de type SG_1 contenant des fonctions isocyanate ont été synthétisés par co-condensation.

La figure 4.8 présente les isothermes des xérogels fonctionnalisés par des groupements isocyanates en fonction de la concentration en groupements NCO introduits. Contrairement au cas précédent, la concentration en fonction isocyanate dans le sol de départ ne modifie pas sensiblement la porosité du matériau final. Les allures générales (intermédiaires entre les types I et IV) des isothermes sont identiques avec une part de mésoporosité non négligeable et sont comparables aux isothermes des matériaux SG_0 .

Les xérogels notés SG_1 -NCO-1% ont servi de base pour le greffage de l'acridine yellow et du neutral red. Comme dans le cas précédent, le greffage de ces sensibilisateurs sur les monolithes ne change pas du tout l'allure des isothermes (Fig-4.9).

Le tableau 4.7 récapitule les données de porosimétrie obtenues dans le cas du greffage de l'acridine yellow (AY) et du neutral red (NR) sur les xérogels de type SG_1 -NCO.

L'augmentation de la proportion de groupement isocyanate ne modifie pas la surface spécifique et la porosimétrie de la matrice contrairement au cas des SG_1 - NH_2 , ce qui

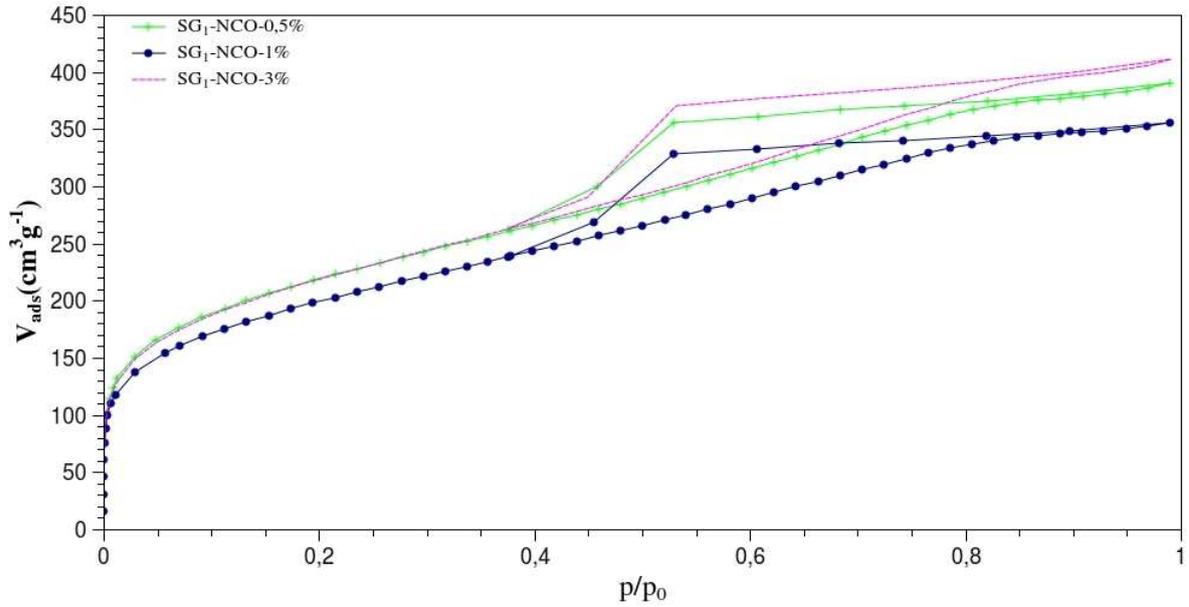


FIG. 4.8: Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 à 77 K des $\text{SG}_1\text{-NCO}$ en fonction de la concentration en isocyanate dans le sol de départ

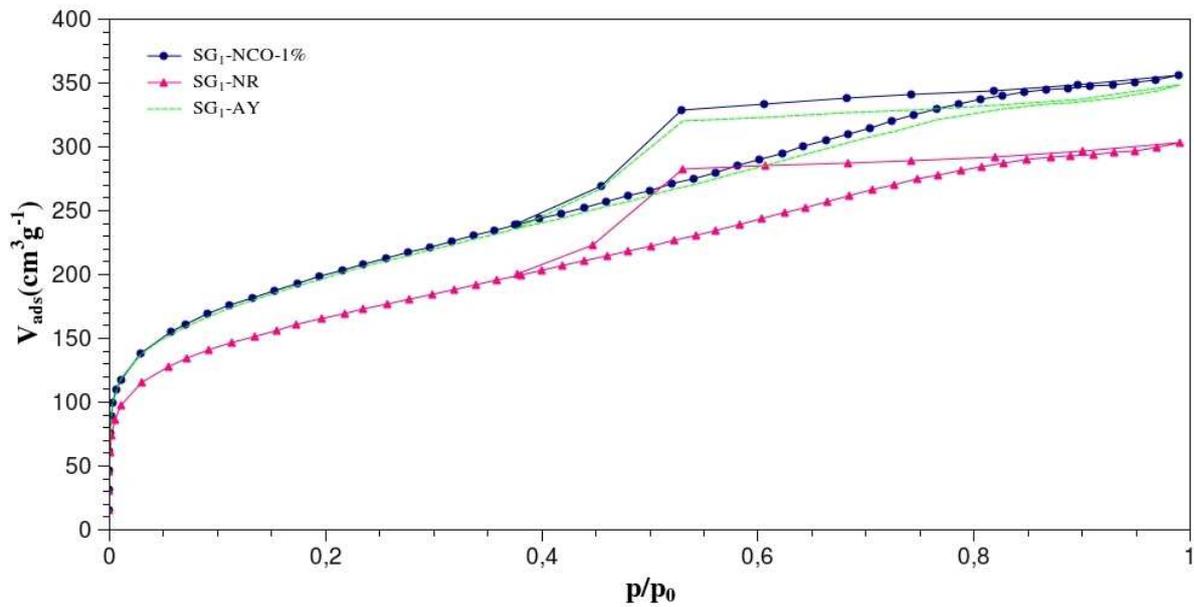


FIG. 4.9: Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 à 77 K des xérogels fonctionnalisés par l'acridine yellow ($\text{SG}_1\text{-AY}$) et par le neutral red ($\text{SG}_1\text{-NR}$) à hauteur de 1% par rapport au silicium initial.

Xérogel	Surface BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	volume poreux ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	surface microporeuse %	surface mesoporeuse %	diamètre des mésopores (nm)
SG ₁ -NCO-0,5%	785	390	80	20	10
SG ₁ -NCO-1%	713	352	79	21	10
SG ₁ -NCO-3%	786	411	80	20	11
SG ₁ -AY	705	348	82	18	11
SG ₁ -NR	592	302	79	21	10

TAB. 4.7: Analyse porosimétrique des divers SG₁-NCO en fonction de la quantité d'isocyanate introduite et du PSA post-greffé.

confirme l'influence des fonctions amine sur la gélification et les propriétés du xérogel. Par rapport aux matériaux SG_1-NH_2 précédents, les SG_1-NCO ont une répartition des pores davantage microporeuse, rejoignant ainsi les xérogels de type SG_0 synthétisés en conditions classiques.

Le greffage de AY sur $SG_1-NCO-1\%$ ne modifie pas les propriétés de la matrice, tandis que le greffage du NR induit une diminution de la surface spécifique. La même constatation a été faite lors de l'introduction de NR dans les matériaux SG_0 .

4.1.4 Synthèse des mesures de porosité

La figure 4.10 récapitule les isothermes représentatifs des xérogels en fonction des modes de synthèse (SG_0 , SG_1-NH_2 , SG_1-NCO , SG_2).

On peut noter que seuls les xérogels de type SG_1-NH_2 présentent une isotherme de type IV, caractéristique d'un matériau mésoporeux, conséquence directe de la présence d'amine – et donc d'ions hydroxyle – dans le milieu de synthèse. Les allures des isothermes des autres xérogels sont de type I, matériaux microporeux, présentant cependant une hystérésis généralement rencontrée sur des isothermes types IV. Cependant cette dernière, observée vers des valeurs de $p/p_0 \simeq 0,5$, est liée à un phénomène connu de recondensation dans les pores. De manière générale, l'insertion du sensibilisateur,

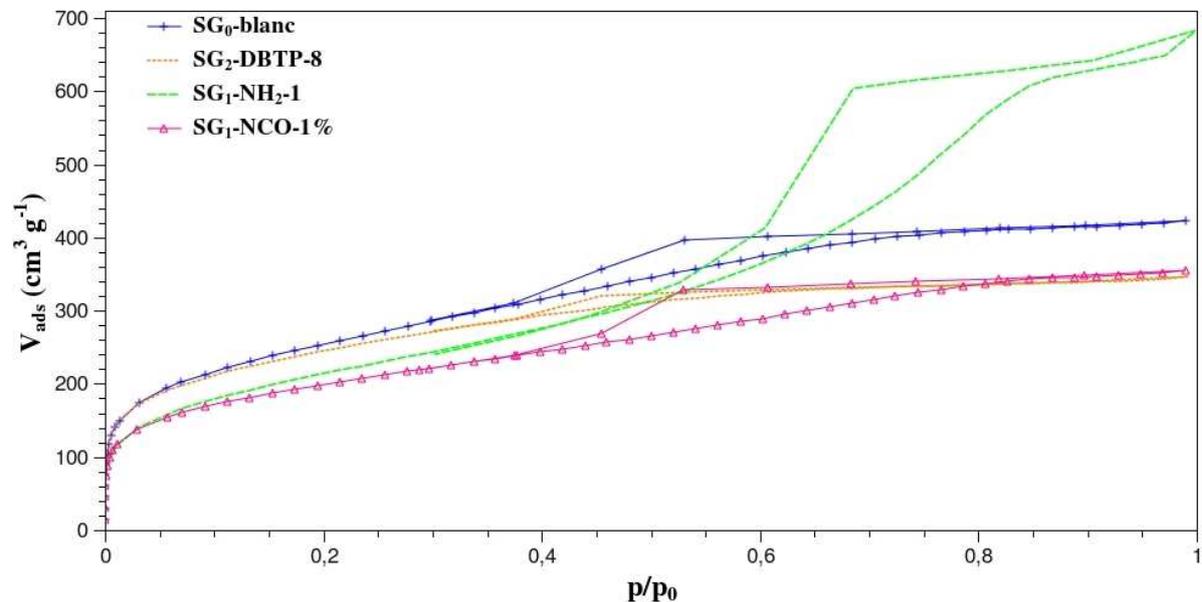


FIG. 4.10: Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 à 77 K en fonction du mode de préparation des monolithes

quelle que soit la méthode utilisée, n'influence pas la porosité du matériau final, excepté dans le cas du neutral red.

L'hydrophobisation des xérogels par ajout de groupements méthyle s'est avérée peu concluante. En revanche cet ajout a pour conséquence de modifier le réseau de silice (diminution des surfaces spécifiques et des volumes poreux), allant même jusqu'à la fissuration des monolithes.

La co-condensation de fonctions amine confère aux matériaux une certaine mésoporosité, due à la basicité induite, et par conséquent une diminution de la surface spécifique comparé aux xérogels blancs. En revanche, la co-condensation de fonctions isocyanate n'entraîne pas de mésoporosité mais réduit légèrement la surface spécifique du matériau comparé aux xérogels blancs.

A priori les matériaux SG₂ sont d'un accès relativement aisé mais ils présentent l'inconvénient d'exiger la préparation et la purification de dérivés triéthoxysilyle hydrolysables. Ainsi, le post-greffage sur la silice fonctionnalisée par des groupements amine ou isocyanate semble plus intéressant du point de vue de la préparation de ces matériaux.

4.2 Caractérisation spectroscopique des xérogels

Les propriétés de la matrice ayant été étudiées, nous allons maintenant examiner les propriétés spectroscopiques des xérogels synthétisés. Ceci permettra à la fois de déterminer les concentrations en PSA dans les matrices et d'obtenir des informations sur l'effet du milieu et l'état d'agrégation éventuel des sensibilisateurs dans la silice.

La spectroscopie d'absorption peut être utilisée pour caractériser les matériaux :

- * en transmission s'ils se présentent sous forme de monolithes transparents de géométrie adaptée afin de maîtriser le trajet optique. Les monolithes parallélépipédiques et les films sont adaptés à ce type d'analyse ;
- * par réflectance diffuse (DRUV) sur les monolithes broyés sous forme de poudre. Dans ce cas on utilise une sphère d'intégration. La fonction de Kubelka-Munk (cf annexes) permet de remonter à une détermination quantitative des concentrations.

Concernant les spectres d'émission, ceux-ci ont également été enregistrés sur des monolithes broyés ou non selon deux configurations différentes (détails en annexe).

4.2.1 Xérogels à base de DBTP

Nous décrirons tout d'abord dans cette section le cas du DBTP encapsulé dans les xérogels (SG₀-DBTP), avant de s'intéresser aux monolithes de type SG₂. Enfin les monolithes de type SG₁ seront également étudiés en fonction du mode de greffage.

Cependant avant d'examiner les propriétés des matériaux solides, nous rappellerons les caractéristiques spectrales en solution des dérivés cyanoaromatiques.

L'étude des propriétés spectroscopiques du DCA dans différents milieux a fait l'objet de nombreuses publications.^{10,11} Dans le cas du DBTP et du DBTP-COOH qui en sont des dérivés, les études spectroscopiques ont été réalisées au laboratoire et ont fait l'objet d'une publication¹² et constituent une partie d'une thèse précédente.³

La figure 4.11 représente les spectres d'absorption/émission du DBTP-COOH dans des solvants de polarité différente. Il convient de noter que les résultats obtenus avec le DBTP, qui ne sont pas rapportés ici, sont identiques dans ces solvants. Cependant le DBTP-COOH n'étant pas soluble dans les solvants apolaires, nous rapportons dans la figure 4.12 le spectre du DBTP dans l'hexane.

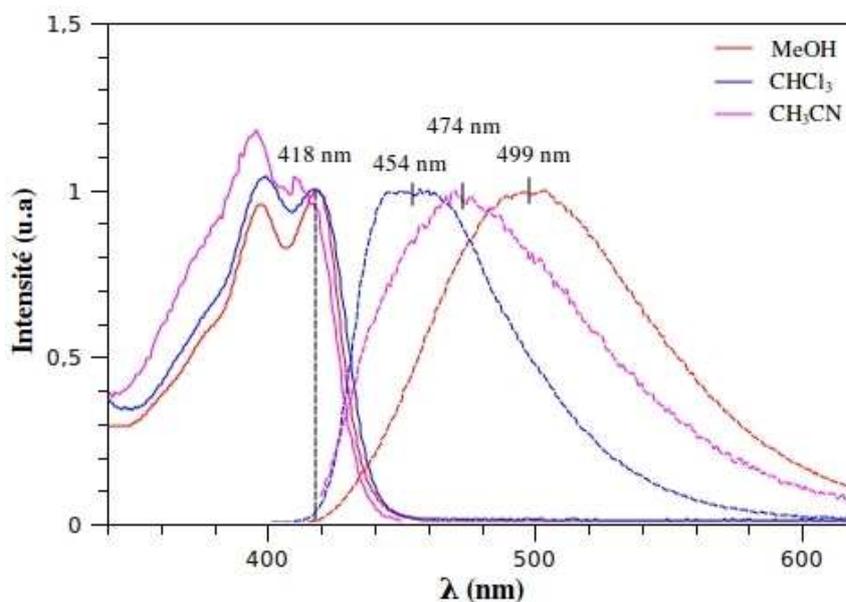


FIG. 4.11: Spectres d'absorption normés (traits pleins) et de fluorescence (traits pointillés, $\lambda_{ex} = 420$ nm) du DBTP-COOH dans différents solvants à température ambiante.

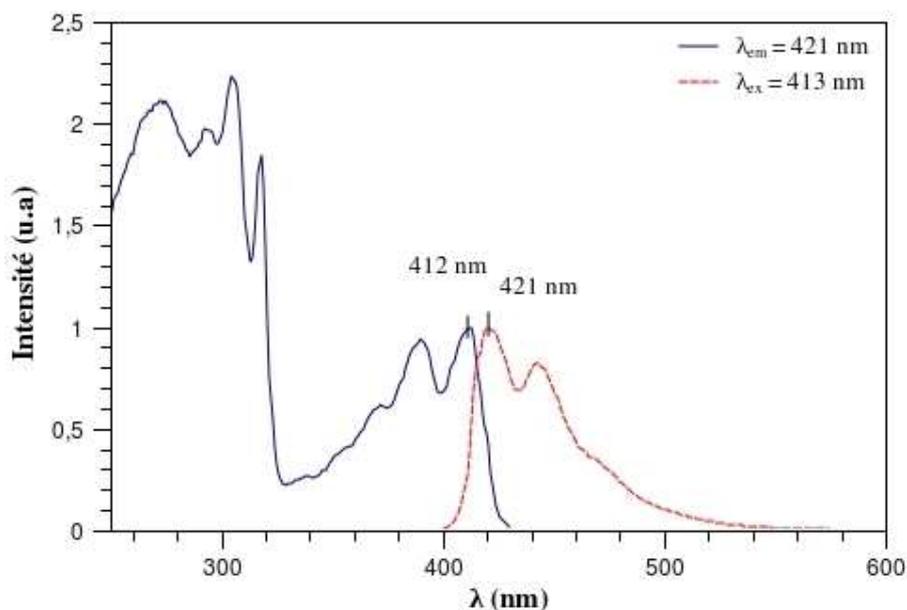


FIG. 4.12: Spectres d'émission/excitation du DBTP dans l'hexane, $[\text{DBTP}] = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Les spectres d'absorption présentent tous un maximum dans le visible autour de 420 nm avec une structure de bande vibronique. L'absorption n'est donc pas dépendante du solvant. Concernant l'émission, celle-ci se présente sous la forme d'une bande large et peu résolue, dont le maximum est très dépendant du solvant : de 454 nm dans le chloroforme à 499 dans le méthanol. Ces spectres d'émission ne correspondent pas à l'émission attendue pour une espèce monomère, comme observé avec le DCA dans les mêmes solvants. L'émission du monomère ($\lambda_{em} = 420 \text{ nm}$) est observée uniquement pour le DBTP dans des solvants apolaires de type *n*-hexane ou cyclohexane (Fig-4.12). Plusieurs processus, qui seront discutés en conclusion de cette partie, peuvent expliquer ces différences de maximum d'émission en fonction du milieu.

Les xérogels SG₀-DBTP

La contribution du présent travail consiste à analyser de façon détaillée l'influence du mode d'insertion/greffage et donc de l'environnement sur les propriétés spectroscopiques du DBTP. La figure 4.13 compare les spectres du DBTP en solution et inséré dans un monolithe de type SG₀. Le monolithe broyé présente les bandes caractéristiques du DBTP en solution avec les différents massifs à 250, 300 et 420 nm. On constate une

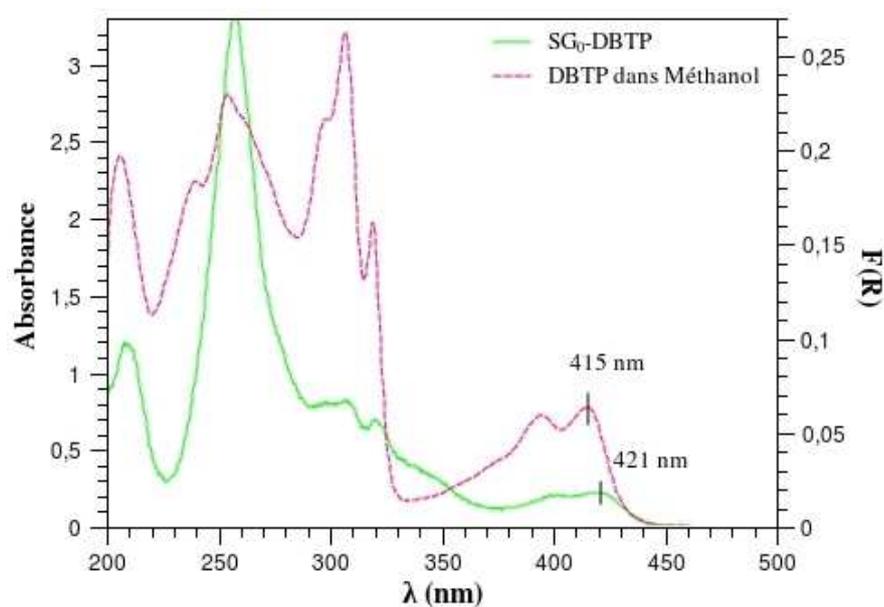
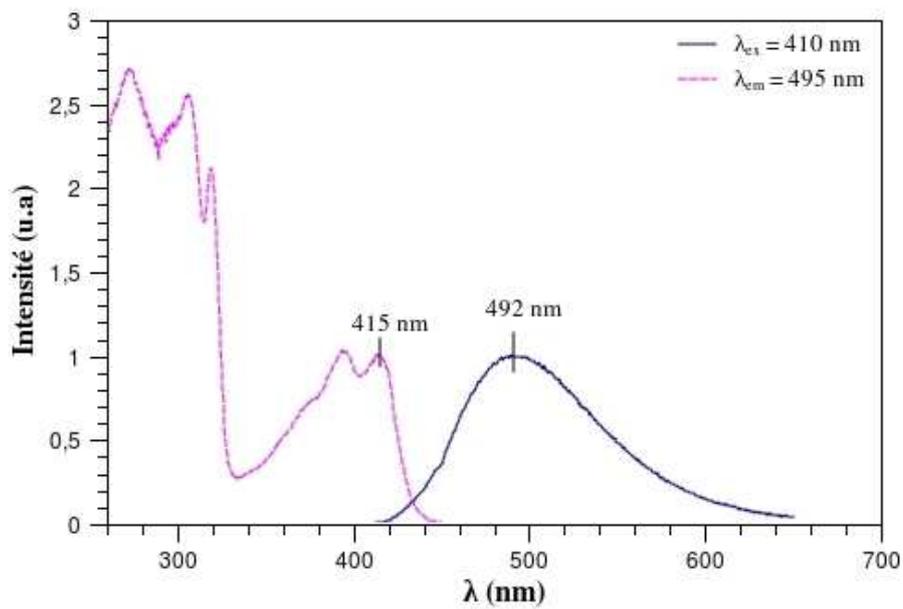


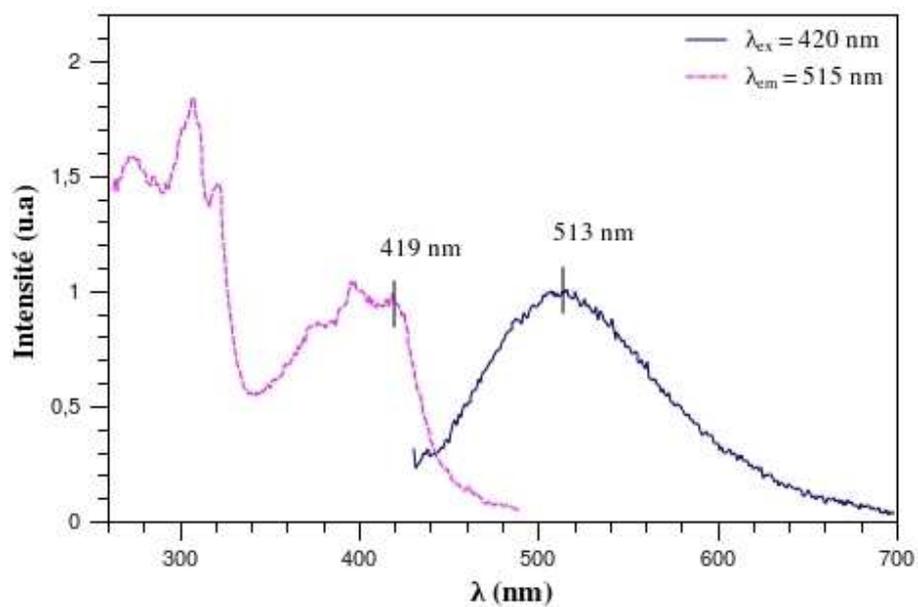
FIG. 4.13: Spectre DRUV du xérogel broyé contenant la molécule de DBTP encapsulée (SG_0 -DBTP, $[DBTP] = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol g}^{-1}$) et spectre d'absorption du DBTP en solution dans le méthanol ($l = 1 \text{ cm}$, $[DBTP] = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).

variation des intensités relatives entre la solution et le solide. Ces variations ont principalement deux origines : l'absorption de la silice à partir de 350 nm et les artéfacts de fluorescence lors des mesures DRUV, déjà mis en évidence pour d'autres molécules.^{13,14} Nous nous intéressons ici principalement aux évolutions de position et d'intensité de la bande à 420 nm (transition π - π^*) dans la mesure où c'est cette transition qui sera activée lors des réactions de photo-oxydation.

Cette bande est un peu moins résolue dans le cas des monolithes par rapport à la solution, témoignant d'un effet non négligeable du milieu. On constate également un déplacement bathochrome (de 415 nm dans le méthanol vers 421 nm dans le xérogel) dans cette région. Une forte similitude existe entre le spectre d'excitation bien résolu dans le méthanol et celui obtenu avec le monolithe broyé (Fig-4.14(b)). Le faible déplacement bathochrome observé en DRUV (Fig-4.13) peut donc être attribué à des artéfacts de fluorescence liés à la réflectance diffuse (voir annexes). Le spectre d'émission du monolithe montre une bande large et faiblement résolue comme en solution. Ce spectre d'émission diffère de celui du monomère de DBTP obtenu dans l'hexane (Fig-4.12), et indiquerait l'existence d'une interaction intermoléculaire (type exciplexe ou excimère) comme dans les solvants polaires, avec un déplacement bathochrome plus prononcé.



(a) DBTP dans méthanol



(b) SG₀-DBTP

FIG. 4.14: Spectres d'émission (traits pleins) et d'excitation (traits pointillés) du DBTP dans le méthanol (haut), $[\text{DBTP}] = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, et inséré dans un monolithe broyé (bas), $[\text{DBTP}] = 10^{-7} \text{ mol g}^{-1}$.

Les xérogels type SG₂

Les trois xérogels SG₂ à différentes concentrations en DBTP (cf page 68) ont également fait l'objet d'une étude spectroscopique. La figure 4.15 montre les spectres DRUV de ces trois échantillons.

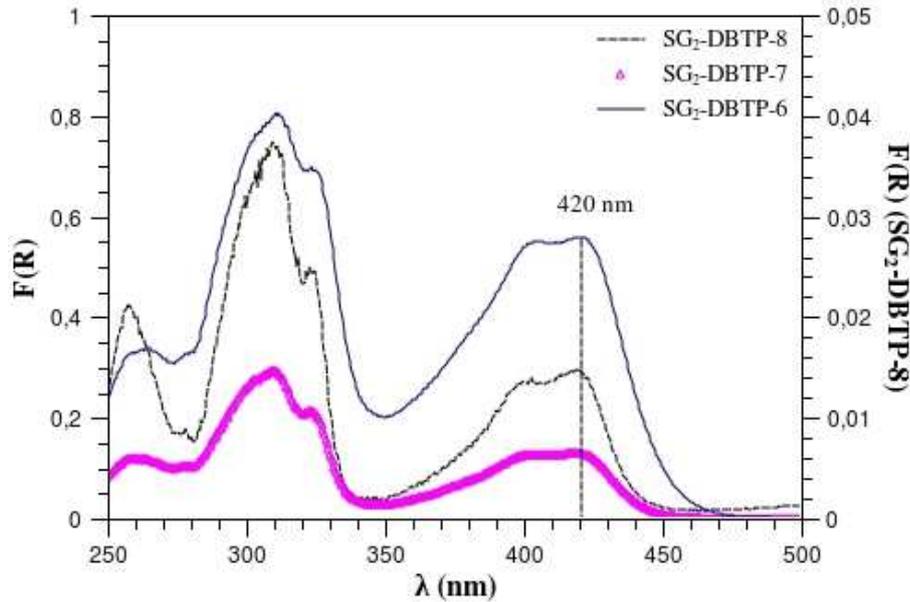


FIG. 4.15: Spectres DRUV des xérogels SG₂-DBTP broyés en fonction de la concentration en PSA.

Les massifs caractéristiques du DBTP, déjà observés avec les monolithes SG₀-DBTP, sont une fois encore présents notamment pour la première bande d'absorption à 420 nm. On constate que cette valeur est identique pour les trois concentrations et semblable à celle obtenue dans le cas du xérogel SG₀-DBTP. Ces résultats nous ont permis d'établir une relation entre la concentration en PSA et le F(R) du xérogel correspondant (Fig-4.16). La courbe n'est pas linéaire, s'incurvant pour des concentrations supérieures à 10⁻⁷ mol g⁻¹ en raison des artefacts de mesure liés à la fluorescence des échantillons, mais pourra néanmoins permettre d'estimer des ordres de grandeur de concentration en DBTP des xérogels présentés dans le paragraphe suivant.

Les spectres d'absorption de ces xérogels sous forme parallélépipédique ont également été enregistrés en transmission. On observe un comportement très différent de celui des composés broyés. En effet, pour les concentrations les plus élevées (SG₂-DBTP-6 et SG₂-DBTP-7), une saturation du signal a été observée sur les différentes bandes d'absorption.

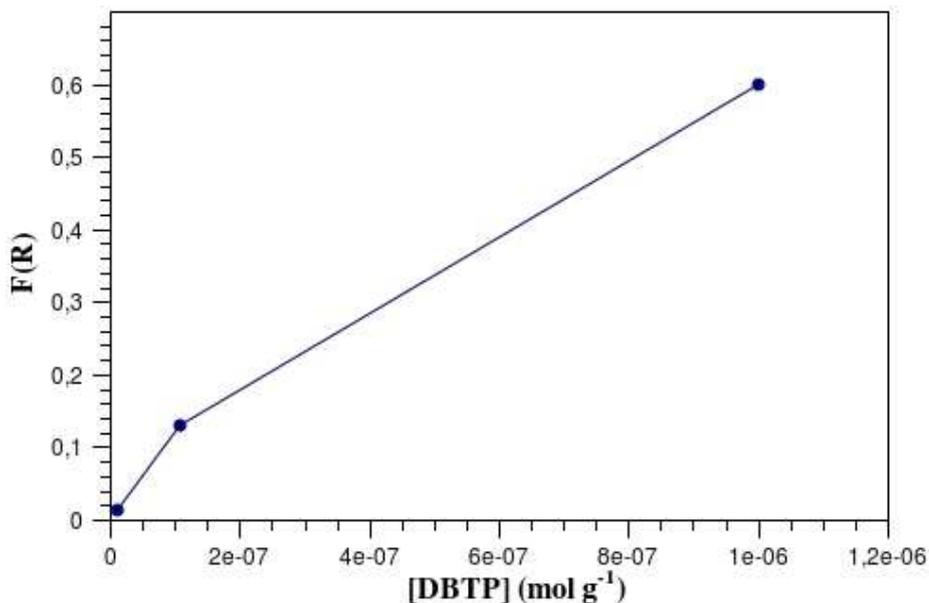


FIG. 4.16: Évolution de $F(R)$ en fonction de la concentration en DBTP dans les monolithes de type SG_2 .

Ceci semble indiquer une concentration locale élevée en DBTP révélant une accumulation en surface du dérivé triéthoxysilylé du DBTP et une localisation inhomogène du PSA.

Une étude de la resolubilisation du DBTP, de façon à évaluer le greffage covalent de ce dernier sur la matrice, a été effectuée en plongeant les monolithes dans le chloroforme (meilleur solvant du dérivé triéthoxysilylé). Il ressort de cette étude que quelle que soit la concentration initiale en dérivé triéthoxysilylé du DBTP, une resolubilisation systématique est observée, indiquant une polycondensation incomplète du dérivé.

La figure 4.17 représente les spectres d'émission et d'excitation des monolithes SG_2 -DBTP-8 et SG_2 -DBTP-7 broyés. Le spectre de fluorescence de SG_2 -DBTP-6 ne peut être exploité en raison de la saturation du signal. Les spectres d'excitation des deux xérogels sont superposables et semblables à ceux obtenus en DRUV. Les spectres d'émission présentent une bande large et mal résolue, comme dans le cas des xérogels de type SG_0 -DBTP. Le spectre d'émission du monomère (Fig-4.12) n'est pas présent. On constate un déplacement bathochrome de 478 nm vers 495 nm entre le xérogel SG_2 -DBTP-8 et le xérogel SG_2 -DBTP-7 lié à un effet de concentration.

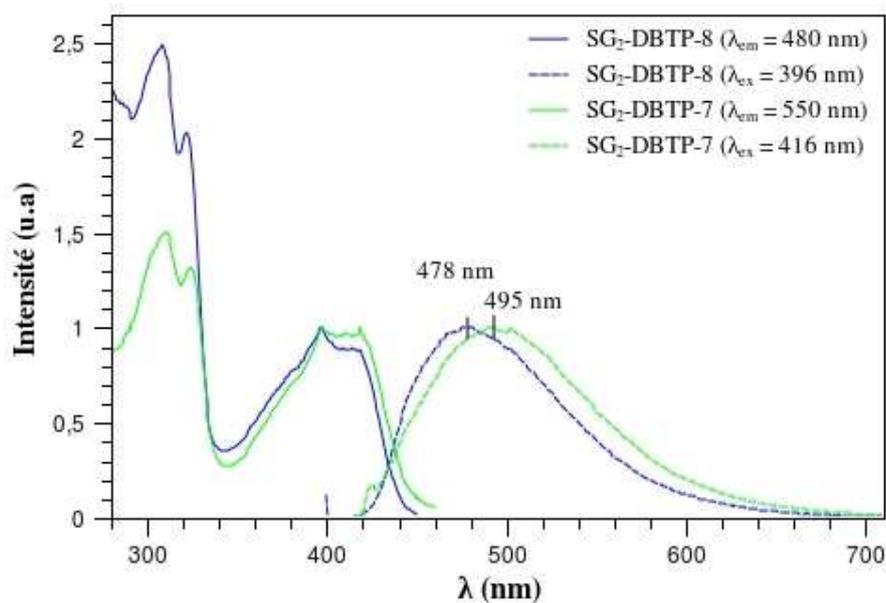


FIG. 4.17: Spectres d'émission/excitation des xérogels SG₂-DBTP-8 et SG₂-DBTP-7 broyés.

Les xérogels type SG₁

Les xérogels de type SG₁-DBTP préparés selon les deux méthodes (couplage NHS/DCC ou par le SOCl₂) ont été étudiés par spectroscopie d'absorption (Fig-4.18) et de fluorescence (Fig-4.19).

Dans les deux types de monolithes on retrouve les bandes d'absorption caractéristiques du DBTP-COOH avec cependant une moins bonne résolution par rapport au spectre enregistré en solution. On constate un déplacement de 11 nm entre les deux matériaux (SG₁-DBTP-c-0,5 et SG₁-DBTP-s-0,5). Ce déplacement observé en réflectance mais pas en excitation de fluorescence (Fig-4.19) est lié à un artéfact de fluorescence lors de la mesure de réflectance comme précédemment.

La détermination de la concentration en DBTP au sein de ces matériaux s'est avérée délicate (cf page 63). Cependant, la spectroscopie permet d'en effectuer une estimation. Il convient de rappeler que les spectres ont été enregistrés après plusieurs lavages successifs, il s'agit par conséquent de spectres de molécules greffées au sein de chaque matériau. D'après la courbe d'étalonnage précédente, on peut déterminer la quantité de DBTP greffée dans chaque cas :

- 10⁻⁷ mol g⁻¹ pour SG₁-DBTP-c-0,5

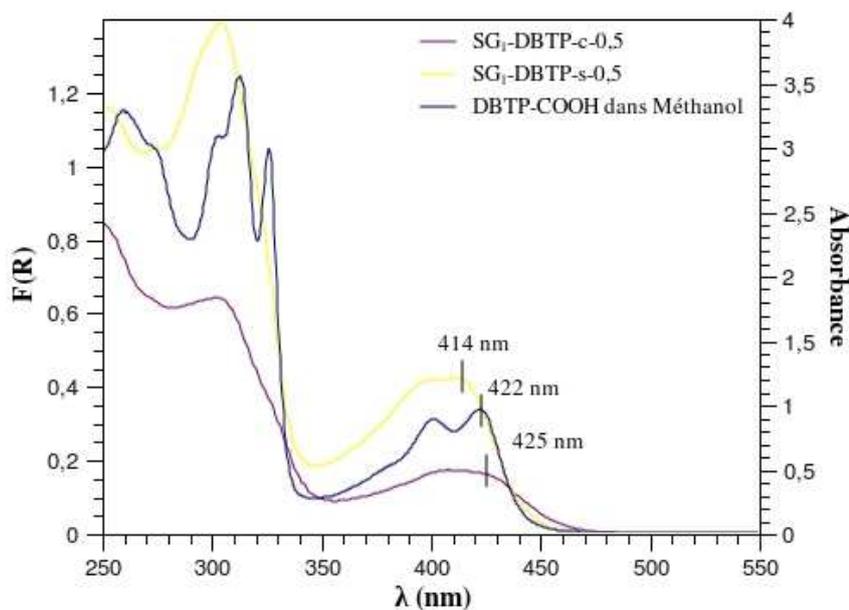


FIG. 4.18: Spectres DRUV du xérogel broyé contenant la molécule de DBTP greffée par la méthode de couplage ($SG_1\text{-DBTP-c-0,5}$) et par le $SOCl_2$ ($SG_1\text{-DBTP-s-0,5}$) ainsi que le spectre d'absorption du DBTP-COOH en solution dans le méthanol ($[DBTP\text{-COOH}] = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).

- $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol g}^{-1}$ pour $SG_1\text{-DBTP-s-0,5}$

La synthèse par le $SOCl_2$ permet de greffer trois fois plus de DBTP que par la méthode de couplage par NHS/DCC. Cependant ce taux de greffage reste très faible (environ 0,1%) comparé au nombre de fonctions amine disponibles dans chaque matériau déterminé par complexation au cuivre II ($2 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$). Ces concentrations restent donc du même ordre de grandeur que dans les monolithes $SG_0\text{-DBTP}$ et $SG_2\text{-DBTP}$. Les spectres d'excitation des xérogels $SG_1\text{-DBTP-c-0,5}$ et $SG_1\text{-DBTP-s-0,5}$ sont superposables. Contrairement aux spectres DRUV aucun décalage de la bande à 420 nm n'apparaît. Comme pour les autres xérogels, les spectres d'émission ne sont pas caractéristiques du spectre d'émission du monomère rencontré en solution dans l'hexane. Cependant, un léger déplacement hypsochrome (14 nm) intervient avec l'augmentation de la concentration en DBTP.

L'influence de la nature de la matrice a été étudiée en incorporant des groupements méthyle à hauteur de 15% (cf page 61). La figure 4.20 représente le spectre DRUV des xérogels de type SG_1 contenant le DBTP ($SG_1\text{-DBTP-c-1}$) et 15% de groupements CH_3 ($SG_1\text{-Me-DBTP-c-1}$). Ces matériaux diffèrent des précédents par la proportion d'APTES

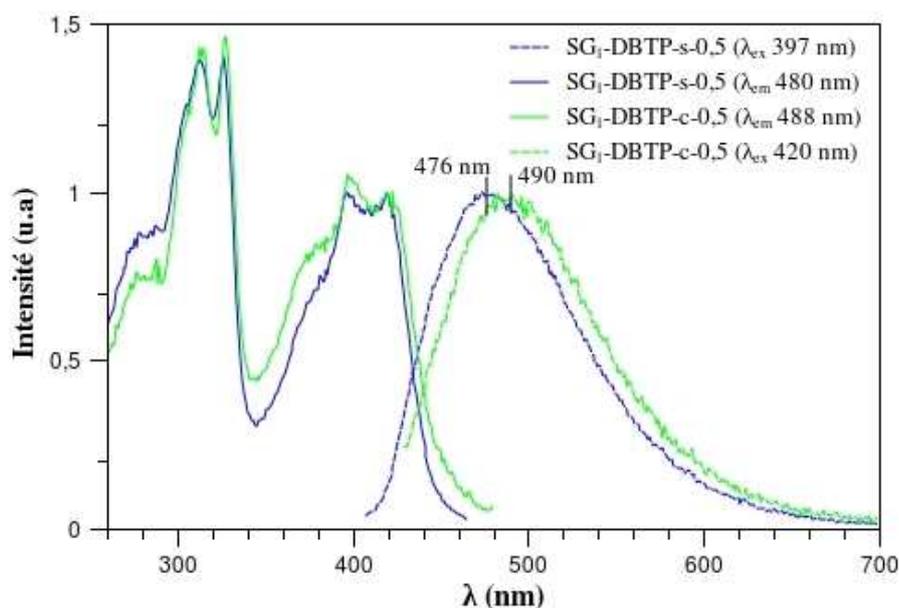


FIG. 4.19: Spectres d'émission/excitation des xérogels SG₁ broyés en fonction du mode de synthèse

dans le sol de départ (1% contre 0,5% précédemment, cf Tab-3.3 page 68). Aucune différence notable n'est observée entre les deux spectres, traduisant un environnement semblable pour les deux types de monolithes. D'après ces spectres, les xérogels méthylés possèdent deux fois plus de DBTP greffé que les xérogels non méthylés malgré la présence du même nombre de fonctions NH₂ dans les deux matériaux (1% par rapport au silicium total). D'après la courbe d'étalonnage précédente (Fig-4.16) on peut estimer la concentration en DBTP greffé à :

- $3 \cdot 10^{-7}$ mol g⁻¹ pour les xérogels SG₁-DBTP-c-1
- $6 \cdot 10^{-7}$ mol g⁻¹ pour les xérogels SG₁-Me-DBTP-c-1

Pour les deux matériaux l'allure des spectres d'émission est identique (toujours pas de signature du monomère) avec un léger déplacement bathochrome de SG₁-Me-DBTP-c-1 vers SG₁-DBTP-c-1 (22 nm). L'introduction de 15% de CH₃Si(OMe)₃ ne permet pas d'obtenir un environnement apolaire. Ce résultat est cohérent avec la prise de masse identique sous atmosphère humide des deux matériaux (cf page 61).¹⁵

Nous pouvons conclure que le comportement spectroscopique du DBTP dans les matrices de silice quel que soit le mode d'insertion/greffage est identique à celui observé en solution. L'émission de la forme monomère n'est jamais observée. De plus la bande

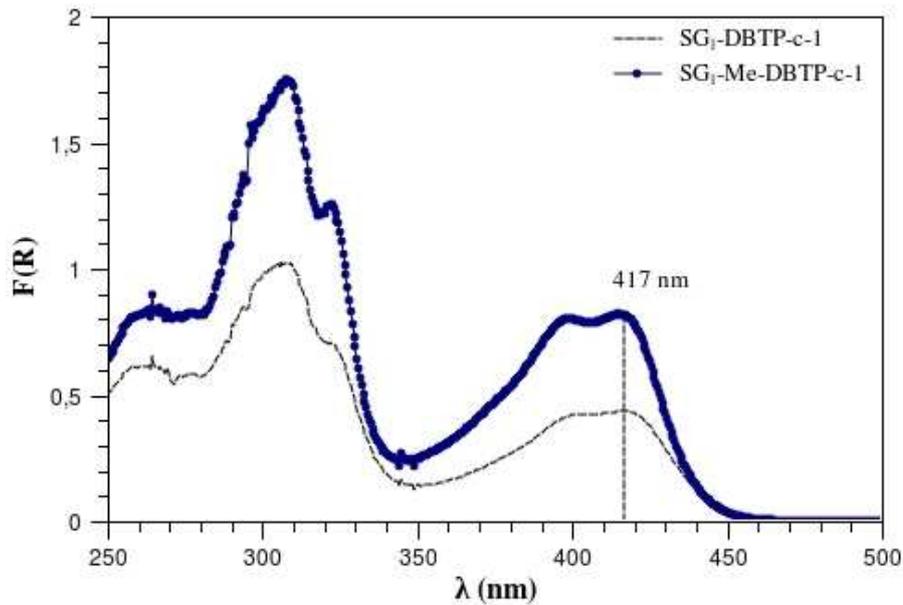
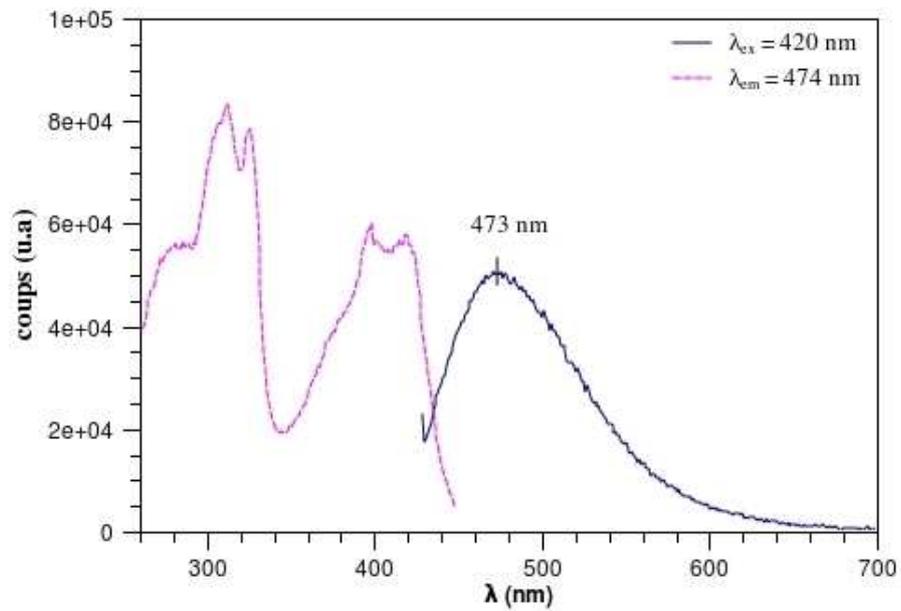


FIG. 4.20: Spectre DRUV des xérogels méthylés à 15% ($SG_1\text{-Me-DBTP-c-1}$) ou non ($SG_1\text{-DBTP-c-1}$), greffés par du DBTP à 1%.

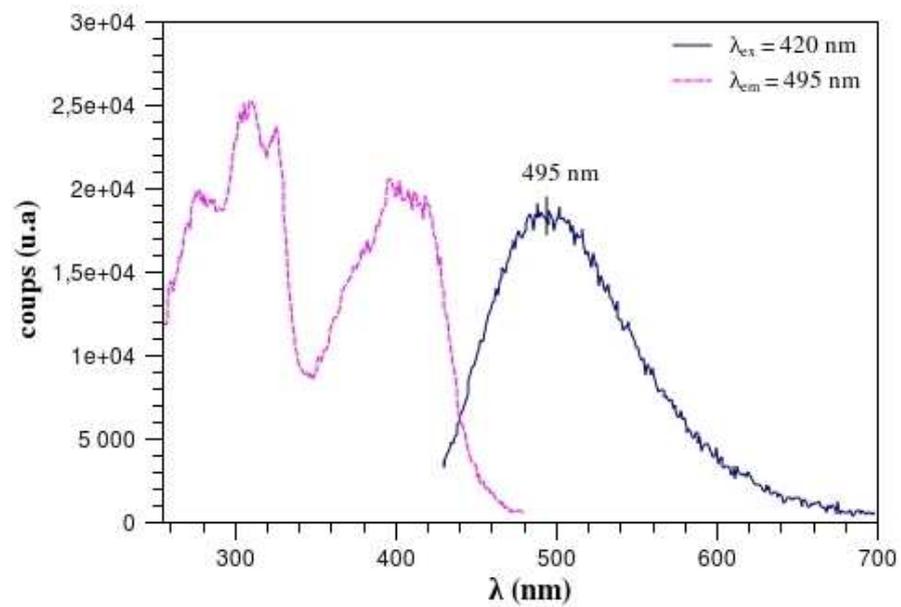
d'émission large et peu résolue est très sensible à son environnement que ce soit en solution ou dans la silice. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées :

- La première est la formation d'exciplexes avec son environnement (liquide ou solide). La formation d'exciplexes de cyanoanthracène avec des donneurs d'électron est bien connue.^{16,17}
- Une autre possibilité est la formation d'excimère entre les molécules de DBTP. Le spectre d'excitation structuré accompagné par le spectre d'émission non structuré et décalé vers le rouge peut suggérer la formation d'excimères par diffusion et collision de paires de molécules dans leurs états fondamentaux et excités respectivement. Cependant, cette large bande est également observée dans le cas de solution ou de monolithes très peu concentrés, et ce même lorsque le sensibilisateur est greffé à la matrice (SG_1 et SG_2).
- Des états de transfert de charge intramoléculaires sont une autre source de déplacement bathochrome et de bande non structurées,^{18,19} souvent lié à une augmentation du moment dipolaire à l'état excité, accompagné par une forte relaxation structurale, que ce soit intra (torsion de la molécule à l'état excité) ou intermoléculaire (cage de solvation). De tels spectres non structurés et déplacés vers le rouge dans les solvants polaires peuvent être observés dans l'environnement polaire de la silice. Les

4.2 Caractérisation spectroscopique des xérogels



(a) SG₁-Me-DBTP-c-1



(b) SG₁-DBTP-c-1

FIG. 4.21: Spectres d'émission (traits pleins) et d'excitation (traits pointillés) des xérogels greffés par le DBTP en présence (a) ou non (b) de groupements méthyle.

variations de moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité, estimés par une méthode semi-empirique (ZINDO-S), ne sont cependant pas cohérentes avec les données expérimentales. Les ordres de grandeur des calculs semi-empiriques indiquent que le transfert de charge intramoléculaire est trop faible pour expliquer les déplacements observés.²⁰

L'hypothèse privilégiée est donc celle de l'interaction du DBTP à l'état excité avec le solvant, de type exciplexe. Pour confirmer cette hypothèse une étude plus approfondie est requise, en effectuant des mesures de durées de vie de fluorescence ainsi qu'en étudiant l'influence de la température, de la concentration et de la présence d'oxygène. Pour finir, des simulations de dynamique moléculaire pourraient également s'avérer utiles afin de confirmer cette théorie.

4.2.2 Xérogels à base d'acridine

Nous allons présenter dans ce qui suit les spectres des différents dérivés d'acridines que nous avons utilisés.

L'acridine orange

D'un point de vue spectroscopique les acridines sont également intéressantes puisque

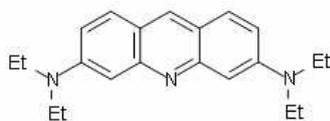


FIG. 4.22: Molécule d'acridine orange (AO)

présentant des coefficients d'extinction molaires de l'ordre de $40000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ à 490 nm (acridine orange dans l'éthanol).²¹ La figure 4.23 compare les spectres obtenus lors de l'insertion d'acridine orange dans un xérogel de type SG₀ ou en solution dans le méthanol. Comme précédemment avec les xérogels SG-DBTP, les intensités relatives sont différentes du fait de l'absorption de la silice et des artefacts de fluorescence en DRUV. On ne remarque aucun déplacement de bande entre les deux environnements. Le maximum d'absorption (à 490 nm) indique que le matériau est potentiellement actif dans le visible. Le spectre d'excitation est semblable au spectre d'absorption. Le spectre d'émission quant à lui est en accord avec celui de l'acridine orange en solution dans l'eau²² avec un maximum aux environs de 520 nm (Fig-4.24). L'acridine orange semble

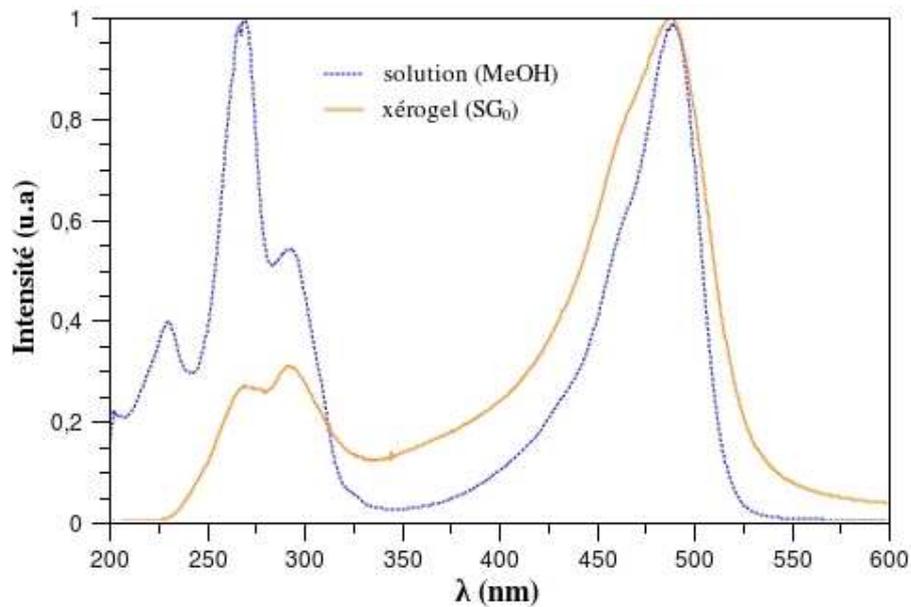


FIG. 4.23: Spectre d'absorption de l'acridine orange dans le méthanol ($\epsilon_{490} = 39400 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$, $[\text{AO}] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) et spectre DRUV d'un xérogel SG₀ broyé contenant l'acridine orange ($[\text{AO}] = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol g}^{-1}$, normés à 490 nm).

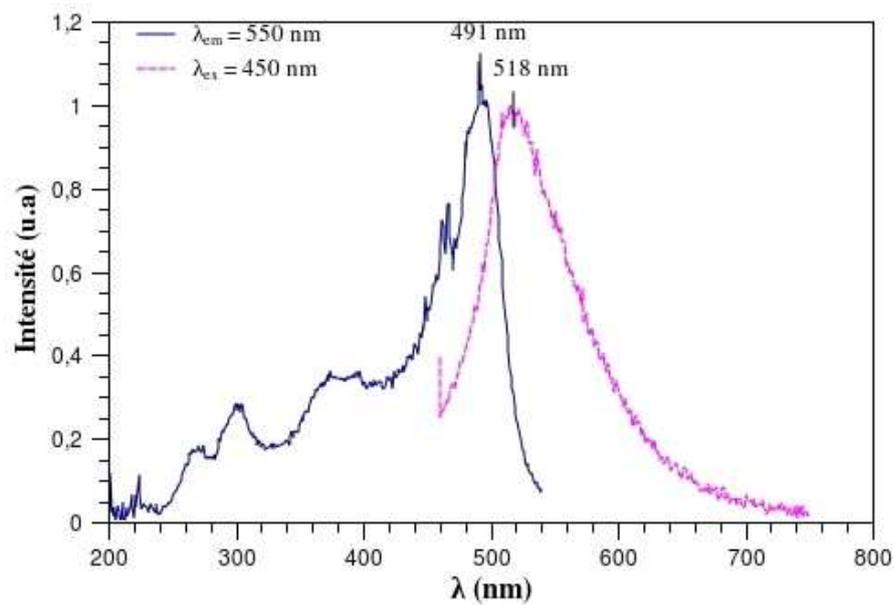


FIG. 4.24: Spectres d'émission/excitation de l'acridine orange encapsulée dans des xérogels de type SG₀, $[\text{AO}] = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

donc peu sensible à l'encapsulation dans une matrice de silice.

L'acridine yellow

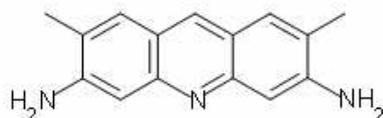
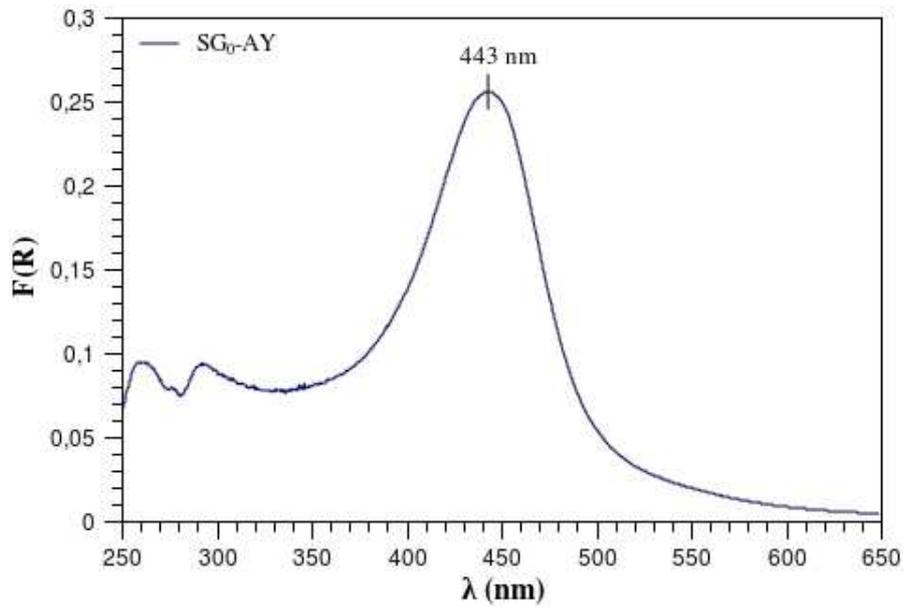


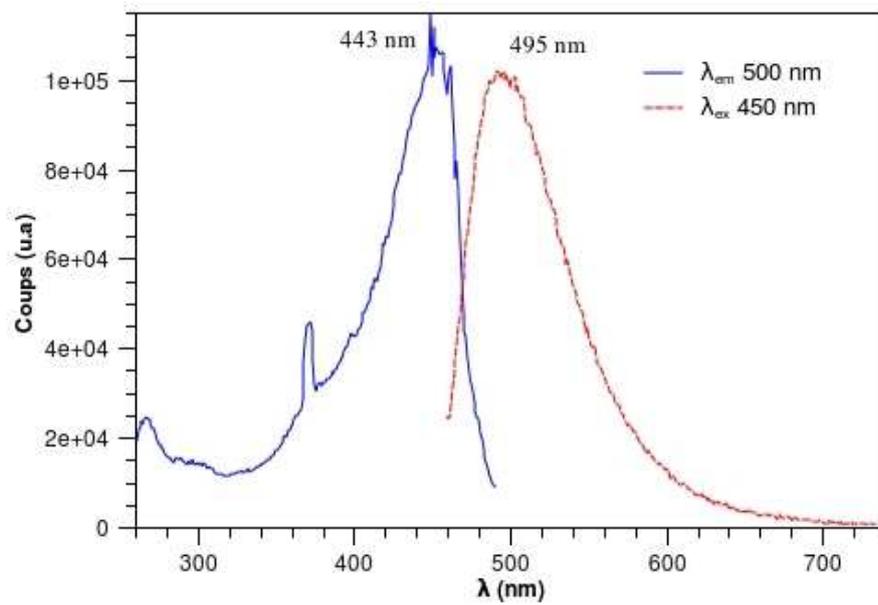
FIG. 4.25: Molécule d'acridine yellow (AY).

L'acridine yellow quant à elle présente des propriétés spectroscopiques et photophysiques quasi équivalentes à l'acridine orange, avec l'avantage de pouvoir être greffée sur de la silice (fonctionnalisée par des groupements isocyanate) grâce à ses fonctions amine. Le spectre DRUV de l'acridine yellow insérée dans un monolithe de type SG₀ (Fig-4.26(a)) présente un spectre d'absorption similaire à celui obtenu en solution dans le méthanol avec un maximum à 443 nm.²³ Le spectre d'émission avec un maximum à 495 nm est semblable à celui obtenu dans le méthanol.²³

La figure 4.27 représente le spectre DRUV de l'acridine yellow greffée dans un monolithe de type SG₁-NCO. Dans ce cas, on observe un élargissement de la bande et un léger déplacement bathochrome de la bande d'absorption (de 443 à 450 nm). Par comparaison avec le spectre d'absorption de SG₀-AY, on peut estimer la concentration en PSA autour de 10⁻⁷ mol g⁻¹ dans le xérogel.

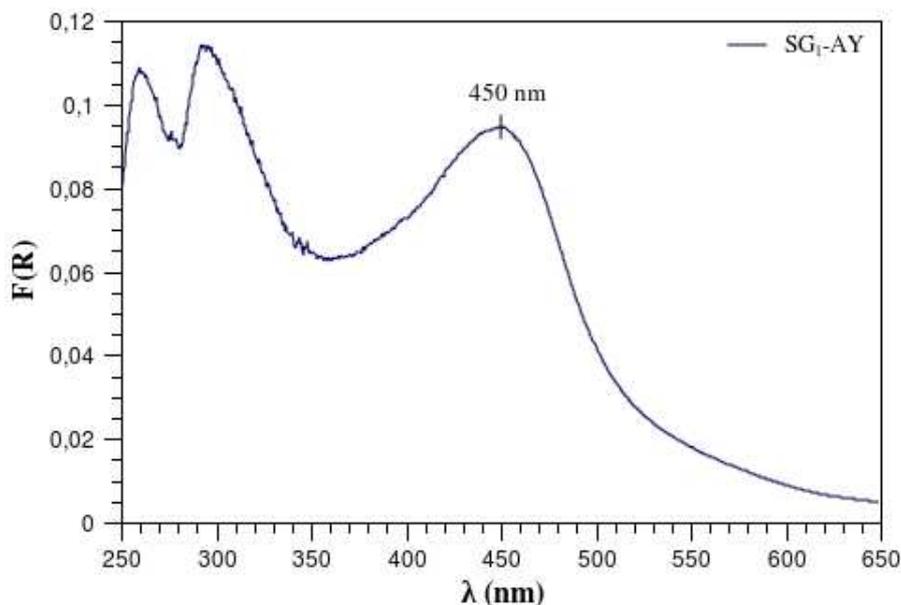


(a) DRUV de l'acridine yellow dans xérogel broyé



(b) Fluorescence de SG₀-AY

FIG. 4.26: Spectre DRUV (a) et d'émission/excitation (b) de l'acridine yellow insérée dans un xérogel broyé, $[AY] = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

FIG. 4.27: Spectre DRUV d'un xérogel SG₁-AY broyé.

4.2.3 Xérogels à base de phénazine

La dernière molécule étudiée est le neutral red (NR) dont la figure suivante rappelle la structure. Les phénazines ont la faculté d'absorber la lumière à des longueurs d'ondes de

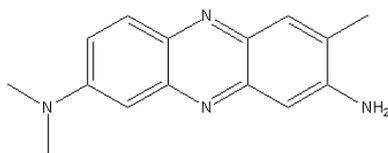
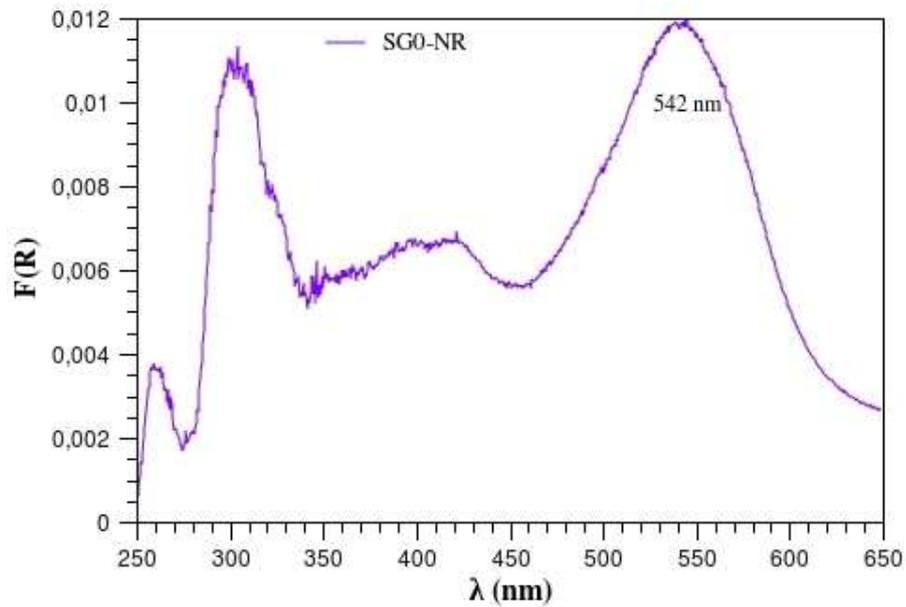


FIG. 4.28: Molécule de neutral red (NR).

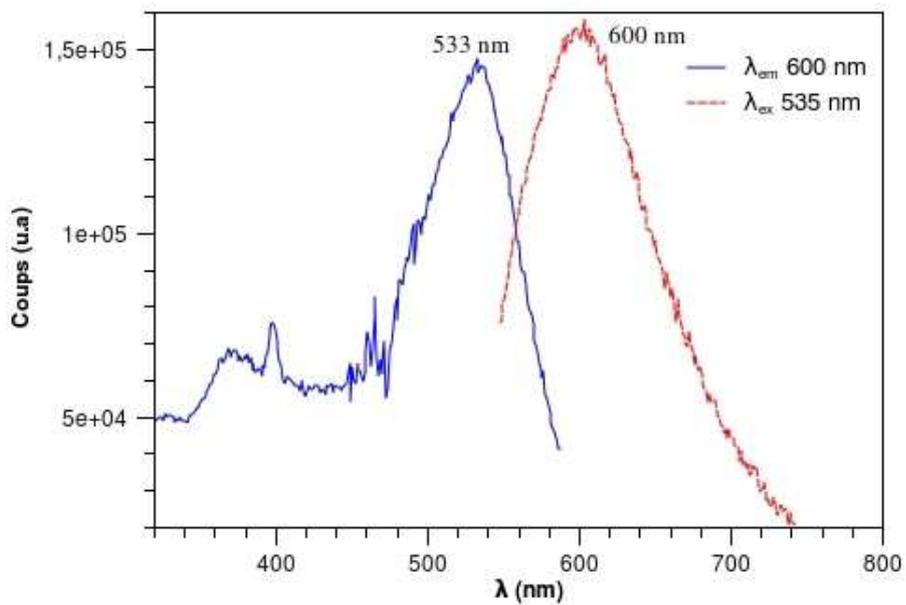
l'ordre de 500 nm. Le NR possède également une fonction amine lui permettant d'être greffé sur de la silice contenant des groupements isocyanate.

En solution aqueuse, le NR présente un maximum d'absorption à 520 nm sous sa forme acide et un maximum à 450 nm pour sa forme neutre.²⁴ D'après le spectre DRUV de SG₀-NR avec un maximum à 542 nm on peut supposer que la forme acide est prépondérante dans le monolithe.

Le neutral red en solution dans l'eau à pH neutre émet à 625 nm à température ambiante.²⁵ Le spectre d'émission de SG₀-NR est cohérent avec les observations déduites



(a) DRUV du neutral red dans un xérogel broyé



(b) Spectre d'émission-excitation du Neutral Red dans SG₀ broyés.

FIG. 4.29: Spectre DRUV (haut) et d'émission/excitation du neutral red insérée dans un xérogel broyé

du spectre d'absorption (forme acide).

Le spectre de fluorescence du xérogel SG₁-NR (Fig-4.30) bien que mal résolu présente des bandes avec des maxima dans les mêmes domaines spectraux que SG₀-NR. Ces spectres sont encore une fois compatibles avec la présence de la forme acide dans les xérogels SG₁-NR.

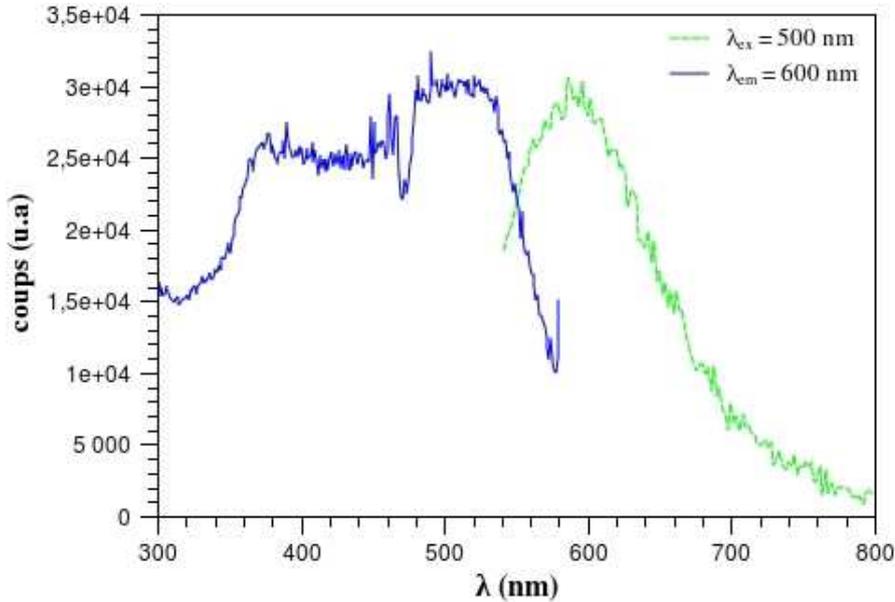


FIG. 4.30: Spectre d'émission/excitation du SG₁-NR broyé.

4.2.4 Bilan de l'étude spectroscopique

Pour résumer, l'analyse spectroscopique sur des poudres en absorption ou en fluorescence est adaptée à l'étude de matériaux hybrides contenant des chromophores. Elle permet de confirmer la présence du PSA dans tous les monolithes quel que soit le mode de synthèse, et dans certains cas d'approcher des concentrations difficilement accessibles par d'autres méthodes.

Pour tous les PSA étudiés, on constate peu de différence des signatures spectrales entre les xérogels et les solutions méthanoliques correspondantes. La faible influence de l'encapsulation dans la silice sur les spectres d'absorption et d'excitation a déjà été reportée par Ma *et al.* pour d'autres types de chromophores greffés ou encapsulés.¹⁵

Dans le cas des acridines et de la phénazine il s'agit des premiers enregistrements dans ce type d'environnement (monolithes de silice). La stabilité des matériaux greffés par

post-greffage a également été démontrée, prouvant la supériorité de cette méthode de sensibilisation comparée à l'insertion simple.

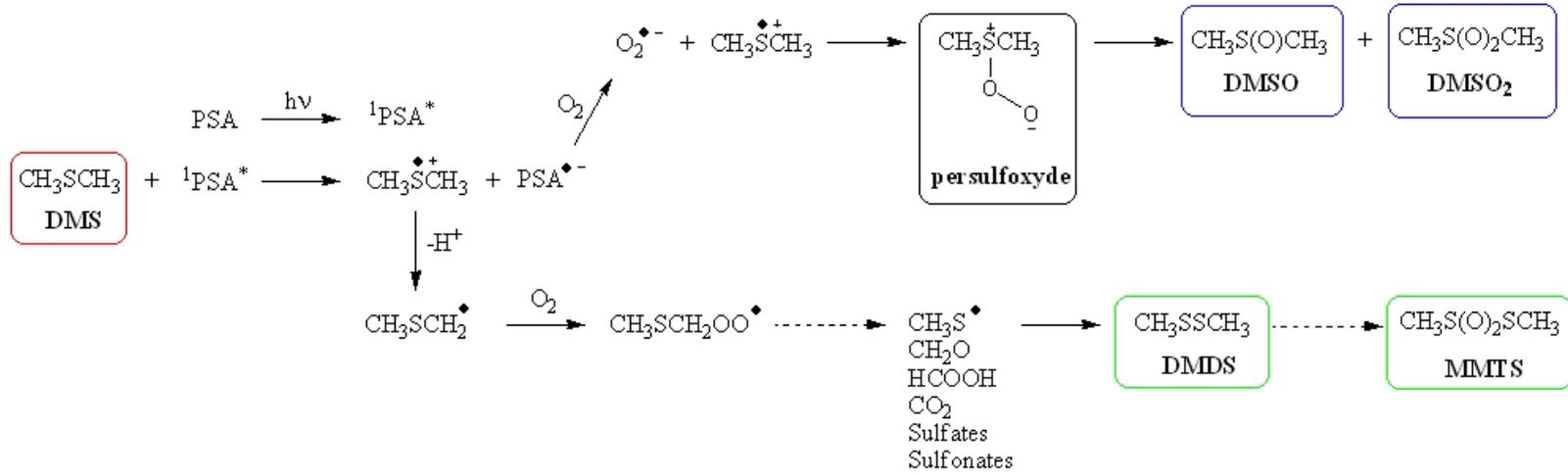
Cette étude nous a également permis de démontrer que le dérivé du DBTP dans les matériaux SG₂ élaborés par co-condensation n'était pas entièrement polymérisé et que la répartition du PSA au sein de la matrice était inhomogène.

On peut également noter que les méthodes de co-condensation ou post-greffage ne permettent pas d'atteindre des concentrations en PSA très supérieures à celles obtenues par encapsulation.

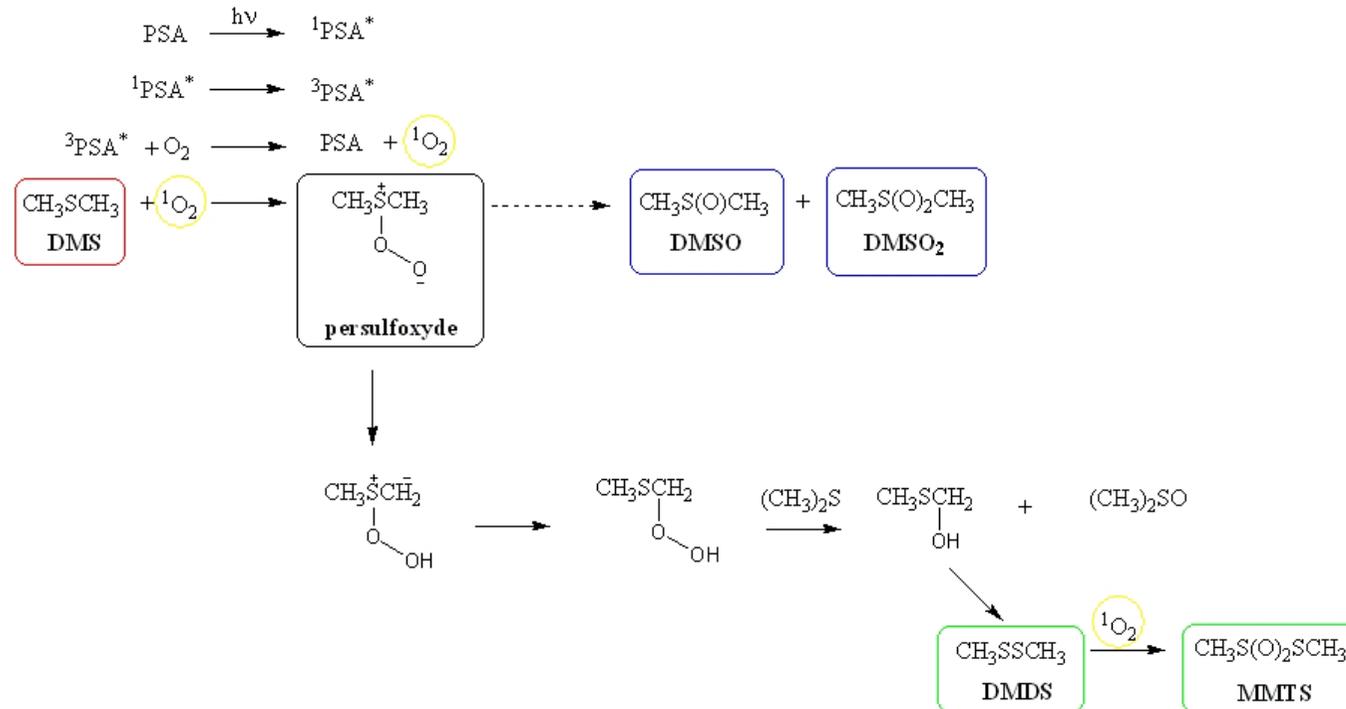
LES matériaux précédemment caractérisés ont été testés pour l'oxydation d'un sulfure volatil, le diméthylsulfure (DMS) à l'interface gaz/solide. Des travaux précédents au laboratoire ont en effet démontré la grande efficacité de matériaux de type SG_0 pour ce type de réaction. Par ailleurs la production d'oxygène singulet directement à l'intérieur des monolithes SG_0 -PSA (interface gaz/solide) a également été démontrée.²⁶ Dans le cadre de notre travail, il s'agit dans un premier temps d'étudier l'influence du mode de préparation – insertion, greffage – sur l'activité photo-oxydante du matériau final. Les différents sensibilisateurs sont ensuite comparés entre eux. Au vu des résultats présentés précédemment, le point le plus important concernant la photo-oxydation est l'activité potentielle de tous les matériaux dans le visible. Ainsi, chaque test a été effectué avec des lampes n'émettant que dans le visible (420 nm ou 575 nm, spectres d'émission en annexe), les longueurs d'ondes étant adaptées à chaque PSA, afin d'exploiter au maximum les propriétés spectroscopiques mises en évidence.

5.1 L'oxydation photosensibilisée du DMS

La figure 5.1 présente les différentes étapes de la réaction d'oxydation photo-induite du DMS en solution. Les mécanismes complexes de cette réaction ont été étudiés de façon approfondie depuis 40 ans et donnent encore lieu à débat.^{27,28} On peut relever l'influence de différents paramètres tels que la nature du sulfure, du sensibilisateur et du solvant.



(a) Mécanisme de type I



(b) Mécanisme de type II

FIG. 5.1: Mécanismes d'oxydation du diméthylsulfure (DMS) selon les mécanismes de type I (haut) et de type II (bas).

Parmi les produits d'oxydation rencontrés, on peut noter dans le cas du mécanisme de type I la formation de diméthylsulfure (DMDS), de diméthylsulfoxyde (DMSO) et de diméthylsulfone (DMSO₂), accompagnés de quantités significatives de sulfates, de sulfonates et d'acides carboxyliques. Dans le cas du mécanisme de type II qui produit de l'oxygène singulet, on observe en général la formation majoritaire de sulfoxyde et de sulfone, accompagnés de disulfure en proportions variables. Avec les sulfures aliphatiques, la formation de disulfure n'est en général pas favorisée. Les traces de méthaneethiosulfonate (MMTS) proviennent de l'oxydation du disulfure. Les résultats précédemment obtenus au laboratoire avec des matériaux SG₀-DCA pour l'oxydation du DMS à l'interface gaz/solide, ont montré l'absence de produits acides et la production d'oxygène singulet, ce qui nous a conduit à privilégier un mécanisme de type II dans ces conditions.

5.2 Méthodologie

Les expériences de photo-oxydation ont été réalisées sur un montage en mode dynamique appelé montage « one-pass » (cf page 136) qui s'inspire de celui mis au point au Laboratoire des IMRCP à Toulouse par Florence Benoit-Marquie.²⁹ De l'air sec (gaz vecteur), dont le débit est contrôlé par un débitmètre massique, circule dans une cellule de diffusion contenant un polluant, ici le DMS. Le débit du gaz vecteur et la température de la cellule de diffusion déterminent la concentration en polluant dans l'effluent gazeux. Cet effluent circule dans un réacteur thermostaté (température de l'eau ambiante $\simeq 15^{\circ}\text{C}$) contenant le matériau photo-oxydant (ici des xérogels). En sortie du réacteur, la composition de l'effluent est suivie par chromatographie en phase gazeuse, ou CPG (concentration indiquée en ppmv dans les tableaux suivants). Après la phase d'adsorption dans l'obscurité du polluant sur le matériau (dans le réacteur), 16 lampes encerclant le réacteur sont allumées.

Toutes les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions :

- débit de gaz vecteur de 100 ml min^{-1}
- température de la cellule de diffusion de $12^{\circ}\text{C} \rightarrow [\text{DMS}] = 100 \text{ ppm}$
- durée d'irradiation de 24h
- masse de matériau d'environ 2 g sur une longueur d'environ 3 cm. On s'approche des conditions en lit traversant, les xérogels étant compactés sur un faible volume.

5.2.1 Paramètres influençant la photo-oxydation : la lumière

Nous étudions ici l'activité photo-oxydante de matériaux. Il est donc nécessaire de s'assurer dans un premier temps que la lumière et l'oxygène sont bien responsables de cette activité. La figure 5.2 présente l'évolution de la concentration en DMS dans l'effluent gazeux au cours d'une expérience type. On peut diviser le graphique selon trois zones bien distinctes.

Dans la partie I, le polluant s'adsorbe sur le matériau à l'obscurité. La concentration en sortie de réacteur augmente jusqu'à atteindre un palier correspondant à la saturation en polluant des xérogels : c'est ce que l'on appelle une courbe de percée. Dans la partie II, les lampes sont allumées. La concentration en DMS diminue de manière significative. Enfin dans la dernière partie (III), les lampes sont éteintes. La concentration en polluant croît à nouveau jusqu'à atteindre son niveau d'équilibre précédent. Cette expérience témoigne de l'activité des xérogels sous et seulement sous irradiation visible. De ce type

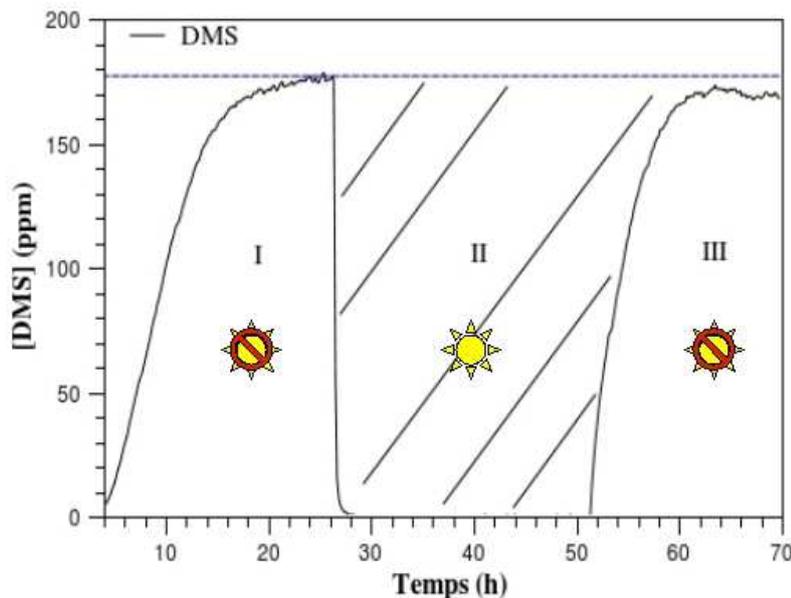


FIG. 5.2: Évolution de la concentration en DMS au cours d'une expérience de photo-oxydation dans le réacteur « one-pass ».

d'expérience, on peut conclure que la présence conjuguée d'air et de lumière a un effet considérable sur la concentration en DMS dans l'effluent.

A la fin de l'expérience (généralement après 24 heures d'irradiation), les xérogels sont mis en solution dans de l'acétonitrile et placés 5 minutes aux ultra-sons, pour la phase de désorption du polluant et des produits d'oxydation. On déduit alors les pourcentages

de produits d'oxydation, indiqués dans les tableaux suivants. Pour finir, les matériaux lavés sont séchés sous vide à 100°C.

5.2.2 Paramètre influençant la photo-oxydation : l'oxygène

Afin de démontrer le rôle de l'oxygène dans les réactions d'oxydation, l'expérience suivante a été menée. Dans un premier temps, le polluant est adsorbé sur le matériau à l'obscurité jusqu'à la stabilisation de la concentration à l'équilibre du polluant. Cependant, le gaz vecteur n'est plus constitué d'air mais de diazote. Une fois l'équilibre atteint, les lampes sont allumées (environ 20 heures). Puis de l'oxygène est ajouté au gaz vecteur (environ 4% volumique). Pour finir les lampes sont éteintes au bout de 24 heures d'irradiation sous oxygène. (Fig-5.3) Cette figure illustre l'influence de l'oxygène au cours de la

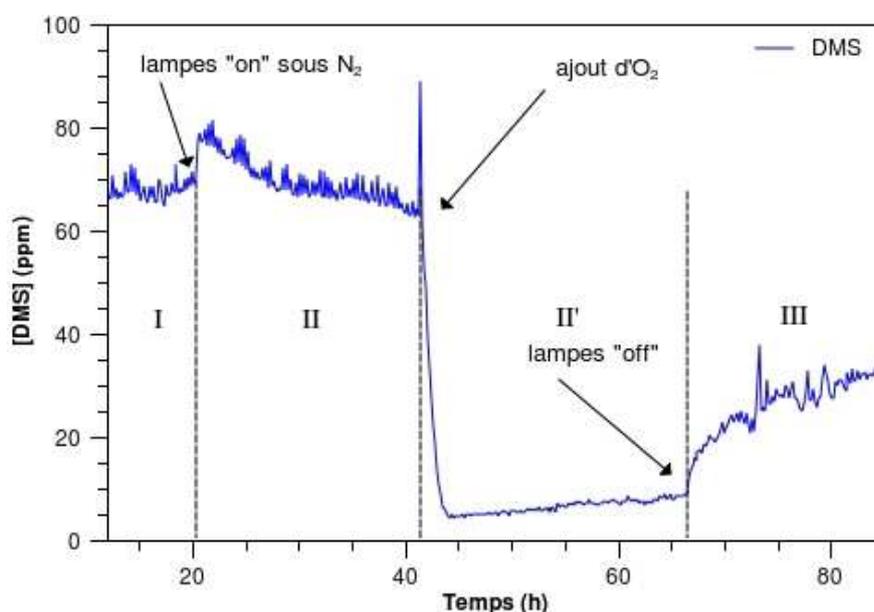


FIG. 5.3: Influence de l'oxygène lors d'une expérience d'oxydation du DMS sur le réacteur « one-pass » en présence de xérogels dopés par un PSA. I : adsorption du DMS à l'obscurité ; II : irradiation sous diazote ; II' : irradiation sous dioxygène, III : extinction des lampes.

réaction. Durant la phase d'irradiation sous diazote, aucune diminution significative de la concentration en polluant n'a lieu et aucun autre produit n'est détecté dans la phase gazeuse. Au contraire une légère augmentation de la concentration en DMS indique une phase de désorption (thermique ou photochimique). Dès l'ajout d'oxygène à hauteur de 4% dans le diazote, on remarque une diminution brutale de cette concentration. Lorsque

les lampes sont éteintes la concentration en DMS croit de nouveau, mettant en évidence l'importance de la lumière sur le processus d'oxydation.

L'exploitation quantitative des courbes de percée a été réalisée grâce à la méthode suivante :

la ligne en tirets bleue (Fig-5.2)représente la concentration du polluant à l'équilibre dans l'effluent gazeux lorsque la phase d'adsorption à l'obscurité est terminée. La différence entre l'aire sous cette ligne et l'aire sous la courbe de concentration, différence représentée par la partie hachurée permet d'établir le pourcentage d'abattement du DMS indiqué dans les tableaux suivants. La pente de la courbe de concentration, après l'allumage des lampes, permet d'obtenir la vitesse initiale de dégradation du DMS indiquée dans les tableaux suivants (lecture graphique).

D'un point de vue général, les résultats obtenus seront présentés sous forme de tableaux constitués de la façon suivante. Seront indiqués le type de matériau (inséré, greffé...), la concentration en PSA, le pourcentage d'abattement (calculé comme décrit précédemment) et la vitesse de dégradation initiale indiquée en ppmv h⁻¹. Concernant les produits d'oxydation, ceux-ci seront classés en deux colonnes. La première colonne est relative aux produits d'oxydation rencontrés dans l'effluent gazeux et détectés par CPG. La valeur de la concentration en produits d'oxydation dans l'effluent est donnée en ppmv. La seconde colonne correspond aux produits d'oxydation désorbés du matériau par lavage à l'acétonitrile. Les quantités sont indiquées en pourcentage relatif en raison de la difficulté à désorber la totalité des produits d'oxydation du matériau. Un lavage à l'eau est nécessaire afin de désorber l'intégralité des produits constitués essentiellement de sulfoxyde et de sulfone. Très peu d'acides ou autres sous-produits solubles dans l'eau sont détectés. Ainsi, ce lavage n'a pas été effectué systématiquement afin d'éviter cette étape supplémentaire de lavage/séchage. On démontrera plus tard que le lavage à l'acétonitrile suivi du séchage est suffisant pour procéder au recyclage des matériaux.

5.3 Monolithes contenant le DBTP

Dans un premier temps les xérogels contenant du DBTP ont été étudiés. Les capacités de production d'oxygène singulet du DBTP ont été rappelées dans la première partie (page 38).^{3,12} Nous présentons ici l'influence sur les propriétés photo-oxydantes des différents modes de greffage/insertion avant d'aborder le recyclage des matériaux et

la répétabilité des expériences (matériaux types SG₁ et SG₂).

5.3.1 Comparaison DBTP/DCA

Le dicyanoanthracène a fait l'objet de nombreuses études depuis que la communauté scientifique s'est aperçue de ses facultés à produire des espèces réactives de l'oxygène (ROS) et notamment de l'oxygène singulet (¹O₂). Il a également fait l'objet d'une thèse précédente au laboratoire sur des matériaux hybrides.² Ces travaux consistaient à étudier les propriétés photosensibilisatrices à l'interface gaz-solide de différentes molécules organiques, incluant le DCA, simplement insérées (et non greffées) dans des monolithes de silice. Nous nous proposons ici de comparer l'activité de ce PSA bien connu avec celle du DBTP.

PSA	[PSA] (mol g ⁻¹)	abattement du DMS (%)	vitesse de degrad. (ppm h ⁻¹)	produits d'oxydation φ_{gaz} (ppm)	produits d'oxydation lavage (%)
SG ₀ -DBTP	2 10 ⁻⁷	82	30	DMSO (12) DMSO ₂ (5)	DMSO (77) DMSO ₂ (21,5) DMDS (traces) MMTS (1,5)
SG ₀ -DCA	2 10 ⁻⁷	78	36	DMSO (3) DMSO ₂ (1)	DMSO (78,5) DMSO ₂ (19,5) DMDS (0,5) MMTS (1,5)

TAB. 5.1: Comparaison entre les matériaux SG₀-DBTP et SG₀-DCA en terme d'oxydation photosensibilisée du DMS. Les produits d'oxydation sont détectés dans l'effluent gazeux (φ_{gaz}) et dans le solvant de lavage lors de la désorption (lavage).

Avec les deux matériaux, dès l'allumage des lampes, la concentration en DMS diminue de façon importante et seules des traces sont alors détectées dans l'effluent gazeux, tandis que l'on observe la formation concomitante de DMSO et de DMSO₂ en faible proportions. Les résultats présentés dans le tableau 5.1 montrent qu'à concentration identique le DBTP est aussi efficace en terme d'oxydation photosensibilisée que le DCA. Son choix pour la réalisation de matériaux dits « recyclables » est ainsi justifié. Les deux

PSA ont également un comportement très proche en terme de distribution de produits d'oxydation.

La formation de sulfoxyde et de sulfone est majoritaire et compatible avec la production d'oxygène singulet. Les autres sous-produits (DMDS, MMTS) sont détectés sous formes de traces. Ils peuvent être issus soit d'un mécanisme de type II, soit d'un mécanisme de type I. Cependant, au vu de ces résultats, le mécanisme de type II et la formation d'oxygène sigulet semble toujours prépondérants.

Les résultats obtenus avec ces deux matériaux serviront de témoins pour la suite de ce chapitre.

5.3.2 Influence du mode de greffage sur la réactivité des monolithes SG₁

L'influence des deux types de greffages imaginés – méthode par couplage (NHS/DCC) ou *via* le SOCl₂ – a été étudiée. Le tableau 5.2 récapitule les efficacités respectives des matériaux en fonction du mode de greffage et au cours des différents cycles de photo-oxydation/lavage. Les matériaux notés « recyclé » ont subi quatre cycles de photo-oxydation et lavage/séchage consécutifs.

Les matériaux sont au moins aussi efficaces que les xérogels SG₀-DBTP.

Le mode de greffage n'influence pas de façon significative l'activité photo-oxydante du matériau. En effet, l'abattement du DMS est sensiblement identique quel que soit le mode de greffage. De plus les répartitions en produits d'oxydation, en phase gazeuse ou après désorption, sont identiques avec formation majoritaire de sulfone (deux premières lignes du tableau).

Les matériaux après plusieurs cycles d'irradiation puis lavage/séchage restent efficaces (Fig-5.4) et l'effluent gazeux ne contient plus de quantité significatives de produits d'oxydation. Par ailleurs :

- aucune trace de sulfoxyde/sulfone n'est détectée dans l'effluent gazeux lors de la percée à l'obscurité,
- les temps de percée sont plus longs (12h pour la première expérience contre 22h lors du quatrième cycle).
- après plusieurs cycles d'irradiation puis lavage/séchage, on constate une efficacité qui augmente sensiblement notamment dans le cas des xérogels SG₁-DBTP-s (l'abattement du DMS augmente de 84% à 95%).

PS	abattement du DMS (%)	vitesse de degrad. (ppm h ⁻¹)	produits d'oxydation φ_{gaz} (ppm)	produits d'oxydation lavage (%)
SG ₁ -DBTP-c-0,5	93	100	DMSO (8) DMSO ₂ (6)	DMSO (28,5) DMSO ₂ (70) DMDS (traces) MMTS (1,5)
SG ₁ -DBTP-s-0,5	84	69	DMSO (24) DMSO ₂ (10) MMTS (traces)	DMSO (25) DMSO ₂ (69) DMDS (5,5) MMTS (0,5)
SG ₁ -DBTP-c-0,5 recyclé	96	173		DMSO (46,5) DMSO ₂ (53) MMTS (0,5) DMDS (traces)
SG ₁ -DBTP-s-0,5 recyclé	95	258		DMSO (56) DMSO ₂ (42,5) MMTS (1,5) DMDS (traces)

TAB. 5.2: Comparaison entre les deux modes de greffages – SOCl₂ (s) et couplage (c) – et répétabilité des expériences de photo-oxydation.

- la distribution des produits d'oxydation après désorption est également modifiée, avec formation de sulfoxyde en plus grande proportion.

L'ensemble de ces résultats démontre l'intérêt du recyclage et indique que le lavage des xérogels avec l'acétonitrile améliore progressivement leurs propriétés.

Une modification de l'environnement au sein des xérogels au cours de ces différents cycles a probablement lieu. Les capacités d'adsorption des matériaux sont accrues en raison des séchages répétitifs qui ont pour effet de libérer les pores des solvants notamment. Cette hypothèse peut également expliquer les différences d'activité au cours des cycles. En effet, la durée de vie de l'oxygène singulet est particulièrement sensible au milieu (cf page 31). Il semble ainsi que l'élimination des solvants polaires (eau et méthanol), utilisés au cours de la synthèse des xérogels, augmente l'efficacité du matériau en rendant plus accessibles les molécules de PSA (libération des pores) et en modifiant l'environnement de l'oxygène singulet ainsi formé (durée de vie plus longue).

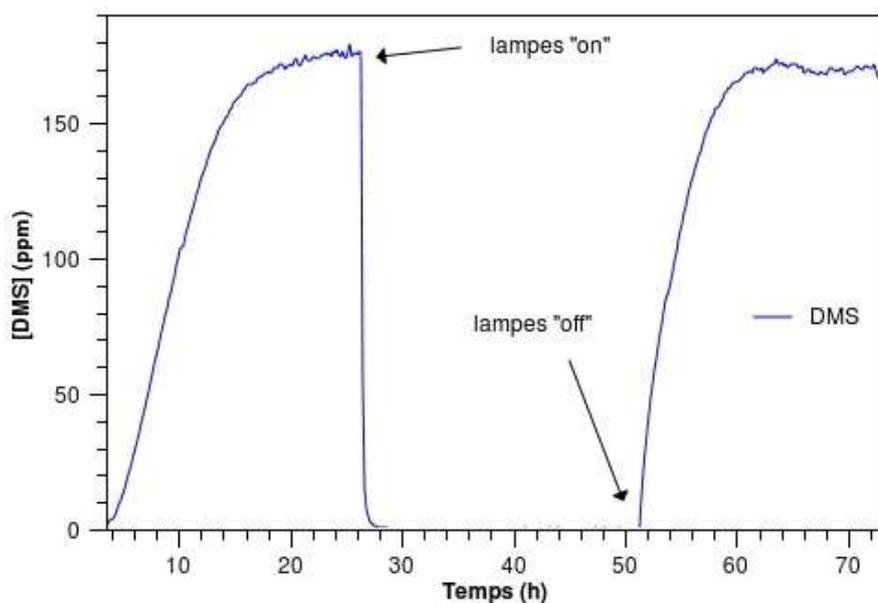


FIG. 5.4: Evolution de la concentration en DMS sur le réacteur « one-pass » avec le SG₁-DBTP-c lors du 4^e cycle d'irradiation/lavage

Afin de contrôler leur stabilité, les xérogels ont également fait l'objet d'une étude spectroscopique avant irradiation, après irradiation et après recyclage (Fig-5.5). Les spectres d'excitation des xérogels avant irradiation, après irradiation/lavage et après irradiation/lavage/séchage sont tous semblables. Toutefois, l'intensité du signal di-

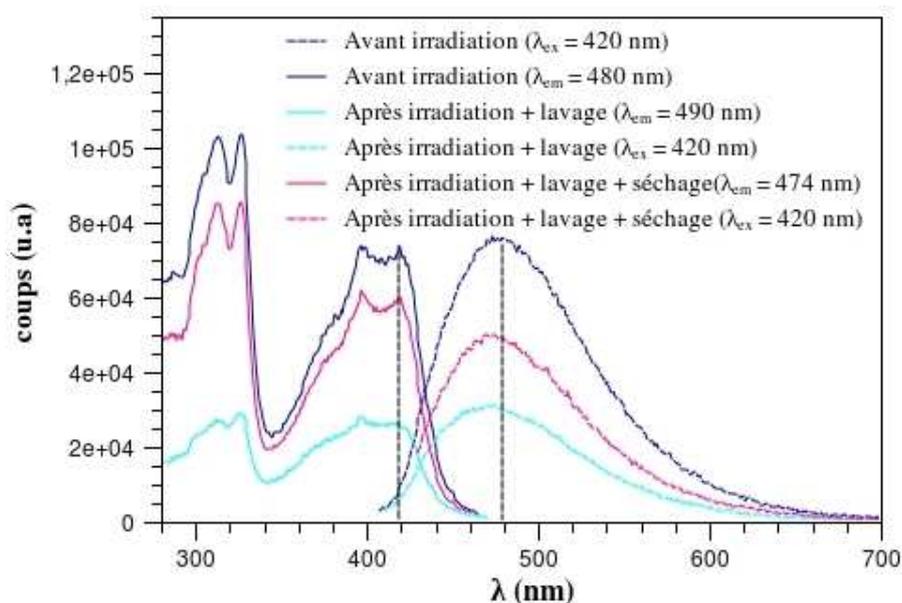


FIG. 5.5: Spectres d'émission/excitation des xérogels SG₁-DBTP-s-0,5 avant et après irradiation puis recyclage.

minue fortement sur les monolithes après irradiation. Cette diminution laisse penser que le sensibilisateur est dégradé au cours de l'irradiation. Cependant, après séchage sous vide à 100°C, le signal du sensibilisateur est plus intense. Il semblerait que les produits d'oxydation formés « écrantent » le signal.

Les spectres d'émission sont également modifiés au cours de ces différentes étapes. Outre le phénomène de diminution d'intensité constaté précédemment, on remarque également un décalage hypsochrome de la large bande d'émission entre le matériau avant irradiation et après irradiation ($\lambda_{em} = 478$ nm et 470 nm respectivement). Après séchage cette bande est observée à 475 nm.

5.3.3 Influence de l'introduction de groupements méthyle

La méthode de greffage par couplage NHS/DCC, moins contraignante et menant à de bons résultats en photo-oxydation, a été retenue pour synthétiser des matériaux à caractère plus « hydrophobes » (cf page 61). Le greffage de DBTP sur ces matériaux s'est alors effectué par cette méthode de couplage. Le tableau suivant présente les résultats obtenus au cours d'une expérience de photo-oxydation dans des conditions similaires aux précédentes.

Au premier abord, on constate que les pourcentages d'abattement du DMS et la

PSA	abattement du DMS (%)	vitesse de degrad. (ppm h ⁻¹)	produits d'oxydation φ_{gaz} (ppm)	produits d'oxydation lavage (%)
SG ₁ -DBTP-Me-c-1	93	125	DMDS (traces) DMSO (traces) DMSO ₂ (1)	DMSO (55) DMSO ₂ (44) MMTS (1) DMDS (traces)
SG ₁ -DBTP-c-1	94	144	MMTS (traces) DMDS (traces) DMSO (40) DMSO ₂ (24)	DMSO (36) DMSO ₂ (63,5) MMTS (0,5) DMDS (traces)

TAB. 5.3: Influence de l'introduction de groupements méthyle dans les matériaux SG₁-DBTP sur la réaction de photo-oxydation du DMS.

vitesse de dégradation de ce dernier sont du même ordre de grandeur avec et en absence de groupements méthyle. Comme dans le cas précédent, l'efficacité des deux matériaux vis-à-vis de l'oxydation du DMS est excellente. Cependant quelques différences apparaissent au niveau des produits d'oxydation. On constate la quasi absence de produits d'oxydation en phase gazeuse dans le cas des xérogels méthylés, alors que dans le cas des matériaux non méthylés (SG₁-DBTP-c-1) de la sulfone et du sulfoxyde sont détectés en quantité anormalement élevée dans l'effluent gazeux. Ce comportement pourrait être lié à un séchage insuffisant qui limiterait l'adsorption des produits d'oxydation. Une autre distinction entre les deux matériaux peut être faite concernant la répartition des produits d'oxydation dans le solvant de lavage. La présence de groupements méthyle semble favoriser la formation de sulfoxyde. On retrouve alors des proportions en sulfoxyde/sulfone proches de celles obtenues après plusieurs cycle d'irradiation et lavage/séchage des xérogels précédents.

Ces comportements voisins sont cohérents avec les caractérisations en porosimétrie et en adsorption d'eau rapportés précédemment.

5.3.4 Matériaux SG₂ obtenus par synthèse « one-pot »

Le DBTP a été greffé dans des matrices de silice par co-condensation d'un dérivé triéthoxysilylé du PSA (SG₂-DBTP). Des monolithes SG₂ contenant le DBTP à 3 concentrations différentes ont ainsi été obtenus et étudiés pour l'oxydation photo-

sensibilisée du DMS.

PSA	[PSA] (mol g ⁻¹)	abattement du DMS (%)	vitesse de degrad. (ppm h ⁻¹)	produits d'oxydation φ_{gaz} (ppm)	produits d'oxydation lavage (%)
SG ₂ -DBTP	1 10 ⁻⁶	89	98	DMSO (8) DMSO ₂ (8)	DMSO (30) DMSO ₂ (68) DMDS & MMTS (2)
SG ₂ -DBTP	1,1 10 ⁻⁷	81	86	DMSO (12) DMSO ₂ (4)	DMSO (29) DMSO ₂ (70) DMDS & MMTS (1)
SG ₂ -DBTP	1,1 10 ⁻⁸	83	61	DMSO (4) DMSO ₂ (traces)	DMSO (55) DMSO ₂ (42) DMDS & MMTS (3)

TAB. 5.4: Influence de la concentration en DBTP dans les xérogels SG₂ sur la réaction de photo-oxydation du DMS.

L'influence de la concentration est surtout perceptible sur les vitesses initiales de dégradation. En effet lorsque la concentration en DBTP varie d'un ordre de grandeur, la vitesse de dégradation initiale varie de 98 à 86 ppm h⁻¹ (deux premières lignes). En revanche, on ne constate pas de différence significative sur le pourcentage d'abattement du DMS. Les résultats de la dernière ligne sont à prendre avec précaution car il s'agit d'une expérience spécifique dont les conditions sont différentes des deux expériences commentées précédemment. Il s'agit de l'expérience décrite dans la partie introductive de ce chapitre mettant en évidence l'importance de l'oxygène dans le processus d'oxydation du DMS (Fig-5.6).

Cette expérimentation nous apporte la preuve que la concentration en PSA dans le matériau n'est pas le facteur prépondérant de son activité.

Les produits formés sont identiques à ceux observés avec les matériaux SG₁ et on observe également la formation prépondérante de sulfone, à l'exception de la dernière

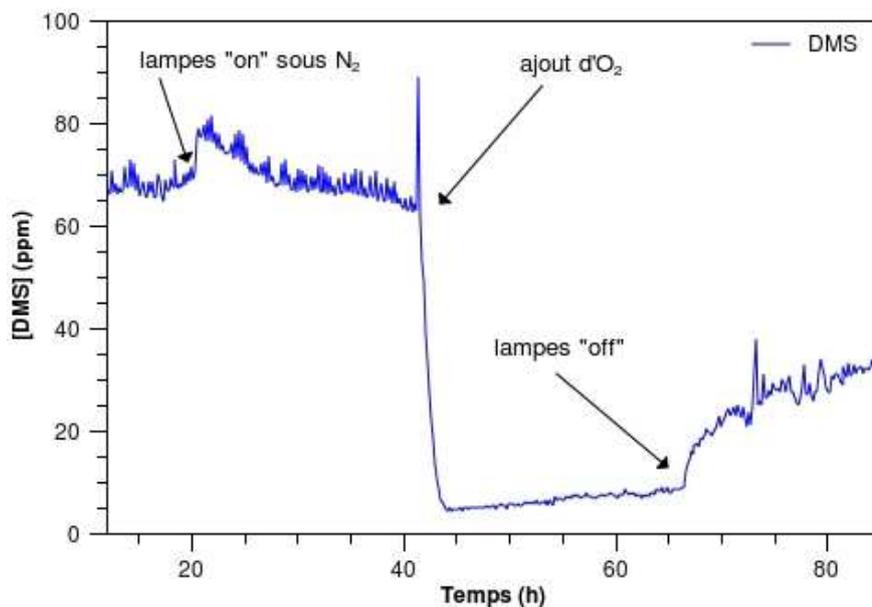


FIG. 5.6: Evolution de la concentration en DMS sur le réacteur « one-pass » en fonction du gaz vecteur en présence de xérogels de type SG₂

expérience où l'oxygène est introduit en plus faible concentration conduisant à une concentration en produit moins oxydé (sulfoxyde) plus importante.

5.3.5 Récapitulatif sur les xérogels contenant le DBTP

Le tableau 5.5 présente un récapitulatif des meilleurs matériaux pour l'oxydation photosensibilisée du DMS en fonction du mode de greffage/insertion du DBTP.

D'un point de vue général tous les matériaux ont montré une photoactivité quel que soit le mode d'insertion/greffage du DBTP. Le fait de greffer ce sensibilisateur améliore les performances et permet le recyclage des xérogels.

La concentration en PSA ainsi que la surface spécifique des matériaux ne sont pas des paramètres critiques pour la photo-oxydation. Cependant tous ces xérogels sont des matériaux très hétérogènes, il est alors difficile de distinguer l'influence d'un paramètre (surface spécifique, concentration) par rapport aux autres (mésoporosité, répartition du PSA dans le matériau, pénétration de la lumière...).

On constate dans tous les cas la formation systématique de sulfoxyde/sulfone largement majoritaires que ce soit dans l'effluent gazeux ou après désorption. Cependant, les proportions relatives des deux produits d'oxydation sont variables (de 80/20 à 30/70) en fonction du matériau. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Clennan *et al.* lors de l'oxydation de sulfures dans les zéolites.³⁰ Il a été démontré

PSA	[PSA] (mol g ⁻¹)	Surface spécifique (m ² g ⁻¹)	abattement du DMS (%)	vitesse de degrad. (ppm h ⁻¹)	produits d'oxydation φ_{gaz} (ppm)	produits d'oxydation lavage (%)
SG ₀ -DBTP	2 10 ⁻⁷	860	82	30	DMSO (12) DMSO ₂ (5)	DMSO (77) DMSO ₂ (21,5) Autres (1,5)
SG ₁ -DBTP-s-0,5 recyclé	3 10 ⁻⁷	622	95	258	- -	DMSO (56) DMSO ₂ (42,5) Autres (1,5)
SG ₁ -Me-DBTP-c-1	6 10 ⁻⁷	387	93	125	DMSO (traces) DMSO ₂ (1) DMDS (traces)	DMSO (55) DMSO ₂ (44) Autres (1)
SG ₂ -DBTP-6	6,7 10 ⁻⁶	663	89	98	DMSO (8) DMSO ₂ (8)	DMSO (30) DMSO ₂ (68) Autres (2)

TAB. 5.5: Tableau récapitulatif sur l'influence du mode de greffage/insertion du PSA sur l'oxydation photosensibilisée du DMS dans le réacteur « one-pass ». Les produits d'oxydations notés « autres » sont représentés par le DMDS et le MMTS.

que le rapport sulfoxyde/sulfone dépendait fortement de la concentration en sulfure au sein de la zéolite et du degré d'hydratation de la zéolite. La stabilisation de l'intermédiaire persulfoxyde, élément clé de la réaction, serait fortement influencée par la présence du contre-ion de la zéolite. La sélectivité de la réaction serait donc très dépendante de l'interaction entre cet intermédiaire et la matrice. On peut imaginer des interactions du même type dans notre cas, les groupements silanol jouant un rôle équivalent.

5.4 Monolithes contenant les acridines

Certaines acridines et plus particulièrement l'acridine orange sont connues pour fournir de l'oxygène singulet en solution.³¹ Ainsi l'idée d'associer cette molécule, capable d'absorber la lumière visible vers des longueurs d'ondes déplacées dans le rouge, à une matrice de silice afin d'obtenir un matériau hybride utilisable en photo-oxydation est née. Le spectre UV-visible (cf page 97) de la molécule d'acridine orange (AO) présente une bande d'absorption à 490 nm. Cependant afin de comparer de façon cohérente les PSA, les lampes utilisées avec ces matériaux présentaient une émission à 420 nm. L'utilisation de cette longueur d'onde est possible dans la mesure où le coefficient d'extinction molaire de l'acridine orange est du même ordre de grandeur que ceux du DBTP et du DCA dans cette région (*ca* 10000-15000 L mol⁻¹ cm⁻¹).

5.4.1 Xérogels type SG₀

Les conditions expérimentales étant identiques – masse des matériaux, vitesse du flux d'air, température de la cellule de diffusion, longueur d'onde d'irradiation – les résultats obtenus sont directement comparés à ceux des deux PSA précédemment cités. La production d'oxygène singulet par l'acridine yellow est encore inconnue, en particulier à l'interface gaz-solide. Les résultats suivants (Tab-5.6) sont par conséquent particulièrement originaux.

Les deux acridines insérées, présentent une activité identique vis-à-vis de l'oxydation du DMS (entre 40 et 50% après 24 h d'irradiation) avec des vitesses de dégradation initiales du même ordre de grandeur (15 ppm h⁻¹). Les produits d'oxydation retrouvés en phase gazeuse ainsi que ceux obtenus après désorption dans l'acétonitrile

PSA	[PS] (mol g ⁻¹)	abattement du DMS (%)	vitesse de degrad. (ppm h ⁻¹)	produits d'oxydation φ_{gaz} (ppm)	produits d'oxydation lavage (%)
SG ₀ -AO	2 10 ⁻⁷	50	15	DMSO (2,5) DMSO ₂ traces	DMSO (88) DMSO ₂ (11) Autres (1)
SG ₀ -AY	2 10 ⁻⁷	40	14	DMSO (3) DMSO ₂ (traces)	DMSO (80) DMSO ₂ (18) Autres (2)
SG ₀ -DBTP	2 10 ⁻⁷	82	30	DMSO (12) DMSO ₂ (5)	DMSO (77) DMSO ₂ (22) Autres (1)

TAB. 5.6: Comparaison de l'efficacité de la photo-oxydation du DMS entre les matériaux SG₀ contenant deux acridines insérées (type SG₀) et le DBTP sur le réacteur « one-pass »

sont identiques. En revanche la comparaison avec le DBTP est sans appel puisque les vitesses de dégradation avec les acridines sont deux fois moins élevées. Les produits d'oxydation désorbés dans l'acétonitrile sont quant à eux identiques à ceux obtenus avec SG₀-DBTP, avec formation majoritaire de sulfoxyde.

La formation d'espèces réactives de l'oxygène a donc bien lieu. Cependant le rendement global de production d'oxygène singulet semble moins grand dans le cas des deux acridines comparé au DBTP ou au DCA.

La stabilité des matériaux peut également être discutée. En effet, alors que les spectres d'émission/excitation de l'acridine orange sont inchangés avant et après irradiation (non montrés), on remarque une modification du spectre d'excitation de l'acridine yellow après irradiation (Fig-5.7). Le léger épaulement présent à 380 nm

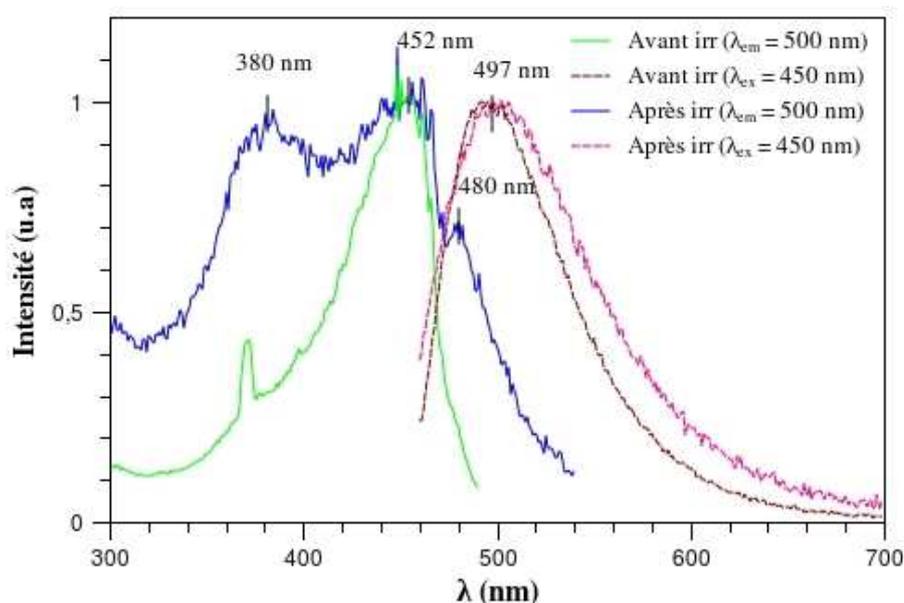


FIG. 5.7: Spectres d'émission (pointillés) et d'excitation (plein) de xérogels d'acridine yellow broyés avant et après expérience d'irradiation sur le réacteur « one-pass ».

dans le spectre d'excitation avant irradiation est davantage marqué sur le spectre d'excitation après irradiation. De plus, on peut noter sur ce même spectre la présence d'un second épaulement à environ 480 nm. Il semble donc que l'acridine yellow ait un comportement modifié après expérience. Cela peut être dû à une dégradation de la molécule suite à l'irradiation ou à l'action des ROS (photoblanchiment). Le greffage de la molécule dans la matrice de silice peut permettre d'éclaircir ce dernier

point.

5.4.2 Xérogels type SG₁

L'avantage majeur de l'AY étant ses fonctions amine, des xérogels contenant cette molécule greffée ont été réalisés (SG₁-AY). Le tableau suivant présente les résultats obtenus lors du test de photo-oxydation sur le montage « one-pass ».

PSA	[PSA] mol g ⁻¹	abattement du DMS (%)	vitesse de degrad. (ppm h ⁻¹)	produits d'oxydation φ_{gaz} (ppm)	produits d'oxydation lavage (%)
SG ₁ -AY	10 ⁻⁷	74	36	DMSO (2) DMSO ₂ (1)	DMSO (40) DMSO ₂ (56,5) DMDS (traces) MMTS (3,5)

TAB. 5.7: Acridine Yellow sur le montage « one-pass »

Les résultats obtenus sont meilleurs que dans le cas des acridines insérées, mais l'activité reste inférieure à celle des xérogels greffés avec le DBTP. Cependant, l'activité photo-oxydante n'est pas négligeable d'autant plus que celle-ci peut avoir lieu à des longueurs d'onde où l'émission solaire est plus importante. Cette dernière propriété est intéressante pour une application en lumière naturelle. De plus il s'agit à notre connaissance de la première mise en évidence d'une activité photo-oxydante de ces sensibilisateurs à l'interface gaz/solide.

En terme de stabilité, on remarque que pour l'acridine yellow greffée, les évolutions du spectre de fluorescence après irradiation sont moins marquées, comme en témoigne la figure 5.8. Comme dans le cas précédent, on constate l'apparition de deux épaulements à 380 et 480 nm sur le spectre d'excitation, mais avec des intensités moins importantes que pour les xérogels de type SG₀ (Fig-5.7). De plus le spectre d'émission présente un léger déplacement bathochrome (13 nm) après irradiation, déplacement à peine perceptible dans le cas précédent.

L'hypothèse d'une évolution du PSA après irradiation est donc confirmée et peut s'expliquer par une dégradation du sensibilisateur liée à son photoblanchiment, dégradation moins sensible dans le cas des matériaux de type SG₁.

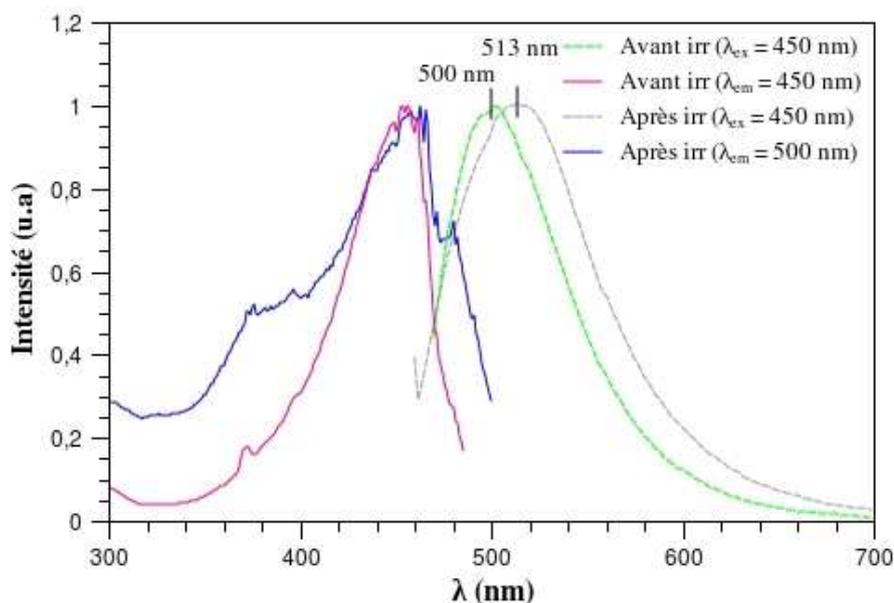


FIG. 5.8: Spectres d'émission (pointillés) et d'excitation (plein) des xérogels SG₁-AY broyés avant et après irradiation lavage et séchage.

5.5 Monolithes contenant la phénazine

La famille des phénazines est la dernière à avoir été étudiée pour la photo-oxydation du DMS. Comme le montrent les données spectroscopiques, le neutral red (NR) inséré et greffé dans les monolithes présente un maximum d'absorption vers 530 nm. Dans ce dernier cas, les lampes utilisées présentent un maximum d'émission à 575 nm, le coefficient d'extinction molaire de la phénazine reste important à cette longueur d'onde ($\epsilon_{575} = 15000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Cependant, comme le montre le tableau suivant il s'agit des matériaux les moins efficaces en terme de pourcentage d'abattement du DMS.

La vitesse initiale de dégradation reste du même ordre de grandeur que celle déterminée pour les acridines orange et yellow. Une fois encore, le xérogel contenant le PSA greffé est plus efficace en terme d'abattement du DMS. Les produits d'oxydation dans la phase gazeuse sont similaires à ceux rencontrés dans les expériences précédentes avec des rendements plus faibles en accord avec le pourcentage de DMS dégradé. Les produits adsorbés ont une composition semblable à celle obtenue avec les acridines (prépondérance du sulfoxyde).

PSA	abattement du DMS (%)	vitesse de degrad. (ppm h ⁻¹)	produits d'oxydation φ_{gaz} (ppm)	produits d'oxydation lavage (%)
SG ₀ -NR	30	13	DMSO (7) DMSO ₂ (1) DMDS (traces)	DMSO (84) DMSO ₂ (15) DMDS & MMTS (1)
SG ₁ -NR	43	10	DMSO (traces) DMSO ₂ (traces) DMDS (traces)	DMSO (73,5) DMSO ₂ (25,5) DMDS & MMTS (1)

TAB. 5.8: Comparaison entre Neutral Red insérée (SG₀) et greffée (SG₁) sur le montage en mode dynamique.

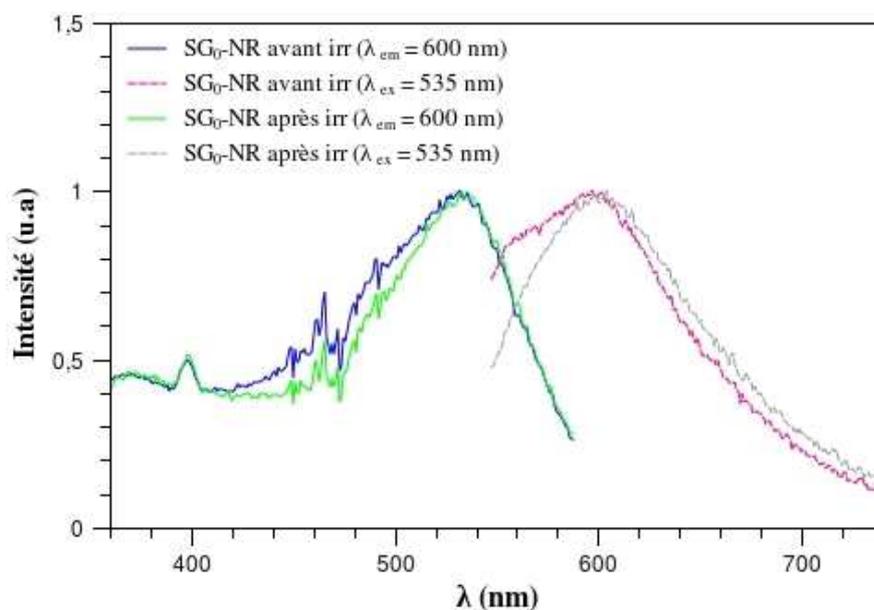


FIG. 5.9: Spectres d'émission (pointillés) et d'excitation (plein) de xérogels SG₀-NR broyés avant et après irradiation.

Comme le montre la figure 5.9, les xérogels SG₀-NR subissent une dégradation moins significative que les xérogels à base d'acridines, avec un léger épaulement vers les courtes longueurs d'onde qui apparaît dans le spectre d'émission. Ces matériaux paraissent donc plus stables sous irradiation à 575 nm que les xérogels d'acridine sous irradiation à 420 nm.

5.6 Bilan des propriétés photo-oxydantes des xérogels

Le tableau 5.9 rappelle les résultats les plus significatifs obtenus en terme d'oxydation photosensibilisée du DMS en fonction du PSA inséré dans la matrice de silice. Seuls les matériaux nommés SG₁, où le PSA est greffé à la matrice par un procédé de post-greffage, ont été sélectionnés car ils sont les plus actifs. Ainsi, cette méthode facile à mettre en œuvre – ne nécessitant pas de synthèse de dérivé triéthoxysilylé de sensibilisateur – qui permet également une réutilisation du matériau après oxydation – grâce au lien covalent entre le PSA et la matrice – conduit aux matériaux les plus efficaces en terme de photo-oxydation du DMS.

Quel que soit le PSA utilisé, les matrices plutôt microporeuses semblent favoriser la formation de sulfoxyde. Dans le cas des matériaux plutôt mésoporeux contenant du DBTP, la sélectivité en sulfone augmente. L'environnement autour du PSA joue donc un rôle prépondérant non seulement dans l'activité de ce dernier en terme d'efficacité mais également dans la formation des produits d'oxydation.

En règle générale, le mécanisme de type II semble favorisé quel que soit le PSA et le mode d'insertion utilisé.

Pour finir, ce travail a également permis de mettre en avant l'utilisation de sensibilisateurs absorbant dans le visible, tels que les acridines et les phénazines. Cependant, leur rendements d'oxydation et leur stabilité (cas des SG₀-AY) sont encore améliorables comparés à ceux obtenu avec le DBTP, particulièrement stable et efficace. Les dérivés de phénazine et d'acridine, commerciaux, n'en demeurent pas moins efficaces vis-à-vis de l'oxydation photosensibilisé du DMS et ouvrent une nouvelle voie vers des matériaux à propriétés photo-oxydantes utilisables en lumière naturelle visible.

Conclusion sur les monolithes

Des matériaux possédant une porosité importante, transparents et fonctionnalisés ont été élaborés par chimie douce (voie sol-gel). Les matériaux massiques, contrairement aux nanoparticules généralement étudiées dans la littérature, permettent une mise en œuvre aisée et devraient autoriser des changements d'échelle.

Cependant il convient de noter qu'il s'agit de matériaux hétérogènes et complexes tant au niveau de leur porosité que dans la localisation du PSA.

PSA	abattement du DMS (%)	vitesse de degrad. (ppm h ⁻¹)	produits d'oxydation φ_{gaz} (ppm)	produits d'oxydation lavage (%)
SG ₁ -DBTP-s-0,5	95	258	- -	DMSO (56) DMSO ₂ (42,5) Autres (1,5)
SG ₁ -AY	74	36	DMSO (2) DMSO ₂ (1)	DMSO (40) DMSO ₂ (56,5) Autres (3,5)
SG ₁ -NR	43	10	DMSO (traces) DMSO ₂ (traces) DMDS (traces)	DMSO (73,5) DMSO ₂ (25,5) DMDS & MMTS (1)

TAB. 5.9: Tableau récapitulatif général des meilleurs xérogels pour l'oxydation photo-sensibilisé du DMS en fonction du PSA greffé.

D'un point de vue général, nous avons démontré que tous les xérogels ainsi synthétisés présentent une activité certaine en terme d'oxydation photosensibilisée du DMS, et ce avec des concentrations en PSA relativement faibles ($\simeq 10^{-7}$ mol g⁻¹), en utilisant la lumière visible (irradiation > 420 nm) et l'air comme agent oxydant.

Comparé à l'encapsulation – où le PSA est simplement emprisonné dans la matrice – et à la co-condensation – où le PSA est incomplètement polymérisé et réparti de façon inhomogène, le post-greffage permet d'obtenir des matériaux plus efficaces quel que soit le PSA, bien que le taux de greffage reste faible. Ce mode de synthèse a une grande influence sur la nature de la matrice (matériaux mésoporeux) en raison de l'utilisation d'APTES. De plus la présence de fonctions NH₂ résiduelles dans le matériau peut influencer sur les propriétés physiques et chimiques de la matrice.

Nous avons démontré qu'un simple lavage à l'acétonitrile suivi d'un séchage de ces xérogels est suffisant pour les recycler. La spectroscopie de ces matériaux nous a permis de vérifier l'intégrité du PSA après irradiation et lavage.

Enfin, nous avons également constaté que les produits d'oxydation sont compatibles avec un mécanisme de transfert d'énergie. La sélectivité de la réaction est affectée par le milieu (présence ou non de mésoporosité), même si l'influence exacte des

paramètres tels que la mésoporosité, la présence de fonctions amine résiduelles ou l'hétérogénéité de la concentration en PSA au sein de la matrice n'est pas totalement élucidée.

Reste à analyser si les réactions d'oxydation se produisent entre le polluant adsorbé **à la surface** et l'oxygène singulet environnant, ou s'il s'agit d'une réaction **en phase gazeuse** entre le polluant et l'oxygène singulet émis par le matériau. On peut rappeler que nous avons déterminé que la durée de vie de l'oxygène singulet dans les monolithes est de 25 μ s alors que cette même durée de vie dans l'air est estimée à 54 ms.³² Par ailleurs, une étude récente de détection de l'oxygène singulet en molécule unique à partir de surface de TiO_2 excitée a démontré qu'il peut être détecté dans l'air ambiant à une distance supérieure à 1000 microns de l'endroit de sa formation.³³ Dans nos conditions, la diffusion d'oxygène singulet en quantité significative à l'extérieur des xérogels pourrait être analysée en microscopie de fluorescence en plaçant une sonde à proximité mais pas au contact du monolithe.

CHAPITRE 6

Partie expérimentale

6.1 Synthèse des différentes molécules utilisées

Dans cette partie seront détaillées les synthèses du DBTP et du DBTP-COOH ainsi que la fonctionnalisation de cette dernière molécule par un groupement triéthoxysilyle afin de permettre l'élaboration des xérogels notés SG₂.

6.1.1 Le DBTP

Le DBTP (**1a**) et son dérivé acide, le DBTP-COOH (**1b**) sont obtenus par réaction de condensation entre une quinone (**2a,b**) et le 1,2-phénylènediacétonitrile (**3**) selon la réaction suivante (Fig-6.1). Une solution de quinone **2a** ou **2b** (0,5 g, 2,4 mmol)

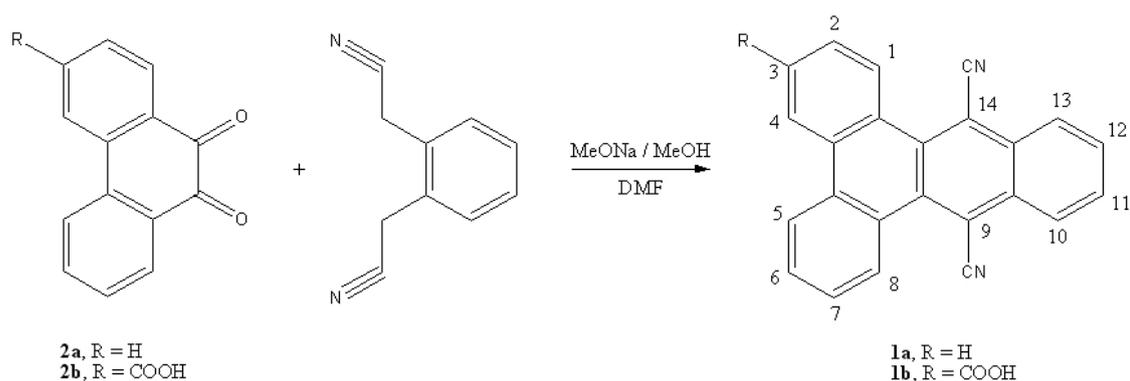


FIG. 6.1: Schéma réactionnel de la synthèse du DBTP et du DBTP-COOH à partir d'une quinone.

dans 20 mL de DMF fraîchement distillé est ajoutée goutte à goutte dans un ballon tricol contenant du 1,2-phénylènediacétonitrile (0,38 g, 2,4 mmol) du méthanoate de sodium (MeONa, 0,51 g, 9,6 mmol) et 20 mL de méthanol sec. L'addition se fait sous azote, la verrerie étant préalablement séchée afin d'éviter toute trace d'eau. Le mélange est placé pendant 24 h sous agitation magnétique à température ambiante. Après filtration, le solide jaune-vert est lavé avec 30 mL de MeOH et 30 mL d'éther diéthylique sec. Après recristallisation dans le chloroforme on obtient 0,57 g de DBTP ($\eta = 75\%$).

DBTP : F = 243-245°C ; ^1H RMN (500.20 MHz, CDCl_3) : 7.68 (t, J = 7.77 Hz, 2H, CH 6,7) and 7.76 (t, J = 7.77 Hz, 2H, CH 2,3), 7.90 (m, J = 6.35 Hz, 2H, CH 10,13), 8.48 (d, J = 6.35 Hz, 2H, CH 4,5), 8.61 (d, J = 8.03 Hz, 2H, CH 11,12), 9.29 (d, J = 8.16 Hz, 2H, CH 1,8) ; ^{13}C RMN (125.77 MHz, CDCl_3) : 108.4 (C 9,14), 118.9 (CN), 127.29, 131.13, 131.93, 134.14 (C quat), 124.18, 126.67, 128.30, 128.36, 130.37, 132.50 (CH) ; MS (EI) : $m/z = 328 \text{ M}^+$; analyse élémentaire : calculée pour $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{N}_2$: C 87.8, H 3.66, N 8.53 ; trouvée C 86.59, H 3.66, N 8.16.

DBTP-COOH : F = 383-385°C ; ^1H RMN (400.13 MHz, $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$) : 7.74 and 7.85 (2t, J = 6.8 Hz, 1H + 1H, CH 6 et CH 7), 8.10 (m, 2H, CH 10,13), 8.23 (d, J = 8.5 Hz, 1H, CH 2), 8.56 (m, 2H, CH 11,12), 8.75 (d, J = 7.9 Hz, 1H, CH 5), 9.07 (s, 1H, CH 4), 9.18 (d, J = 8.5 Hz, 1H, CH 1), 9.23 (d, J = 8.2 Hz, 1H, CH 8), 13.09 (1H, s, COOH) ; ^{13}C RMN (125.77 MHz, $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$) : 110.5, 111.6 (CCN), 116.8 (CN), 125.3, 126.1, 126.3, 126.7, 129.3, 129.8, 132.4, 132.9, 133.8 (CH), 128.5, 128.6, 128.7, 129.5, 131.5, 131.6, 133.6 (C quat.), 134.7 (CCOOH), 166.7 (COOH) ; MS (EI) : $m/z = 372 \text{ M}^+$; Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{25}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$: C 80.6, H 3.22, N 7.5 ; trouvée : C 79.8, H 3.18, N 7.1.

La quinone **2b** servant à préparer le DBTP-COOH a été synthétisée en deux étapes selon le protocole suivant.

Préparation de l'acide 3-phénanthrène carboxylique

Une solution d'eau distillée (8 mL) et de NaOCl (12 mL, 13% de chlore) est ajoutée à une solution de 3-acétylphénanthrène (Aldrich, 0,5 g, 2,77 mmol) dans 7 mL de dioxane. Le mélange est agité magnétiquement et porté à reflux (120°C) pendant

24 h. Après être revenu à température ambiante, la solution est versée sur 125 mL d'eau distillée. Le précipité est filtré sur fritté de porosité 3 puis lavée deux fois avec 100 mL d'éther diéthylique puis séché sous vide. Le rendement de la réaction est de 92%.

F = 266-268°C ; ^1H RMN (500.2 MHz, $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$) : 7.71, 7.75 (2m, $J = 7.27$ Hz, 1H + 1H, CH 6,7), 7.93, 7.99, 8.07, 8.10, 8.16 (5d, $J = 8.83$ Hz, 5H, CH 1,5,8,9,10) ; 8.85 (d, $J = 8.85$ Hz, 1H, CH 2), 9.40 (s, 1H, CH 4), 13.20 (s, 1H, COOH). ^{13}C RMN (125.77 MHz, $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$) : 122.8, 123.4, 123.5, 124.5, 126.3, 126.6, 127.2, 127.6, 129.3 (CH), 129.09, 129.8, 131.7, 132.4 (C quat.), 134.3 (CCOOH), 167.3 (COOH) ; MS (EI) : $m/z = 222 \text{ M}^{\bullet+}$

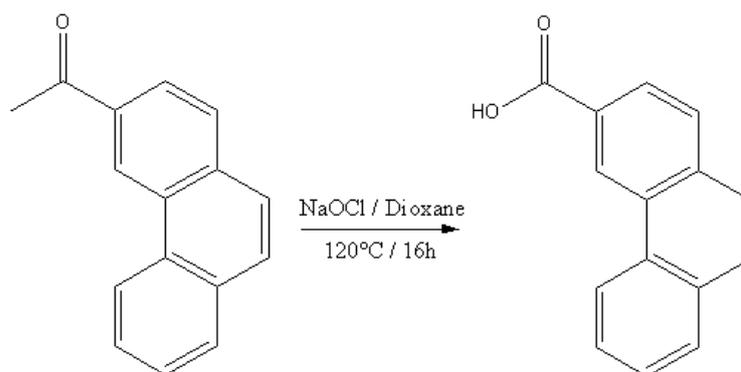


FIG. 6.2: Synthèse de l'acide 3-phénanthrène carboxylique.

Oxydation en quinone

Un mélange d'éther couronne 18-6 (Aldrich, 0,16 g, 0,75 mmol) et de CrO_3 (Aldrich, 1,8 g, 18 mmol) est dissoud dans 20 mL d'acide acétique et 2 mL d'eau distillée. Une solution de 40 mL d'acide acétique contenant de l'acide 3-phénanthrène carboxylique (1g, 4,5 mmol) est alors ajouté à la solution. Le mélange est chauffé à 60°C pendant 10 h. Le milieu réactionnel est verdâtre. De l'eau distillée (50 mL) est ajoutée au mélange et le solide est filtré puis lavé deux fois avec un mélange 1/1 d'eau/acide acétique et deux autres fois avec de l'éther diéthylique. Après séchage sous vide, un poudre orange est obtenue ($\eta = 76\%$). p.f = 350°C ; ^1H RMN (400.13 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) : 7.58 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, CH 7), 7.81 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, CH 6), 8.02, 8.06, 8.12, 8.34 (4d, $J = 7.9$ Hz, 1H, CH 1,2,5,8), 8.71 (s, 1H, CH 4), 11.6 (broad s, 1H, COOH) ; ^{13}C RMN (125.77 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) : 124.8, 125.2, 129.79, 129.9 (C quat.), 125.1, 130.0, 131.9, 134.5, 134.8, 135.8, 136.7 (CH), 135.9 (CCOOH), 166.9 (COOH), 178.7, 178.8 (CO) ; MS (EI) : $m/z = 252 \text{ M}^{\bullet+}$.

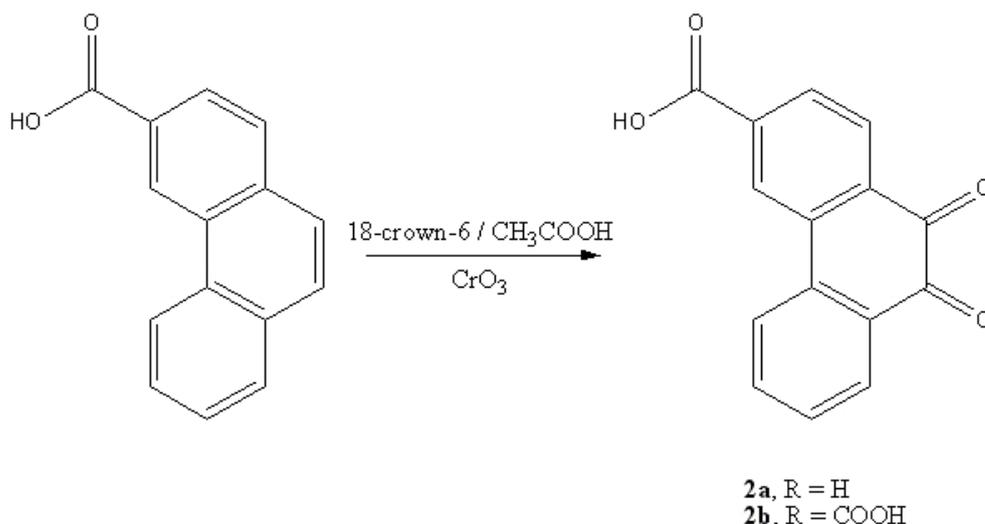


FIG. 6.3: Synthèse de la quinone à partir de l'acide 3-phénanthrène carboxylique.

6.1.2 Le dérivé triéthoxysilyle du DBTP-COOH

Le dérivé du DBTP contenant une fonction triéthoxysilyle a été synthétisé selon le schéma suivant (Fig-6.4).

A une solution de 6 mL de toluène contenant du DBTP-COOH (0,1 g, 0,268 mmol) est ajouté un large excès de chlorure de thionyle (SOCl_2 , 0,9 mL) et 0,1 mL de N,N-diméthylformamide (DMF) sous atmosphère inerte. Le mélange est porté à reflux pendant 6 h, puis l'excès de SOCl_2 est évaporé et du toluène sec est alors ajouté (8 mL). Cette solution est ajoutée goutte à goutte à une solution de toluène (8 mL) contenant du 3-aminopropytriéthoxysilane (APTES, 60 mL, 0,25 mmol) et de la triéthylamine (NEt_3 , 40 μL , 0,28 mmol). Le mélange est agité magnétiquement pendant 5 h, un précipité blanc correspondant au sel NEt_3HCl est filtré. Le filtrat est évaporé et 0,08 g d'une poudre jaune est récupérée ($\eta = 53\%$).

^1H RMN (500.2 MHz, CDCl_3) : 0.55 (m, 2H, CH_2Si); 1.15 (t, $J = 7.0$ Hz, 9H, OCH_2CH_3), 1.68 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 3.29 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H, CH_2NHCO), 3.76 (q, $J = 7.0$ Hz, 6H, OCH_2CH_3), 6.72 (s, 1H, CONH), 7.77 and 7.85 (2t, $J = 6.9$ Hz, 1H+1H, CH 6 et CH 7), 7.99 and 8.67 (2m, 3H+3H, CH dans CH 2, CH 5, CH 11, CH 12, CH 10, CH 13), 9.09 (s, 1H, CH 4), 9.38 and 9.42 (2d, $J = 8.40$ Hz, 1H+1H, CH 1 et CH 8); ^{13}C RMN (125.75 MHz, CDCl_3) : 10.31 (CH_2Si), 18.25 (OCH_2CH_3), 25.75 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 43.07 (CH_2NH), 58.25 (OCH_2CH_3), 110.55, 111.65 (CCN), 116.76 (CN), 125.35, 125.88, 126.36, 126.95, 129.35, 129.53, 132.36, 132.85,

133.85 (CH), 128.48, 128.77, 130.25, 131.35, 131.45 (C quaternaire), 133.65 (CCONH), 166.65 (CONH) ;

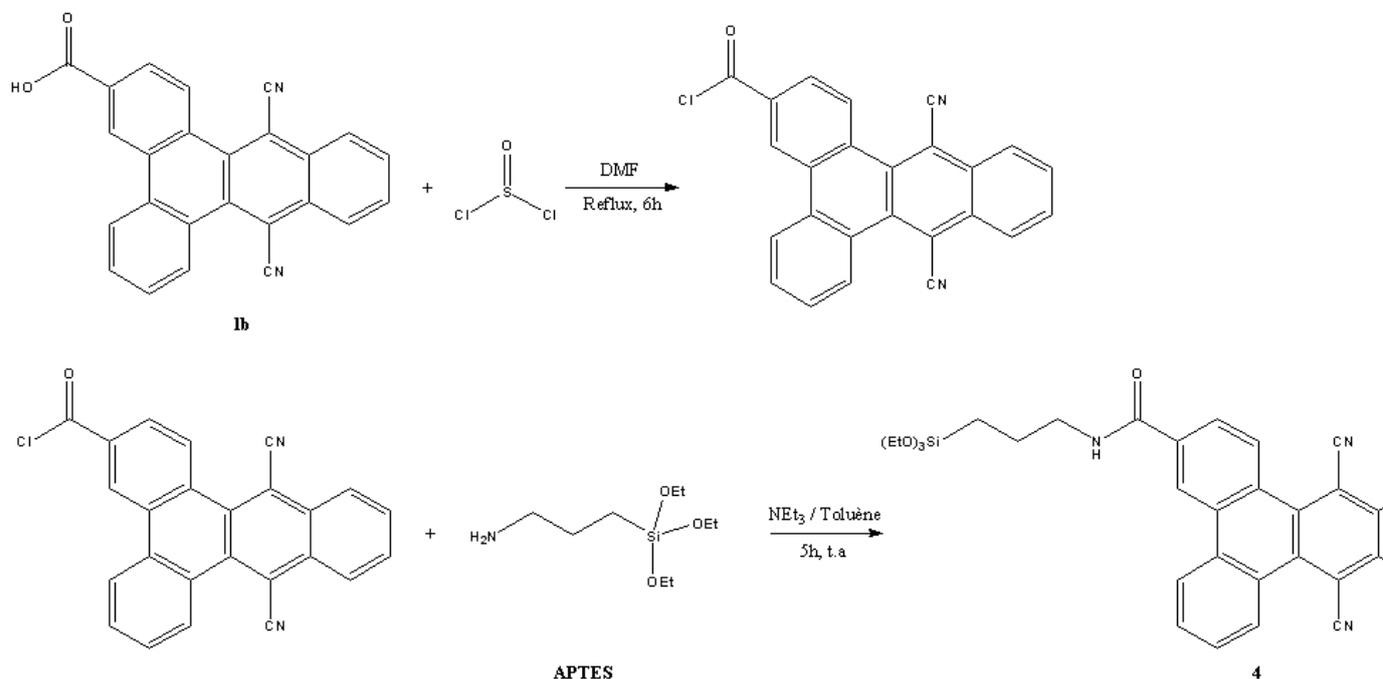


FIG. 6.4: Synthèse du dérivé triéthoxysilylé du DBTP

6.2 Synthèse des xérogels

La synthèse générale des xérogels suit le protocole suivant. Un volume connu de méthanol (24 mL, 0,6 mol) est introduit dans un bécher de 100 mL. Est alors introduit 17,5 mL de TMOS (0,12 mol), le milieu est maintenu sous agitation pendant 2 min. Pour finir 8,5 mL d'eau (0,47 mol) sont ajoutés au milieu réactionnel une nouvelle fois agité pendant 2 min avant d'être transféré dans des moules (1 mL) en fonction de la forme désirée. Ces moules sont fermés et placés à l'étuve à 60°C pendant 10 jours. Ils sont ensuite ouverts, la température de l'étuve étant baissée à 30°C pendant 10 jours. S'en suit une étape de séchage et vieillissement à 60°C pendant 6 h puis à 80°C pendant 2 jours. Le ratio final TMOS/MeOH/ H_2O est de 1/5/4.

Xérogels de type SG₀-Me

Les xérogels contenant les groupements méthyle ont été synthétisés en ajoutant au

sol précédent du méthyltriméthoxysilane (Me-TriMOS). Le ratio final du matériau restant silicium/MeOH/H₂O égal à 1/5/4, les proportions de TMOS et Me-TriMOS ont été ajustées de la façon suivante :

- 3,5 mL de Me-TriMOS (0,024 moles) et 13,5 mL de TMOS (0,096 moles) (20% de Me)
- 7 mL de Me-TriMOS (0,048 moles) et 10,5 de TMOS (0,072 moles) (40% de Me)
- 2,6 mL de Me-TriMOS (0,018 moles) et 14,4 de TMOS (0,102 moles) (15% de Me)

Xérogels de type SG₁

Les fonctions isocyanate et amine de ces xérogels ont été introduites de la façon suivante :

- 290 µL de 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane (1,2 mmoles) sont ajoutés au sol initial précédemment décrit pour obtenir un taux de fonctionnalisation de 1% en groupements NCO. Les quantités de dérivé sont adaptées pour obtenir les xérogels fonctionnalisés à 5, 3 et 0,5%.
- 1,2 mL d'une solution de 3-aminopropyltriéthoxysilane dans le méthanol à 1M (1,2 mmoles) sont ajoutés au sol initial précédemment décrit, à une température d'environ -5°C (mélange eau+glace), pour obtenir un taux de fonctionnalisation de 1% en groupements NH₂. Les quantités de dérivé sont adaptées pour obtenir les xérogels fonctionnalisés à 5, 3 et 0,5%. Les xérogels notés SG₁-NH₃⁺-1 sont obtenu en ajoutant au préalable 95 µL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 2M, puis 190 mL d'APTES pur.

6.3 Greffages des PSA sur les xérogels

Cas des SG₂

17 mg de dérivé triéthoxysilylé du DBTP (**4**), soit $3 \cdot 10^{-5}$ moles est solubilisé dans 10 mL de méthanol. On obtient une solution mère avec $[4] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. 4,8 mL de cette solution sont prélevés et ajoutés à 3,5 mL de TMOS et 1,7 mL d'eau ($V_{\text{total}} = 10 \text{ mL}$), pour conduire aux xérogels SG₂-DBTP-6 (10 monolithes).

0,5 mL de solution mère sont dilués dans 5 mL de méthanol, puis 4,8 mL de la solution fille correspondante sont ajoutés à 3,5 mL de TMOS et 1,7 mL d'eau pour conduire aux xérogels SG₂-DBTP-7.

Enfin, 0,05 mL de solution mère sont dilués dans 5 mL de méthanol, puis 4,8 mL de la solution fille correspondante sont ajoutés à 3,5 mL de TMOS et 1,7 mL d'eau pour conduire aux xérogels SG₂-DBTP-8.

Cas des SG₁

Le greffage sur les xérogels SG₁-NCO a lieu à 75°C pendant 24 heures dans le THF en présence d'un sensibilisateur possédant des fonctions amine (acridine yellow ou neutral red) en large excès (typiquement solution à 10⁻³ mol L⁻¹ pour 10 monolithes). Les xérogels sont ensuite lavés au Soxhlet afin d'éliminer toute trace de sensibilisateur adsorbé dans les pores du matériau.

La réaction sur les fonctions amines des xérogels SG₁-NH₂ peut avoir lieu selon deux modes différents : une méthode dite de couplage faisant intervenir des agents tels que la N-hydroxysuccinimide (NHS) et le dicyclohexylcarbodiimide (DCC) ; et une méthode utilisant le chlorure de thionyle afin de former un chlorure d'acide intermédiaire qui réagira ensuite sur l'amine par une réaction d'acylation (addition-élimination).

Le couplage par NHS et DCC est réalisé de la façon suivante :

52,6 mg de DBTP-COOH (1,4 10⁻⁴ moles) sont dissous dans 25 mL de DMF, 18 mg de NHS (1,5 10⁻⁴ moles) sont alors ajoutés et le mélange est laissé sous agitation magnétique à température ambiante pendant 1 h. 31,7 mg de DCC (1,5 10⁻⁴) est alors ajouté, le milieu est agité à température ambiante pendant 12 h. 25 xérogels de type SG₁-NH₂ sont ajoutés à la solution qui est ensuite passée 30 minutes aux ultra-sons. Après réactions, les xérogels sont lavés au Soxhlet pour éliminer toutes traces de réactifs de départ et de sous-produits.

La formation du chlorure d'acide est analogue à celle décrite lors de la synthèse du dérivé triéthoxysilylé :

50 mg de DBTP-COOH (1,35 10⁻⁴ moles) sont dissous dans 5 mL de toluène, 760 µL de SOCl₂ sont ajoutés ainsi que quelques gouttes de DMF. Le mélange est porté à reflux pendant 6 h. Après évaporation du SOCl₂ résiduel, 10 mL de toluène et 50 µL de triéthylamine sont ajoutés. Le mélange est transféré dans bicol contenant 10 monolithes de type SG₁-NH₂ pour l'étape de greffage à reflux dans le toluène pendant 8 h. Après réaction, les monolithes sont lavés au Soxhlet.

6.4 Cellule de diffusion

Les expériences en mode dynamique ont été réalisées sur le montage dit « one-pass » dont le schéma est présenté dans la figure suivante. Ce montage s'inspire de

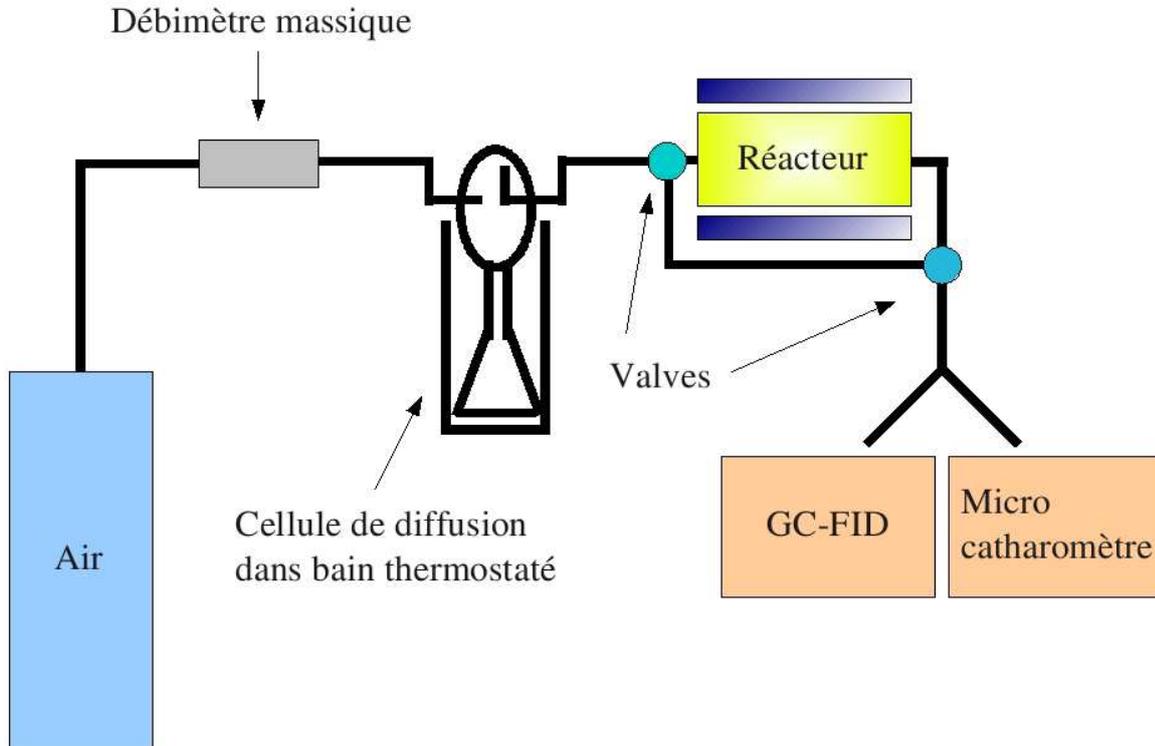


FIG. 6.5: Schéma du montage « one-pass », gaz vecteur = air, polluant = DMS.

celui mise au point au Laboratoire des IMRCP à Toulouse par Florence Benoit-Marquie.²⁹ Dans ce montage, le gaz vecteur (air) dont le débit est contrôlé par un débitmètre massique circule dans une cellule de diffusion thermostatée contenant le polluant (DMS). En fonction de la température du bain et du débit de gaz, la concentration en polluant dans l'effluent peut varier (Fig-6.6). Par exemple avec une température de bain d'environ 20°C et un débit de 100 ml min⁻¹ la concentration en polluant est alors de 100 ppmv. Le gaz vecteur chargé en polluant circule ensuite dans un réacteur contenant une quantité précise de monolithes. L'adsorption du polluant dans les monolithes est contrôlée en mesurant la quantité de DMS dans le gaz en sortie de réacteur par l'intermédiaire d'un chromatogramme en phase gazeuse avec détecteur à ionisation de flamme. Une fois la concentration du DMS en sortie de réacteur revenu à l'initial – monolithes saturés en polluant, les lampes entourant le réacteur sont allumés et les réactions d'oxydation photosensibilisées

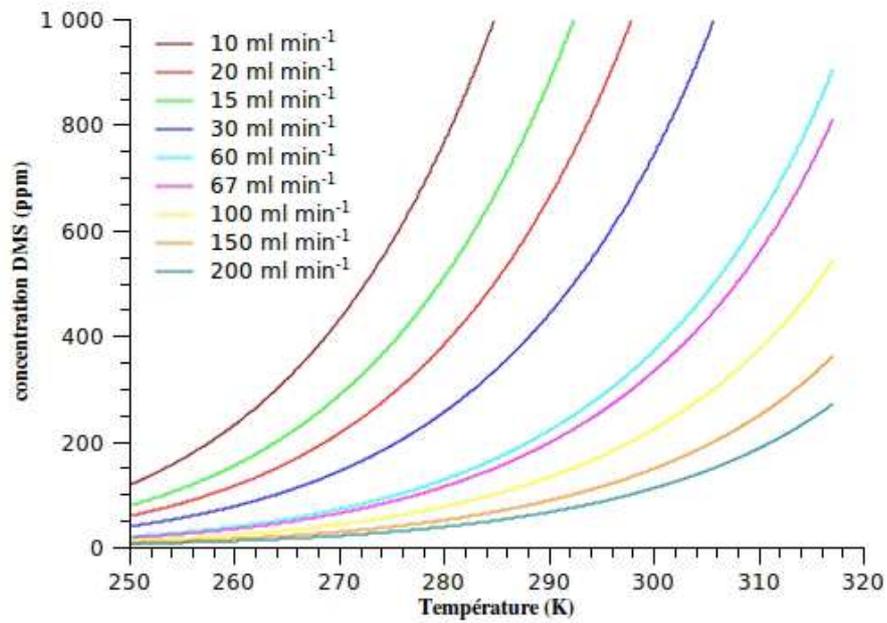


FIG. 6.6: Évolution de la concentration en DMS dans l'effluent en fonction du débit de gaz vecteur et de la température.

peuvent avoir lieu. La concentration du DMS et des produits d'oxydation dans l'effluent est toujours contrôlée par chromatographie gazeuse.

- [1] C. Brinker and G. Scherer, *Sol-gel science*, Academic Press Boston, 1990.
- [2] V. Caturla-Latour, *Ph.D. thesis*, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2004.
- [3] C. Cantau, *Ph.D. thesis*, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2006.
- [4] T. Berthelot, J. Talbot, G. Lain, G. Deleris and L. Latxague, *Journal of Peptide Science*, 2005, **11**, 153–160.
- [5] C. Clavier, D. Rodman, J. Sinski, L. Allain, H. Im, Y. Yang, J. Clark and Z. Xue, *Journal of Materials Chemistry*, 2005, **15**, 2356–2361.
- [6] D. Rodman, H. Pan, C. Clavier, X. Feng and Z. Xue, *Anal. Chem*, 2005, **77**, 3231–3237.
- [7] S. Chen, S. Hayakawa, Y. Shirosaki, E. Fujii, K. Kawabata, K. Tsuru and A. Osaka, *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, **92**, 2074–2082.
- [8] S. Brunauer, L. Deming, W. Deming and E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, 1940, **62**, 1723–1732.
- [9] E. Metwalli, D. Haines, O. Becker, S. Conzone and C. Pantano, *Journal of colloid and interface science*, 2006, **298**, 825–831.
- [10] A. Olea, D. Worrall, F. Wilkinson, S. Williams and A. Abdel-Shafi, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, **4**, 161–167.
- [11] G. Strat and M. Strat, *Journal of Molecular Liquids*, 2000, **85**, 279–290.
- [12] S. Lacombe, J. Soumillion, A. El Kadib, T. Pigot, S. Blanc, R. Brown, E. Oliveros, C. Cantau and P. Saint-Cricq, *Langmuir*, 2009, **25**, 11168–11179.

- [13] B. Spangenberg and M. Weyandt-Spangenberg, *JPC-Journal of Planar Chromatography-Modern TLC*, 2004, **17**, 164–168.
- [14] F. Simon, *Analytica Chimica Acta*, 1999, **380**, 417–423.
- [15] D. Ma, A. Kell, S. Tan, Z. Jakubek and B. Simard, *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**, 15974–15981.
- [16] I. Gould, R. Young, L. Mueller and S. Farid, *Journal of the American Chemical Society*, 1994, **116**, 8176–8187.
- [17] I. Gould, R. Young, L. Mueller, A. Albrecht and S. Farid, *Journal of the American Chemical Society*, 1994, **116**, 8188–8199.
- [18] M. Jurczok, P. Plaza, W. Rettig and M. Martin, *Chemical Physics*, 2000, **256**, 137–148.
- [19] J. Lin, A. Elangovan and T. Ho, *Journal of Organic Chemistry*, 2005, **70**, 7397–7407.
- [20] W. Anderson, W. Edwards and M. Zerner, *Inorganic Chemistry*, 1986, **25**, 2728–2732.
- [21] H. Du, R. Fuh, J. Li, L. Corkan and J. Lindsey, *Photochemistry and Photobiology*, 1998, **68**, 141–142.
- [22] H. Wang, W. Zhang, X. Dong and Y. Yang, *Talanta*, 2009, **77**, 1864–1868.
- [23] A. Amat, A. Arques, F. Galindo, M. Miranda, L. Santos-Juanes, R. Vercher and R. Vicente, *Applied Catalysis B, Environmental*, 2007, **73**, 220–226.
- [24] A. Afkhami and L. Khalafi, *Analytica chimica acta*, 2006, **569**, 267–274.
- [25] M. Singh and G. Walrafen, *Journal of Solution Chemistry*, 2005, **34**, 579–583.
- [26] C. Cantau, T. Pigot, N. Manoj, E. Oliveros and S. Lacombe, *ChemPhysChem*, 2007, **8**, 2344–2353.
- [27] E. Clennan and C. Liao, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 4057–4068.
- [28] S. Bonesi, M. Fagnoni and A. Albinì, *Journal of Sulfur Chemistry*, 2008, **29**, 367–376.
- [29] F. Benoit-Marquie, *Ph.D. thesis*, Université Paul Sabatier de Toulouse, 1997.
- [30] E. Clennan, W. Zhou and J. Chan, *Journal of Organic Chemistry*, 2002, **67**, 9368–9378.

- [31] N. Suzuki, K. Okada, S. Chida, C. Komori, Y. Shimada and T. Suzuji, *Anti-cancer Research*, 2007, **27**, 4179.
- [32] C. Schweitzer and R. Schmidt, *Chemical reviews*, 2003, **103**, 1685–1758.
- [33] K. Naito, T. Tachikawa, S. Cui, A. Sugimoto, M. Fujitsuka and T. Majima, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**, 16430–16431.

Troisième partie

**Les films minces de silice
mésoporeux**

Nous venons de démontrer dans la partie précédente qu'il est possible d'élaborer des **matériaux massiques** hybrides, fonctionnalisés par des sensibilisateurs ayant des propriétés photo-oxydantes. La synthèse par voie sol-gel nous a permis de réaliser des monolithes dont les propriétés de transparence, d'inertie, de résistance mécanique et surtout de porosité importantes justifient leur utilisation en photo-oxydation.

Nous avons également mis en avant le gain apporté par le greffage des PSA dans le matériau, que ce soit en terme de modularité et de facilité de mise en œuvre mais aussi en terme d'efficacité vis-à-vis de l'oxydation photosensibilisée du DMS.

Dans ce qui suit, nous avons étendu cette méthodologie à des **matériaux surfaciques** à propriétés photo-oxydantes. Nous avons utilisé la technique sol-gel pour synthétiser des films mésoporeux hybrides nanostructurés et fonctionnalisés par un sensibilisateur. Une fois encore, le PSA a été greffé à la matrice afin de garantir les meilleures propriétés (efficacité et stabilité).

Dans un premier chapitre seront présentées tout d'abord les différentes méthodes d'obtention de films minces – mésoporeux ou non – avant de s'intéresser plus particulièrement à la technique EISA (Evaporation Induced Self Assembly) et au cas des films hybrides mésoporeux nanostructurés à base de silice obtenus par la méthode de trempage ou dip-coating.

Le second chapitre sera consacré à la mise en œuvre des matériaux et à leur caractérisation. Pour finir, les propriétés de photo-oxydation des films réalisés seront présentés dans le dernier chapitre.

CHAPITRE 7

Rappels bibliographiques sur les films minces

Il existe différentes techniques possibles pour élaborer des films minces. Qu'elles soient physiques, chimiques ou physico-chimiques elles possèdent toutes des avantages et des inconvénients qui leur sont propres, permettant des applications variées en fonction de la méthode.

Parmi les méthodes physiques, le dépôt par laser pulsé (PLD) est la plus largement employée. Elle permet d'élaborer de façon précise des films multiéléments avec une stoechiométrie contrôlée. Dijkkamp *et al.* sont ainsi parvenus à fabriquer des films de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, un matériau supra-conducteur à haute température.¹ Un laser puissant est utilisé comme source d'énergie pour vaporiser la surface d'un matériau donné. Cette vaporisation engendre un plasma qui se dépose sur un substrat chauffé. Le matériau ainsi déposé peut varier en taille de simples nanoparticules à un film fin de plusieurs nanomètres (Fig-7.1). Cette technique a connu son essor dans les années 90 et est utilisée notamment pour la fabrication de films transparent de haute qualité. Elle permet également d'obtenir des films multicouche en changeant le matériau de départ.

Le dépôt chimique en phase vapeur – CVD pour chemical vapor deposition – est l'une des voies chimiques les plus répandues pour élaborer des films minces. L'exposition d'un substrat à un ou plusieurs précurseurs à l'état gazeux réagissant à la surface de celui-ci génère la formation d'un dépôt. Cette technique permet notamment l'élaboration de films minces de silice à partir de précurseurs tels que le

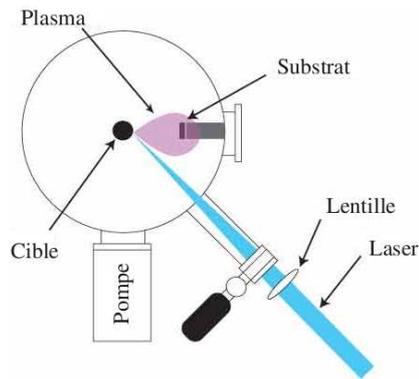


FIG. 7.1: Schéma général du dépôt par laser pulsé

TEOS. Cette technique permet l'élaboration de films minces cristallins ou amorphes

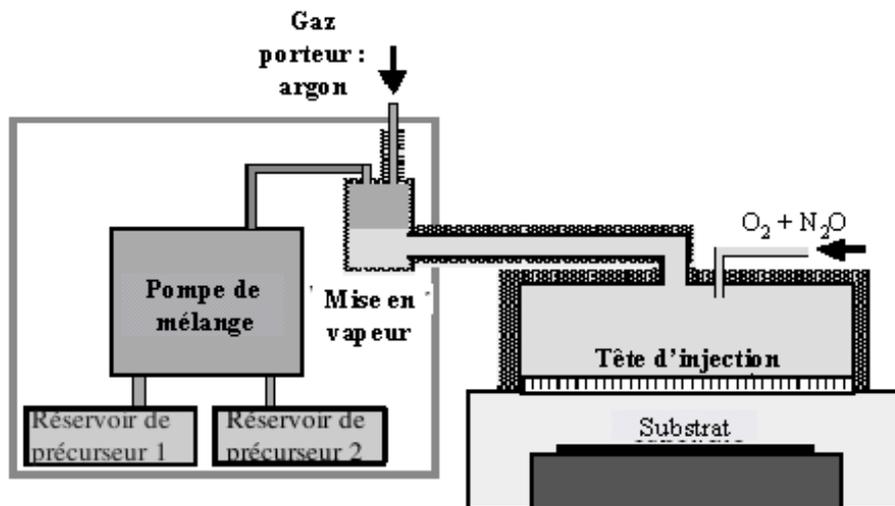


FIG. 7.2: Schéma général du dépôt chimique en phase vapeur

de différents matériaux tels que le silicone ou la silice. Elle est également utilisée pour fabriquer le diamant synthétique.

7.1 Autres méthodes d'élaboration de films minces : la voie « sol-gel »

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, le grand avantage de la méthode sol-gel réside dans la modularité de la solution colloïdale initiale. Pour la réalisation de films minces basés sur ce procédé, deux types de dépôt peuvent être utilisés :

- la centrifugation, ou dépôt à la tournette (en anglais « spin-coating »)
- le trempage (en anglais « dip-coating »)

7.1.1 Le spin-coating

Cette technique très utilisée dans la réalisation de films minces sur des surfaces planes utilise la force centrifuge. La solution de précurseur est déposée goutte à goutte sur un substrat préalablement positionné sur une tournette. La rotation du substrat permet à la fois d'éliminer le surplus de matière et de réaliser un dépôt parfaitement uniforme. La phase de séchage quant à elle, entraîne l'évaporation du solvant et conduit à un film mince d'épaisseur variable en fonction des paramètres – quantité déposée, vitesse de rotation, température, pH et composition du sol initial –. Cette technique permet également de réaliser des matériaux multicouches en reproduisant le processus. L'utilisation de précurseur de type TEOS ou TMOS

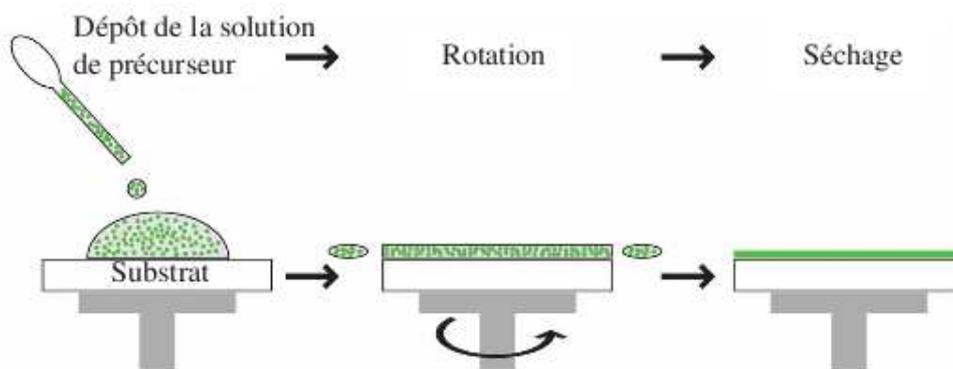


FIG. 7.3: Schéma général du dépôt par spin-coating

permet d'obtenir des films minces de silice. L'ajout d'agents structurants au sol de départ conduit à des films minces possédant une certaine mésoporosité.^{2,3} L'organisation des pores et les méthodes de dépôt employées pour obtenir des films minces mésoporeux seront détaillés dans la suite.

7.1.2 Le dip-coating

Cette technique consiste à tremper un substrat dans une solution de précurseur puis à le retirer à une vitesse précise. Le solvant est ensuite évaporé et le film mince est formé. Généralement une étape de séchage complémentaire au four est nécessaire pour consolider le réseau.(Fig-7.4) Il est désormais admis que cette technique de

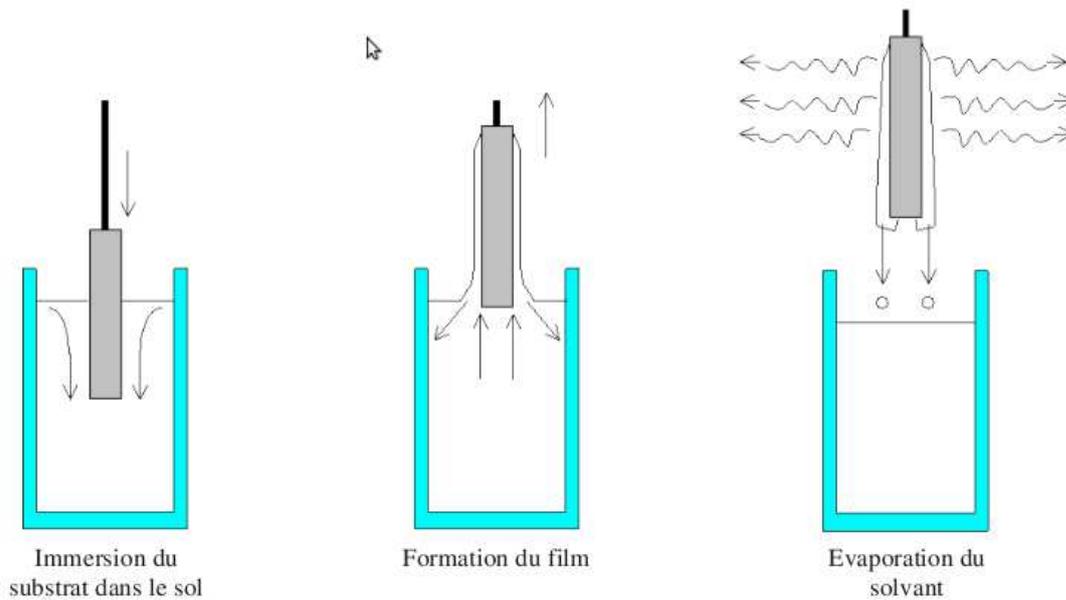


FIG. 7.4: Schéma général du dépôt par dip-coating

dépôt par voie sol-gel conduit à des films de meilleure qualité et possédant un ordre à longue distance plus important que ceux obtenus par spin-coating.⁴ De plus contrairement à ce dernier mode dépôt, le dip-coating ne requiert pas forcément une surface parfaitement plane pour réaliser le film.

7.2 Films minces mésostructurés

La réalisation de films mésostructurés conduit à des matériaux possédant une haute qualité optique et une grande résistance mécanique. De plus, la mésoporosité apporte au matériau une plus grande surface spécifique et un volume poreux plus important permettant une meilleure diffusion des molécules à l'intérieur des pores, paramètre important pour la réactivité de surface. Ces propriétés sont particulièrement intéressantes dans le domaine de la catalyse en général et de la photocatalyse sur des films à base de dioxyde de titane en particulier.⁵

7.2.1 Effet template

L'utilisation d'empreintes – templates – de géométrie variée pour élaborer des films de silice mésostructurés est relativement récente. Cette méthode de synthèse porte le nom d'effet « template ». Son principe repose sur la polymérisation des précurseurs

organiques autour d'une structure déjà organisée – de type micellaire généralement – pour conduire à un matériau dont la porosité finale reproduit exactement l'organisation de l'empreinte initiale.

Bien que synthétisés vingt ans auparavant, les matériaux mésoporeux ne sont caractérisés qu'en 1992 par les chercheurs de Mobil®.⁶ Trois grandes familles de matériaux sont alors identifiées en fonction de l'arrangement des pores :

- MCM41, organisation de type hexagonale ($P6m$),
- MCM48, organisation de type cubique ($Ia3d$),
- MCM50, organisation de type lamellaire.

Depuis cette date de nombreux matériaux mésostructurés ont vu le jour. La gamme d'empreintes utilisées est également très large, allant des molécules tensioactives⁷ aux organismes vivants.⁸ Les films mésoporeux faisant l'objet de ce travail n'ayant été synthétisés qu'à partir de molécules tensioactives auto-assemblées, la suite de ce document traitera uniquement de celles-ci.

Constituées d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe, les molécules tensioactives s'organisent généralement en solution sous forme de micelles lorsque leur concentration est supérieure à une concentration critique – CMC, concentration micellaire critique. Les tensioactifs sont répertoriés selon deux catégories, les ioniques – cationiques, anioniques ou zwitterions – et non-ioniques.

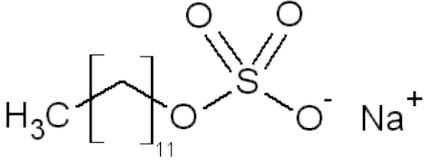
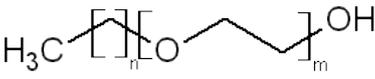
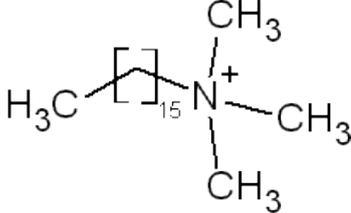
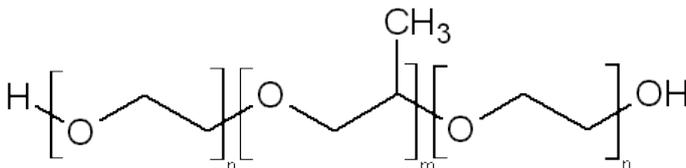
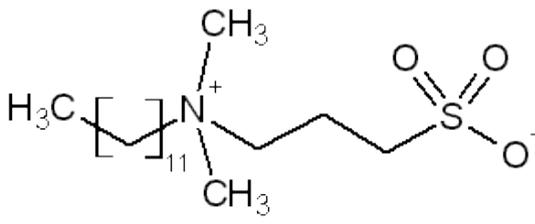
Au cours des années 70, Israelachvili a mis au point une méthode de prédiction de l'arrangement des micelles en milieu dilué.⁹ Cette méthode tient compte de la géométrie de la molécule tensioactive qui se révèle être importante, notamment par le biais du paramètre d'empilement g :

$$g = \frac{V}{al} \quad (7.1)$$

- V volume de la partie hydrophobe
- a aire de la partie polaire
- l longueur de la chaîne alkyl étirée

Le paramètre g varie comme l'inverse du rayon de courbure des micelles, sphériques si $g < 1/3$, cylindriques si $1/2 < g < 1/3$ et lamellaires si $g > 1$.

Lorsque la concentration en tensioactif est nettement supérieure à la CMC, l'arrangement entre les micelles devient un paramètre important conduisant alors à des

Ioniques	Non-ioniques
	
Laurylsulfate de sodium (SDS)	Brij [®]
	
Cétyltriéthylammonium bromide (CTAB)	Pluronic [®]
	
Sulfobétaïne 3-12	

TAB. 7.1: Tableau des différents tensioactifs utilisés pour réaliser des matériaux mésostructurés en fonction de leur catégorie d'appartenance.

phases lyotropes diverses (cubiques, hexagonales, lamellaires ; Fig-7.5).

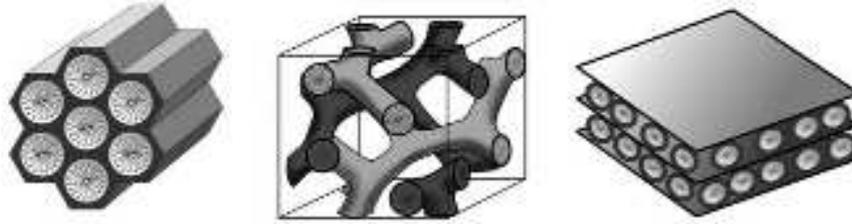


FIG. 7.5: Représentation schématique des phases lyotropes, hexagonale (gauche), cubique (centre) et lamellaire (droite).

7.2.2 Cristal liquide *vs* auto-assemblage, formation du film

Deux mécanismes sont généralement proposés pour la formation du réseau mésostructuré en présence de tensioactif :

- la formation d’une phase cristal liquide du tensioactif puis polymérisation du précurseur inorganique autour de cette phase.
- l’auto-assemblage coopératif du tensioactif et du précurseur afin de former la phase cristal liquide.

La diversité des voies de synthèse imaginées – pH, tensioactif utilisé, température – ne permet pas de discriminer l’un ou l’autre des mécanismes, un mélange des deux étant plus probable.

La synthèse par évaporation – qui nous intéresse ici par opposition à la synthèse par précipitation – est aujourd’hui réalisée selon la méthode décrite par Brinker, couramment nommée Auto-Assemblage Induit par Evaporation (AAIE) – EISA en anglais pour Evaporation Induced Self-Assembly.¹⁰ Cette technique est notamment caractérisée par un sol initial dont la concentration en tensioactif est faible ($c \ll \text{CMC}$). Il n’y a donc pas de constitution de micelles ni de phase lyotrope dans celui-ci. La concentration en précurseurs inorganiques étant également faible, les réactions de condensation sont également limitées. Le paramètre important est ainsi l’évaporation du solvant car elle va induire une concentration du milieu en tensioactifs et en précurseurs. Les micelles vont alors se former et s’organiser tandis que les molécules inorganiques vont se condenser autour de ces arrangements. Ce procédé permet de contrôler parfaitement la nature de la mésophase finale en jouant sur le ratio surfactant/précurseur et sur le temps de vieillissement du sol, offrant davantage

de possibilités de mésostructuration.¹¹

L'AAIE, bien qu'étant une méthode plus rapide que les méthodes conventionnelles telles que la précipitation, nécessite cependant un parfait contrôle de tous les paramètres de synthèse afin de conduire à des films fins parfaitement structurés aux qualités optiques exceptionnelles. Trois paramètres principaux doivent être pris en compte :

- la composition du sol initial : solvant, tensioactif et précurseur
- les conditions d'évaporation, étape clé du processus de mésostructuration
- le post-traitement, garantissant au réseau sa robustesse

Le sol initial

La composition du sol initial joue ainsi un rôle important dans l'organisation des micelles et par conséquent dans la mésostructuration finale du film.

Tout d'abord, le solvant doit présenter de bonnes propriétés en terme de mouillabilité et de volatilité. Ainsi, l'éthanol de par sa volatilité, sa bonne mouillabilité et surtout sa miscibilité avec les autres constituants du sol, est le candidat idéal.

Le choix du tensioactif est plus délicat. En effet, comme nous l'avons vu dans le tableau page 152, il existe beaucoup de tensioactifs de nature différente donnant lieu à des phases micellaires variées. L'arrangement potentiel des micelles est donc un paramètre à prendre en compte mais la chimie du tensioactif est également importante. Certains précurseurs seront plus solubles en présence de tensioactifs ioniques alors que d'autres sont plus favorables aux tensioactifs anioniques. Les tensioactifs ioniques sont choisis en fonction du pH permettant de créer des interactions électrostatiques favorables.

Enfin, le pH et l'ajout éventuel d'un catalyseur permettent de favoriser les réactions d'hydrolyse et de condensation si particulières en chimie sol-gel. Un pH basique du milieu, de même que l'ajout d'un nucléophile, vont favoriser la condensation et par conséquent réduire le temps de disponibilité du sol avant gélation. Ainsi, un pH acide est préféré. Celui-ci est obtenu en ajoutant de l'acide chlorhydrique qui peut être éliminé facilement au cours de l'évaporation. Il est alors possible de travailler sur des fenêtres de temps plus larges et de favoriser la formation de certaines mésophases.

L'évaporation

Un contrôle des conditions opératoires lors de l'évaporation est nécessaire pour la réalisation de films parfaitement mésostructurés. En effet, cette étape clé voit la formation des micelles, leur organisation et la formation du réseau autour d'elles se dérouler en même temps. La phase de dépôt/évaporation se déroule en trois temps :

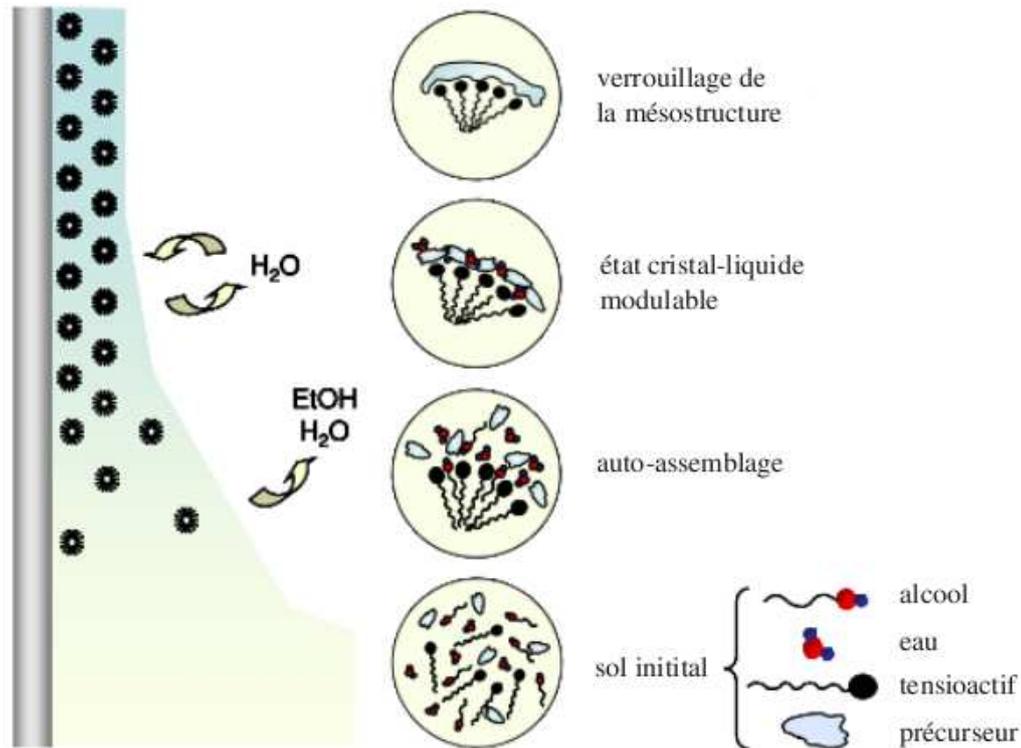


FIG. 7.6: Schéma de principe de l'auto-assemblage induit par évaporation (AAIE).¹²

- La première étape est la constitution du sol, celui-ci étant constitué d'un milieu alcoolique où le tensioactif et le précurseur sont dilués. Aucune phase cristal liquide ne peut être créée ($c \ll \text{CMC}$).
- La seconde étape correspond au début du dépôt sur le substrat. Débute alors l'évaporation des espèces volatiles – eau, alcool et acide – et le milieu s'enrichit en tensioactif et oligomères inorganiques, déclenchant alors le processus d'auto-assemblage et de condensation. Lorsque la concentration micellaire critique est atteinte, les micelles se forment et s'organisent en structure ordonnée.
- La mésostructure hybride formée par les oligomères de silice placés dans la partie polaire du cristal liquide reste dans un état qualifié de modulable en

raison de la condensation encore faible des oligomères.¹³

- Finalement, la condensation des précurseurs dans la dernière étape du processus permet de figer la structure précédemment formée.

Pour un ratio donné de silice/CTAB il est possible d'influer sur la mésostructure finale en faisant varier l'humidité relative de l'enceinte pendant cet état modulable. Ainsi, des valeurs d'humidité relative variant de 20% à 70% entraînent des variations de structure, respectivement de faiblement ordonnée à une phase cubique de type $Pm\bar{3}n$ parfaitement organisée.¹³

Le post-traitement

Cette dernière étape de l'élaboration d'un film fin mésostructuré permet de consolider le réseau tout d'abord en faisant subir au réseau un traitement thermique. Le but de ce processus est de poursuivre la condensation afin que le film présente une adhésion maximale au substrat et que la mésostructure soit stabilisée. Il en résulte une contraction du film et une déformation des pores due à l'anisotropie induite par la présence d'un substrat.

La libération des pores se fait en fonction du tensioactif utilisé. Les tensioactifs non ioniques nécessitent généralement une décomposition thermique. Les tensioactifs cationiques tels que le CTAB nécessitent quant à eux un simple lavage par une solution alcoolique. En effet, la CMC du CTAB élevée dans l'éthanol ne permet pas aux micelles de rester formées lors du rinçage.

7.3 Films de silice mésoporeux hybrides

L'ajout de molécules organiques dans le réseau de silice constituant le film mince, conduit à un matériau hybride dont les fonctionnalités sont modulables. Il existe plusieurs techniques pour élaborer de tels matériaux conduisant principalement à deux types de films hybrides :

- les hybrides de classe I, où la molécule organique est insérée dans le réseau, mais aucun lien chimique n'existe entre les deux entités.
- les hybrides de classe II, où la molécule et le réseau de silice sont liés chimiquement.¹⁴

7.3.1 Films de silice mésoporeux hybrides de classe I

La méthode la plus simple pour obtenir un réseau de silice fonctionnalisé par une molécule organique consiste à insérer cette dernière à l'intérieur des pores du réseau. Pour ce faire, il existe deux voies de synthèse. La première consiste à plonger le film une fois réalisé – et éventuellement calciné – dans une nouvelle solution contenant la molécule organique. Celle-ci peut alors pénétrer à l'intérieur des pores s'ils sont suffisamment larges mais aussi s'adsorber à la surface. Yui *et al.* sont ainsi parvenu à insérer dans des films hybrides bicouches silice/titane des porphyrines et une bipyridine par cette méthode.¹⁵ L'insertion spécifique de la porphyrine dans le réseau de silice et de la bipyridine dans le réseau de titane a ainsi pu être réalisée. Cependant ce type de technique ne garantit pas la présence de la molécule au sein du film. En effet, la taille limitée des pores peut empêcher la molécule de diffuser dans le réseau, celle-ci se trouvant alors uniquement adsorbée à la surface.

Pour pallier ce problème, il suffit d'ajouter la molécule à la solution de dépôt initiale. Elle se retrouve alors piégée lors de la formation du réseau : il s'agit de la technique d'encapsulation pour laquelle il est admis que les molécules organiques s'organisent dans les parties hydrophobes des micelles.⁵

La structure même des matériaux de classe I – absence réelle de lien chimique entre la molécule organique et le réseau inorganique – ne permet pas l'utilisation de tels films dans le domaine de la réactivité à l'interface solide-liquide par exemple, du fait de la resolubilisation de la molécule organique. Cet inconvénient majeur ainsi que l'existence de précurseurs de silice déjà modifiés par des fonctions organiques impliquent l'utilisation préférentielle de films mésoporeux hybrides de classe II.

7.3.2 Films de silice mésoporeux hybrides de classe II

Les films hybrides de silice de classe II présentent un lien chimique entre les parties organique et inorganique. Pour réaliser de tels matériaux, une fois encore deux méthodes schématisées dans la figure 7.7 sont envisagées.

Post-greffage

Il est possible de greffer une molécule organique dans les pores d'un film de silice mésoporeuse en utilisant par exemple des dérivés de type chlorosilanes ou hexaméthylidisilazane (HMDS). Ces composés peuvent réagir sur les groupements

silanols de surface entraînant ainsi la fonctionalisation du réseau. Cette technique est notamment utilisée pour rendre hydrophobe un film de silice en incorporant des groupements méthyle.¹⁶

Co-condensation ou synthèse « one-pot »

L'un des nombreux avantages de la silice est qu'il existe un grand nombre de précurseurs. La présence de molécules organiques sur certains d'entre eux permet de réaliser des films hybrides dont la partie organique participe activement au réseau (cf Tab-1.1, page 14), où nous avons présenté les modificateurs de réseau et les formeurs de réseau.

L'utilisation de molécules organiques possédant un groupement alkoxyasilane permet de réaliser ce qui est communément appelé la co-condensation. Nicole *et al.* ont rapportés l'intérêt d'une telle méthode dans la réalisation de films mésostructurés hybrides.¹⁷ La fonctionalisation et la structuration ayant lieu en même temps, ce type de synthèse est intéressant pour réaliser des films mésostructurés fonctionnalisés rapidement. De plus, la répartition de la partie organique dans le réseau est généralement homogène et il est possible par cette technique de contrôler parfaitement la stoechiométrie du matériau final. Cependant, quelques difficultés subsistent :

- * la synthèse de précurseurs silylés, s'ils n'existent pas commercialement, peut s'avérer fastidieuse,
- * la solubilité de ce même dérivé peut être faible dans le solvant de synthèse (eau ou alcool) conduisant dans le meilleur des cas à l'utilisation de solvants plus toxiques tels que le tétrahydrofurane,
- * certaines réactions secondaires telles que la polymérisation des molécules organiques peuvent avoir lieu dans le milieu de synthèse,
- * la localisation de la sonde dans le réseau, bien qu'étant théoriquement homogène peut s'avérer problématique si le matériau final doit être fonctionalisé à l'intérieur des pores uniquement. Une grande partie des molécules présentes dans les « murs » devient inutilisable,
- * enfin, suivant la taille du dérivé utilisé la structure même du réseau peut être perturbée, entraînant une perte de la mésostructure dans le pire des cas.

Pour toutes ces raisons, la fonctionnalisation par la technique « one-pot » peut être remplacée par d'autres méthodes.

La figure 7.7 schématise ces deux méthodes d'élaboration de matériaux hybrides de classe II.

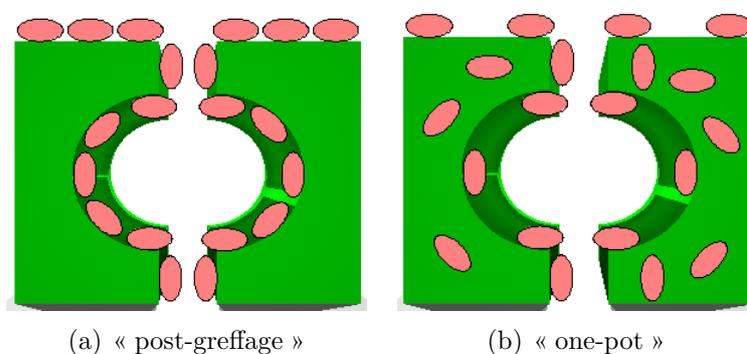


FIG. 7.7: Insertion de molécule organique (rose) dans les pores d'un matériau mésoporeux par post-greffage a) et par la méthode dite « one-pot » b).

La technique one-pot, bien qu'apportant un contrôle appréciable de la stoechiométrie, entraîne une répartition homogène de la molécule organique dans le matériau, incluant les pores mais aussi les « murs ». Dans le cas de réactions ayant lieu dans les pores, une réactivité plus faible peut provenir d'une proportion moins importante de molécules à l'intérieur de ceux-ci. Bien que Calvo *et al.* aient montré qu'un post-greffage est plus efficace qu'une co-condensation,¹⁸ la technique one-pot reste largement utilisée, notamment pour fonctionnaliser le matériau avec des groupes particuliers.

Méthode couplée : one pot + post-greffage (Fig-7.8)

Afin de limiter les perturbations liées à l'insertion de molécules organiques de taille trop importante lors de l'élaboration du réseau de silice, il est possible d'utiliser des modificateurs de réseaux dont le tableau 1.1 (page14) récapitule les plus courants. La fonction portée par ces modificateurs insérés dans les pores (par exemple l'APTES en rose) sert ensuite de point d'ancrage pour le greffage d'autres molécules organiques (en bleu). Il s'agit donc d'une synthèse en deux étapes, co-codensation et post-greffage.

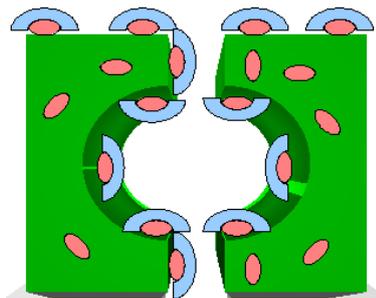


FIG. 7.8: Modification du réseau de silice (vert) en deux étapes : co-codensation d'un modificateur (rose) suivie d'un post-greffage d'une autre molécule organique (bleu).

Cette technique en deux étapes a pour avantage principal le contournement du problème lié à la fabrication d'un dérivé silylé de la molécule organique en question. L'une des limitations de la technique reste la taille des molécules à greffer et l'accessibilité de certaines fonctions d'ancrage dans les murs du réseau.

CHAPITRE 8

Films mésoporeux nanostructurés fonctionnalisés transparents

La méthode de dip-coating étant reconnue pour fournir les films avec la meilleure qualité et un ordre à grande distance important, elle a été retenue pour l'élaboration de films de silice minces, hybrides et mésoporeux.

Les sensibilisateurs utilisés dans cette partie sont l'acide anthraquinone-2-carboxylique (ANT-COOH) et l'acide 9,14-dicyanobenzo[b]triphénylène-3-carboxylique (DBTP-COOH) qui ont été greffés au réseau de silice par deux méthodes :

- méthode par co-condensation pour ANT-COOH
- méthode couplée co-condensation avec l'APTES puis post-greffage pour le DBTP-COOH.

8.1 Synthèse des films hybrides mésostructurés

Deux voies de synthèse schématisées dans la figure 8.2 ont conduit à deux types de films mésoporeux .

8.1.1 Films F-Ant

Pour ce film, la synthèse one-pot par co-condensation d'un précurseur de silice fonctionnalisé par une molécule d'anthraquinone (ANT-NH, Fig-8.1) en présence de

TEOS et d'acide chlorhydrique (catalyseur) en milieu alcoolique a été utilisée.

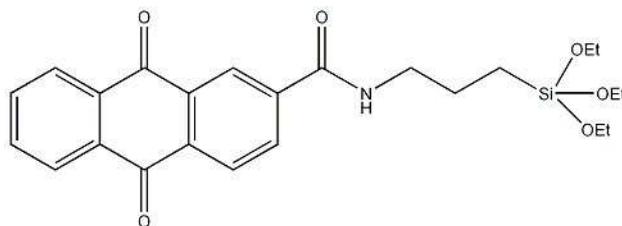


FIG. 8.1: Molécule d'acide-2-carboxylique dérivée par une fonction triéthoxysilyle (ANT-NH).

Le sol initial est constitué d'éthanol, de TEOS, de CTAB, d'acide chlorhydrique et de la molécule d'ANT-NH à hauteur de 5% du silicium total. Après 30 min d'agitation, le mélange est laissé dans un récipient clos à température ambiante pendant 4 jours. Intervient alors la phase de dépôt dont les conditions détaillées sont récapitulées dans la partie expérimentale, suivie de la phase de consolidation à 130°C. Avec ce protocole, la molécule ANT-NH participe alors activement à la formation du réseau organisé de silice. L'inconvénient réside dans le fait qu'une partie de l'antraquinone localisée dans les murs n'est pas à priori disponible pour des réactions futures. Un film mésoporeux transparent et fonctionnalisé par l'antraquinone (F-Ant) est obtenu.

8.1.2 Films F-DBTP

Dans ce cas on utilise la méthode couplée co-condensation + post-greffage. La première étape de co-condensation de la molécule d'APTÉS en présence de TEOS est réalisée dans les mêmes conditions que précédemment. Pour éviter la basicité du sol liée à la présence de la molécule d'APTÉS, et donc une condensation trop rapide, une quantité stœchiométrique d'acide chlorhydrique est ajoutée au sol avant introduction de l'APTÉS afin de neutraliser les fonctions amine. La phase de dépôt a lieu immédiatement. Les films sont ensuite placés à l'étuve (130°C). Des films mésoporeux fonctionnalisés par des groupements ammonium sont alors obtenus. Un lavage supplémentaire par une solution d'ammoniaque permet de libérer les fonctions amine (F-APTÉS).

Pour le post-greffage de DBTP-COOH sur ces films, la méthode de couplage (NHS/DCC) décrite dans la partie précédente a été utilisée. Un film mésoporeux transparent et

fonctionnalisé par le DBTP (F-DBTP) est alors obtenu.

La figure 8.2 schématise les deux voies de synthèses de films mésoporeux fonctionnalisé décrites précédemment.

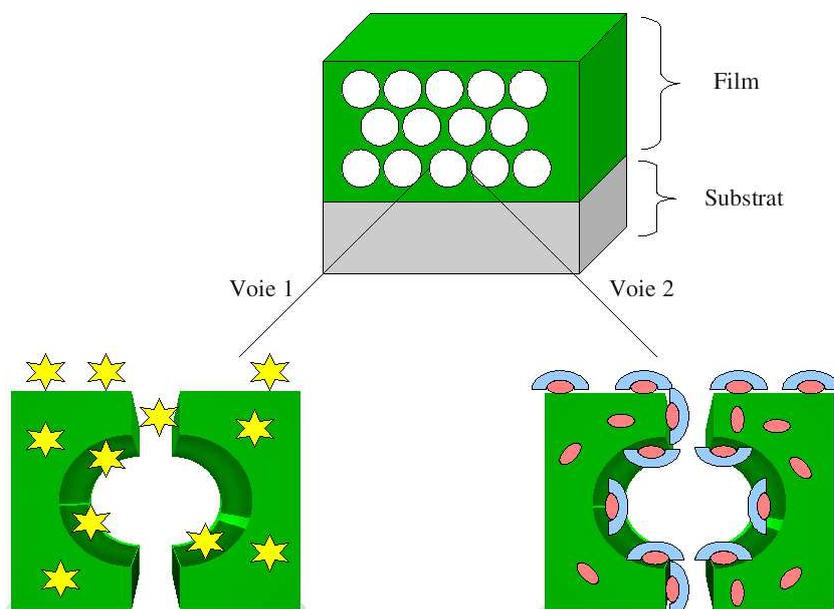


FIG. 8.2: Élaboration des films mésoporeux en fonction de la voie de synthèse. Voie 1 : co-condensation de l'ANT-NH (étoiles jaunes, film F-Ant); voie 2 : co-condensation de l'APTES (ellipses roses) et post-greffage du DBTP-COOH (disques bleus, film F-DBTP).

8.2 Caractérisation structurale des films mésoporeux

Les paramètres structuraux d'un film mésoporeux sont l'épaisseur, le volume poreux, la surface spécifique, l'anisotropie des pores et la mésopériodicité. Ces paramètres peuvent être mesurés par des techniques d'analyses telles que la diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS), la microscopie électronique en transmission (TEM), l'adsorption/désorption de N_2 (BET) et l'ellipsoporosimétrie.

8.2.1 La diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS)

La fenêtre de temps entre l'apparition potentielle d'une mésophase et sa disparition peut être relativement étroite, en fonction des conditions de synthèse. Le trempage

du substrat dans le sol et la vérification de la mésostructure du film ainsi réalisé doivent alors avoir lieu rapidement. Cette rapidité d'exécution devient primordiale lors de la réalisation de séries de plusieurs films aux propriétés identiques.

La méthode la plus rapide pour la détermination d'une mésostructure dans le cas de films fins est la diffraction des rayons X aux petits angles. Cette technique ne nécessite pas que le film soit débarassé de son tensioactif ni qu'il se soit consolidé après passage à l'étuve (Fig-8.3). Elle permet donc de déterminer si un film est mésostructuré dès la fin de la phase de trempage/évaporation.

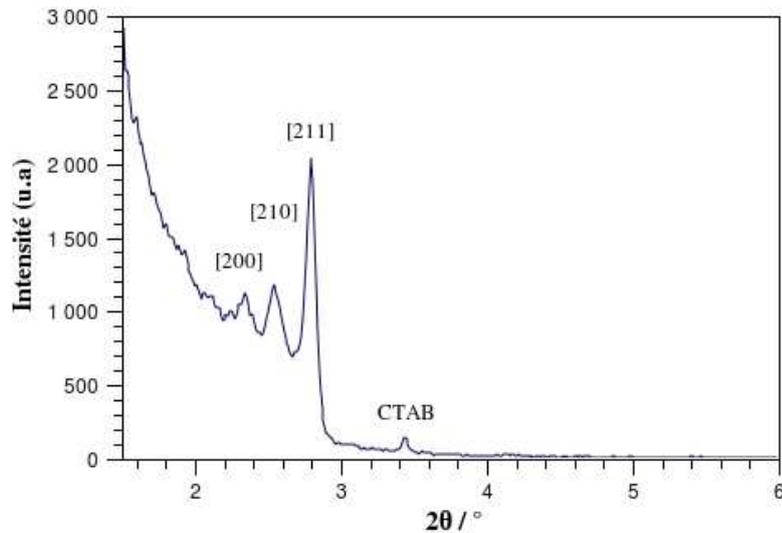


FIG. 8.3: DRX d'un film mésoporeux à la sortie du dip-coater. Le tensioactif est toujours présent ; la mésostructure du film est de type cubique ($Pm\bar{3}n$).

On peut remarquer sur le diffractogramme du film réalisé dès la fin de l'étape de trempage/évaporation, outre la parfaite organisation du réseau de silice selon une phase cubique de type $Pm\bar{3}n$, la présence de CTAB du fait que le film ne soit pas encore débarassé de son tensioactif par lavage à l'alcool. Cette caractérisation rapide a permis l'élaboration d'une série de films avec une mésostructuration de grande qualité.

Tous les films présentés précédemment présentaient ce type de mésostructuration.

8.2.2 L'ellipsoporosimétrie

L'analyse porosimétrique d'un matériau est généralement réalisée à l'aide de la physiosorption isotherme de gaz (N_2 par exemple). Cependant cette technique parfaitement

adaptée aux matériaux massiques de type poudres ou monolithes est quasi inutilisable dans le cas des films de silice mésoporeux. En effet, pour être suffisamment précise cette méthode requiert une quantité « importante » de matière – typiquement de l'ordre de quelques dizaines de milligrammes pour un matériau dont la surface spécifique est supérieure à $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ – condition difficile à remplir pour un film. Il est généralement admis qu'une analyse correcte par cette technique nécessite entre 50 et 100 films mésoporeux de silice. Ainsi, il devient inévitable de mettre au point de nouvelles techniques d'investigation de la porosité des films, moins coûteuses en terme de quantité de matière. C'est ce que permet de réaliser l'ellipsoporosimétrie.

Il s'agit d'une technique basée sur l'étude du changement de polarité de la lumière lorsque celle-ci est réfléchi par une surface plane. Cette technique de caractérisation permet de remonter aux propriétés physiques du film telles que son épaisseur, sa surface spécifique ou la mésopériodicité par étude de l'adsorption d'eau à l'intérieur des pores à température constante.⁵ La technique mise au point par Boissière *et al.*¹⁹ permet d'obtenir des isothermes d'adsorption/désorption de façon analogue aux techniques de physisorption de gaz (BET notamment). (Fig-8.4).

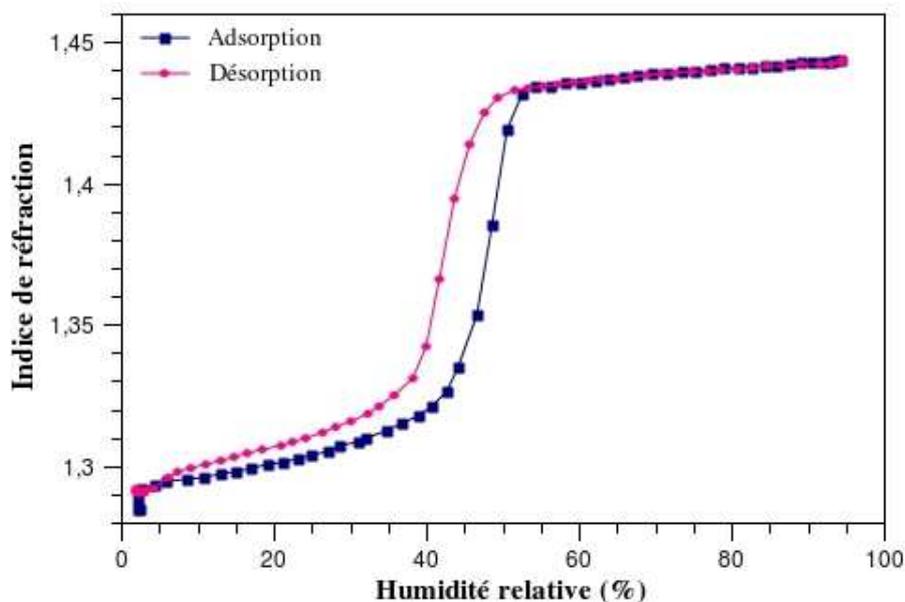


FIG. 8.4: Evolution de l'indice de réfraction de l'eau dans un film F-APTES en fonction de l'humidité relative.

L'isotherme d'adsorption/désorption de la figure 8.4, qualifié de type IV, caractérise les matériaux mésoporeux. Aux faibles pressions partielles, l'indice de réfraction est

faible, signature d'une faible adsorption d'eau et de la formation d'une monocouche. S'en suit une augmentation brutale de la quantité d'eau adsorbée correspondant à la condensation capillaire de l'eau dans les mésopores. Les pores de mêmes dimensions se remplissent en même temps selon la loi de Kelvin. Le plateau final correspond à la formation d'une multicouche à la surface du film saturé en eau.

Le phénomène inverse se produit au cours de la désorption, toutefois la libération des mésopores se produit à une pression partielle plus faible que la condensation capillaire, donnant lieu à une hystérésis.

Cette technique permet également de déterminer l'épaisseur du film réalisé. D'après la figure 8.5 cette épaisseur est de 270 nm.

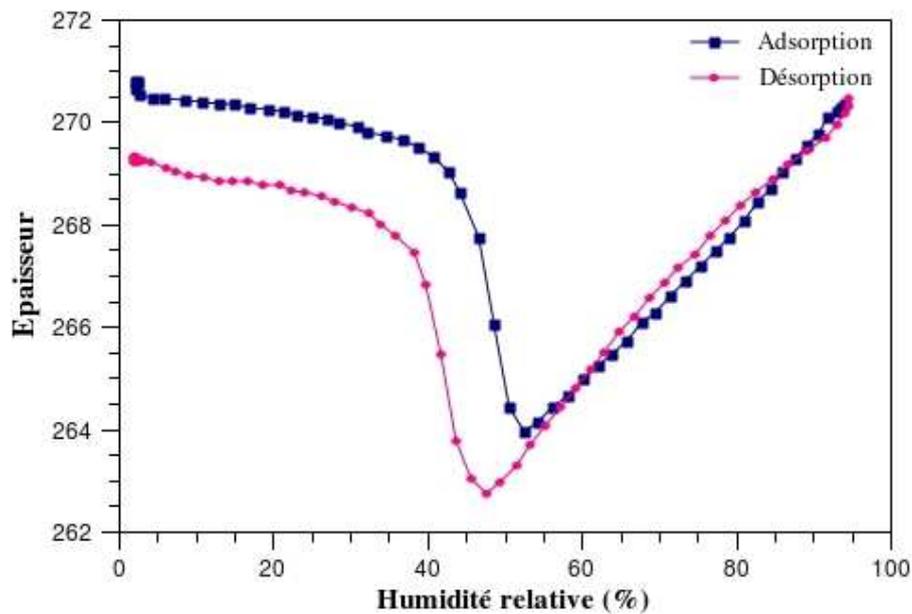


FIG. 8.5: Epaisseur du film F-APTES mesuré par éllipsométrie par un cycle d'adsorption (carré) désorption (rond) d'eau

La présence du substrat – silicium – induit une contraction du réseau unidirectionnelle selon un axe perpendiculaire à celui-ci. La conséquence directe est la déformation des pores d'un état quasi sphérique vers une forme ellipsoïdale (Fig-8.6).

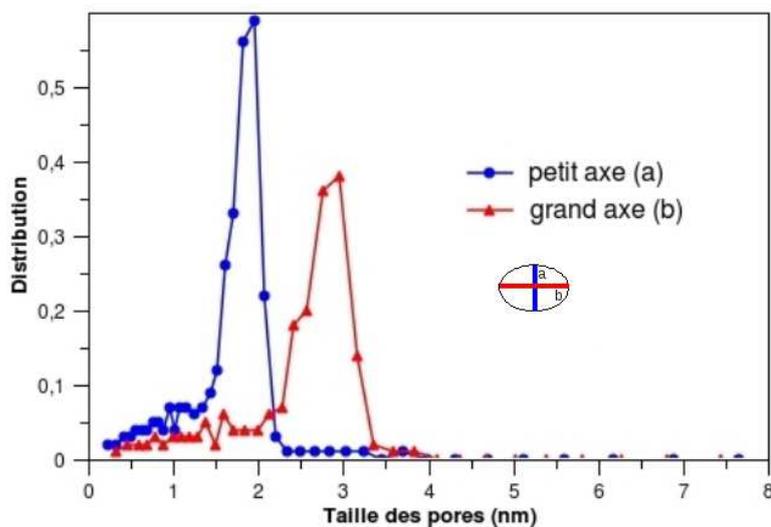


FIG. 8.6: Distribution des pores d'un film mésoporeux F-APTES

Comme le montre la figure 8.6, les pores présentent une distribution étroite avec une forme ellipsoïdale (2.8 x 2.0 nm). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de la réalisation de poudres ou de monolithes mésostructurés par le CTAB.²⁰

8.2.3 La microscopie électronique en transmission (TEM)

La dernière technique de caractérisation de films mésoporeux utilisée lors de ce travail est la microscopie électronique en transmission. Cette technique permet notamment de confirmer les conclusions apportées par les deux méthodes de caractérisation précédentes en réalisant des images à l'échelle nanométrique du matériau. Il est alors possible de visualiser réellement l'organisation du réseau (Fig-8.7).

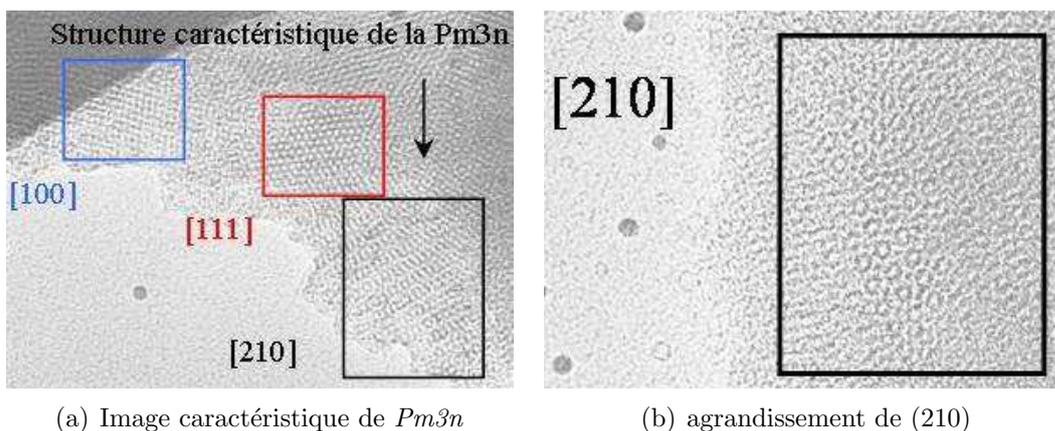


FIG. 8.7: Images TEM d'un film F-APTES après la phase de consolidation à l'étuve à 130°C .

Les images TEM précédentes montrent les orientations caractéristiques d'une phase cubique de type $Pm3n$ (Fig-8.7a) mais aussi un agrandissement de l'orientation [210] révélant la rare structure dite « léopard » (Fig-8.7b).

8.3 Caractérisation spectroscopique des films mésoporeux hybrides

L'insertion des molécules de photosensibilisateur a été contrôlée par spectroscopie d'absorption et de fluorescence.

8.3.1 Spectroscopie d'absorption

Les films étant transparents, leurs spectres ont été enregistrés en transmission.

Cas des films F-Ant

En solution, l'antraquinone présente une bande d'absorption d'intensité moyenne à 323 nm ($\epsilon_{323} = 6100\text{ mol}^{-1}\text{ L cm}^{-1}$) ainsi qu'un léger épaulement à 420 nm ($\epsilon_{420} = 50\text{ mol}^{-1}\text{ L cm}^{-1}$). Cet épaulement, caractéristique de la transition $n-\pi^*$ permet l'activation de l'antraquinone dans le visible. Le greffage de cette molécule est susceptible de conférer aux films hybrides une activité similaire.

La figure 8.8 présente le spectre de ANT-COOH en solution et le spectre en transmission du film F-Ant.

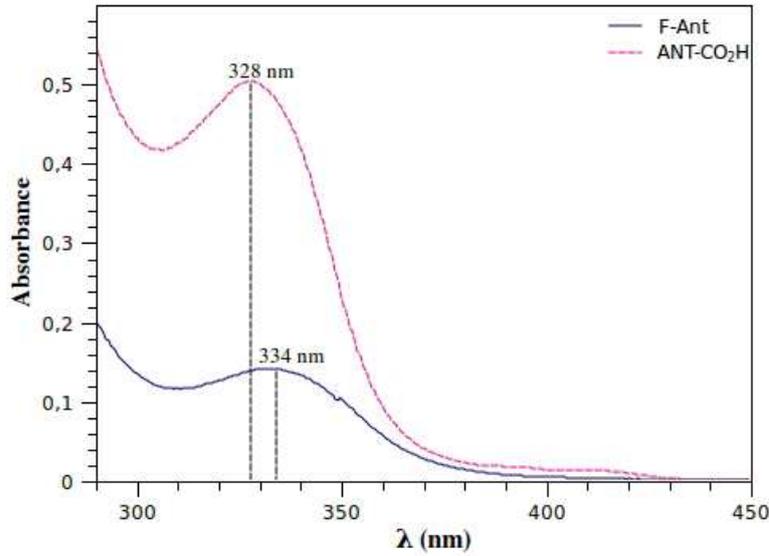


FIG. 8.8: Spectre UV-visible en transmission de l'antraquinone en solution dans le méthanol (courbe hachurée) et dans le film F-Ant (courbe pleine).

Le léger décalage bathochrome (< 10 nm) entre le spectre d'absorption en solution et le spectre d'absorption du film peut être lié à un changement de polarité autour de la molécule d'antraquinone.

A partir de la loi de Beer Lambert et considérant l'épaisseur du film l – c.a 270 nm – déterminée par ellipsoporosimétrie, il est possible de remonter à la quantité d'antraquinone présente dans le film grâce à son spectre d'absorption.

$$D_{\lambda} = 2 \cdot \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l \quad (8.1)$$

avec

- D_{λ} absorption à la longueur d'onde λ
- ϵ_{λ} coefficient molaire d'absorption à la longueur d'onde λ
- c concentration de l'antraquinone dans le film en mol L^{-1}
- l épaisseur du film
- 2 paramètre tenant compte de la double couche de film sur le substrat (chaque face)

En prenant une valeur d'absorbance à 330 nm ($D_{330} = 0.15$), le coefficient d'extinction molaire ($\epsilon_{330} = 6100$) et une épaisseur de 270 nm, on obtient la concentration

d'anthraquinone dans le film :

$$c_{ANT} = 0,45 \text{ mol L}^{-1}$$

Cas des films F-DBTP

Les spectres d'absorption (Fig-8.9) des films F-DBTP sont relativement proches de ceux des monolithes présentés précédemment. On observe un déplacement bathochrome (4 nm) entre le spectre de DBTP-COOH dans le méthanol et le spectre du film F-DBTP. Ce déplacement est probablement lié à un changement de polarité comme dans le cas de l'anthraquinone. Le même calcul de concentration que précédemment a été effectué, avec $\epsilon_{420} = 13000$ et $D_{420} = 0,04$. On obtient une concentration de DBTP dans le film de

$$c_{DBTP} = 0,14 \text{ mol L}^{-1}$$

Cette valeur correspond à un taux de greffage d'environ 80% par rapport à la concentration de fonctions amine du film F-APTES. A la différence des monolithes, on observe un taux de greffage très élevé (80% contre 0,1% dans le cas des xérogels). Ceci met en évidence l'importance de la mésostructuration pour l'accessibilité des fonctions amine. Ce résultat est en accord avec la taille élevée des mésopores (28 x 20 Å) par rapport à la taille de la molécule de DBTP (13,5 x 10,9 Å).

8.3.2 Spectroscopie de fluorescence

L'anthraquinone n'étant pas fluorescente, seul les films F-DBTP ont été analysés par cette technique. Les spectres d'émission sont présentés dans la figure 8.9 et comparés au spectre d'émission du DBTP-COOH dans le méthanol. La signature spectrale du DBTP-COOH caractérisée par une bande large et non résolue ainsi qu'un déplacement bathochrome (20 nm) sont observés comme avec les monolithes de la partie précédente.

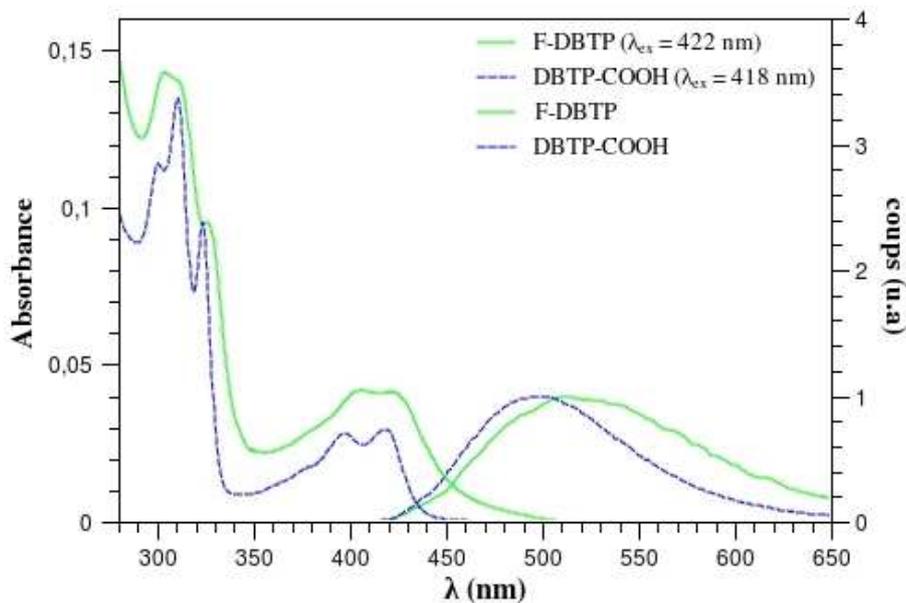


FIG. 8.9: Spectre d'absorption/émission du DBTP dans un film (courbes pleines) et en solution dans le méthanol (courbes hachurées).

8.4 Conclusion

Pour résumer nous avons préparé des films mésoporeux nanostructurés par deux méthodes différentes. Nous avons pu mettre en évidence leur mésostructuration par TEM et déterminer leur épaisseur par ellipsorésonance. La présence des sensibilisateurs dans les films est caractérisée par leurs signatures spectrales. Comme pour les monolithes, les spectres d'absorption/émission sont dans l'ensemble très semblables à ceux observés en solution méthanolique.

CHAPITRE 9

Propriétés photo-oxydantes des films hybrides mésoporeux

L'activité photo-oxydante des deux catégories de films synthétisés a été testée comme dans le cas des xérogels pour l'oxydation de polluants soufrés, le diméthylsulfure (DMS) et le dibutylsulfure (DBS). Pour ce faire, deux modes opératoires ont été envisagés :

- le mode dit statique : le polluant et le film sont en contact permanent dans une enceinte fermée ;
- le mode dit dynamique : le polluant dilué dans un gaz vecteur à une concentration donnée circule en circuit ouvert dans le réacteur « one-pass » (décrit dans le chapitre précédent) contenant plusieurs films de dimension 2 x 1 cm.

9.1 Oxydation du DBS en mode statique

Ce mode opératoire consiste à laisser en contact le film et le polluant dans une même enceinte fermée hermétiquement. L'atmosphère de l'enceinte étant saturée en polluant, l'adsorption de ce dernier sur le film est favorisée.

Deux plaques de verre sur lesquelles ont été déposés les films hybrides mésoporeux contenant le photosensibilisateur, sont introduites dans un tube en verre fermé aux extrémités par un septum. Le polluant est alors introduit à la microseringue et le système tube/films/polluant est irradié à 420 nm après les quelques minutes nécessaires à l'établissement d'un équilibre (Fig-9.1). Au vu des dimensions du réacteur (43 cm³), il convient de noter que l'oxygène est présent en très large excès

par rapport au polluant.

Après irradiation, une solution d'acétonitrile contenant un étalon interne (cyclododécane) est ajoutée à l'aide d'une seringue. Cette solution de désorption est ensuite analysée par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Les principaux produits formés sont, comme dans le cas des xérogels, le sulfoxyde et la sulfone.

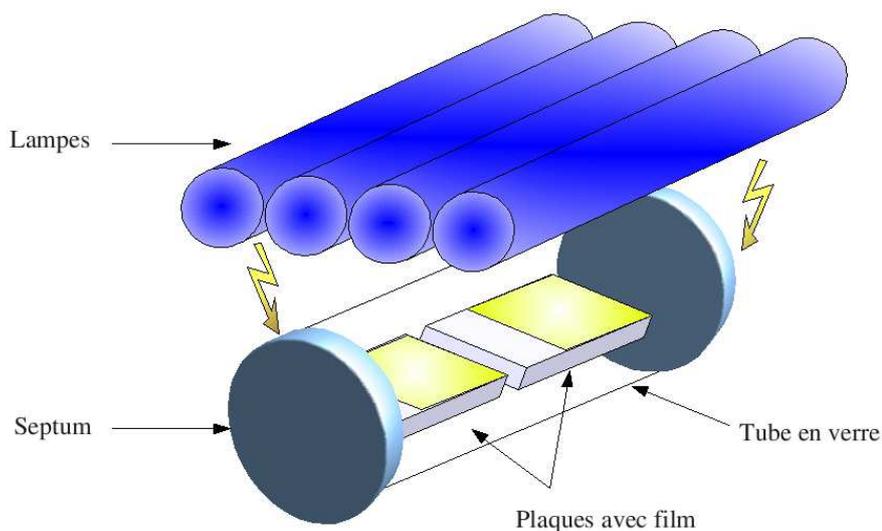


FIG. 9.1: Représentation schématique du réacteur en mode statique

9.1.1 Les films F-Ant

Les films F-Ant ont été testés dans ces conditions. Le tableau suivant récapitule les résultats obtenus en utilisant comme polluant le DBS et une irradiation à 420 nm (spectre de la lampe en annexe).

	Durée d'irradiation (h)	DBS (%)	DBSO (%)	DBSO ₂ (%)	ratio
Film blanc	16	100	-	-	-
F-Ant	16	74	26	traces	850

TAB. 9.1: Oxydation photosensibilisée du DBS sur des films avec l'antraquinone (F-Ant) et sans photosensibilisateur (Film blanc) dans le réacteur statique sous irradiation à 420 nm. DBSO = dibutylsufoxyde, DBSO₂ = dibutylsufone, ratio = rapport entre le nombre de moles de polluant introduites et le nombre de moles d'antraquinone

Comme attendu, les films blancs ne présentent aucune activité. En revanche avec les films F-Ant, la formation de dibutylsufoxyde (DBSO) indique la formation d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) sous irradiation à 420 nm. Le faible pourcentage d'abattement du DBS peut s'expliquer par la faible absorption de l'antraquinone à la longueur d'onde d'excitation ($50 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$).

9.1.2 Film F-DBTP

La même expérience a été conduite avec les films F-DBTP. Leur efficacité a été comparée à une poudre de silice commerciale (environ 5 mg) sur laquelle a été greffé le DBTP^a. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 9.2.

^aSilice amino fonctionnalisée, Acros organics, taille des particules 40-63 μm , $S_{BET} = 330 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ déterminée par adsorption/désorption de N_2 , taille des pores 6-7 nm. Le DBTP-COOH est greffé selon la méthode de couplage NHS/DCC décrite précédemment, environ $4 \cdot 10^{-7} \text{ mol g}^{-1}$, soit $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ en considérant une densité de silice égale à 2.

	Irradiation (h)	DBS (%)	DBSO (%)	DBSO ₂ (%)	ratio
F-DBTP	16	5	44	51	3000
Si-DBTP	16	11	67	22	100

TAB. 9.2: Oxydation photosensibilisée du DBS sur des films F-DBTP et comparaison avec une poudre de silice commerciale fonctionnalisée avec du DBTP (Si-DBTP) dans le réacteur statique sous irradiation à 420 nm.

Comparé aux films F-Ant (cf Tab-9.1), les films F-DBTP révèlent une meilleure efficacité en oxydation photosensibilisée. En effet, après 16 heures d'irradiation la quasi totalité du DBS initial a été oxydée.

Les films F-DBTP montrent une meilleure efficacité vis-à-vis de l'oxydation du DBS que la poudre Si-DBTP (95% d'abattement contre 89%) malgré un ratio DBS/PSA nettement supérieur dans le cas de F-DBTP. Le sulfoxyde et la sulfone sont dans les deux cas majoritaires.

On remarque une sélectivité en sulfone plus élevée dans le cas du film par rapport à la poudre. Une telle augmentation de la sélectivité en faveur de la sulfone – déjà rapportée par Clennan *et al.* dans des zéolites par rapport à des solutions d'acétonitrile²¹ – a également été observée dans la partie précédente avec les monolithes les plus mésoporeux. Cette différence de sélectivité provient d'un environnement différent vu par l'intermédiaire persulfoxyde comme nous l'avons rappelé dans la partie précédente.

Pour résumer, les films se révèlent être des matériaux particulièrement efficaces et peu consommateurs en PSA pour réaliser des réactions d'oxydation photosensibilisée. La comparaison avec la poudre de silice commerciale fonctionnalisée par le DBTP met en évidence l'importance de la nanostructuration du film.

Contrairement aux poudres, le film présente l'avantage d'être un matériau photoactif sur toute sa faible épaisseur. Sa transparence permet aux molécules de sensibilisateur présentes en profondeur d'être sensibles à l'irradiation, contrairement à la poudre où seule la réactivité de surface intervient en raison des phénomènes de diffraction.

Une dernière expérience a été menée dans le réacteur statique avec des films F-DBTP

sous l'irradiation naturelle du laboratoire (environ 8 heures). Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 9.3.

	Irradiation (h)	DBS (%)	DBSO (%)	DBSO ₂ (%)	ratio
F-DBTP	8	75	25	-	3000

TAB. 9.3: Oxydation photosensibilisée du DBS sur des films F-DBTP sous irradiation à la lumière du laboratoire.

Ces données révèlent une activité des films sous lumière ambiante malgré la faible intensité d'irradiation et un temps plus court que précédemment. Les films F-DBTP sont donc actifs sous lumière naturelle.

9.2 Oxydation du DMS en mode dynamique

Les expériences précédentes ont montré que les films de silice mésoporeux hybrides présentent des capacités en photo-oxydation. Nous avons également testé ces films dans des conditions moins favorables, c'est-à-dire en mode dynamique dans le réacteur « one-pass » décrit dans le chapitre précédent. Cette expérience permet de contrôler la réaction d'oxydation du sulfure en temps réel sous flux continu.

9.2.1 Films F-Ant

Six films F-Ant sont placés dans le réacteur. Les conditions sont les suivantes :

- débit d'air sec = 20 ml min⁻¹
- température du réacteur 15°C
- concentration en DMS = 100 ppmv
- irradiation à 420 nm

La figure 9.2 présente l'évolution de la concentration en DMS et en produit d'oxydation au cours d'une expérience réalisée avec 6 films de type F-Ant ($\simeq 12$ cm²).

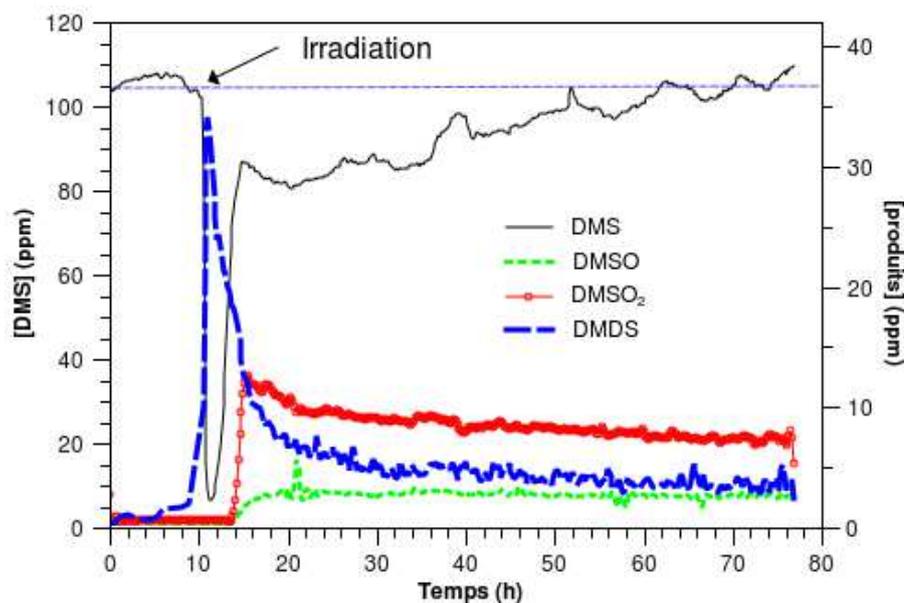


FIG. 9.2: Evolution de la concentration en DMS dans le réacteur « one-pass » en présence de 6 films F-Ant et sous irradiation à 420 nm (15 lampes).

L'étape d'absorption à l'obscurité est très courte : étant donné la faible quantité de matériau adsorbant, et les conditions de lit léchant, la percée est très rapide et la concentration à l'équilibre est atteinte immédiatement. On remarque que dès l'allumage des lampes, la concentration en DMS, jusqu'alors constante, chute brutalement tandis que la concentration en diméthylédisulfure (DMDS) augmente de manière significative.

Pendant les 4 heures qui suivent, la concentration en DMDS diminue progressivement jusqu'à une valeur stationnaire située autour de 4 ppm, tandis que la concentration en DMSO et en DMSO₂ augmente jusqu'à atteindre un palier situé autour de 8 ppm et de 3 ppm respectivement. Parallèlement au cours des 80 heures d'irradiation, la concentration en DMS augmente jusqu'à atteindre sa valeur initiale.

Tout se passe comme si dans une première étape de la réaction, le DMS adsorbé dans les pores du matériau limitait l'accès à l'oxygène : la détection du DMDS comme produit unique de réaction pourrait impliquer que le DMS préadsorbé réagit avec le sensibilisateur excité probablement par un mécanisme de type I (transfert d'électron) pour conduire au diméthylédisulfure. Cette hypothèse est cohérente avec les potentiels d'oxydo-réduction de l'anthraquinone à l'état excité^b. Ces résultats sont en accord avec une étude antérieure en solution dans l'acétonitrile qui a montré

^b $E_{\text{ANT}^*/\text{ANT}^{\bullet-}}^0 = 1,87 \text{ V}, E_{\text{DMS}^{\bullet+}/\text{DMS}}^0 = 1,63 \text{ V}.$ ²²

que l'antraquinone donnait lieu à la fois des mécanismes de type I et de type II,²³ contrairement au DCA qui privilégie dans ces conditions un mécanisme de type II.²⁴ Après l'oxydation du sulfure préadsorbé en disulfure, l'addition d'oxygène singulet sur le sulfure conduit le système à un état photostationnaire caractérisé par l'apparition dans l'effluent gazeux de sulfoxyde, de sulfone et de disulfure.

Les films F-Ant se révèlent donc particulièrement efficaces dans des conditions de flux léchant dynamique.

9.2.2 Films F-DBTP

L'expérience a été renouvelée dans des conditions identiques mais en utilisant uniquement 3 films de type F-DBTP (6 cm²).

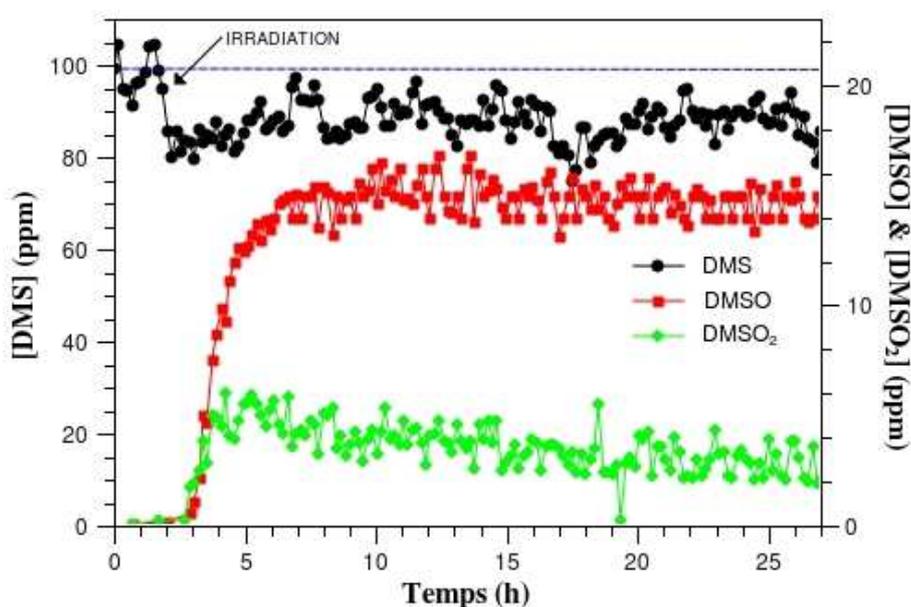


FIG. 9.3: Evolution de la concentration en DMS dans le réacteur « one-pass » en présence de 3 films F-DBTP et sous irradiation à 420 nm (15 lampes).

Contrairement à l'expérience précédente, l'allumage des lampes n'induit pas de diminution brutale de la concentration en DMS. Il faut 2 heures après le début de l'irradiation pour atteindre un état photostationnaire où la concentration en DMS se stabilise autour de 80% de sa valeur initiale, tandis que la concentration en sulfoxyde et sulfone se stabilise autour de 14 et 4 ppm respectivement. On peut noter l'absence totale de disulfure contrairement au cas précédent.

Même s'il est difficile de comparer les résultats des deux expériences – sensibilisateurs, porosité et surfaces irradiées différents – on observe avec les films F-DBTP la seule addition de l'oxygène singulet caractérisée par la formation de sulfoxyde et de sulfone.

Cette expérience témoigne cependant de l'efficacité des films pour l'oxydation photosensibilisée et ce malgré des conditions non optimisées.

9.2.3 Conclusion

Ces résultats ont permis de valider le concept de surface photo-oxydante sous irradiation visible. Cette surface est constituée de films minces de silice mésoporeuse nanostructurée sur lesquelles des sensibilisateurs ont été greffés par liaison covalente selon deux méthodes différentes (co-condensation ou co-condensation/post-greffage). La mise en évidence des propriétés photo-oxydantes a nécessité le développement de tests spécifiques. Ils ont permis de démontrer une activité à la fois en mode statique et dynamique même si ce dernier n'est pas le plus adapté à une étude de réactivité de surface. En outre, ces expériences préliminaires ont montré des différences de réactivité, liées soit à la mésostructuration due à des conditions de synthèse différente, soit aux propriétés différentes des sensibilisateurs (Anthraquinone ou DBTP).

La formation d'oxygène singulet à l'interface gaz/solide et son addition sur le sulfure adsorbé sont une nouvelle fois illustrées. Dans le cas des films F-Ant les résultats ne peuvent pas s'expliquer uniquement par un mécanisme de type II.

Pour approfondir la compréhension des phénomènes mis en jeu, il est indispensable de réaliser des films dans les mêmes conditions et de comparer systématiquement l'influence du mode de synthèse et de la nature du sensibilisateur sur le déroulement de la réaction.

A terme, la caractérisation des ROS à l'interface gaz/solide pourra être réalisée en microscopie de fluorescence grâce à des sondes fluorescentes spécifiques. Des articles récents ont en effet décrit la détection de l'oxygène singulet à l'échelle de la molécule unique à l'interface air/TiO₂ par la technique Total Internal Reflection Fluorescence Microscopy (TIRFM), avec une sonde terrylènediimide (TDI).²⁵ Avec ce type d'appareillage, en cours d'acquisition au laboratoire, l'étude des mécanismes de surface et de diffusion des ROS pourrait être approfondie.

CHAPITRE 10

Partie expérimentale

10.1 Appareillage

L'analyse éllipsoporosimétrique a été effectuée à l'aide d'un ellipsomètre spectroscopique UV-visible (240 – 1000 nm) à angle variable Woolam, couplé au logiciel de traitement de données WVASE32. Le montage de porosimétrie est constitué du précédent ellipsomètre sur lequel est fixée une cellule d'analyse à température ambiante, alimentée par un flux d'air (2.5 L min^{-1}) d'humidité contrôlée.

Les images de microscopie électronique en transmission ont été enregistré à l'aide d'un microscope JEOLCX/STEM.

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuée à l'aide d'un diffractomètre Brucker D8 Advance, en utilisant comme source la raie K_a du cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ nm}$). Les spectres d'absorption des films ont été enregistrés en double faisceau sur un spectrophotomètre Cary 5000 avec un pas de 0.5 nm.

Les spectres d'émission/excitation ont été enregistré en utilisant un spectromètre Edinburgh FLS920 équipé d'une lampe Xe. L'échantillon était placé à 45° de la source d'excitation et à 45° du détecteur.

10.2 Synthèse des films minces

Préparation de la solution de préhydrolyse (SPH)

Dans un bécher de 250 mL sont ajoutés successivement 55,75 mL de TEOS (0,25

moles), 43,75 mL d'éthanol (0,75 moles) et 4,5 mL d'acide chlorhydrique de concentration 2M/720 ($1,25 \cdot 10^{-5}$ moles). La solution est ensuite versée dans un récipient fermé hermétiquement puis agitée pendant 2h à température ambiante. La solution finale de composition TEOS/EtOH/H₂O/HCl 1/3/1/5 10^{-5} peut alors être utilisée immédiatement ou conservée pendant plusieurs semaines.

10.2.1 Synthèse one-pot des films fonctionnalisés par l'antraquinone

Dans un récipient pouvant être fermé hermétiquement sont introduits 5,35 g de SPH, 12,85 g d'éthanol (10,14 moles), 1,06 g d'une solution d'acide chlorhydrique à 2M/36 ($6 \cdot 10^{-5}$) et 0,74 g ($2 \cdot 10^{-3}$) de CTAB. La solution est alors agitée 30 minutes, puis la quantité désirée d'antraquinone modifiée est ajoutée. Le mélange est une nouvelle fois agité 30 minutes à température ambiante. La composition du sol résultante en TEOS/EtOH/H₂O/CTAB est respectivement 1/20/5/0.14, le rapport TEOS/ANT étant de 1/5. La solution est alors conservée à température ambiante pendant 3 ou 4 jours en fonction de la mésostructure désirée.

10.2.2 Synthèse one-pot des films amino-fonctionnalisés

Le protocole est équivalent au précédent, l'antraquinone étant remplacée par le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES). Typiquement 1% d'APTES par rapport au silicium ont été ajoutés, soit $1.4 \cdot 10^{-4}$ moles (32.4 mg).

Une solution à 0.2 M d'APTES dans l'éthanol est préparée; 735 μ L de cette solution sont ajoutés au sol après avoir introduit au préalable 25 μ L d'HCl à 6 M – neutralisation des amines. Après agitation 30 min, le mélange est conservé fermé sous agitation pendant 4 jours.

Dépôt des films sur substrat de verre et de silice

Après vieillissement, pendant une période allant de 3 à 7 jours suivant le mode de préparation, les solutions précédemment préparées sont placées dans une enceinte fermée dont l'humidité relative est contrôlée. Une plaque de verre (ou de silicium) est alors trempée dans la solution à l'aide d'un dip-coater à la vitesse de 2,75 mm s⁻¹ sous 40% d'humidité relative. Le film est laissé sous cette atmosphère pendant

environ 30 secondes puis l'humidité relative est fixée à 75% pendant 5 minutes. La mésostructuration du film est alors contrôlée par diffraction des rayons X aux petits angles.

10.2.3 Post-greffage du DBTP sur les films

Dans un bac à coloration sont placées 10 plaques de verre (2 x 1 cm) recouvertes sur chaque face d'un film de silice mésoporeuse fonctionnalisée par des groupements amine. Une solution de dichlorométhane (25 mL) contenant du DBTP ($\simeq 2,5 \cdot 10^{-4}$ moles), du DCC (1,2 équivalents) et de la NHS (1,2 équivalents) sont alors ajoutés. Le milieu est ensuite placé sous ultrasons pendant 10 minutes. Après réactions, les plaques sont lavées deux fois par une solution de dichlorométhane sous ultrasons pendant 30 secondes pour éliminer le sensibilisateur adsorbé. Une expérience témoin consistant à placer des plaques de silice contenant de la silice mésoporeuse non fonctionnalisée dans des conditions identique a été menée. L'analyse spectroscopique des plaques greffées montrent la présence du sensibilisateur, alors que les plaques non fonctionnalisées ne présentent même pas de trace de sensibilisateur adsorbé.

10.3 Tests de photo-oxydation en mode statique

Dans un tube de verre de longueur 14 cm et de diamètre interne 2 cm, fermé aux extrémités par un septum sont introduites 2 plaques de verre (de dimension 2 x 1 cm) contenant un film de silice mésoporeuse sur chaque face. 10 μ L de DBS ($4,4 \cdot 10^{-5}$ moles) est introduit à la seringue, après évaporation du polluant dans l'enceinte, 4 lampes à 420 nm sont allumées. Après irradiation, une solution d'acétonitrile (4mL) contenant un étalon interne (cyclododécane, CDD, $4 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹) est ajoutée à la seringue. 1 μ L de cette solution est ensuite injectée dans un chromatographe pour détection et mesure des produits d'oxydation. La quantité estimée d'oxygène dans l'enceinte est estimée à $2,6 \cdot 10^{-4}$ moles.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. Wu, S. Shaheen, N. Jisrawi, Y. Min-Lee, W. McLean and M. Croft, *Applied Physics Letters*, 1987, **51**, 619.
- [2] M. Ogawa, *Journal of the American Chemical Society*, 1994, **116**, 7941–7942.
- [3] M. Ogawa, *Chemical Communications*, 1996, 1149–1150.
- [4] R. Rice, P. Kidd, J. Holmes and M. Morris, *Journal of Materials Chemistry*, 2005, **15**, 4032–4040.
- [5] C. Sanchez, C. Boissiere, D. Grosso, C. Laberty and L. Nicole, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 682–737.
- [6] C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli and J. Beck, *Nature*, 1992, **359**, 710–712.
- [7] Y. Lu, R. Ganguli, C. Drewien, M. Anderson, C. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M. Huang *et al.*, *Nature*, 1997, **389**, 364–368.
- [8] S. Davis, S. Burkett, N. Mendelson and S. Mann, *Nature*, 1997, **385**, 420–423.
- [9] J. Israelachvili, D. Mitchell and B. Ninham, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, 1976, **72**, 1525–1568.
- [10] C. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger and H. Fan, *Advanced Materials*, 1999, **11**, 579–585.
- [11] S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, C. Jacquiod and J. Boilot, *Journal of Materials Chemistry*, 2003, **13**, 404–409.
- [12] A. Quach, *Ph.D. thesis*, Université Paris VI - Pierre et Marie Curie, 2007.
- [13] F. Cagnol, D. Grosso, G. Soler-Illia, E. Crepaldi, F. Babonneau, H. Amenitsch and C. Sanchez, *Journal of Materials Chemistry*, 2003, **13**, 61–66.

- [14] C. Sanchez and F. Ribot, *New journal of chemistry(1987)*, 1994, **18**, 1007–1047.
- [15] T. Yui, T. Tsuchino, K. Akatsuka, A. Yamauchi, Y. Kobayashi, T. Hattori, M. Haga and K. Takagi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2006, **79**, 386–396.
- [16] Y. Chen, K. Chang, K. Wu, Y. Tsai, J. Lu and H. Chen, *Applied Surface Science*, 2009, **255**, 8634–8642.
- [17] L. Nicole, C. Boissière, D. Grosso, A. Quach and C. Sanchez, *Journal of Materials Chemistry*, 2005, **15**, 3598–3627.
- [18] A. Calvo, M. Joselevich, G. Soler-Illia and F. Williams, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, **121**, 67–72.
- [19] C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. Bruneau and C. Sanchez, *Langmuir*, 2005, **21**, 12362–12371.
- [20] K. Nakanishi, Y. Sato, Y. Ruyat and K. Hirao, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2003, **26**, 567–570.
- [21] E. Clennan, W. Zhou and J. Chan, *Journal of Organic Chemistry*, 2002, **67**, 9368–9378.
- [22] R. Glass, *Topics in current chemistry*, 1999, **205**, 1–88.
- [23] V. Latour, T. Pigot, M. Simon, H. Cardy and S. Lacombe, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2005, **4**, 221–229.
- [24] S. Bonesi, I. Manet, M. Freccero, M. Fagnoni and A. Albini, *Chemistry A European Journal*, 2006, **12**, 4844.
- [25] K. Naito, T. Tachikawa, S. Cui, A. Sugimoto, M. Fujitsuka and T. Majima, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**, 16430–16431.

Quatrième partie
Conclusion générale

Ce travail a permis de préparer de nouveaux matériaux hybrides de classe I – lien non-covalent entre des photosensibilisateurs aromatiques (PSA) originaux et la matrice inorganique, mais surtout des matériaux hybrides de classe II (lien covalent entre les parties organique et inorganique) originaux, hétérogènes ou nanostructurés, massiques ou surfaciques.

Dans le cas des matériaux massiques, l'étude a porté sur des monolithes d'environ 150 mg, de bonne qualité mécanique et optique. Ce travail se démarque ainsi des études généralement menées autour des nanoparticules.

Différentes stratégies d'incorporation de sensibilisateurs dans des matrices de silice ont été développées. Le concept de greffage sur la silice avec des fonctions variables à la fois sur la matrice et sur le sensibilisateur a été étendu. Les méthodes de couplage peptidique sont bien adaptées à la fonctionnalisation de la silice y compris sous forme de monolithes dans des conditions douces. Par ailleurs le couplage sur des fonctions isocyanates de sensibilisateurs aminés s'avère facile à réaliser et présente l'avantage de ne pas donner de sous-produits.

Quelle que soit la méthode de greffage choisie les quantités de sensibilisateurs restent faibles. Toutefois ces matériaux à faible concentration – en PSA – permettent d'oxyder efficacement des polluants soufrés (DMS ou DBS) à l'interface gaz/solide. Lorsque le lien covalent est bien maîtrisé et lorsque le sensibilisateur ne photoblanchit pas, cas des xérogels contenant le PSA post-greffé, le recyclage du matériau est possible par lavage et améliore ses performances.

Nous avons démontré que le DBTP, nouvelle molécule synthétisée au laboratoire, et ses dérivés confirmaient leurs excellentes propriétés de photo-oxydation dans le visible. Cette famille de molécule présente également des propriétés d'émission de

fluorescence très sensibles à l'environnement. Il conviendra d'approfondir leur origine par une étude photophysique plus détaillée en solution et en matrice de silice.

Ce travail a également permis de démontrer que le greffage sur silice de sensibilisateurs de la famille des acridines ou des phénazines est possible par couplage des fonctions amine sur des fonctions isocyanates. Les matériaux obtenus, bien que moins efficaces que ceux à base de DBTP, conservent leurs propriétés photo-oxydantes après greffage. Leur principal inconvénient réside dans leur photoblanchiment probable, pouvant être atténué par greffage.

La démarche adoptée pour l'élaboration de ces matériaux hybrides a été étendue à la préparation de films minces de silice mésoporeuse et nanostructurée, photo-activables en lumière visible. Nous avons généralisé à ces films les méthodes de greffage développées pour les monolithes afin de les fonctionnaliser. Nous avons pu ainsi obtenir des concentrations locales en PSA beaucoup plus élevées que dans les monolithes grâce à des taux de greffage nettement plus importants.

La mise en évidence de l'activité photo-oxydante à l'interface gaz/solide n'est pas couramment étudiée, et permet de s'affranchir de l'utilisation de solvant. Pour tous les matériaux, la formation d'oxygène singulet est très probable et son addition sur le DMS conduit à la formation de sulfoxyde et de sulfone, même s'il nous est impossible de préciser si la réaction a lieu entre espèces adsorbées et/ou en phase gazeuse.

Les films contenant du DBTP démontrent une fois encore leurs remarquables performances, tandis que les films greffés à l'anthraquinone, même s'ils sont moins actifs, semblent permettre les deux types de mécanismes (transfert d'électron et d'énergie) comme déjà observé avec l'anthraquinone en solution.

L'ensemble des résultats présentés dans ce travail ouvre la voie à de nombreux développements tant fondamentaux qu'appliqués :

- ♣ l'identification des ROS aux interfaces doit être poursuivie. Pour les matériaux massiques il est nécessaire de mesurer l'influence du mode de synthèse sur les rendements quantiques de production d'oxygène singulet, par détection de la phosphorescence de cette espèce à 1270 nm. Par ailleurs il serait intéressant d'étendre cette démarche aux films photo-activables, ce qui nécessite un aménagement du montage expérimental. En outre, la mise en évidence des espèces excitées (états singulets, triplets et radical-anion du PSA) par spectroscopie pompe-sonde résolue en temps au sein des matériaux devrait être possible

grâce à leur transparence et à l'absence de diffusion de lumière. Une étape préliminaire à cette étude serait la détermination des rendements quantiques d'oxygène singulet en solution des différents PSA utilisés dans ce travail par rapport à la phénalénone.

- ♣ la diffusion des ROS au sein et à l'extérieur des matériaux pourra être abordée par microscopie de fluorescence moyennant l'utilisation de sondes de fluorescence spécifiques des ROS, placées à des distances variables et contrôlées de la surface des échantillons, suivant la méthodologie développée très récemment par Majima à la surface de dioxyde de titane.
- ♣ les xérogels de silice contenant des PSA se sont révélés être des matériaux extrêmement hétérogènes à la fois au niveau de la porosité et de la répartition des PSA. Il s'avère nécessaire d'affiner leur caractérisation en étudiant la répartition du PSA au sein de la matrice. La microscopie de fluorescence sera également un outil de choix à cet effet.
- ♣ il conviendra également d'approfondir l'influence des modes de synthèse et des sensibilisateurs sur les propriétés des films.

Les propriétés démontrées dans ce travail ouvrent la voie à des applications dans les domaines de la chimie et de la biologie qui n'utilisent que l'oxygène et la lumière visible :

- ♠ l'analyse des propriétés bactéricides des matériaux producteurs de ROS a été abordée au laboratoire dans le cas de textiles photosensibilisés. Cette étude doit être étendue vers des matériaux massiques ou surfaciques photo-bactéricides sous irradiation visible.
- ♠ l'utilisation de matériaux surfaciques pour la réalisation de réacteurs miniaturisés d'oxydation photo-induite pourrait permettre d'accéder simplement à des molécules à forte valeur ajoutée tel que l'oxyde de rose, les endoperoxydes. . .

Ce type d'applications implique la mise au point de méthodes de préparation de films homogènes à plus grande échelle.

A.1 Spectroscopie UV-visible en transmission ou en réflexion diffuse

La spectroscopie UV-Visible renseigne sur la structure électronique des molécules. Les analyses sont généralement réalisées en transmission sur les produits en solution et l'exploitation quantitative des spectres repose sur l'utilisation de l'équation de Beer-Lambert qui relie l'absorbance à la concentration en chromophore (Eq-A.1) :

$$D = \epsilon_{\lambda}lc \quad (\text{A.1})$$

avec :

- D absorbance ou densité optique de la solution (sans unités),
- ϵ_{λ} coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde λ ($\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$),
- c concentration du chromophore (mol L^{-1})

L'analyse de chromophores adsorbés ou fixés sur des solides ou sur des surfaces est directement possible par spectroscopie en réflexion diffuse, dans le domaine UV (DRUV) ou dans le domaine infra-rouge (IR). La spectroscopie en réflexion diffuse est basée sur l'analyse du flux lumineux réfléchi par des échantillons solides. Des informations sur la nature du matériau étudié peuvent être obtenues dans la mesure où le chromophore absorbe, avant réflexion, une partie de la lumière dans le domaine spectral considéré. Cette technique est actuellement très utilisée pour la caractérisation qualitative et l'identification. L'évaluation quantitative d'un colorant

absorbé ou greffé sur un support a également été abordée.¹

Principe de la DRUV

Lorsqu'un rayonnement lumineux rencontre une surface, il peut être partiellement transmis et/ou réfléchi. Si l'épaisseur de l'échantillon est suffisante, la partie transmise est nulle et on observera uniquement la partie réfléchie. L'analyse en réflexion diffuse est réalisée dans ces conditions. Il existe plusieurs types de réflexion de la lumière (Fig-A.1) :

- La réflexion spéculaire (R_S) correspond au rayonnement réfléchi de même composition spectrale que le rayonnement incident. Lorsque le rayonnement est réfléchi avec un angle identique à celui du rayonnement incident, on parle de réflexion spéculaire vraie (R_{SV}).
- La réflexion diffuse (R_D) trouve son origine dans les rayonnements qui après avoir pénétré plus ou moins profondément dans le matériau ressortent de celui-ci avec des directions quelconques. Dans ces conditions le rayonnement a pu être absorbé partiellement par des molécules présentes dans l'échantillon ou adsorbées à sa surface.

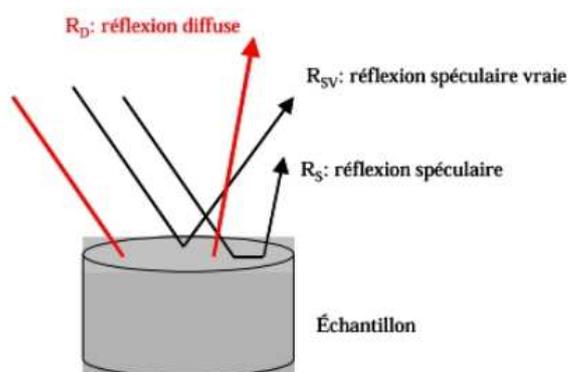


FIG. A.1: Description des trois types de réflexion observés pour un échantillon pulvérulent.

La réflexion spéculaire étant le résultat d'une réflexion du rayonnement incident à la surface du matériau, elle ne contient pas d'informations sur le pouvoir absorbant de l'échantillon, contrairement à la réflexion diffuse. Les rayonnements spéculaires sont considérés comme des rayonnements parasites, et ils sont partiellement éliminés par la mise en place d'un dispositif optique sélectif.

En spectroscopie par transmission, la transmittance (T), exprimée en pourcentage, est définie comme le rapport de l'intensité du flux transmis (I_t) par un échantillon sur l'intensité du flux incident (I_i) (Eq-A.2). Par analogie, en spectroscopie par réflexion, la réflectance (R), exprimée également en pourcentage, est définie comme le rapport de l'intensité du flux réfléchi (I_r) sur l'intensité du flux incident (I_i) (Eq-A.3)

$$T = \frac{I_t}{I_i} \times 100 \quad (\text{A.2})$$

$$R = \frac{I_r}{I_i} \times 100 \quad (\text{A.3})$$

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire, notamment du point de vue quantitatif, le phénomène de réflexion diffuse. Le modèle de Kubelka-Munk est particulièrement utilisé car il permet de décrire la diffusion de la lumière par des milieux absorbants et diffusants en fonction de leurs coefficients d'absorption (k) et de diffusion (s) :

- Le coefficient d'absorption (k en cm^{-1}) traduit la capacité d'un substrat à absorber la lumière. Il dépend de la longueur d'onde par le biais du coefficient d'absorption molaire.
- Le coefficient de diffusion (s en cm^{-1}) traduit la capacité d'un matériau à disperser la lumière et dépend de l'aspect de la surface du matériau considéré et de la granulométrie des particules dans le cas des poudres.

D'après ce modèle, la valeur limite de réflectance (R) obtenue pour une épaisseur infinie d'échantillon (R_∞) vérifie la relation suivante² :

$$\boxed{\frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s}} \quad (\text{A.4})$$

La fonction $F(R) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$ est appelée fonction de rémission de Kubelka-Munk et permet de comparer les spectres DRUV à des spectres d'absorbance en solution. D'un point de vue pratique R_∞ est atteint dès que la réflectance garde une valeur constante quelle que soit l'épaisseur de l'échantillon. Par la suite on assimilera la fonction $F(R_\infty)$ à la fonction $F(R)$ en supposant que l'épaisseur de l'échantillon analysé est suffisante, c'est à dire entre 2 et 3 mm pour des poudres. En outre, la granulométrie et l'homogénéité de l'échantillon analysé influencent le coefficient de diffusion s et par conséquent la réflectance. C'est pourquoi, tous nos échantillons

solides sont réduit en poudre par pilon et mortier et sont ensuite tamisés avec un tamis de 250 μm .

La lumière diffuse réfléchi à la surface de l'échantillon peut être collectée par de nombreux accessoires optiques. La plupart des systèmes sont construits sur le principe des sphères d'intégrations ou utilisent des miroirs sphériques pour capter la lumière diffusée par le matériau. L'étude quantitative permettant de corrélérer la fonction $F(R)$ avec la concentration exige un protocole expérimental spécifique : soustraction de la fonction de ré-émission de la matrice de silice choisie comme support, prise en compte de la fluorescence de certains chromophores (notamment pour le DCA et le DBTP), précautions particulières pour assurer un remplissage identique du porte-échantillon. Le montage avec sphère d'intégration (Fig-A.2) a été choisi pour effectuer cette étude quantitative. La surface intérieure de la sphère

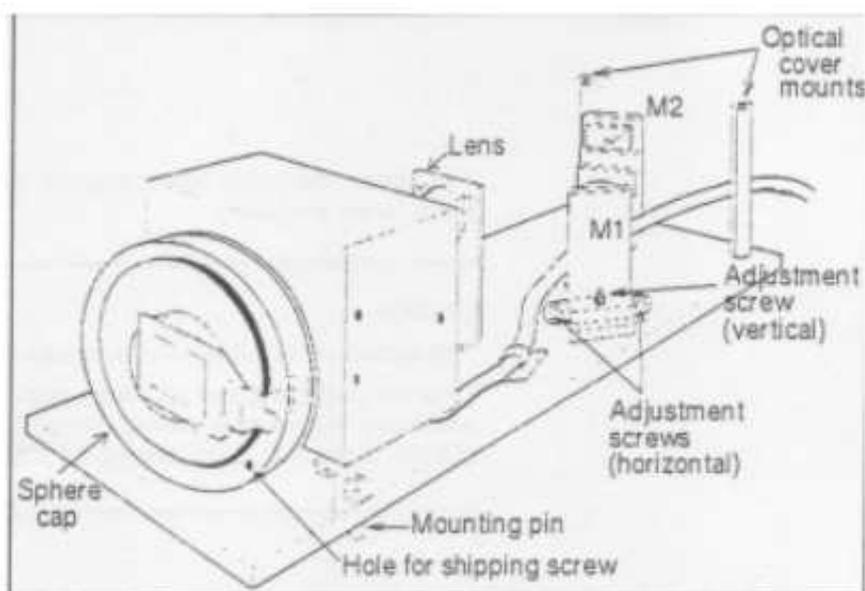


FIG. A.2: Sphère d'intégration

est recouverte de polytetrafluoroéthylène (PTFE, téflon) garantissant un très grand pourcentage de réflexion. Le rayon incident est dévié par les miroirs M1 et M2 jusqu'à la lentille qui permet de focaliser le faisceau sur le porte-échantillon à travers le port d'entrée. Le faisceau réfléchi (réflexion diffuse uniquement) est diffusé à l'intérieur de la sphère avant d'être mesuré par le détecteur. Le faisceau de référence entre dans la sphère directement par le port référence et est dispersé à l'intérieur de la sphère. Pour réaliser une étude quantitative, un protocole expérimental a été mis en place : le spectre en $\%R$ obtenu ($\%R_{\text{éch}}$) sera corrigé par rapport au spectre du téflon donnée

comme référence (trouvé dans la bibliographie) ($\%R_{\text{téflon biblio}}$) et par rapport au spectre enregistré avec la sphère ouverte placée dans l'obscurité (prise en compte du bruit de fond) ($\%R_{\text{sphère ouverte}}$). Préalablement, le spectre d'un échantillon de téflon préparé par nos soins ($\%R_{\text{téflon pressé}}$) a été enregistré et participe à la correction appliquée au spectre en réflexion diffuse de l'échantillon selon la relation (Eq-A.5) :

$$\%R_{\text{éch/corr}} = \frac{\%R_{\text{éch}} - \%R_{\text{sphère ouverte}}}{\%R_{\text{téflon pressé}} - \%R_{\text{sphère ouverte}}} \times \%R_{\text{téflon biblio}} \quad (\text{A.5})$$

Par la suite, la relation de Kubelka-Munk (Eq-A.4) peut être appliquée au $\%R$ corrigé ($\%R_{\text{éch/corr}}$) pour parvenir à la valeur de $F(R)$ et ainsi tracer le spectre de la fonction de rémission de Kubelka-Munk qui peut être comparé aux spectres d'absorbance en solution. Pour terminer, de façon à ne tenir compte que de l'effet des molécules actives (PSA), ce spectre est soustrait par celui obtenu avec la matrice « hôte » seule. Evidemment, pour rendre l'étude quantitative possible, une calibration doit être réalisée auparavant à l'aide d'échantillons dans lesquels la molécule est adsorbée en quantité connue.

Artefacts de fluorescence

Dans le cas des matériaux de fluorescents, la lumière « réfléchi » contient en réalité une composante de fluorescence. De ce fait, la réflectance est surestimée. L'utilisation d'un filtre capable de couper la fluorescence de la lumière renvoyée par l'échantillon est nécessaire afin d'accéder à la valeur réelle de R correspondant à la formule de Kubelka-Munk. Le montage utilisé ne permettant pas l'utilisation de filtre, certains échantillons (à base de DCA ou de DBTP) fluorescents présentent des artefacts de fluorescence liés à la mesure. Des données quantitatives précises n'étant pas accessibles par cette mesure, les valeurs présentées dans ce travail sont des estimations.

A.2 Spectroscopie d'émission et d'excitation de fluorescence

La fluorescence correspond à l'émission de photons à partir de l'état excité singulet S_1 dont la durée de vie varie entre 10^{-10} et 10^{-7} s. L'intensité du spectre de fluorescence dépend entre autres de la population de molécules à l'état excité S_1 . Tous les

processus qui entrent en compétition avec la fluorescence diminuent la population de molécules à l'état S_1 , induisant ainsi une chute de l'intensité de la fluorescence. L'intérêt de mesures de fluorescence est son seuil de détection bas de 10^{-9} à 10^{-12} mol l^{-1} suivant la sensibilité du composé étudié.

Comme pour la spectroscopie UV, les spectres de fluorescence sont généralement enregistrés sur des solutions. Ils sont collectés à 90° par rapport au rayonnement incident. Ce dispositif a également été utilisé pour l'analyse de monolithes de forme parallélépipédique à l'aide d'un porte-échantillon adapté aux dimensions du monolithe (Fig-A.3(a)).

Il existe également des dispositifs adaptés à l'analyse de surfaces où la lumière émise est collectée à 45° par rapport au rayonnement incident. Nous avons utilisé ce dispositif pour l'analyse des films et des poudres de xérogels déposées sur du ruban adhésif. (Fig-A.3(b)) La poudre est déposée sur une bande adhésive double face maintenue sur un support plan incliné. La position du support peut être ajustée par translation dans deux directions mais aussi par rotation afin d'optimiser l'intensité du signal d'émission. Les films sont également déposés sur ce support au moyen de bandes adhésives. Cependant, les spectres obtenus sont très bruités par les pics de diffusion et nécessitent d'être traités pour éliminer ces derniers.

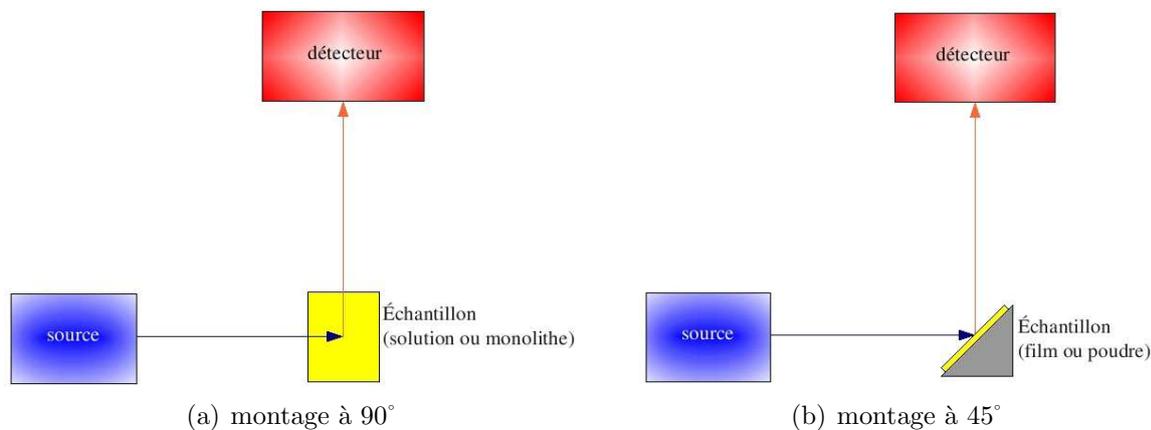


FIG. A.3: Montages utilisés en spectroscopie de fluorescence, adaptés aux solutions et monolithes parallélépipédiques (gauche) ou aux films et aux poudres de xérogels (droite).

ANNEXE B

Surface spécifique et porosité : méthode BET

La caractérisation de matériaux poreux est faite classiquement par la méthode BET (Brunauer-Emmet-Teller). Elle permet de caractériser un échantillon, en atteignant plusieurs paramètres :

- La surface spécifique
- La distribution de la taille des pores
- La forme des pores
- Le volume mésoporeux

Cette méthode permet de déceler la présence à la fois de micropores (diamètre des pores inférieur à 2 nm) mais aussi de mésopores (diamètre des pores compris entre 2 et 50 nm). Elle repose sur l'exploitation d'isothermes d'adsorption et de désorption d'un gaz inerte (en général le diazote, N_2) sur l'échantillon étudié.

B.1 Obtention et analyse qualitative des isothermes

L'adsorption d'un gaz sur un matériau résulte de l'interaction entre les molécules de gaz et la surface du solide. Celle-ci peut être physique ou chimique ; ici nous ne considérerons que les interactions physiques.

L'isotherme d'adsorption s'obtient par une méthode volumétrique : on introduit une certaine quantité de gaz inerte (diazote, N_2) au dessus du matériau à analyser, on mesure la pression p avant et après adsorption (lorsque l'équilibre est atteint) et on en déduit la quantité de gaz adsorbé (V_{ads}) par le matériau. Les isothermes résultent

du tracé des courbes du volume adsorbé (V_{ads}) en fonction des pressions relatives P/P_0 , P_0 étant la pression de saturation. L'isotherme de désorption s'obtient de la même manière une fois que l'on atteint la pression de saturation, mais en réduisant la pression au dessus de l'échantillon.

Brunauer, Deming, Demins et Teller³ ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en cinq types (Fig-B.1) qui correspondent aux caractéristiques poreuses du matériau :

- Type I : se rencontre uniquement avec des poudres microporeuses dont la taille des pores ne dépasse pas quelques diamètres moléculaires de l'adsorbat (diamètre des pores inférieur à 2 nm). Lors de l'augmentation de la pression, les pores sont remplis par l'adsorbat adsorbé ou condensé conduisant au plateau où seule une légère adsorption a lieu une fois les pores remplis (voire aucune). Ceci indique que les pores sont microporeux et que la surface est essentiellement composée de ces micropores, qui, une fois remplis d'adsorbat, ont peu de surface externe disponible pour une adsorption supplémentaire (voire aucune).
- Type II : ces isothermes se rencontrent fréquemment lorsque l'adsorption a lieu sur des poudres non poreuses ou sur des poudres avec des diamètres de pore plus grands que des micropores (mésopores et macropores). Le point d'inflexion de l'isotherme marque la fin de la formation de la première couche et le début de l'adsorption multicouches.
- Type III : est caractérisé principalement par des chaleurs d'adsorption, inférieures à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat. Ainsi, au cours du processus, l'adsorption complémentaire est facilitée parce que l'interaction de l'adsorbat avec une couche adsorbée est plus grande que l'interaction avec la surface adsorbante. Cette isotherme est plus particulièrement observée avec des matériaux non poreux avec de faibles interactions adsorbant-adsorbat.
- Type IV : avec des adsorbants poreux possédant des pores dans une gamme de rayon entre 1,5 et 100 nm. Le solide présente des micropores et des mésopores. L'augmentation de la pente aux pressions plus élevées indique une assimilation accrue d'adsorbat au moment où les pores sont remplis. Comme pour le type II, l'inflexion du type IV arrive généralement après le remplissage de la première monocouche.
- Type V : résulte d'une faible interaction adsorbant-adsorbat semblable aux isothermes de type III. Cependant, les isothermes de type V sont aussi associées aux pores dans la même gamme que ceux du type IV. Le solide est donc mésoporeux

et les interactions adsorbant-adsorbant sont faibles.

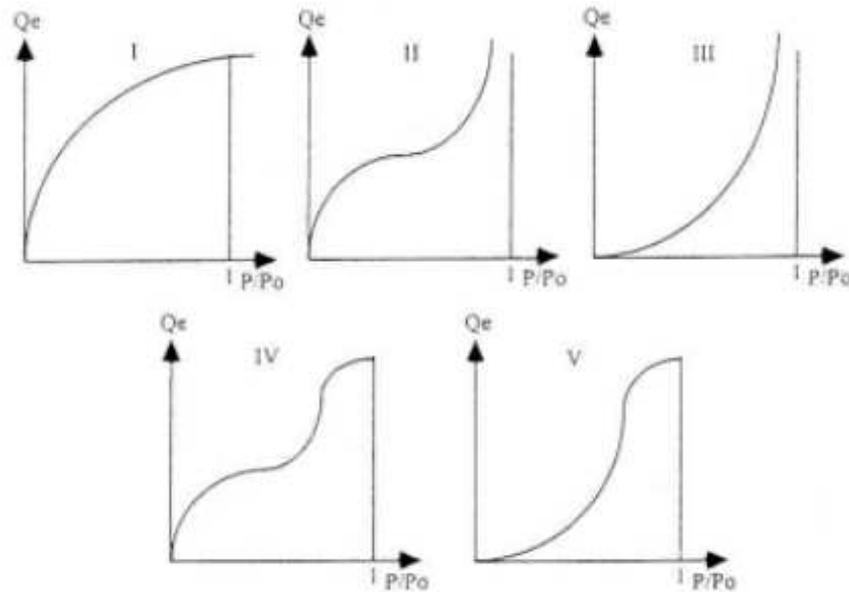


FIG. B.1: Les cinq types d'isothermes selon Brunauer.

Les isothermes d'adsorption et de désorption ne coïncident pas dans de nombreux cas. Ce phénomène d'hystérésis est toujours observé pour les isothermes de types IV et V et parfois pour les types II et III. Une classification des boucles d'hystérésis a été proposée par De Boer.⁴ Elle fait correspondre à chaque type de boucle une forme de pore particulière (Fig-B.2) :

- Type A : pores tubulaires ouverts au deux extrémités et dont la section (circulaire ou polygonale) varie peu sur la longueur,
- Type B : pores dit en « fente »,
- Type C : dérive du type A ; pores coniques ou pyramidaux,
- Type D : dérive du type B ; pores formés par des plaquettes non parallèles,
- Type E : pores dits en « bouteille » avec un corps de grand diamètre et terminé par un goulot étroit.

L'allure de l'isotherme d'adsorption et de désorption renseigne donc sur la forme et la longueur des pores. Si la variation de volume adsorbé en fonction de la pression est brusque, cela indique que le matériau analysé présente des pores de même dimension. Cependant, la distribution de la taille des pores est souvent plus large et nous observons donc une variation moins rapide de volume adsorbé en fonction de la pression.

L'exploitation précise des isothermes permet d'accéder à une caractérisation quan-

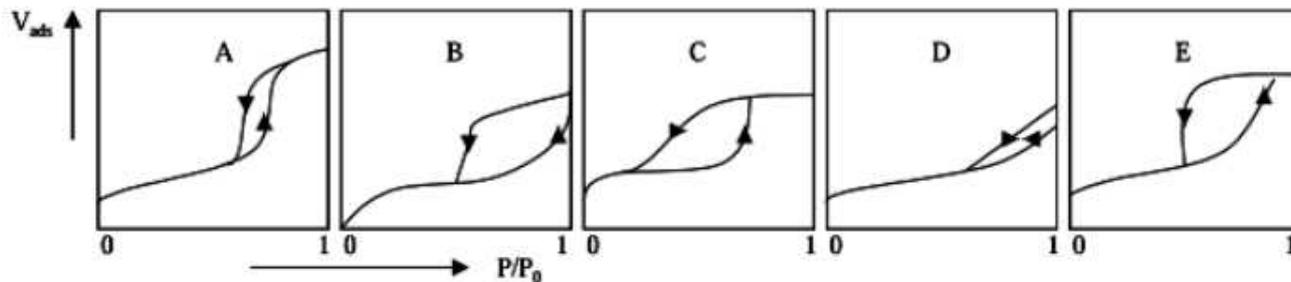


FIG. B.2: Les cinq types d'hystérésis associés à différentes formes de pores.

titative du matériau par la détermination de la surface spécifique et du diamètre moyen du volume des pores.

B.2 Exploitation quantitative des résultats

Surface spécifique

L'expression « surface spécifique » est utilisée pour désigner une surface massique. Elle est définie comme la surface totale par unité de masse du produit qui est accessible aux atomes ou aux molécules. Elle s'exprime en mètre carré par gramme : $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Dans le cas de la physisorption de l'azote, la mesure de la surface spécifique se ramène à la détermination du volume V_m de molécules de gaz adsorbées par gramme de solide pour former une monocouche.

La modélisation des isothermes d'adsorption de l'azote à sa température d'ébullition normale, c'est à dire 77,2 K, est couramment réalisée grâce à la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET).⁵ Cette théorie admet l'adsorption simultanée de zéro, une ou plusieurs couches sur une surface dont l'accès n'est pas limité. Elle correspond à une isotherme de Type II. L'équation donnée par les auteurs, est la suivante :

$$\frac{P/P_0}{1 - P/P_0} \times \frac{1}{V_{ads}} = \frac{C - 1}{V_m C} \times P/P_0 + \frac{1}{V_m C} \quad (\text{B.1})$$

avec :

- V_m : volume adsorbé en monocouche,
- V_{ads} : volume adsorbé à P/P_0 ,
- C : constante BET = $\exp [(E_1 - E_L)/RT]$,
- E_1 : chaleur moyenne d'adsorption sur la zone la moins active de la surface de

l'adsorbant (couche 1),

– E_L : chaleur latente de vaporisation et $E_1 - E_L$ est la chaleur nette d'adsorption.

En portant $[(P/P_0)/(1-P/P_0)]$ en fonction de P/P_0 , on obtient $1/V_m$. La surface BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) est donnée par la relation :

$$S_{\text{BET}} = \mathcal{A} n_m^a s_1 \cdot 10^{-18} \quad (\text{B.2})$$

avec :

– \mathcal{A} : nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$),

– n_m^a : nombre de moles d'adsorbant nécessaire pour recouvrir en monocouche la surface de l'adsorbant, en mol g^{-1} ,

– s_1 : surface recouverte par une seule molécule d'adsorbant, en nm^2 .

Cette relation repose sur trois hypothèses :

- tous les sites d'adsorption n'admettent qu'une molécule adsorbée et possèdent tous la même énergie (surface homogène). Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées,
- l'adsorption s'effectue en monocouche,
- il existe un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent et le nombre de molécules qui se désorbent.

D'après ces hypothèses, la méthode BET est applicable pour des pressions relatives (P/P_0) comprises entre 0,05 et 0,35. En effet, l'hétérogénéité de surface se manifeste à de faibles valeurs de la pression P , et les interactions entre les molécules adsorbées modifient l'isotherme pour des valeurs plus importantes de la pression P .

Autre méthode de mesure de porosité

Les xérogels synthétisés étant particulièrement hétérogènes, les méthodes classiques de détermination de porosité (BJH par exemple) s'avèrent inadaptées à ces systèmes. Ainsi, nous avons estimé la répartition des mésopores et des micropores ainsi que la taille moyenne du diamètre des mésopores par un calcul approché, à partir de la surface spécifique mesurée par la méthode BET et des données lues sur l'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote. Comme pour la méthode BET, ce raisonnement repose sur plusieurs hypothèses :

- tous les sites d'adsorption n'admettent qu'une molécule adsorbée et il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées,

B Surface spécifique et porosité : méthode BET

- l'adsorption s'effectue en monocouche,
- et la première partie de l'isotherme, où P/P_0 est inférieur à 0,01, peut être attribuée exclusivement au volume microporeux du matériau. Au delà de cette valeur, l'isotherme correspond au volume mésoporeux, voire macroporeux dans certains cas.

A $P/P_0 = 0,01$, le volume microporeux $V_{\text{micropores}}$ ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) est lu sur l'isotherme d'adsorption. Ce volume peut être transformé en surface de micropores $S_{\text{micropores}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) en tenant compte de la surface recouverte par une molécule d'azote (s_1) par l'équation B.3 :

$$S_{\text{micropores}}(\text{m}^2 \text{g}^{-1}) = V_{\text{micropores}} \times \frac{\mathcal{A}10^{-3}}{22,4} \times s_1 10^{-18} \quad (\text{B.3})$$

avec :

- \mathcal{A} : nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$),
- s_1 : surface recouverte par une molécule d'azote ($0,18 \text{ nm}^2$).

La surface des mésopores $S_{\text{mésopores}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est obtenue par différence entre la surface BET (S_{BET}) et la surface des micropores ($S_{\text{micropores}}$) (Eq-B.4) :

$$S_{\text{mésopores}} = S_{\text{BET}} - S_{\text{micropores}} \quad (\text{B.4})$$

La détermination du diamètre moyen des mésopores est réalisée en trois temps :

- le volume d'azote liquide V_{liquide} (cm^3) correspondant au volume poreux total est calculé à partir du volume maximum d'azote adsorbé lu à P/P_0 égal à un ($V_{P/P_0=1}$ en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) et des caractéristiques physiques de l'azote (densité : $d_{\text{N}_2} = 0,808$ et masse molaire $M_{\text{N}_2} = 28 \text{ g mol}^{-1}$) :

$$V_{\text{liquide}} = V_{P/P_0=1} \times \frac{10^{-3}}{22,4} \times \frac{M_{\text{N}_2}}{d_{\text{N}_2}} \quad (\text{B.5})$$

- de la même façon le volume d'azote liquide correspondant au volume microporeux $V_{\text{liquide/micropores}}$ peut être calculé à partir du volume microporeux lu à P/P_0 égal à 0,01 ($V_{\text{micropores}}$ ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)) et des caractéristiques de l'azote liquide.
- Le volume d'azote liquide correspondant au volume mésoporeux est égal à la différence entre ces deux résultats :

$$V_{\text{liquide/mésopores}} = V_{\text{liquide}} - V_{\text{liquide/micropores}} \quad (\text{B.6})$$

Le diamètre moyen des mésopores D (nm) est obtenu à partir de $V_{\text{liquide/mésopores}}$ (cm^3) et de $S_{\text{mésopores}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) selon la relation (Eq-B.7) d'après l'hypothèse des pores cylindriques ouverts aux deux extrémités :

$$D = \frac{4 \times V_{\text{liquide/mésopores}} 10^{21}}{S_{\text{mésopores}} 10^{18}} \quad (\text{B.7})$$

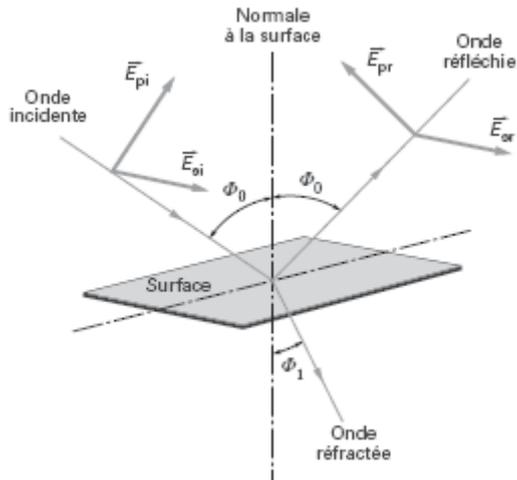
Comme pour toutes les autres méthodes, cette analyse repose sur un certain nombre d'hypothèses et n'est pas systématiquement applicable à n'importe quel type de matériau.

ANNEXE C

Ellipsoporosimétrie

Le principe de l'ellipsoporosimétrie suivant est issu de la thèse d'Alida Quach soutenue au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée.

Principe



L'ellipsométrie est une technique d'analyse optique fondée sur le changement de polarisation de la lumière lors d'une réflexion en incidence oblique sur une surface plane. L'onde lumineuse incidente est polarisée rectilignement mais devient polarisée elliptiquement après réflexion.

L'ellipsométrie permet d'étudier l'ellipse décrite par le champ électrique du rayonnement réfléchi.

Elle détermine le rapport ρ des coefficients de réflexion en polarisation parallèle (r_p) et perpendiculaire (r_s) au plan d'incidence :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| \cdot e^{i(\delta_r - \delta_s)}$$

En pratique, deux paramètres sont mesurés de façon indépendante et sans référence :

- $\tan(\Psi)$ rapport des modules des coefficients de réflexion :

$$\tan(\Psi) = \left| \frac{r_p}{r_s} \right|$$

- Δ différence de phase introduite après réflexion :

$$\Delta = \delta_r - \delta_s$$

Ces deux paramètres donnent accès à l'épaisseur de l'échantillon et par procédé itératif à son indice optique $N = n + ik$ ou à sa fonction diélectrique $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ avec $\epsilon = N^2$.

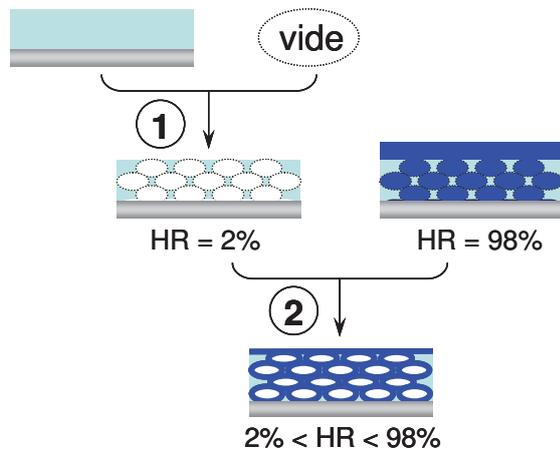
Etude de la porosité

Dans le modèle de milieu effectif de Bruggeman,¹ un matériau est décrit comme un milieu de constante diélectrique effective ϵ , constitué de deux composantes A et B de fractions volumiques f_A , f_B et de constantes diélectriques ϵ_A , ϵ_B . Chacune d'elles contribue aux propriétés optiques du matériau suivant l'équation :

$$f_A \frac{\epsilon_A - \epsilon}{\epsilon_A + 2\epsilon} + f_B \frac{\epsilon_B - \epsilon}{\epsilon_B + 2\epsilon} = 0$$

¹ D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys.*, **1935**, 24, 636.

C'est à l'aide de cette approximation de milieu effectif (AME) qu'est analysée la porosité des films minces :



- le film mésoporeux est simulé par un mélange de matériau dense et de vide. Nous déterminons alors la fraction volumique de vide, c'est à dire le volume poreux V_p de la couche.
- les propriétés optiques du film vide puis plein d'eau sont enregistrées. Chaque état intermédiaire est simulé par un mélange de ces deux références. Nous traçons l'isotherme d'adsorption – désorption d'eau en calculant pour chaque point la fraction volumique d'eau adsorbée : $f_{\text{eau}} = f_{\text{plein}} \cdot V_p$.

La détermination du diamètre poreux repose sur l'équation de Kelvin :

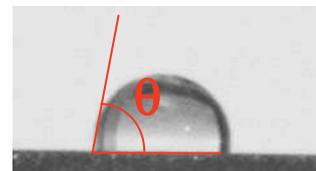
$$RT \ln \frac{P}{P_0} = -\gamma_L \cos \theta \frac{dS}{dV}$$

avec	P/P_0	pression relative de l'adsorbat
	γ	tension superficielle air – liquide
	V_L	volume molaire de l'adsorbat liquide
	θ	angle de mouillage solide – liquide
	S	aire de l'interface liquide de l'adsorbat
	V	volume de l'adsorbat

Le modèle développé au laboratoire apporte certaines corrections à cette équation :

- L'eau ne conserve pas ses propriétés macroscopiques dans les films en raison des dimensions nanométriques des pores.² La tension superficielle γ est donc modifiée selon le modèle de Tolman pour tenir compte des effets de confinement et de courbure présents dans les mésopores.

- La mouillabilité de la surface poreuse par l'adsorbat n'est plus parfaite en raison de la tension superficielle élevée de l'eau. L'angle de mouillage θ est donc mesuré pour chaque échantillon. Il est pris comme l'angle macroscopique formé par une goutte d'eau distillée sur la surface du film.



- La présence du substrat rend les films minces anisotropes et est responsable de leur contraction unidirectionnelle lors des traitements thermiques. Les géométries de pores sphérique ou cylindrique adaptées aux poudres ne le sont donc plus dans ce cas. Une géométrie ellipsoïde, résultant des contractions distinctes du réseau poreux et des parois

² (a) R. C. Tolman, *J. Chem. Phys.*, **1949**, 17, 333. (b) S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, surface area and Porosity*, Harcourt Brace and Co., Orlando, **1997**. (c) P. Smirnov, T. Yamaguchi, S. Kittaka, S. Takahara, Y. Kuroda, *J. Phys. Chem.*, **2000**, 104, 5498. (d) C. Boissière, J. B. Brubach, A. Mermet, G. de Marzi, C. Bourgaux, E. Prouzet, P. Roy, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 1032.

inorganiques, est proposée, modifiant en conséquence le facteur dS/dV . De plus amples explications figurent dans l'article de Boissière et coll.³

La résolution de l'équation résultante permet de déterminer le rayon de Kelvin r_K des pores.

Il faut alors y ajouter l'épaisseur t de la monocouche/multicouche d'eau adsorbée à chaque humidité relative. Celle-ci est mesurée directement sur une surface dense de référence, supposée se comporter comme la surface des mésopores vis-à-vis de l'adsorption d'eau. Le diamètre poreux d vaut ainsi :

$$d = 2 \cdot (r_K + t)$$

Etude des propriétés mécaniques

Mogilnikov et Baklanov ont proposé une méthode de détermination des propriétés mécaniques des couches minces supportées.⁴ Il s'agit d'en évaluer le module de Young dans la direction perpendiculaire au substrat, en suivant l'évolution de leur épaisseur. Celle-ci varie au cours d'une mesure en raison des contraintes capillaires exercées par l'eau. Les variations observées doivent demeurer dans le domaine de déformation élastique du matériau pour que le modèle soit valide.

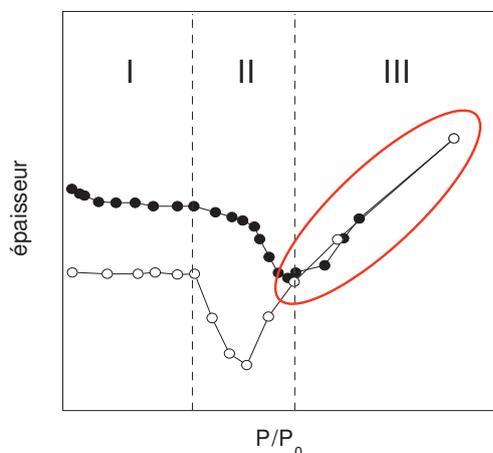
En combinant l'équation de Kelvin et l'équation de Young – Laplace, l'épaisseur e_i du film à une pression partielle donnée vaut :

$$e_i = e_0 \cdot \left(1 - \frac{\pi_i}{E} \right) = e_0 + k \ln \frac{P_i}{P_0}$$

avec

e_0	épaisseur du film en l'absence de contrainte
π_i	pression capillaire microscopique à travers l'interface air – liquide
E	module de Young
P_i/P_0	pression relative de l'adsorbat

Une régression linéaire de $e_i = f(P_i/P_0)$ permet alors d'obtenir le coefficient k . Cependant ce traitement ne peut se faire que pour des matériaux dont les variations d'épaisseur en cas de condensation capillaire sont monotones. Or trois régimes existent pour les films mésoporeux :



- aux faibles pressions partielles (zone I), où la quantité d'eau adsorbée est faible et où celle-ci ne se comporte pas comme un liquide
- au moment de la condensation capillaire (zone II), où l'eau passe à l'état liquide
- aux fortes pressions partielles (zone III), où le réseau relaxe après la contraction capillaire.

³ C. Boissière, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. Brunet-Bruneau, C. Sanchez, *Langmuir*, **2005**, 21, 12362.

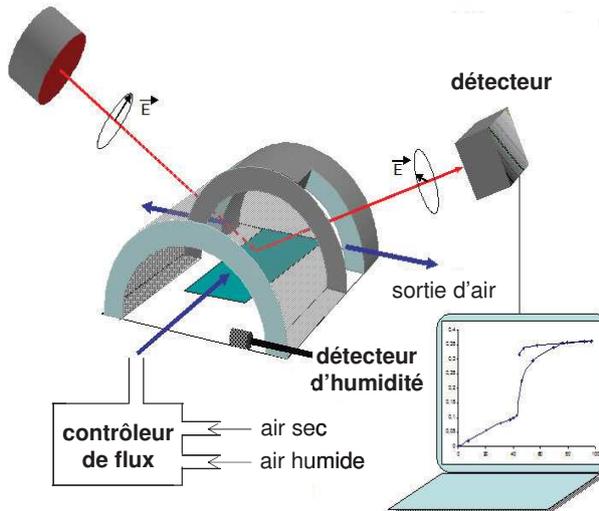
⁴ K. P. Mogilnikov, M. R. Baklanov, *Electrochem. Sol. Stat. Lett.*, **2002**, 5, F29.

Les calculs se limitent donc à la zone III située après la condensation capillaire et où la variation d'épaisseur du film est strictement monotone. Le module de Young est alors déduit de l'équation :

$$E = \frac{e_0 RT}{V_L \cos \theta} \cdot g \cdot \frac{1}{k}$$

avec g facteur lié à la géométrie et à l'anisotropie des pores³

Dispositif expérimental



Le montage expérimental comporte :

- un ellipsomètre spectroscopique à angle variable couplé à un ordinateur doté du logiciel d'analyse des données
- un contrôleur de flux libérant de l'air à débit constant, où sont mélangés de l'air sec et de l'air saturé en eau
- une cellule de mesure dans laquelle circule un flux d'air d'humidité contrôlée.

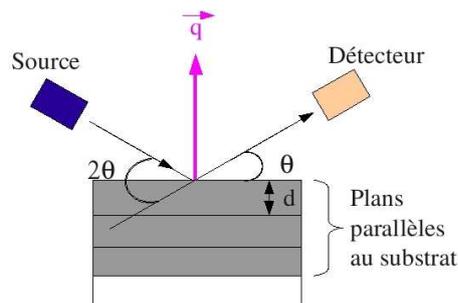
Des mesures sont effectuées à 0% puis à 100% d'humidité afin de fixer les deux références nécessaires au tracé de l'isotherme de sorption d'eau. Les premiers travaux du laboratoire sur des films mésoporeux de silice³ montrent une augmentation de l'indice optique irréversible après cet aller – retour. Elle est attribuée d'une part à la densification du réseau suite à sa contraction et d'autre part à la chimisorption d'eau. Les cycles suivants sont en revanche totalement réversibles : le système est stabilisé après la première adsorption – désorption d'eau. Seules les données relatives à la seconde isotherme sont donc utilisées pour la détermination des paramètres poreux.

ANNEXE D

Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X fournit des renseignements sur la périodicité d'un matériau. Elle est sensible à la différence de densité électronique lors de l'interaction du rayonnement X avec la matière. Si θ est l'angle formé entre le faisceau incident et le plan de l'échantillon, il n'y a diffraction que si les conditions de Bragg sont satisfaites : $n = 2d \sin\theta$.

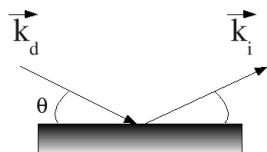
Le vecteur de diffusion est alors défini comme : $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$. Dans le cas d'une étude à une dimension, l'intensité diffractée est enregistrée selon une seule direction 2θ . Dans la configuration Bragg-Brentano, qui est celle que nous avons utilisée, échantillon et détecteur se trouvent sur deux cercles concentriques. Leurs vitesses de déplacement diffèrent, si bien que le détecteur tourne de 2θ lorsque le film tourne de θ . Cette géométrie étant symétrique, le vecteur de diffusion est perpendiculaire



au plan du substrat. Seules les caractéristiques structurales normales au plan, c'est à dire correspondant aux plans réticulaires parallèles au substrat, sont sondées. La détermination univoque de la mésosstructure d'un film nécessite donc de compléter l'analyse par d'autres techniques comme la microscopie électronique à transmission

D Diffraction des rayons X

par exemple.



BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Ferreira, A. Garcia, M. Freixo and S. Costa, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1993, **89**, 1937–1944.
- [2] S. Loyalka and C. Riggs, *Applied Spectroscopy*, 1995, **49**, 1107–1110.
- [3] S. Brunauer, L. Deming, W. Deming and E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, 1940, **62**, 1723–1732.
- [4] J. De Boer, *The structure and properties of porous materials*, 1958, **389**, 68–94.
- [5] S. Brunauer, P. Emmett and E. Teller, *Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309–319.