



HAL
open science

Nouveaux matériaux hybrides pour la dépollution à base de photo-sensibilisateurs supportés : application, caractérisation spectroscopique, modélisation

Sylvie Lacombe-Lhoste, Sylvie Blanc, Patrice Bordat

► To cite this version:

Sylvie Lacombe-Lhoste, Sylvie Blanc, Patrice Bordat. Nouveaux matériaux hybrides pour la dépollution à base de photo-sensibilisateurs supportés : application, caractérisation spectroscopique, modélisation. Laboratoire de Chimie de Coordination, Oct 2006, Toulouse, France. <hal-05444973>

HAL Id: hal-05444973

<https://univ-pau.hal.science/hal-05444973v1>

Submitted on 6 Jan 2026

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.

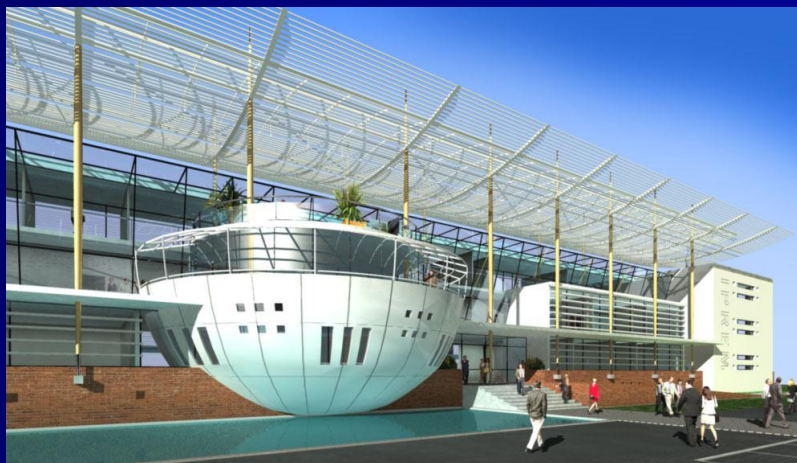
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

Nouveaux matériaux hybrides pour la dépollution à base de photo-sensibilisateurs supportés : application, caractérisation spectroscopique, modélisation

Sylvie LACOMBE, Sylvie BLANC, Patrice BORDAT



Laboratoire de Chimie Théorique et de
Physico-Chimie Moléculaire
Université de Pau UMR CNRS 5624,
IPREM FR 2606



IPREM
*Institut Pluridisciplinaire sur
l'Environnement et les Matériaux*

1^{er} janvier 2007

*Equipe de
Chimie
Physique*

- Matériaux photoactifs
- Spectroscopie électronique des milieux denses et modélisation

Une équipe pluridisciplinaire

Elaboration de
matériaux

S. Lacombe
T. Pigot

C. Cantau

Photocatalyse
en phase
gazeuse

Photoréactivité

Spectroscopie
électronique des
solides

S. Blanc

R. Brown

*P. Cazade
J. Kirstein*

Dynamique dans
les phases
denses

P. Bordat

Objectif

★ Réduction des COV et des odeurs

→ Photocatalyse : technique innovante et émergente

Contrat ADEME:

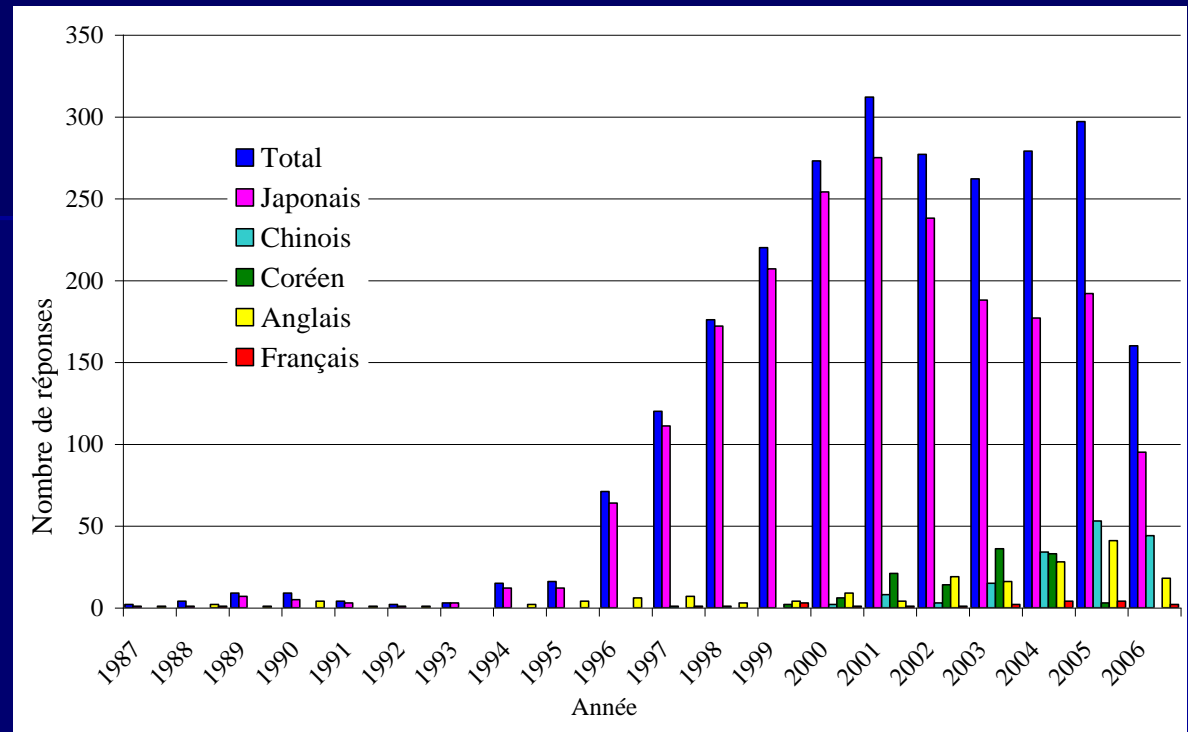
Dégradation de produits soufrés nauséabonds issus de l'industrie papetière (diméthylsulfure DMS, diméthyldisulfure DMDS, méthane-thiol, H₂S)

Comparaison TiO₂/Photosensibilisateurs supportés

Les brevets sur la dépollution de l'air par photocatalyse

Mots-clés: photocatalysis and (gas phase or odor or deodorization or purification)

Base: Chem. Abs. (Mars 2006)



- Traitement d'air intérieur essentiellement: systèmes d'épuration d'air (pièces d'habitation, habitacles, réfrigérateurs,...)
- Développement de revêtements muraux auto-nettoyants et antibactériens
- Peu d'applications aux effluents industriels (FSEC, PURIFICS, NEPCCO, KSE, SEMATECH, HOBIOFILTER,...)

Contexte

- ★ Les photosensibilisateurs sont capables de générer des espèces réactives de l'oxygène en solution

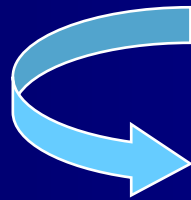


PHOTO-OXYDATION

- ★ Les photosensibilisateurs peuvent être fixés sur des supports: réactions photosensibilisées en solution hétérogène

Que se passe-t-il à l'interface gaz-solide ?

Formation des ROS par photosensibilisation



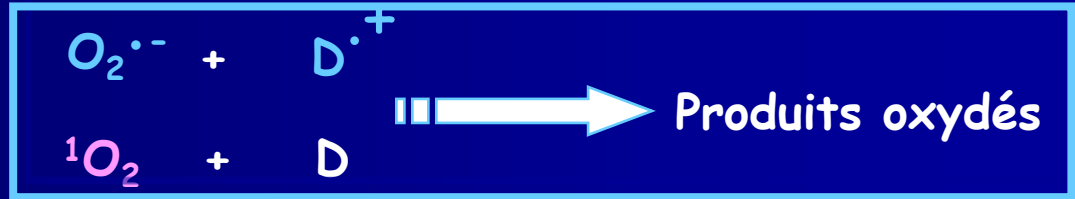
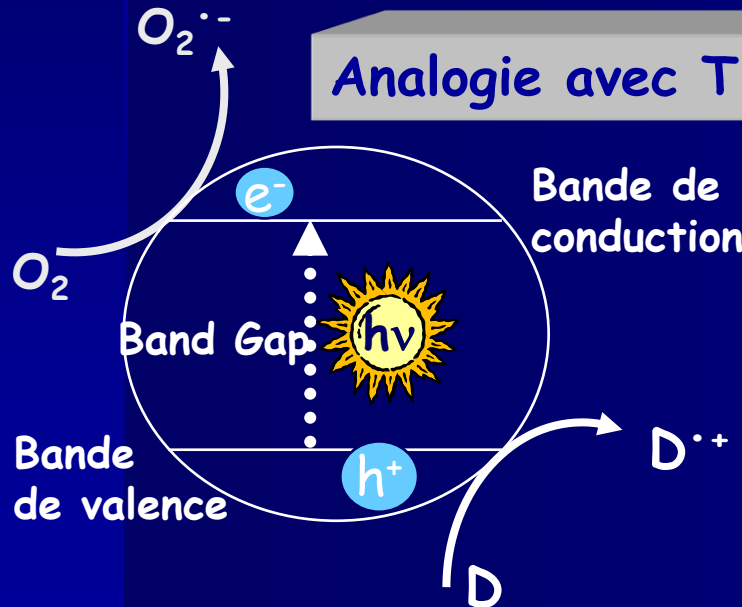
Transfert d'électrons



Transfert d'énergie

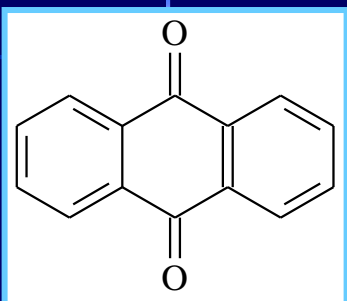


Analogie avec TiO₂

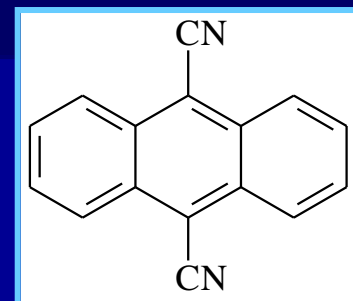


Quels Photosensibilisateurs? (Sens)

9,10-anthraquinone
(ANT)



9,10-dicyanoanthracene
(DCA)

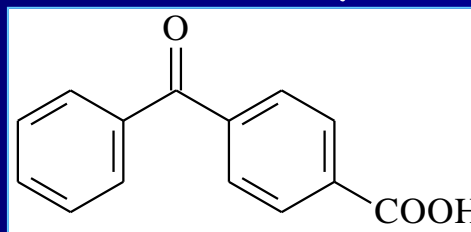


Oxydants à l'état excité

$$E^{0-0} = 437 \text{ nm}$$
$$E_{\text{red}}^* = 1.92 \text{ eV}$$

$$E^{0-0} = 428 \text{ nm}$$
$$E_{\text{red}}^* = 1.87 \text{ eV}$$

4-benzoyl benzoate
(4-BB)



$$E^{0-0} = 392 \text{ nm}$$
$$E_{\text{red}}^* = 1.15 \text{ eV}$$

Et.....
Formation d'oxygène
singulet !

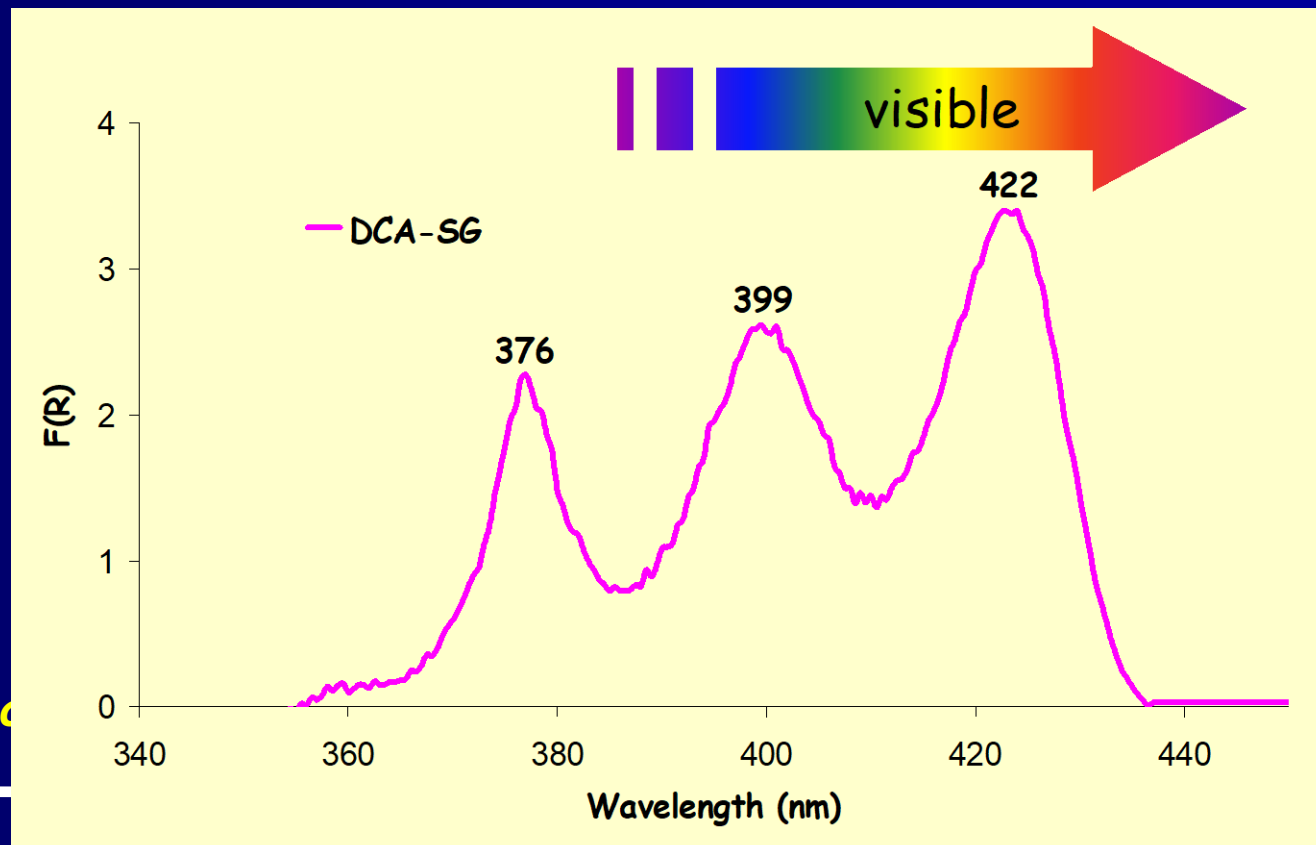
Caractérisation du matériau DCA-SG

- Obtention d'un matériau inerte, transparent et poreux (grande surface spécifique) noté **DCA-SG**



Caractérisation

✦ M(1 monolithe) = 150 mg



- **Objet de l'étude**
comparer ce nouveau

Caractérisation d'un matériau à base de TiO_2

TiO_2 commercial: Poudre fine, légère ($d = 4 \text{ g/ml}$)

Peu onéreux, peu toxique

→ Utilisation de barreaux TiO_2 synthétisés à Toulouse

• Caractéristiques:

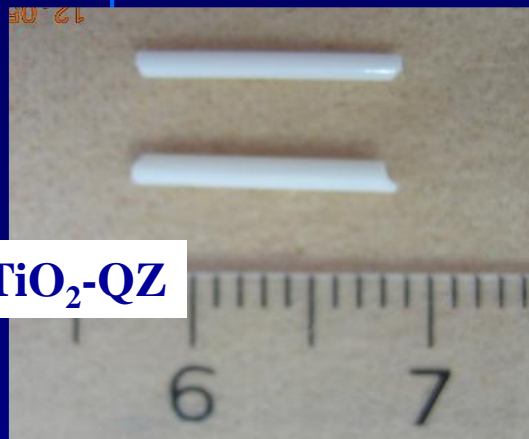
Laboratoire des IMRCP
UMR CNRS 5623,
Université Paul Sabatier

Barreau blanc

$m = 30 \text{ mg}$

Masse $\text{TiO}_2 = 2,8 \text{ mg/barreau}$ (10 % en poids)

Surface spécifique = $80 \text{ m}^2/\text{g}$



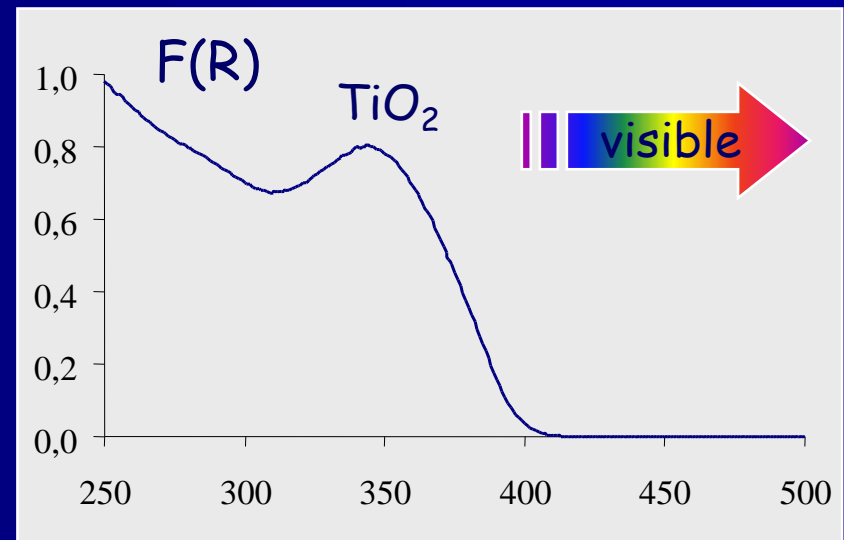
$\text{TiO}_2\text{-QZ}$

• Caractérisation par DRUV:

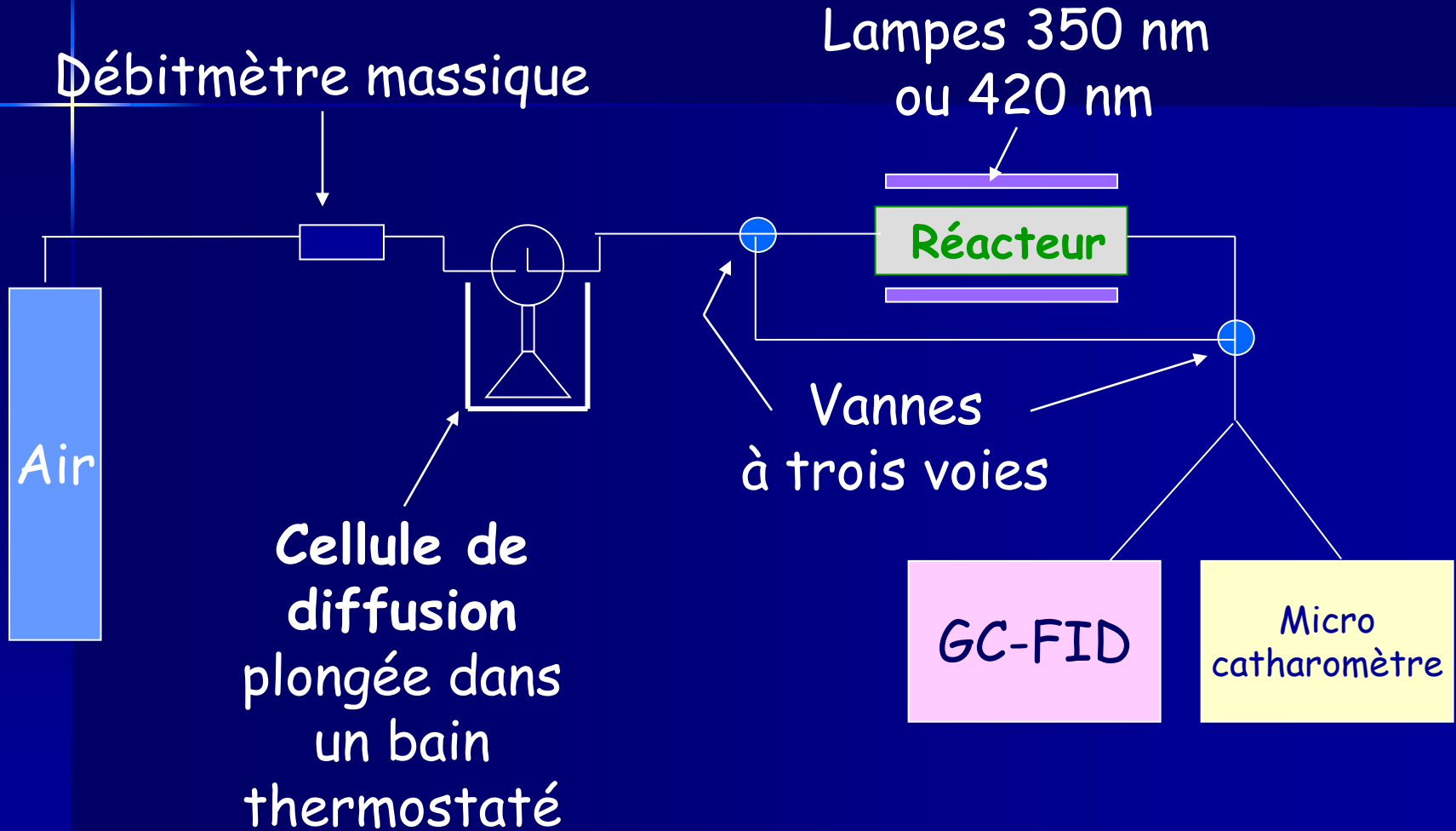
Absorbe lumière dans l'UV proche



Activation possible par UVA (315-400 nm)
Irradiation avec lampes 350 nm



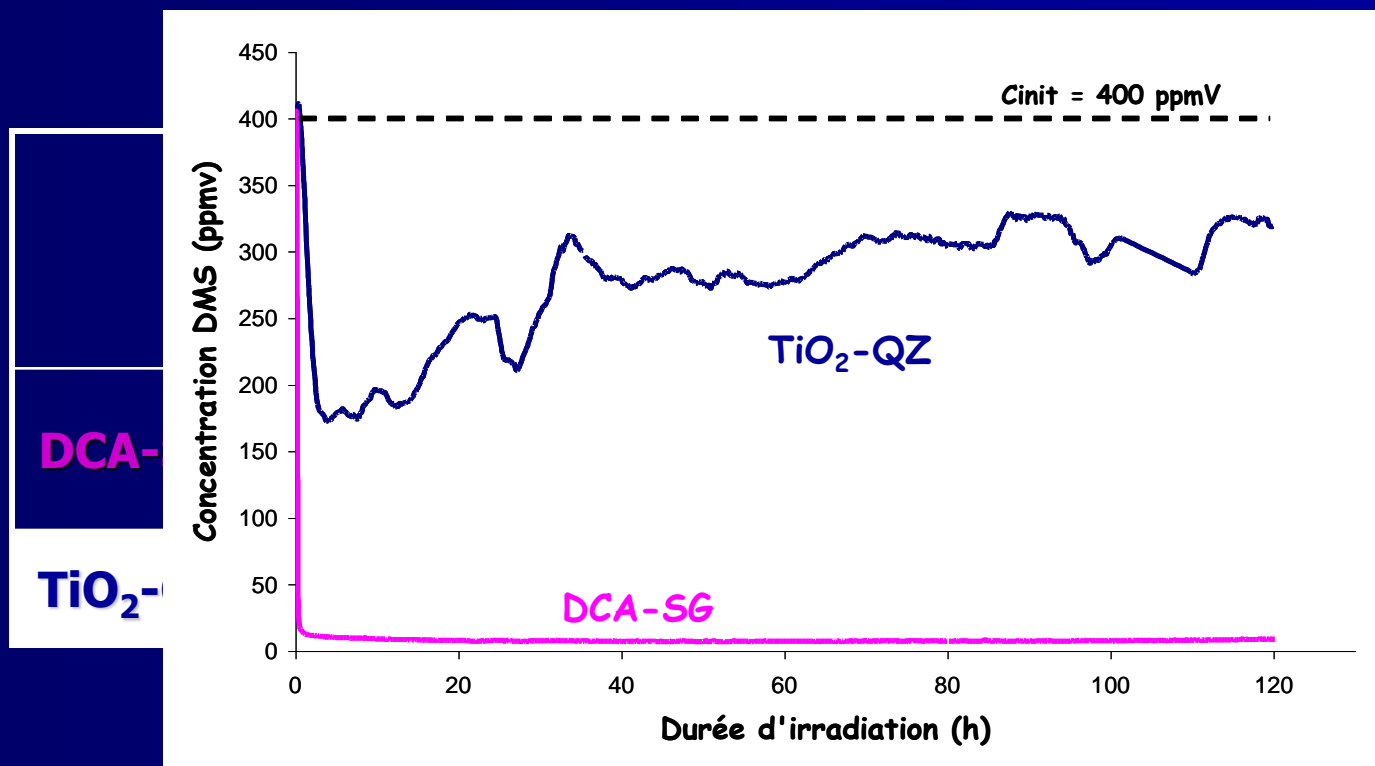
Montage analytique en phase gazeuse



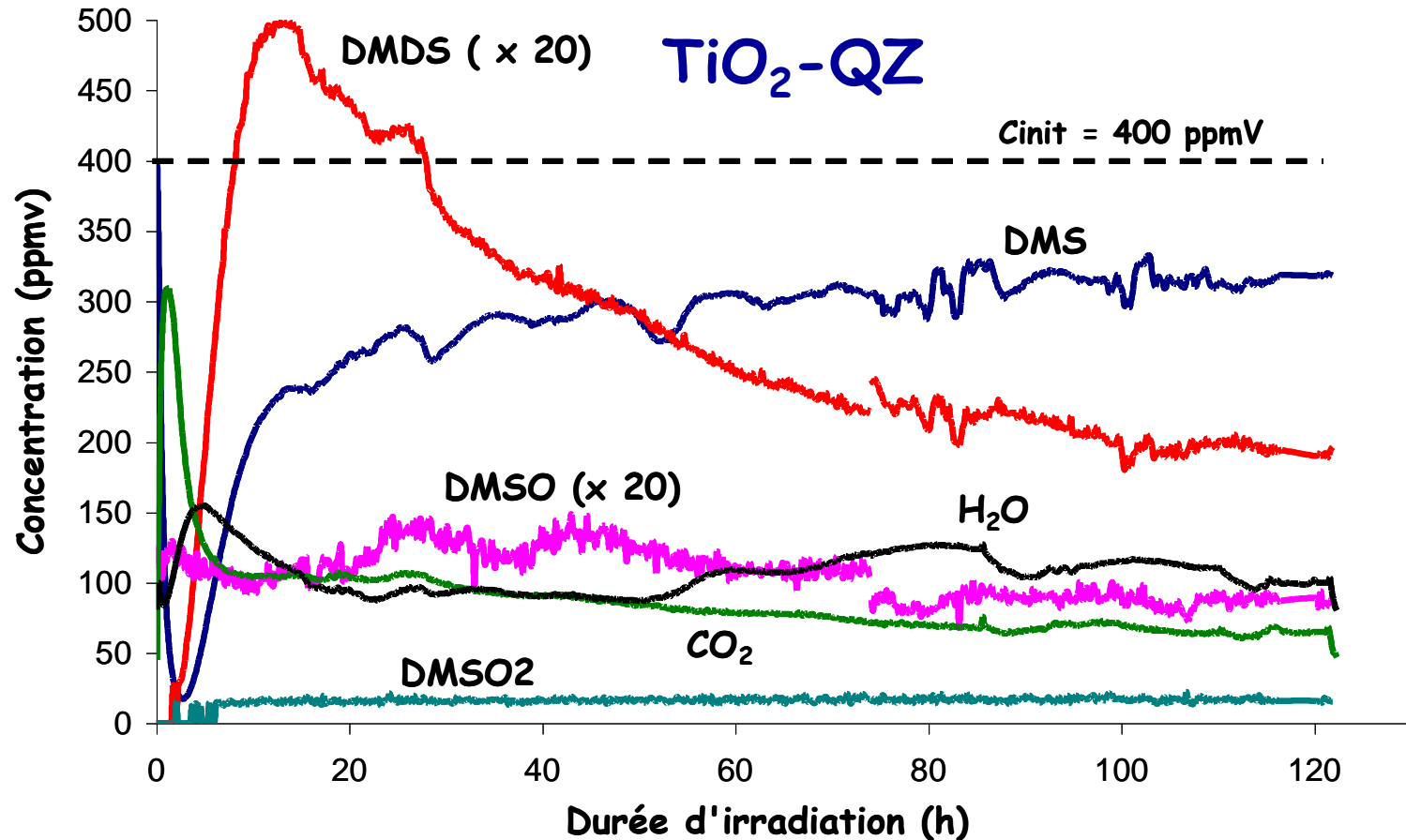
Activité photocatalytique après percée

Conditions opératoires :

- ✦ 0,6 grammes de matériaux placés dans le réacteur
- ✦ Débit air = 10 ml.min⁻¹
- ✦ Concentration en dms = 400 ppmV (1100 mg.m⁻³)
- ✦ Durée irradiation fixée à 120 h

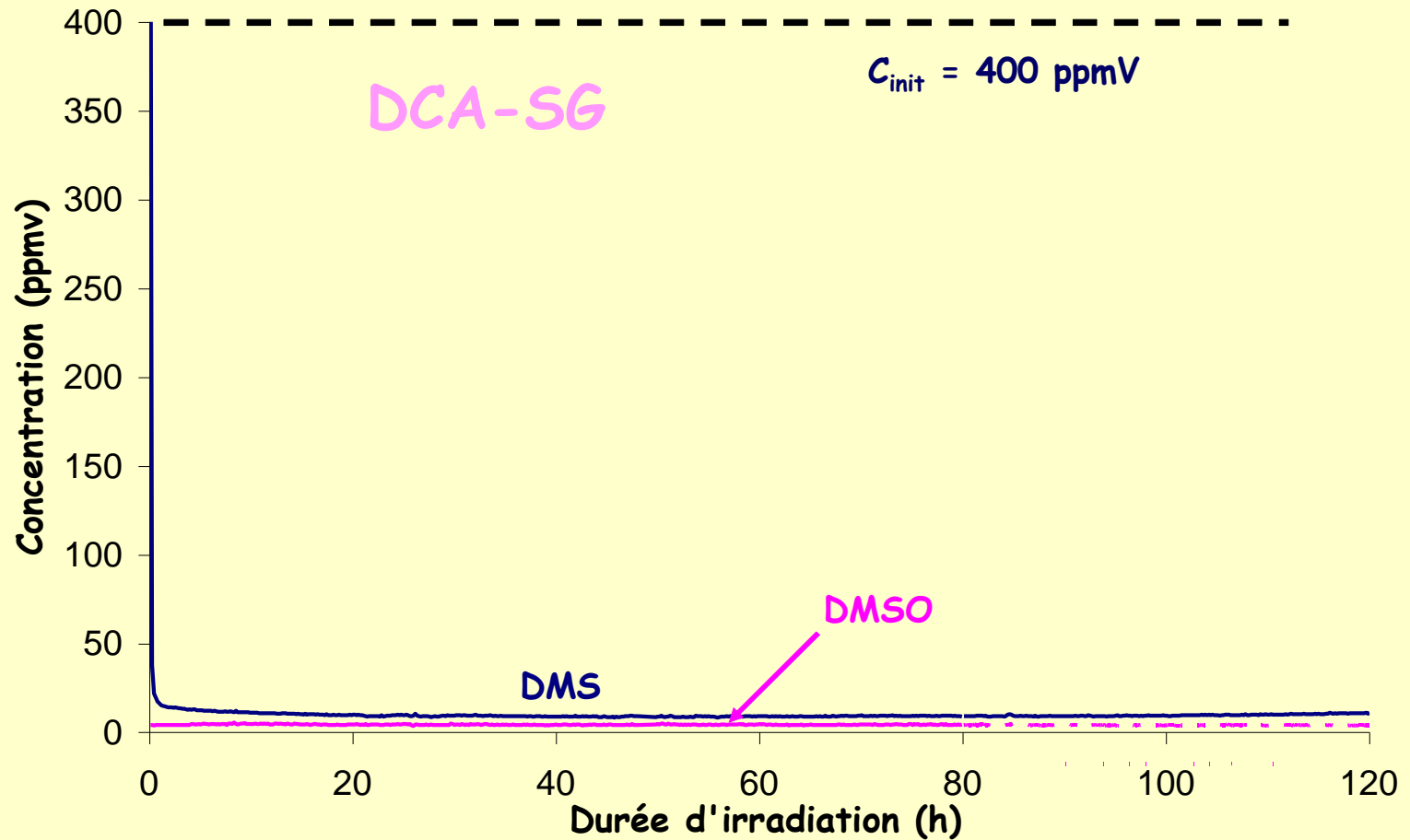


Produits d'oxydation dans l'effluent gazeux en sortie du réacteur



- Très peu de minéralisation dans ces conditions
- Temps de séjour trop court (21 s)
- Aucune humidité dans l'effluent (air sec): pas de radicaux hydroxyles

Produits d'oxydation dans l'effluent gazeux en sortie du réacteur



Comparaison des deux matériaux :

DCA-SG

$2,1 \cdot 10^{-7}$ mol DCA/g

- Effluent propre en sortie du réacteur
- Formation de sulfone et de sulfoxyde qui restent adsorbés sur le matériau
- Très faibles quantités d'acides



Sélectivité plus importante

TiO₂-QZ

$1,25 \cdot 10^{-3}$ mole TiO₂/g

- Formation d'un nombre important de produits d'oxydation organiques
- Formation de CO₂ et d'H₂O: minéralisation du polluant en début de réaction
- Quantité d'acides formés plus importante (3 %)



Oxydation plus complète mais peu de minéralisation

Mécanismes différents pour les deux matériaux

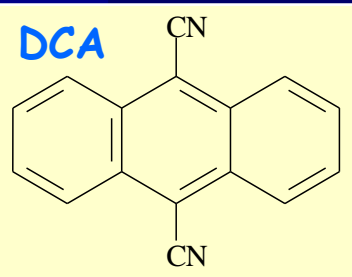
Quantification de $^1\text{O}_2$ à l'interface gaz-solide

Collaboration avec l' Université de Karlsruhe (E. Oliveros, M. Pillai, C. Cantau)

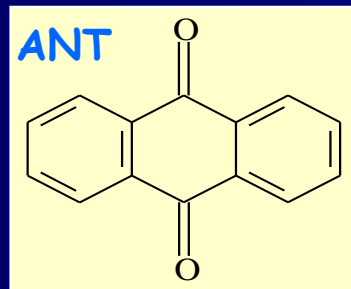
Intermédiaire réactionnel possible: $^1\text{O}_2$ et O_2^- ????

Analyse des produits d'oxydation formés \longrightarrow $^1\text{O}_2$?????

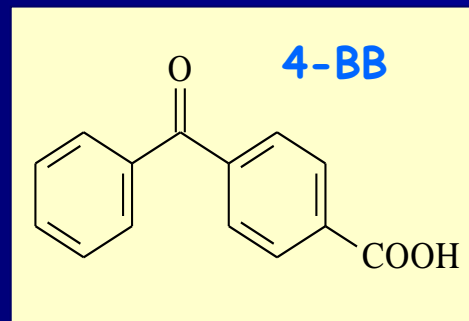
- Prouver que nos matériaux sont des très bons générateurs d' $^1\text{O}_2$
- Comparer les durées de vie (τ_Δ) et les rendements quantiques de production d' $^1\text{O}_2$ (Φ_Δ) pour divers Sens dans nos sol-gels de silice.



9,10-dicyanoanthracène



Anthraquinone

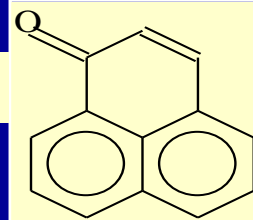


Acide 4-BB

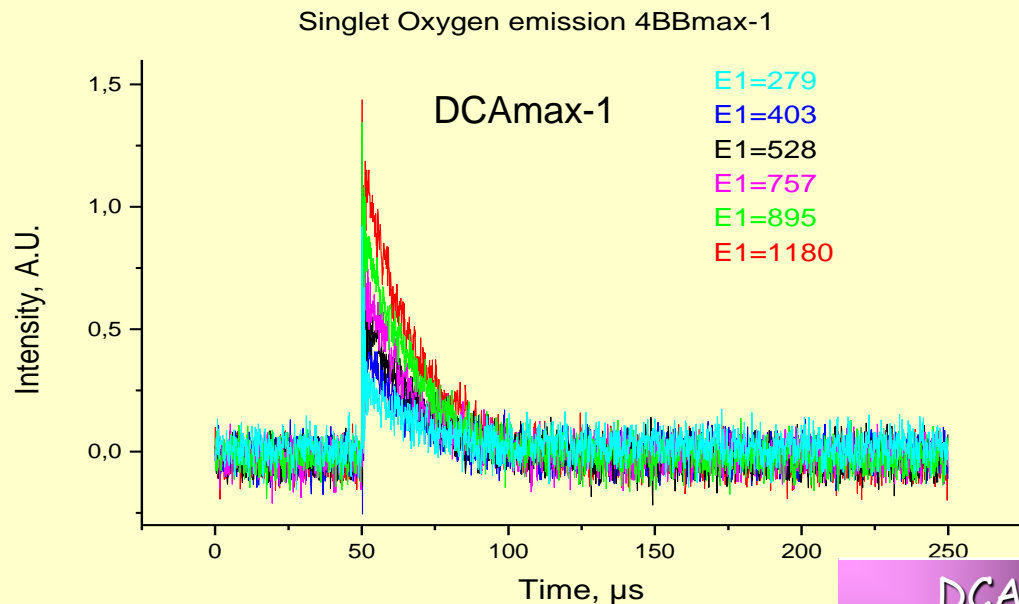
Phénalénone

$\Phi_\Delta \sim 1$

Référence



Emission de $^1\text{O}_2$ à 1270 nm



traitement mathématique
du signal

→ Φ_{Δ} et τ_{Δ}

$$y = y_0 + A e^{-x/t}$$

	Durée de vie de $^1\text{O}_2$ (μs)	Rendement quantique
DCA	$22,5 \pm 0,7$	1,02
ANT	23 ± 1	0,78
4-BB	$17,0 \pm 0,9$	0,97
Phénalénone	$24,7 \pm 0,5$	

Conclusion et perspectives

- Elaboration de matériaux originaux photoactivables dans le visible
- Production d'espèces réactives de l'oxygène à l'interface gaz-solide
 - Oxydation très efficace et rapide de sulfures gazeux
 - Formation sélective de produits partiellement oxydés adsorbés
- Preuve de la formation de $^1\text{O}_2$: Détermination de τ_{Δ} et de Φ_{Δ} à l'interface gaz-solide pour plusieurs systèmes silice/Sens.
 - ➔ première étude quantitative à l'interface gaz-solide.
- Problème de la régénération des matériaux: greffage des PS sur silice
- Alternative à TiO_2

Spectroscopie électronique

de matériaux hybrides

Sylvie Blanc

Objectifs

1) Relier la structure aux propriétés photocatalytiques

- **Aspect qualitatif**

prouver la présence d'entités organiques et lesquelles

- **Aspect quantitatif**

établir la distribution de ces entités : dosage

- **Interactions « molécules adsorbées-substrat »**

déterminer les paramètres importants du support

Optimiser les conditions de fonctionnement des photosensibilisateurs supportés

2) Photophysique des matériaux

- **Interprétation des spectres électroniques UV-visible**

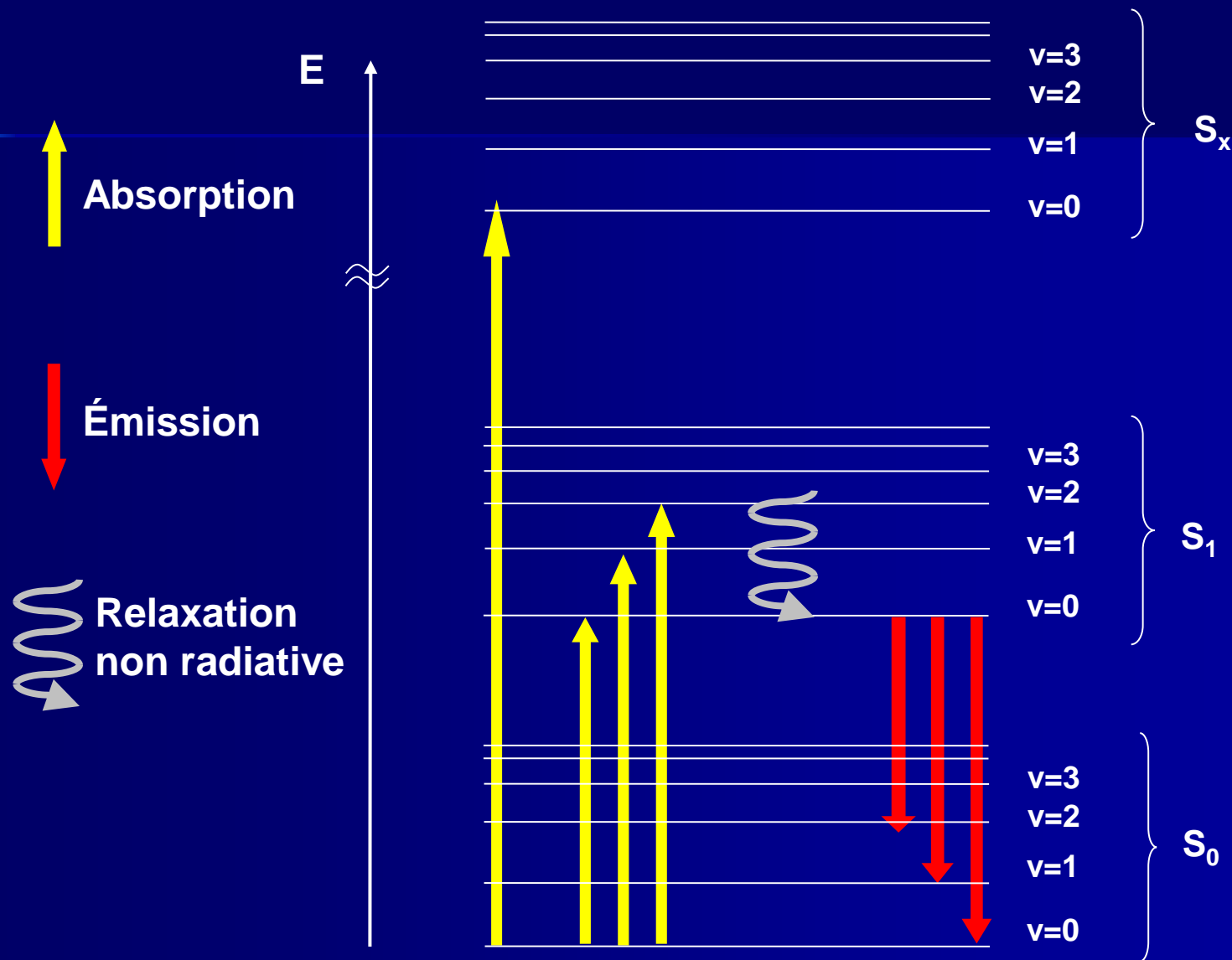
élargissement et déplacement des bandes

- **Mise en évidence des mécanismes d'adsorption**

en fonction de la température, de l'atmosphère et du temps

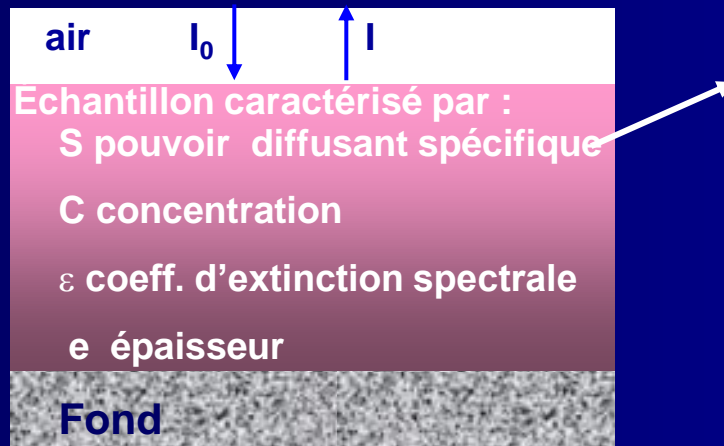
Recherches plus fondamentales

Spectroscopie électronique



Principe de la réflectance diffuse

1) Définition



la fraction du flux diffusée
par unité d'épaisseur (cm^{-1})

$$R = I / I_0$$

$$0 < R < 1$$

2) Modèle de Kubelka-Munk

Hypothèses

- Échantillon :
- peu absorbant
 - non fluorescent
 - épaisseur infinie
 - S est une constante

Formule de rémission

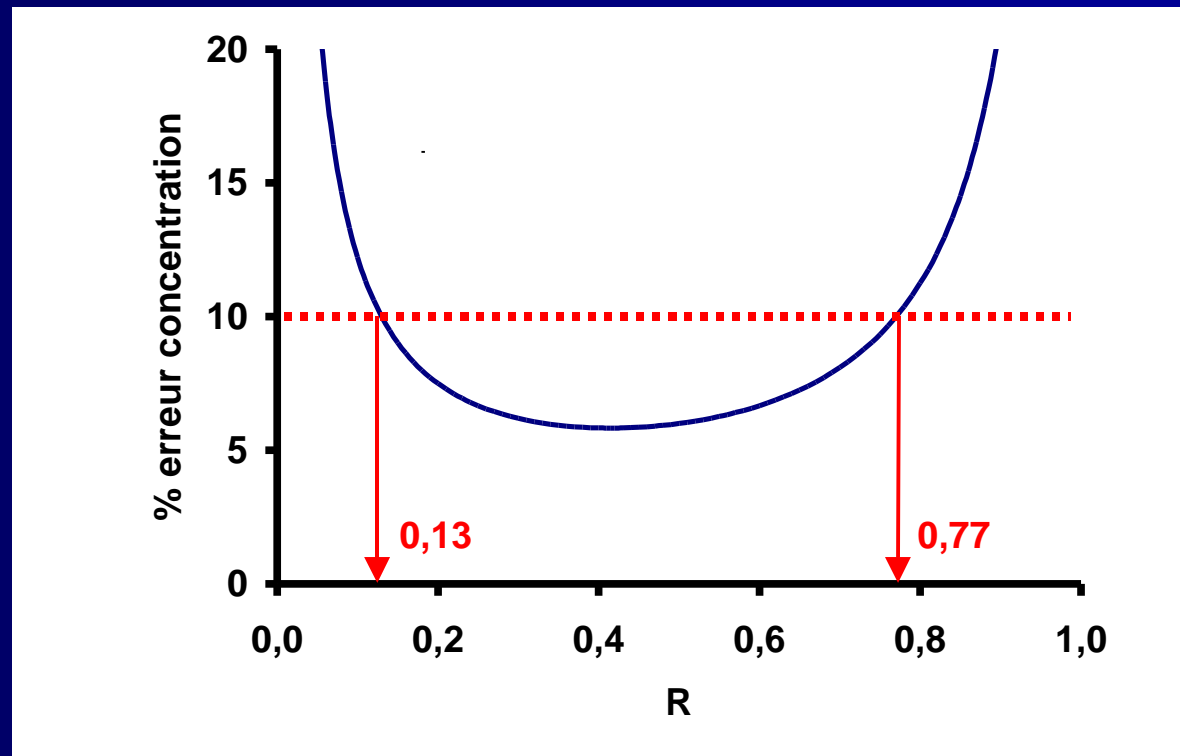
$$F(R_\lambda) = (1 - R_\lambda)^2 / 2R_\lambda$$

$$= \varepsilon_\lambda \times c / S_\lambda$$

Concentration et réflectance diffuse

Domaine d'utilisation pour la quantification

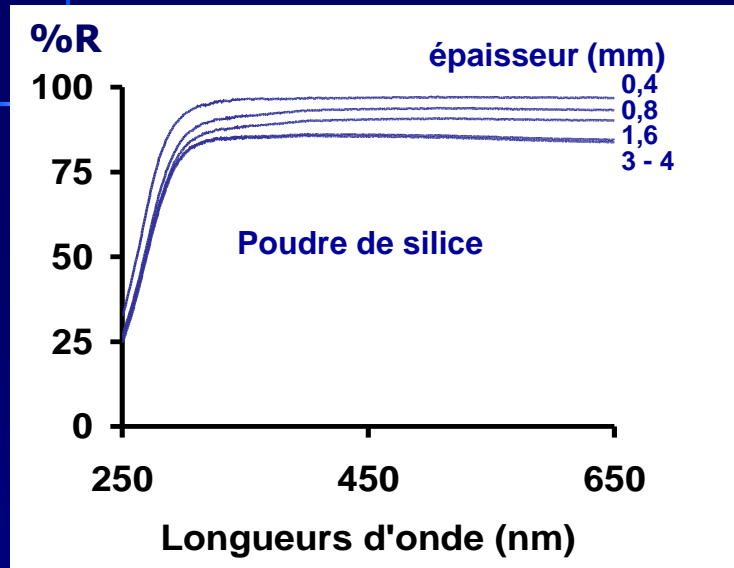
$$F(R_\lambda) = (1 - R_\lambda)^2 / 2R_\lambda = \varepsilon_\lambda \times c / S_\lambda$$



Si $\Delta R/R = 1\%$, $\Delta C/C < 10\% \Rightarrow 0,1 < R < 0,8$

Épaisseur et réflectance diffuse

Comment varie R en fonction de l'épaisseur?



$$\frac{[\ln(R_{z,\lambda} \times R_{\infty,\lambda} - 1) - \ln(R_{z,\lambda} / R_{\infty,\lambda} - 1)]}{(1/R_{\infty,\lambda} - R_{\infty,\lambda})} = S(\lambda) \times z + C(\lambda, R_{\text{fond},\lambda})$$

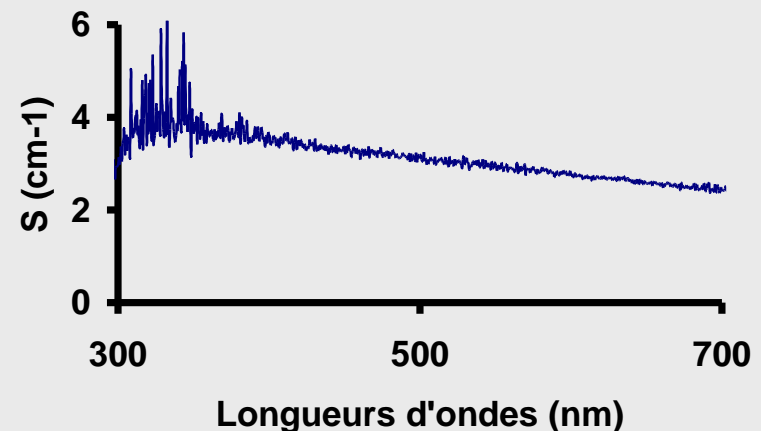
à la longueur d'onde λ , épaisseur z

$R_{\infty,\lambda}$: épaisseur infinie

$R_{z,\lambda}$: épaisseur donnée z

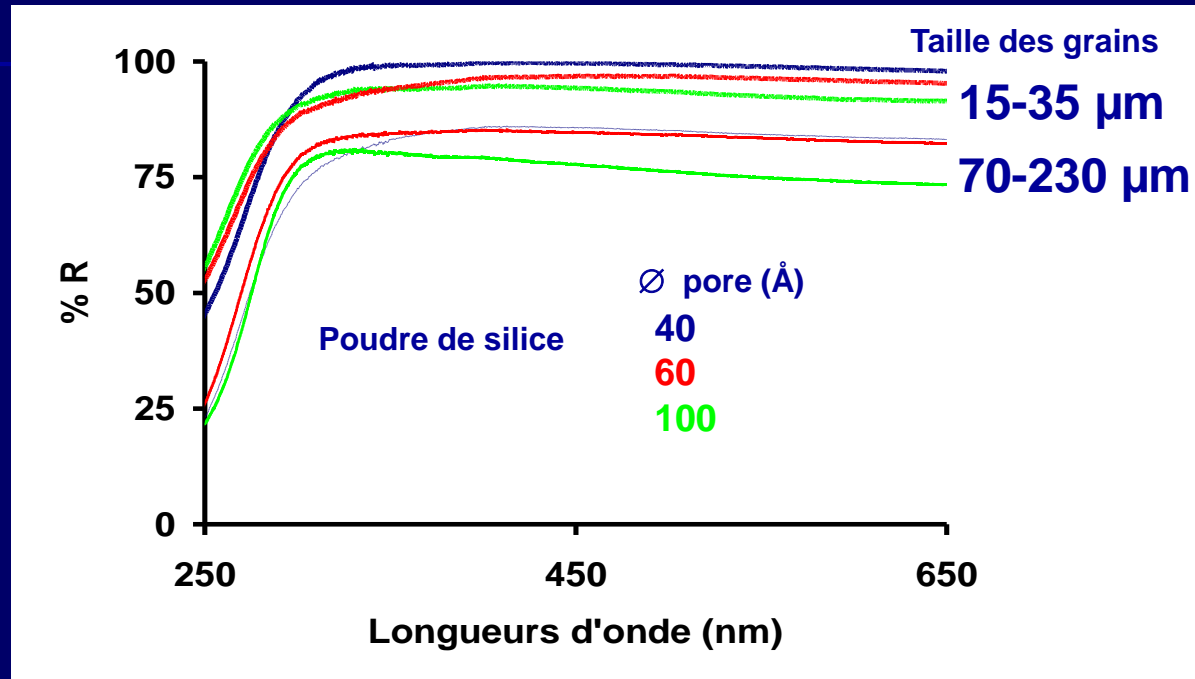
Évaluation de S :

vérification de la faible variation avec la longueur d'onde



Diffusion de la lumière et réflectance diffuse

Paramètres de la diffusion



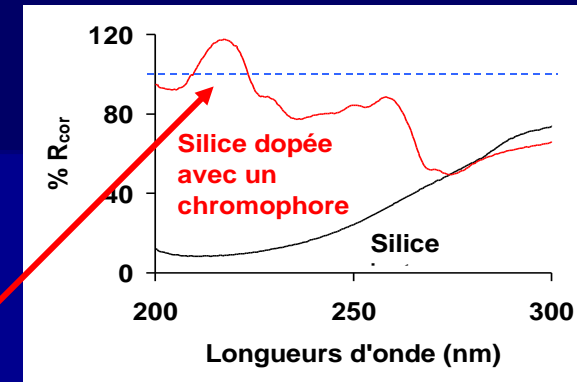
Comparaison quantitative :

- même épaisseur ou $> 4\text{mm}$
ou un fond complètement réfléchissant
- même pouvoir diffusant spécifique
ou tenir compte de S

Fluorescence et réflectance diffuse

1) Erreur introduite

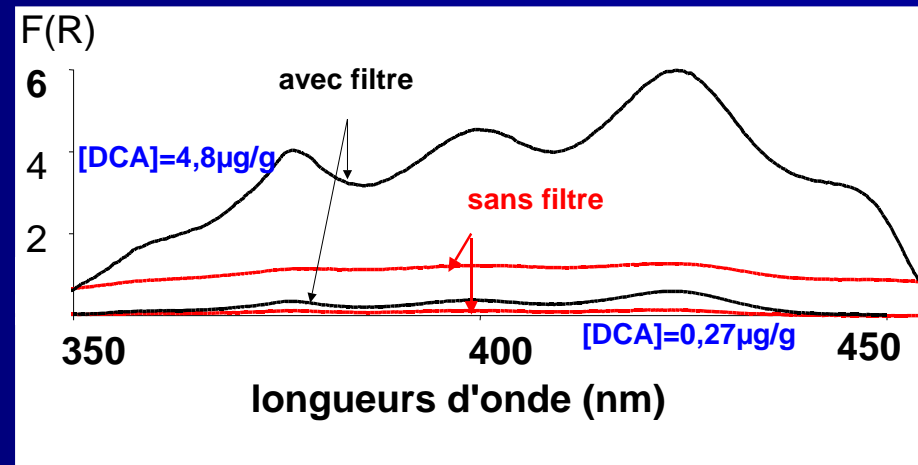
- envoi d'une onde lumineuse λ_0 sur l'échantillon
 - une partie réfléchi après absorption à λ_0
 - une partie absorbée \Rightarrow ré-émission par fluorescence à $\lambda > \lambda_0$
- pas de monochromateur à la sortie



R mesuré est trop grand

2) Correction

Utilisation de filtres pour couper la lumière émise par fluorescence

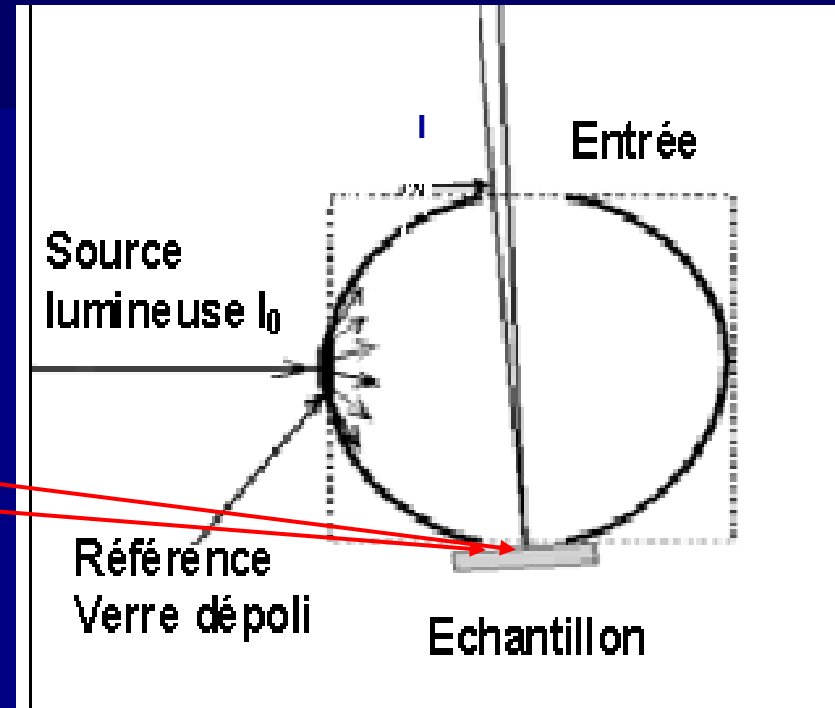


- spectre limité en longueur d'onde \Rightarrow plusieurs filtres
- les filtres varient avec les chromophores

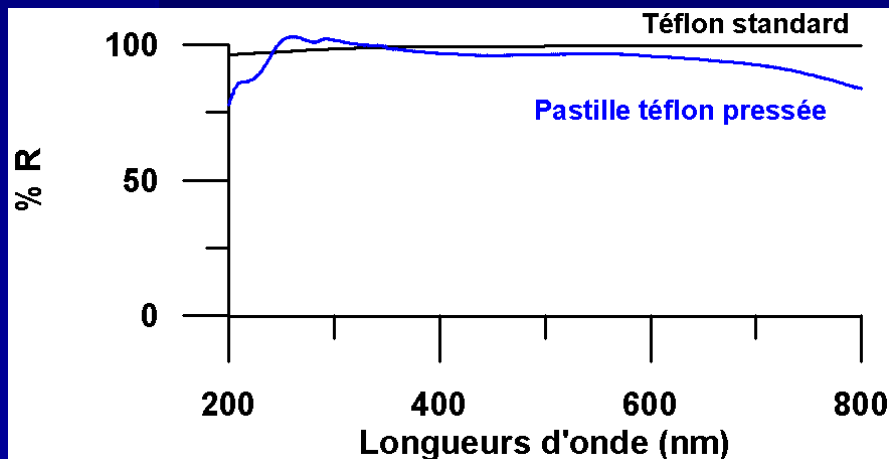
Mesure de la réflectance diffuse

1) Appareillage

- Spectrophotomètre UV-visible
 - Double faisceau
 - sphère d'intégration
 - porte-échantillon en vertical
 - lame de quartz
 - filtre pour la fluorescence



2) Correction



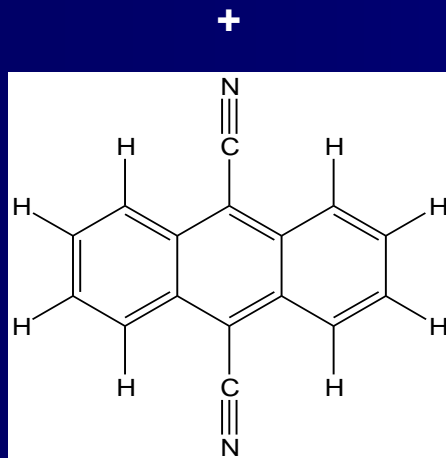
$$R_{\text{corrigé}} = [(R_{\text{mesuré}} - R_0)/(R_{\text{standard}} - R_0)] \times R_{\text{ref}}$$

Applications : poudre de silice dopée au DCA

Préparation des échantillons

1g Silice

- séchée sous vide 250 °C ou non
- taille des grains 70-230 μm
- diamètre des pores 60 Å



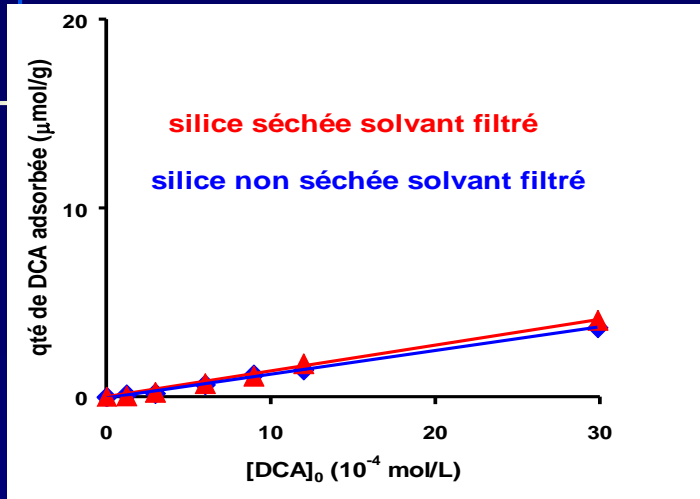
5ml DCA dans CHCl_3

$$1,0 \times 10^{-4} < [\text{DCA}]_0 < 3,0 \times 10^{-3} \text{ M}$$



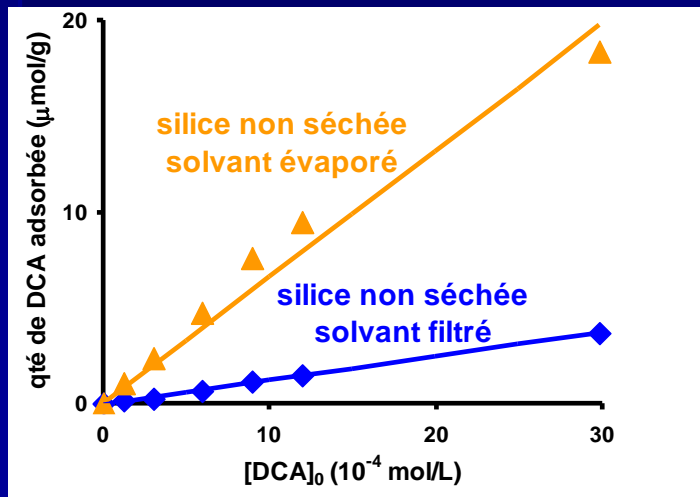
Analyse des échantillons

1) Influence du séchage de la silice



- Dépôt indépendant de l'eau
physi-sorbée sur la silice

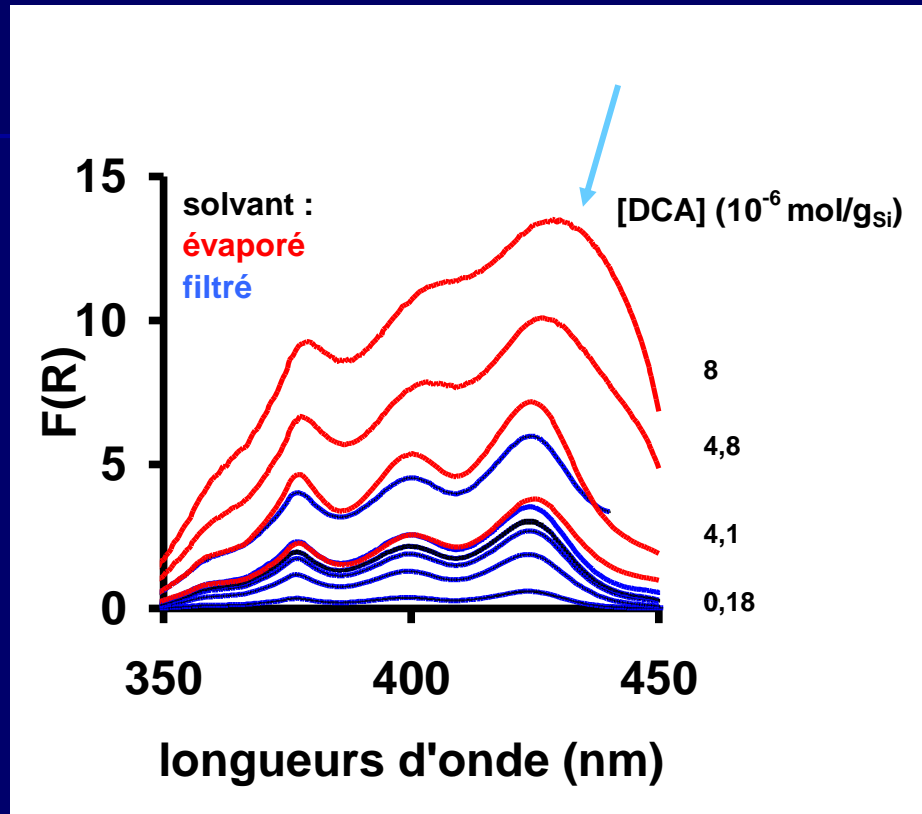
2) Influence de la voie de préparation



- DCA en dépôt forcé
- DCA physi-sorbé

1 à 20 μg DCA/ g de Si (5 × 10⁻⁴- 5 × 10⁻³ M)
⇒ dépôt en surface externe

Caractérisation par réflectance



Sur silice présence d'une deuxième espèce (dimère?)

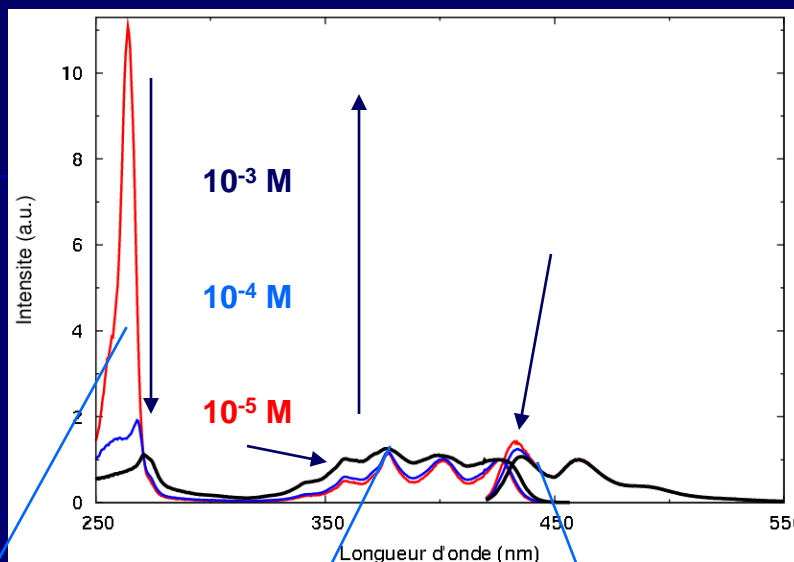
En solution une seule forme

variation avec la charge : $F(R) = \varepsilon \cdot (C_1 + C_2) / S$

Caractérisation par fluorescence

Effet de la concentration

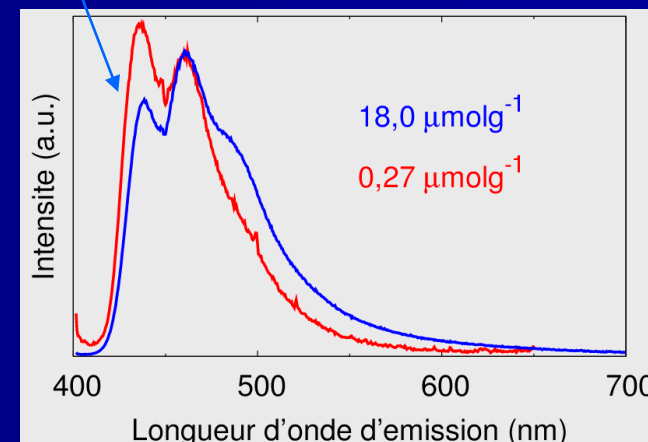
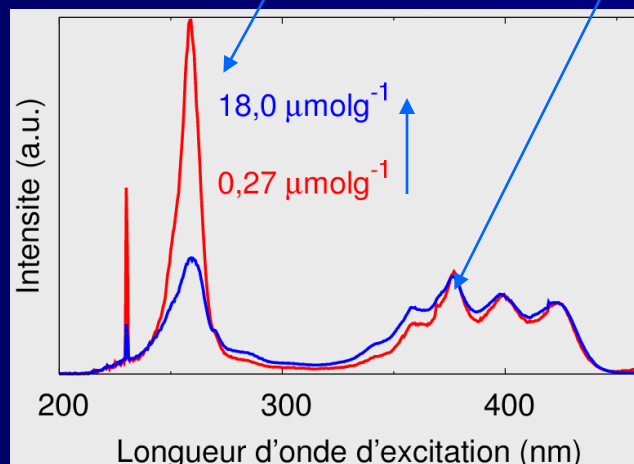
DCA dans CHCl_3



Excitation, $\lambda_{em}=460\text{nm}$

Émission, $\lambda_{ex}=400\text{nm}$

DCA sur silice

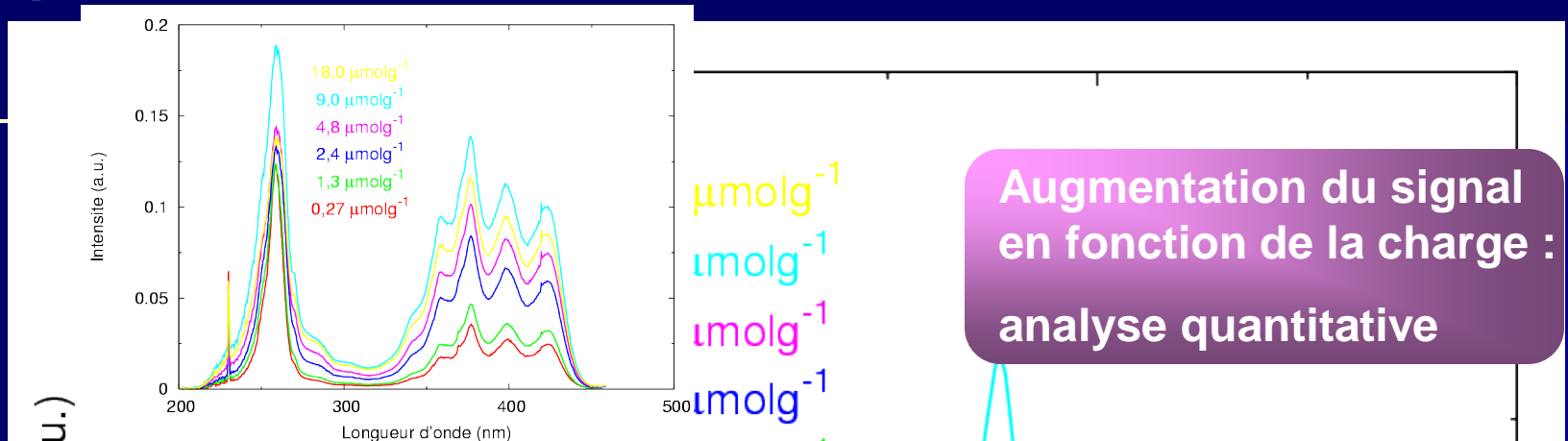


Artéfact filtre interne et ré-absorption de l'origine (0-0)

⇒ la concentration ou de la taille des grains

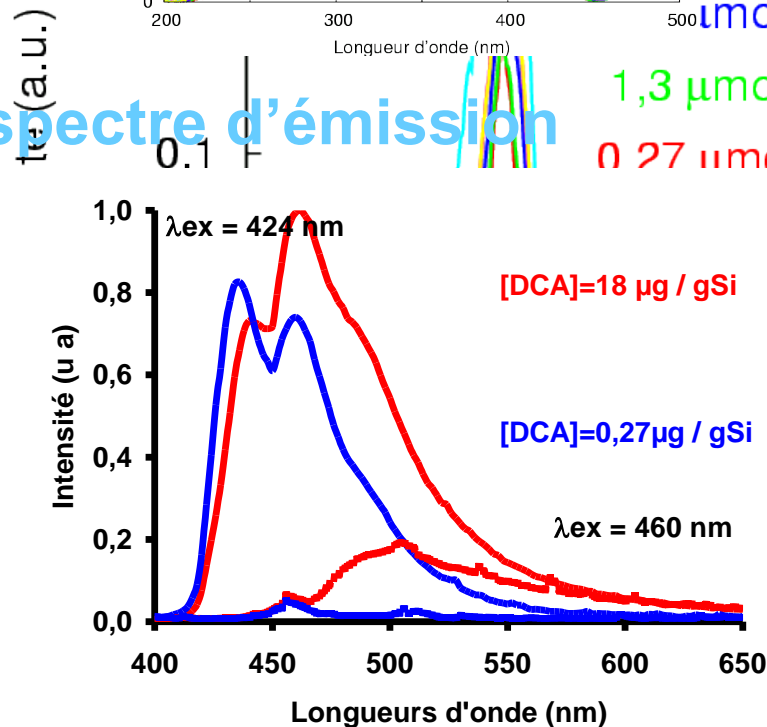
Caractérisation par fluorescence

1) spectre d'excitation



Augmentation du signal en fonction de la charge : analyse quantitative

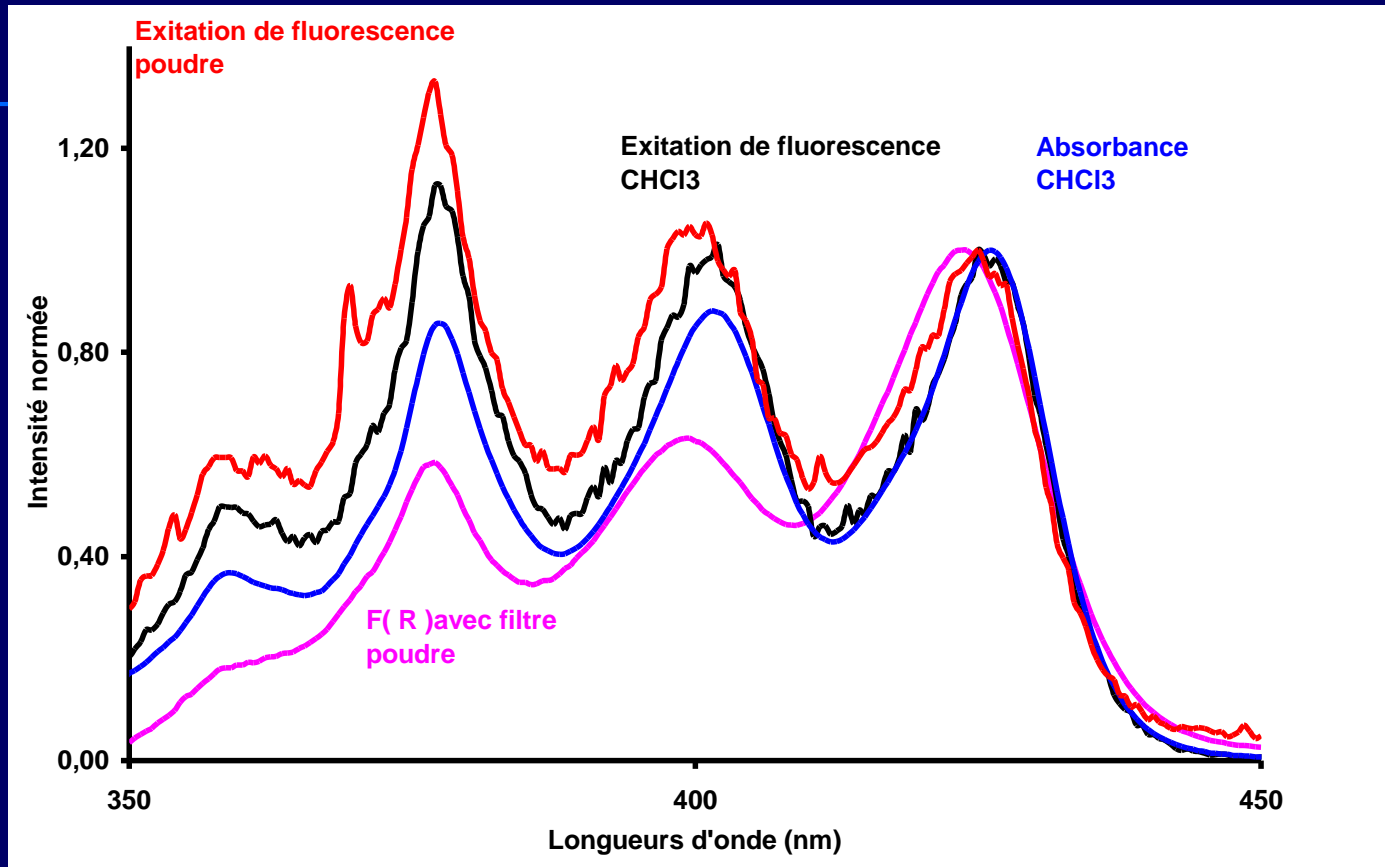
2) spectre d'émission



nouvelles bandes pour des longueurs d'onde d'excitation et d'émission différentes : présence d'une deuxième espèce agrégat

Longueur d'onde (nm)

Comparaison DCA en solution et sur solide



Interactions DCA - silice et interactions DCA - CHCl_3 similaires

Conclusion

1) Réflectance diffuse

- tenir compte de la fluorescence
- quantification des échantillons
- présence d'agrégats à l'état fondamental
- évaluer le pouvoir diffusant spécifique de la lumière par la matrice

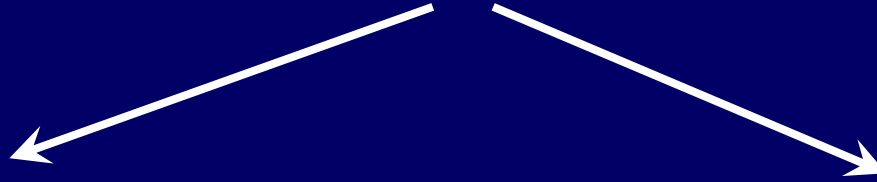
2) Fluorescence

- Attention aux artefacts dûs à la concentration
- excitation
 - ⇒ accès à la distribution des molécules
- émission : présence d'agrégats
 - ⇒ perte d'efficacité du photosensibilisateur

Théorie et modélisation: de la mesure à l'interprétation

Patrice Bordat

Modélisation à deux niveaux



Modélisation des spectres de

- réflectance
- fluorescence



Influence des paramètres
sur les formes et les positions
des raies

Co-interprétation exp. et sim.

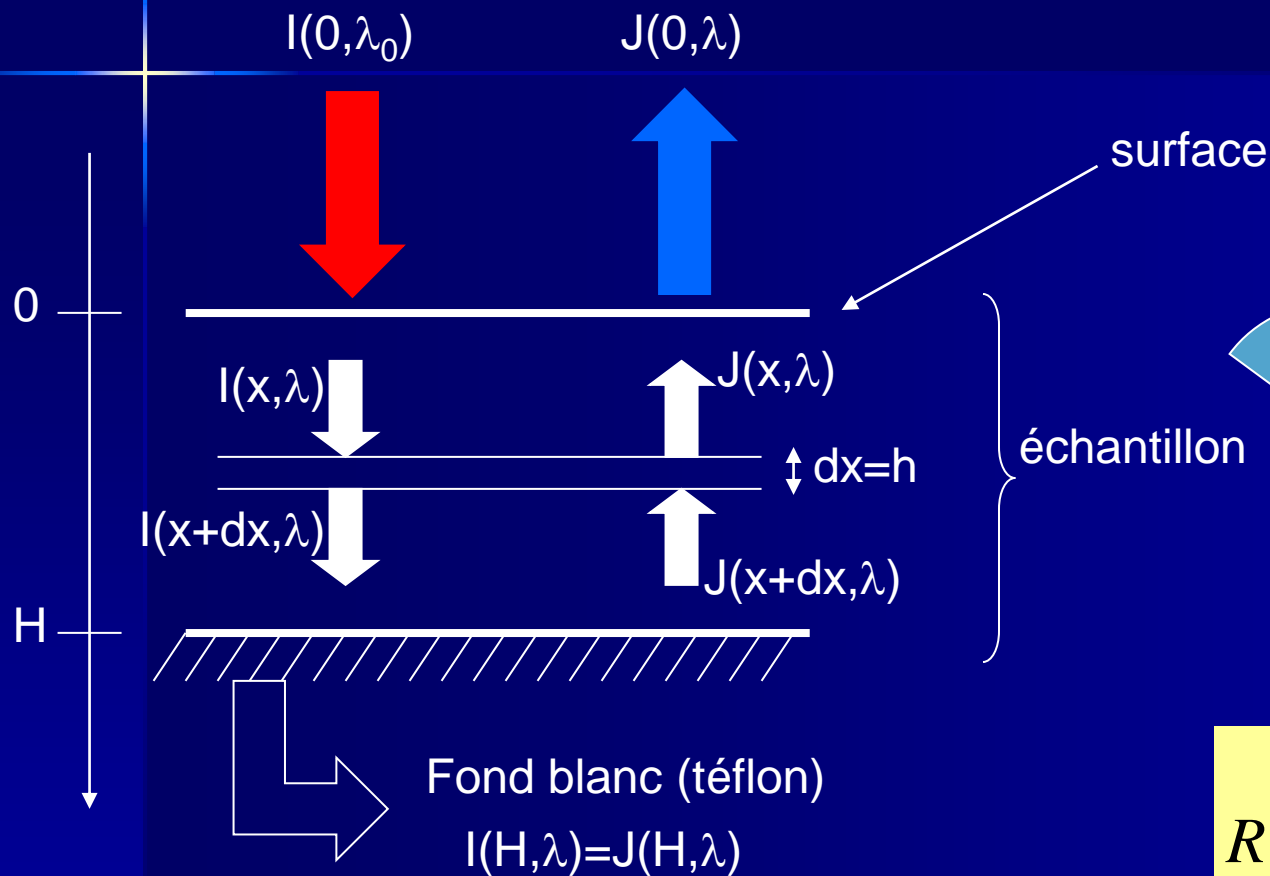
- Chimie quantique
- Dynamique moléculaire



Structures et propriétés
électroniques du colorant

Propriétés structurales,
thermodynamiques et
dynamiques du système
hybride

Modélisation de la réflectance d'échantillons fluorescents



$$R(\lambda) = \frac{\int J(0, \lambda) d\lambda}{\int I(0, \lambda_0) d\lambda}$$

Modèle à deux flux de Kubelka-Munk

Cas d'un échantillon absorbant (k) et diffusant (s), non fluorescent

$$\begin{cases} \frac{dI(x, \lambda)}{dx} = -(k(\lambda) + s(\lambda))I(x, \lambda) + s(\lambda)J(x, \lambda) \\ \frac{dJ(x, \lambda)}{dx} = (k(\lambda) + s(\lambda))J(x, \lambda) - s(\lambda)I(x, \lambda) \end{cases}$$

Contribution de la fluorescence

$$\frac{1}{2} \int k(\mu) (I(x, \mu) + J(x, \mu)) Q_F(\mu) \Phi(\mu, \lambda) d\mu$$

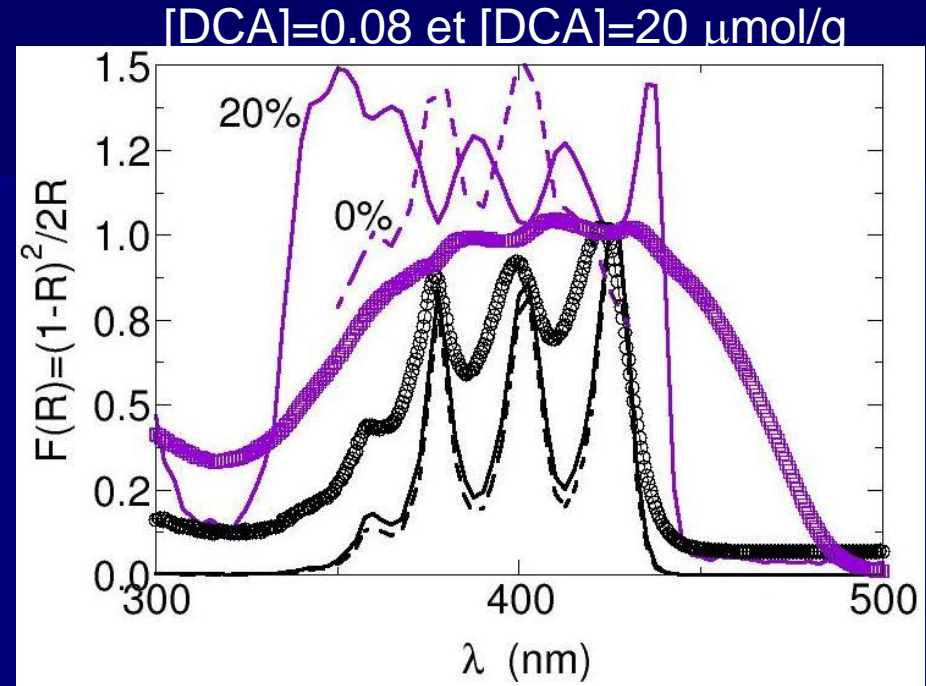
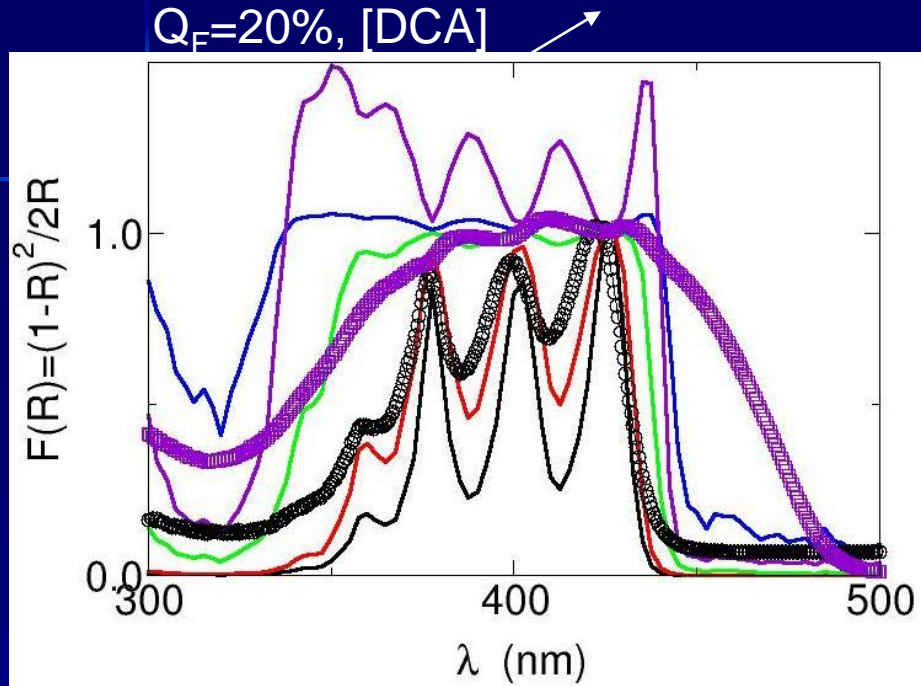
Isotropie de
la fluorescence

Quantité de lumière absorbée
qui est réémise par fluorescence

Rendement quantique
de la fluorescence

Spectre de fluorescence
normé à l'unité:
Probabilité d'émission
d'un photon de
fluorescence

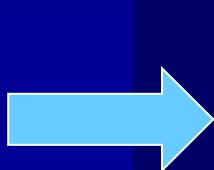
Comparaison avec les mesures expérimentales



Evolution similaire entre $F(R)_{\text{exp}}$ et $F(R)_{\text{calc}}$

$Q_F \nearrow \Rightarrow$ Elargissement des bandes

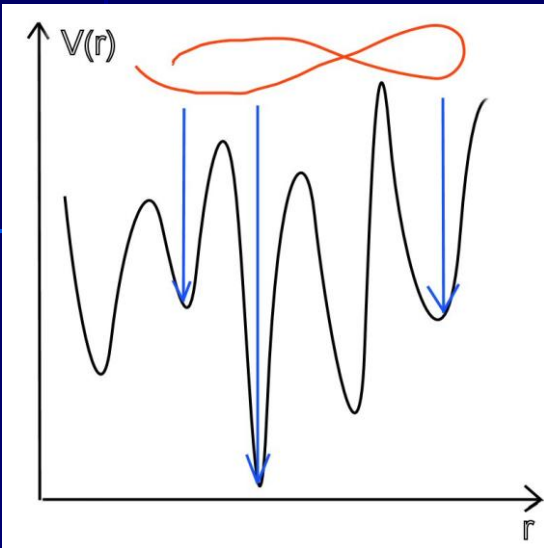
$$F(R) \approx \frac{k_{\text{sil}}}{k_{\text{sil}} + k_{\text{DCA}}^{\text{vrai}}} \cdot \text{fluo}[(k_{\text{DCA}}^{\text{vrai}})]$$



Tassement de la modulation quand $(\text{Fluo})_{\text{pic}} > (\text{Fluo})_{\text{creux}}$ [DCA] augmente

\exists [DCA], renversement de la modulation [DCA] \nearrow , $(F(R))_{\text{pic}}$ \nearrow , $(F(R))_{\text{creux}}$ \searrow moins vite

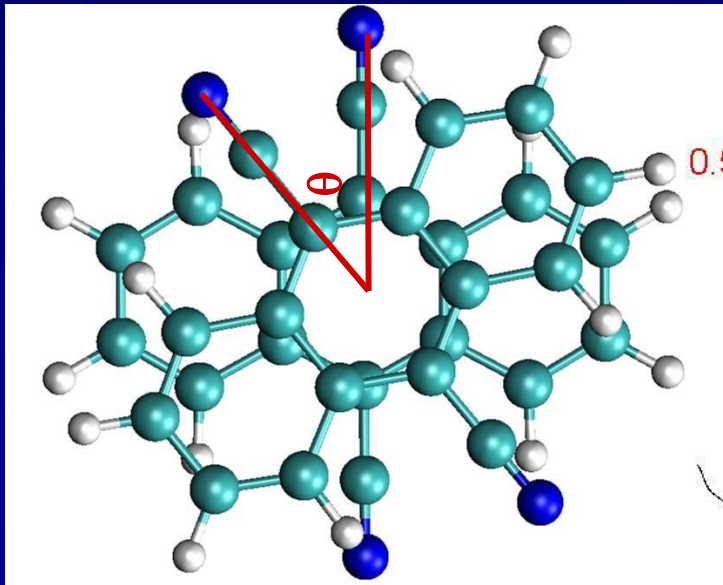
Le dimère de DCA dans le vide



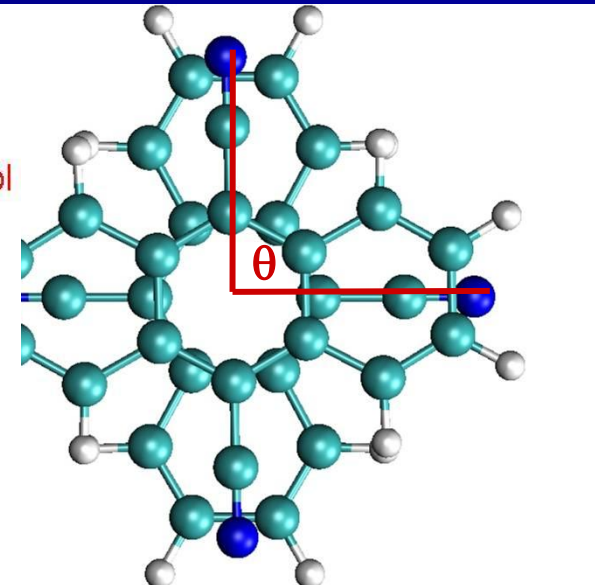
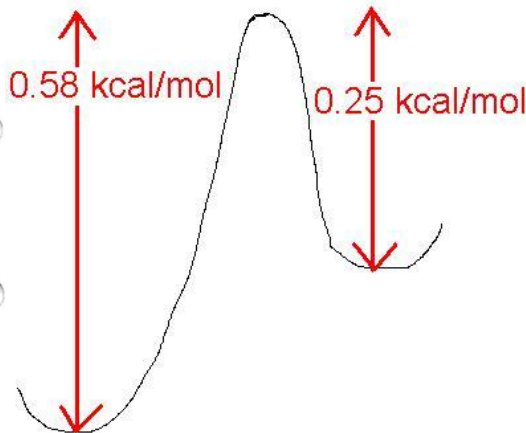
Exploration de la surface d'énergie potentielle par recuits simulés



2 conformations sur 1000 trempes



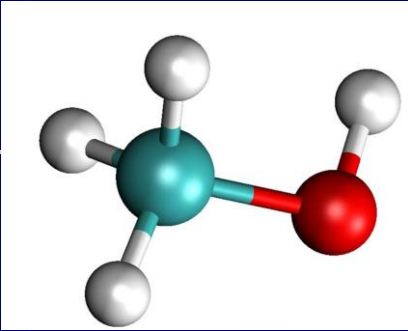
$\theta = 39^\circ$



$\theta = 90^\circ$

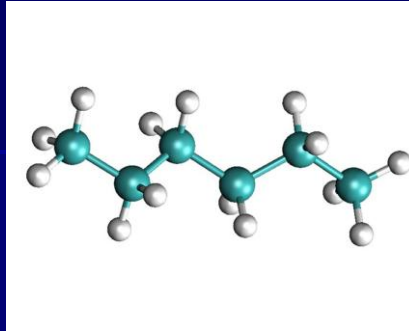
Les solvants

Méthanol



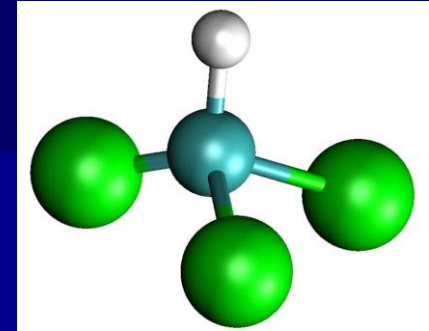
Modèle rigide

Hexane



Modèle souple

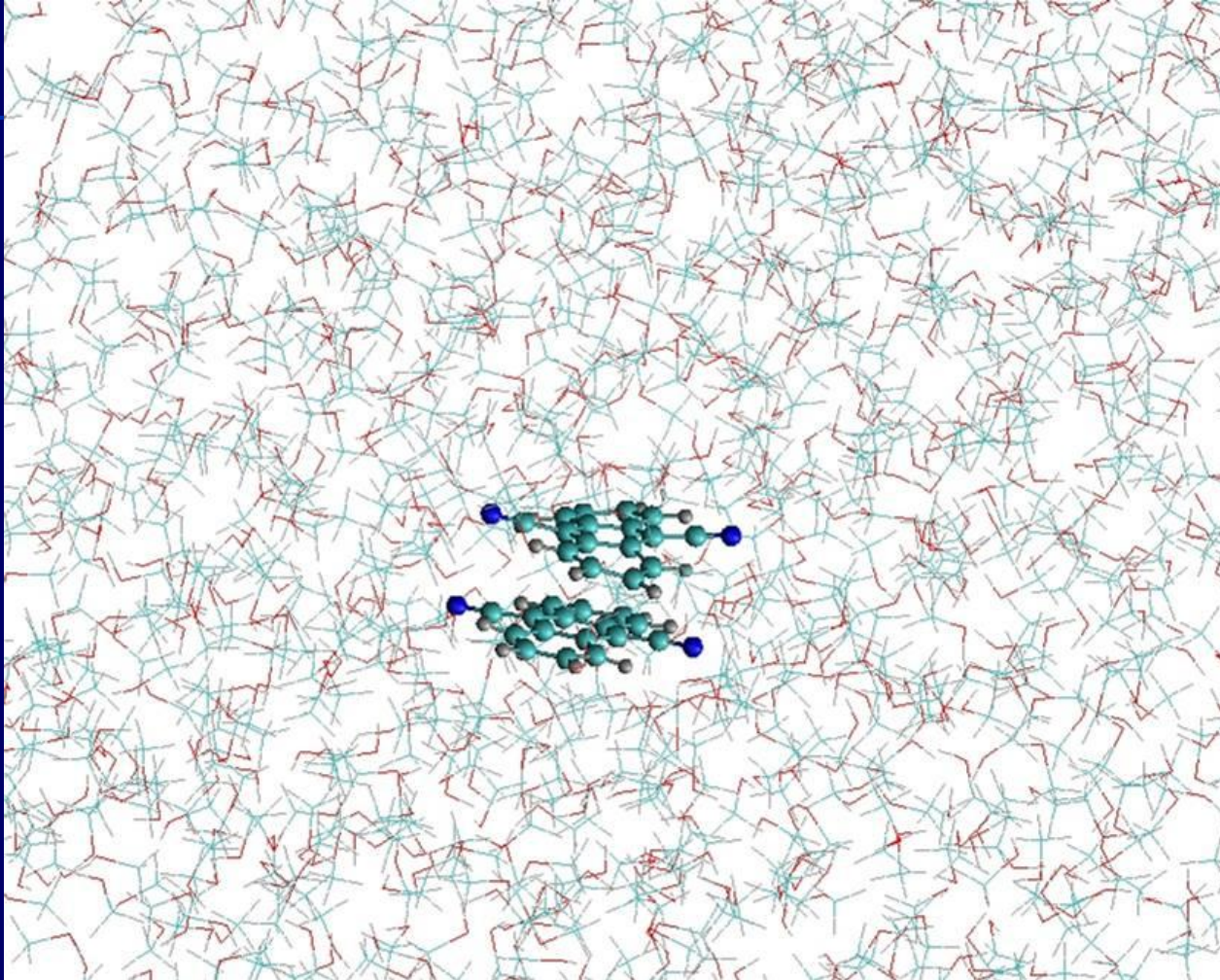
Chloroforme



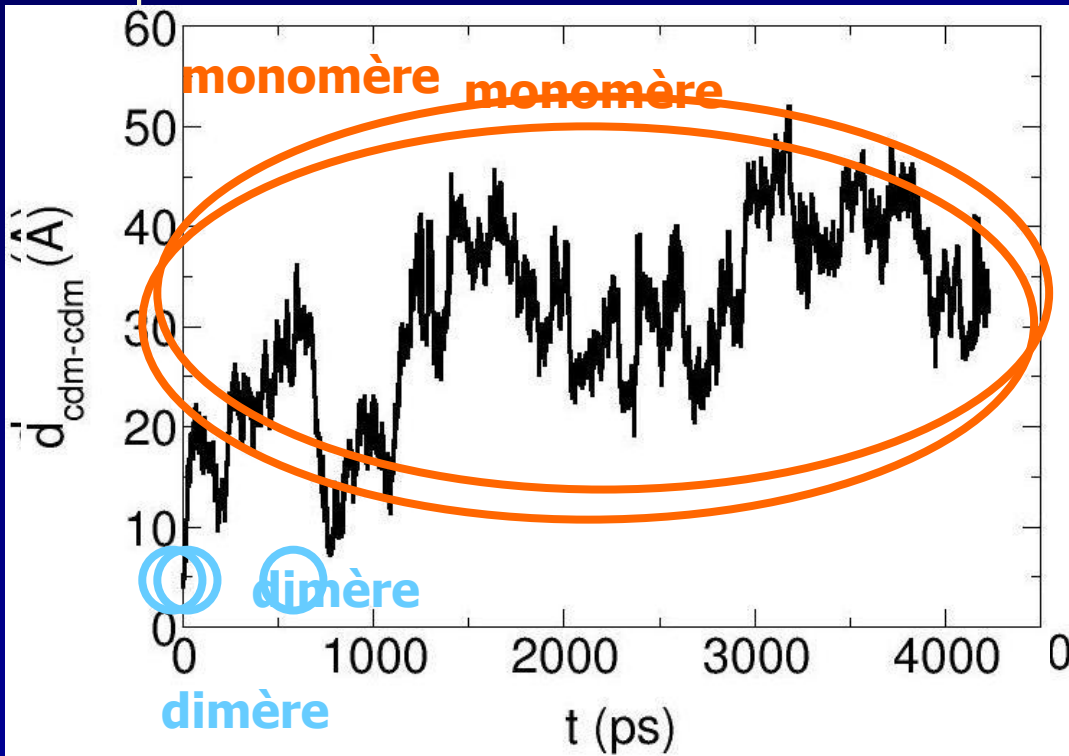
Modèle rigide

	Méthanol		Hexane		Chloroforme	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
ρ (kg/m ³)	789	787	654	659	1417	1477
$\Delta_{\text{vap}}H_T^0$ (kJ/mol)	31.2	36.3	25.9	30.0	29.5	30.0
D (10 ⁻⁵ cm ² /s)	2.6	2.5	3.83	4.0	2.3	2.3

Solution mixte (dimère de DCA/solvants)



Solution mixte (dimère de DCA/Méthanol)
(dimère de DCA/Hexane)
(dimère de DCA/Chloroforme)

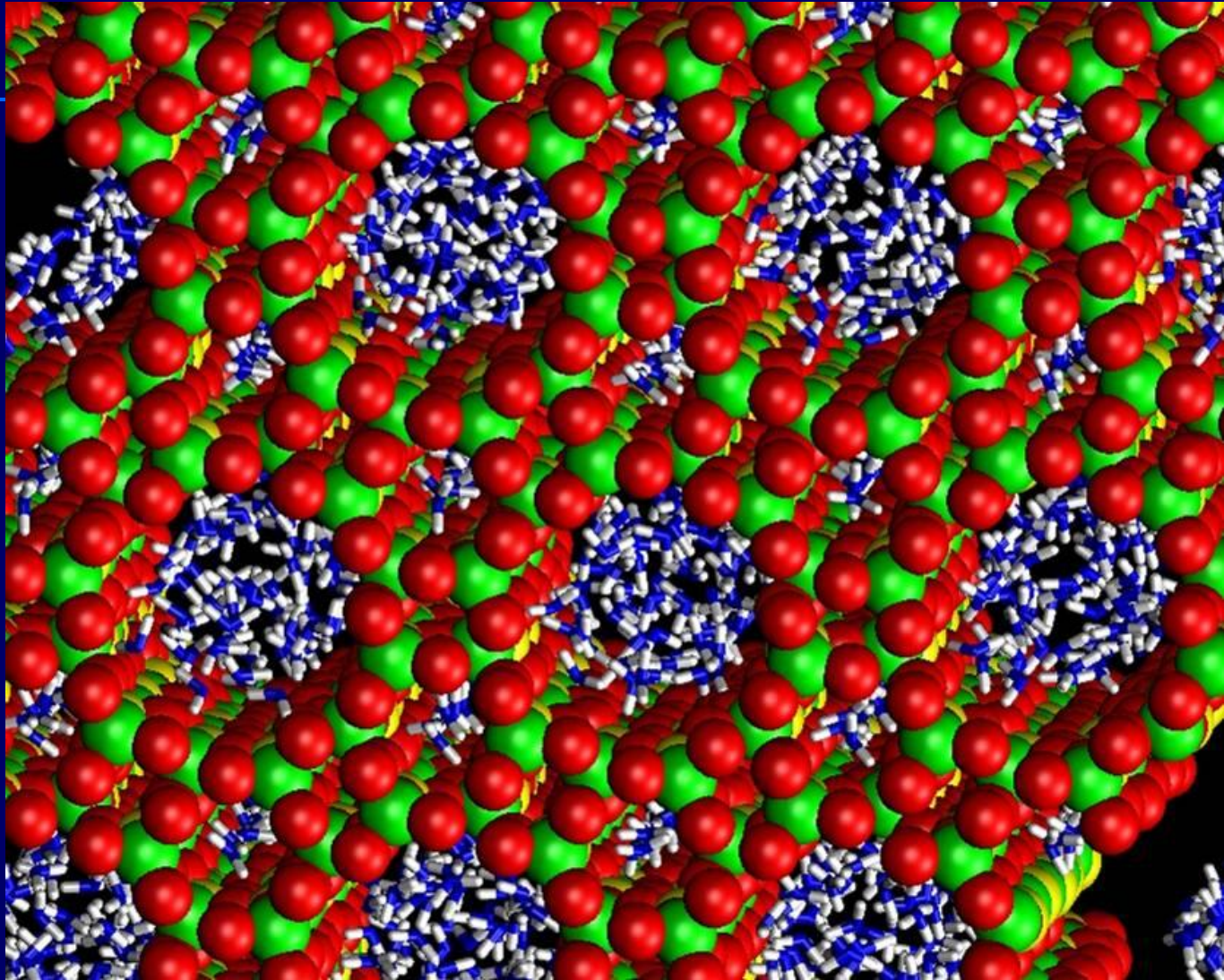


DCA/Chloroforme



Séparation du dimère
Conforme aux observations expérimentales

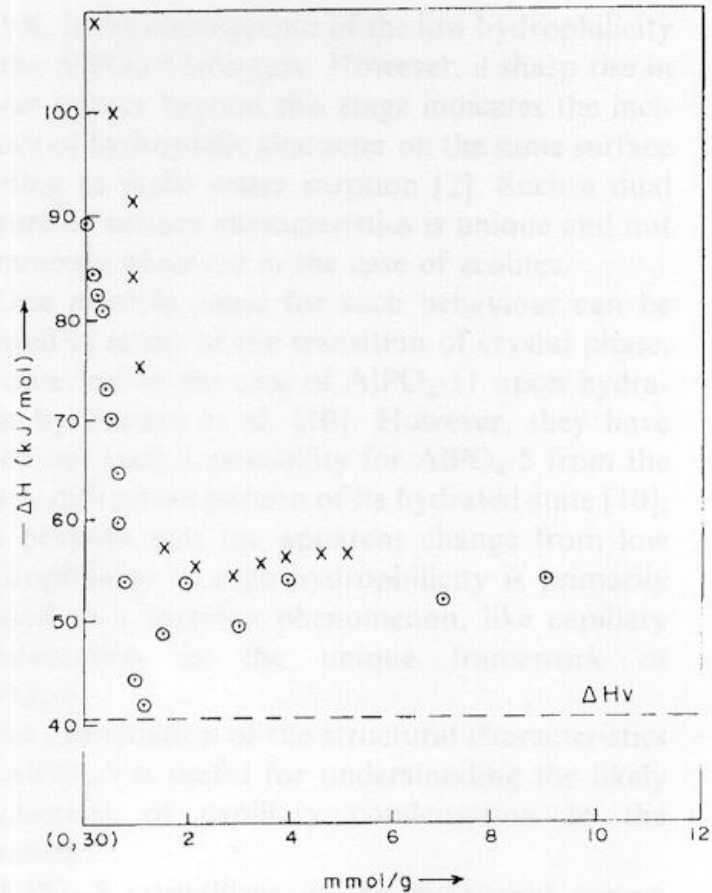
L'eau dans l' $\text{AlPO}_4\text{-5}$



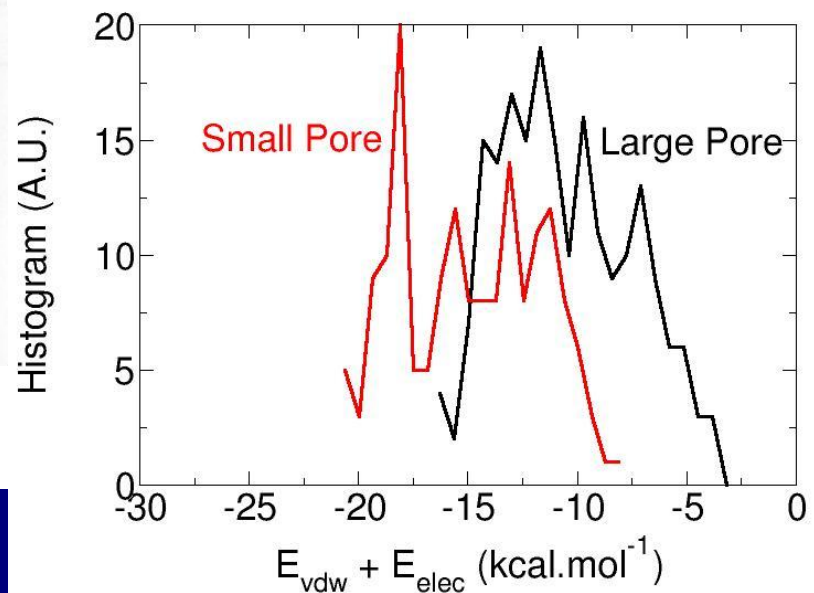
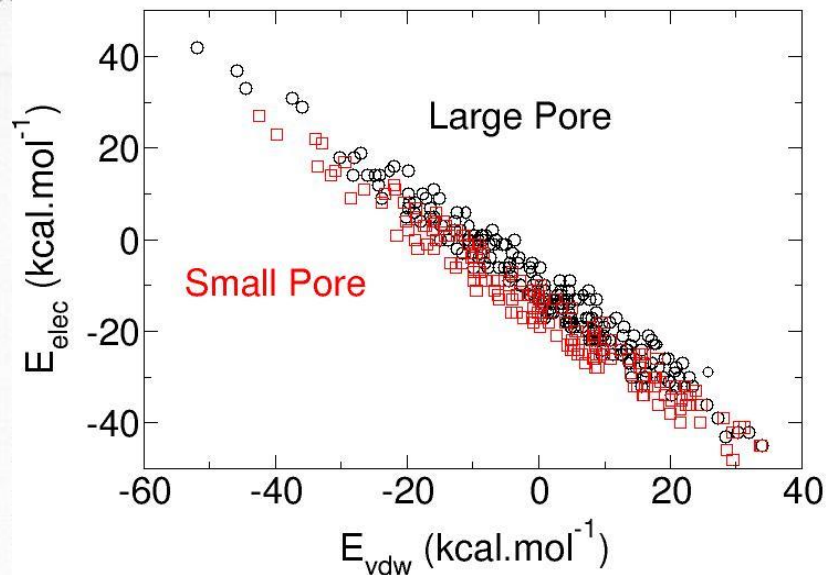
Adsorption de l'eau dans l'AlPO₄-5

132

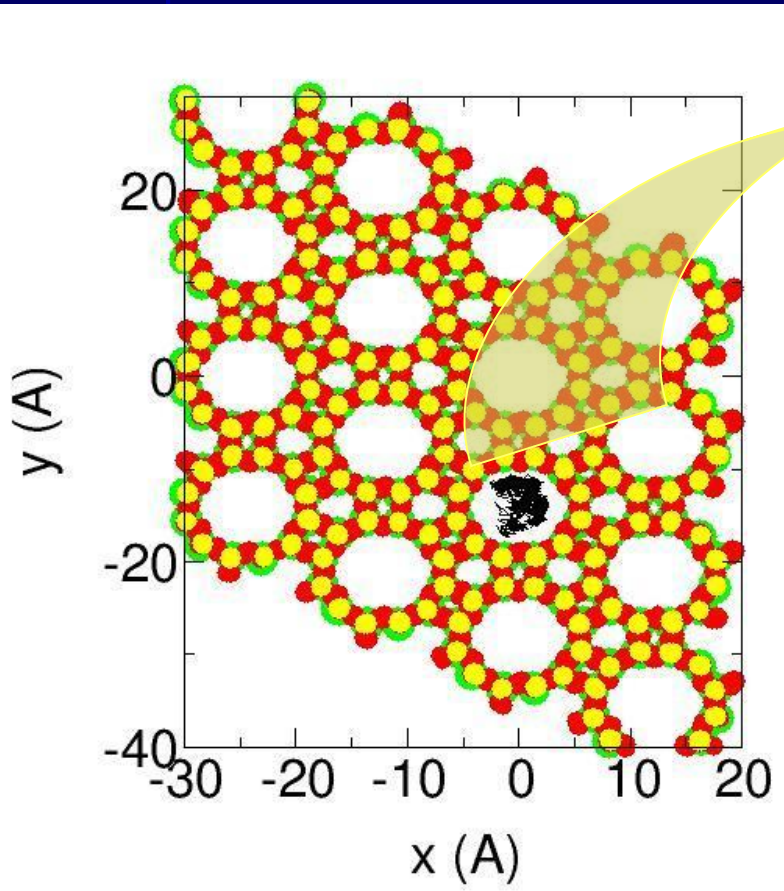
B.L. Newalkar et al. *Microporous and Mesoporous*



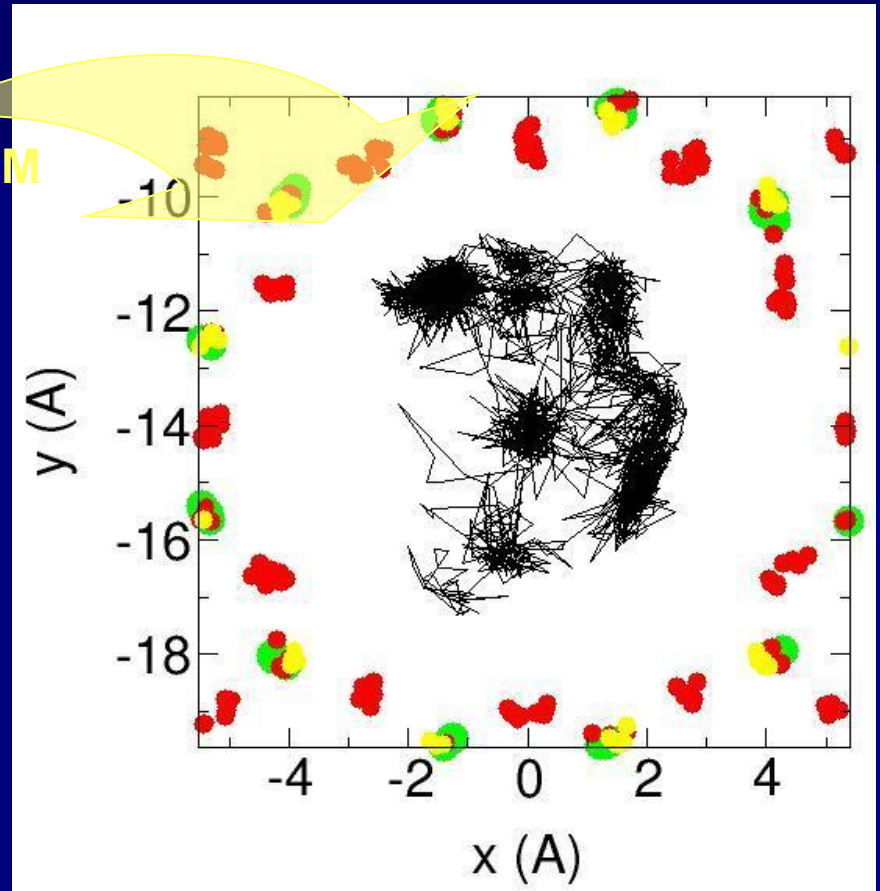
$$\Delta_{adsorption} H_{m,300}^0 \approx 20 \text{ kcal.mol}^{-1}$$



Trajectoire d'une molécule d'eau dans GP

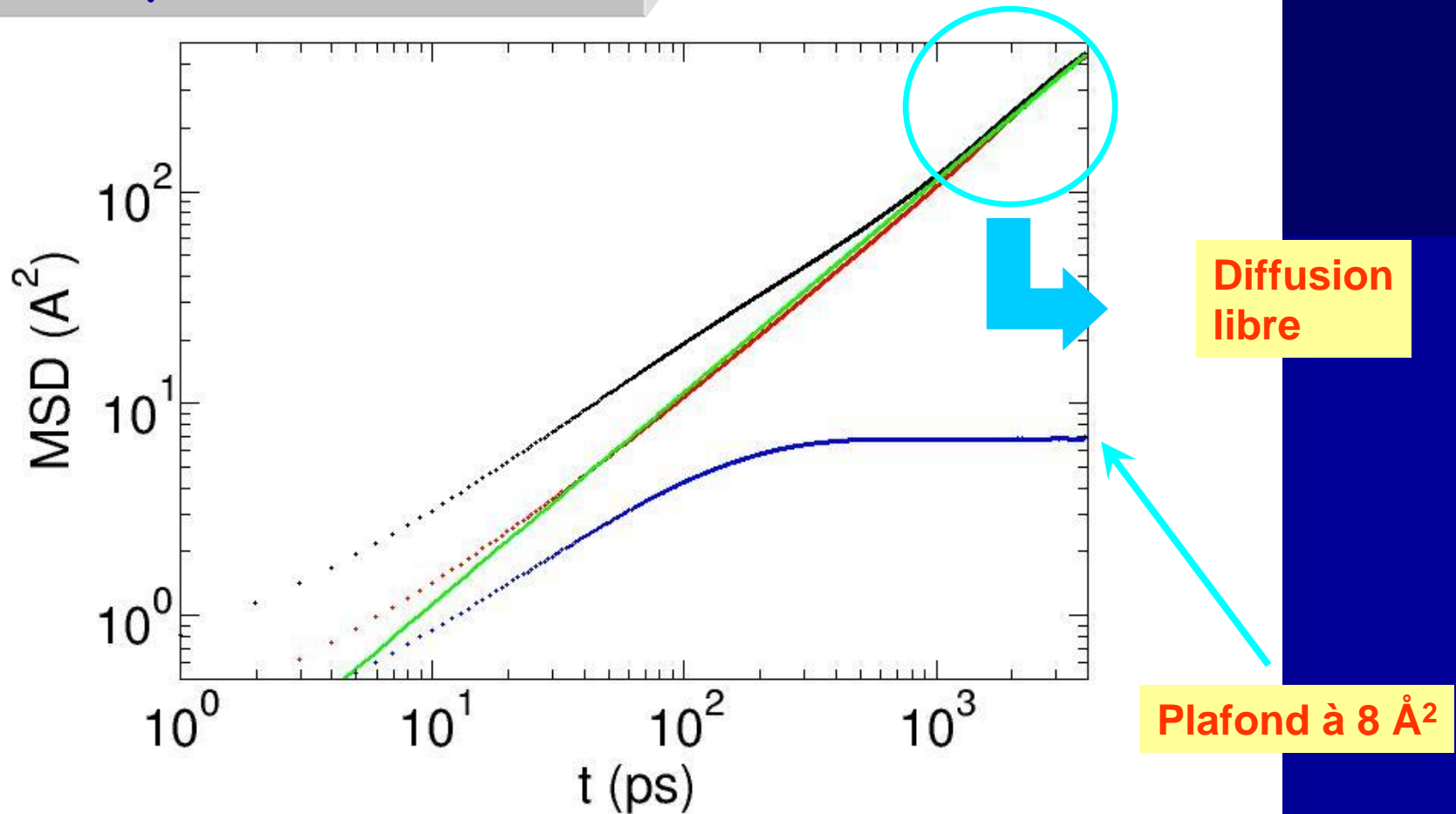


ZOOM



- **Mouvement de diffusion par sauts**
- **Ralentissement de la dynamique de l'eau**

... suite, eau dans GP

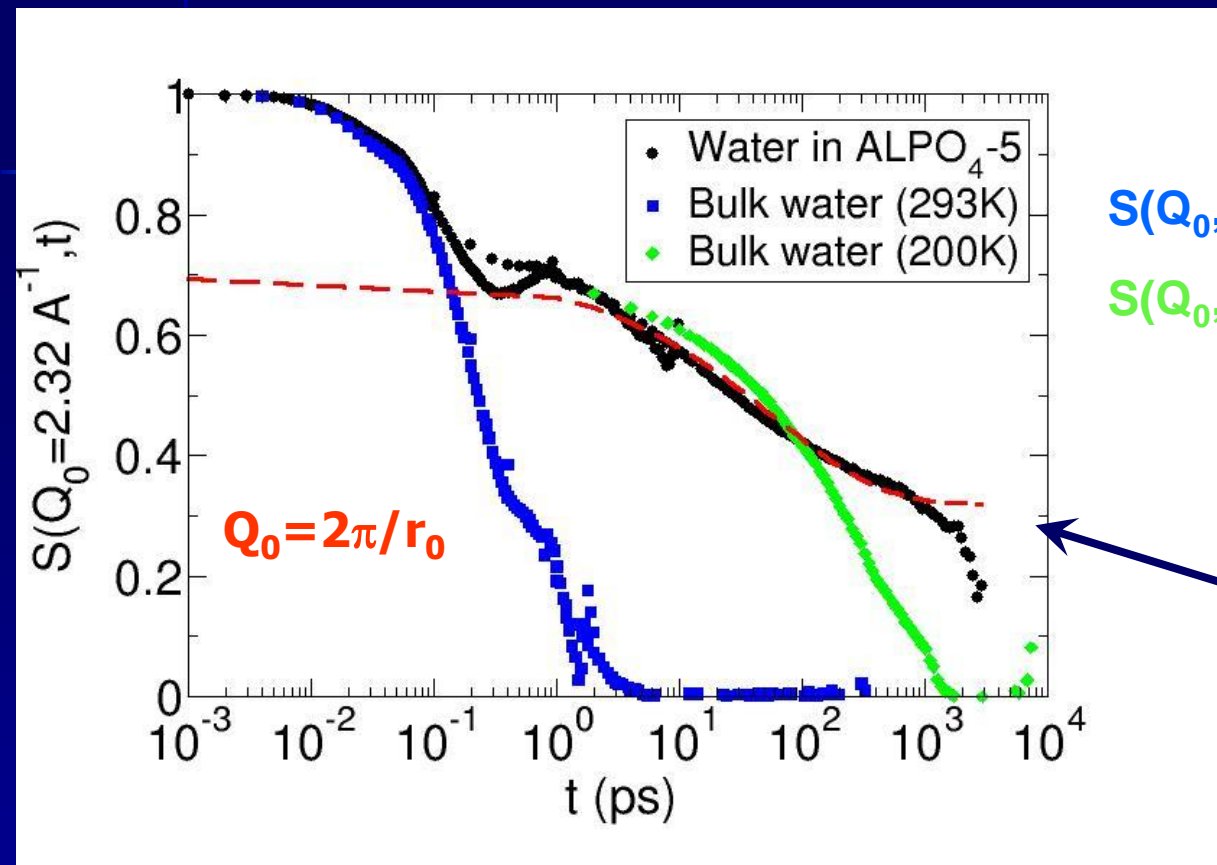


Aux temps très longs:

$$\langle z^2(t) \rangle = 2Dt \quad \text{avec } D = 8.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ (valeur exp.: } D < 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

$$\langle x^2(t) \rangle \text{ et } \langle y^2(t) \rangle \quad \text{plafonnent à } 8 \text{\AA}^2 \Rightarrow \text{rayon de diffusion} = 2.8 \text{\AA}$$

Le facteur de structure dynamique $S(Q_0, t)$



$S(Q_0, t) = \exp(-t/\tau)$ avec $\tau = 0.47 \text{ ps}$

$S(Q_0, t) = \exp(-(t/\tau)^\beta)$ avec $\tau = 201 \text{ ps}$
 $\beta = 0.504$

plateau = $0.32 \approx 480/1440$

H₂O dans GP: diffusion aux très longs temps
H₂O dans PP: absence de dynamique

Conclusion et perspectives

- Possibilité de déterminer la contribution de chaque paramètre à $F(R(\lambda))$
- Possibilité de déterminer Q_F
- Déterminer $R_{\text{vrai}}(\lambda)$ à partir de $R_{\text{app}}(\lambda)$
- Compléter l'étude structurale et dynamique des solutions de DCA
- Etudes préliminaires de DCA/solvants
de eau/AIPO
⇒ Etude du système hybride: DCA/solvant sur silice

Conclusion générale

- **Élaboration de matériaux hybrides originaux**
- **Activation en lumière visible**
- **Caractérisation d'espèces réactives de l'oxygène**

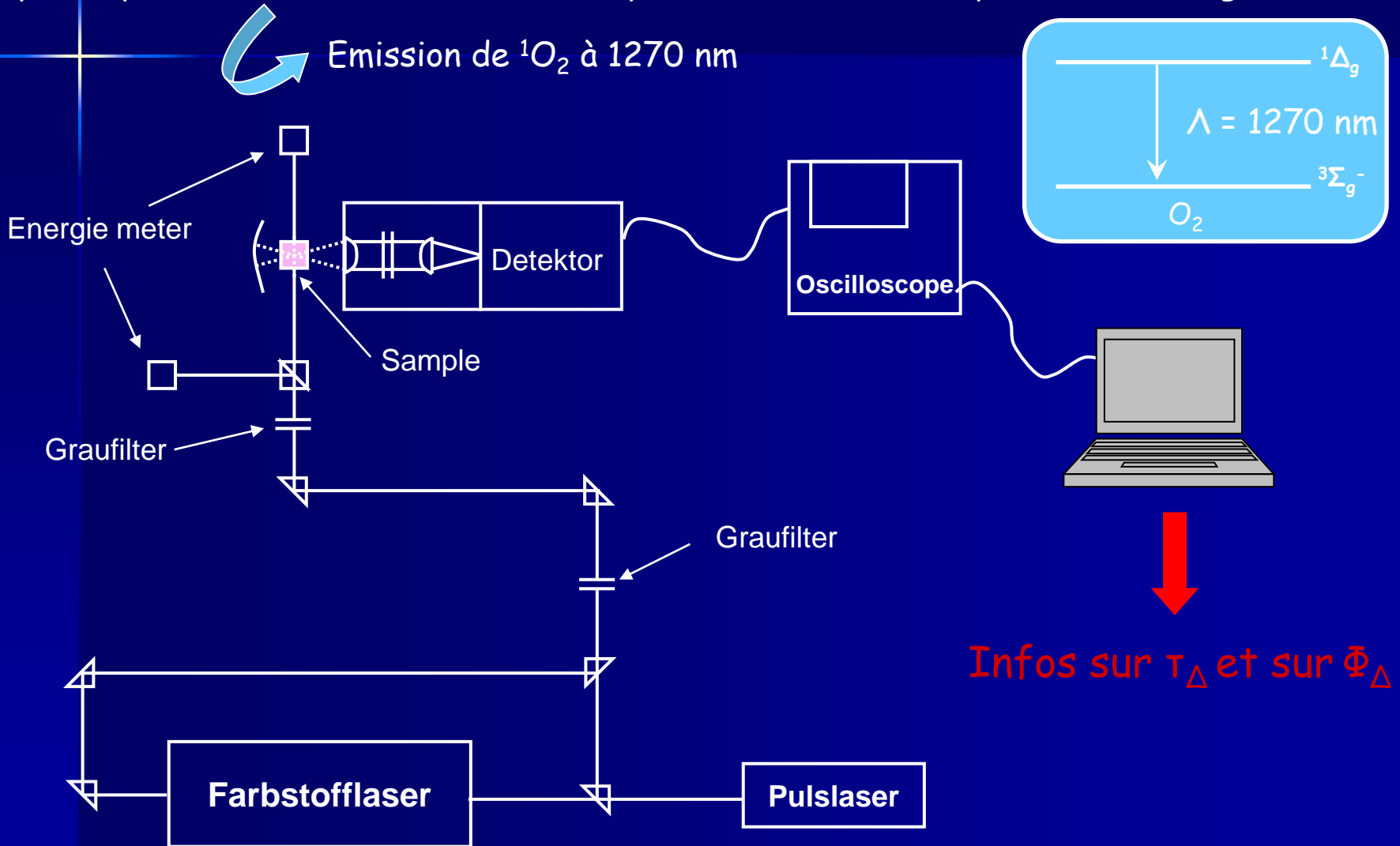
- **Mise au point de protocoles expérimentaux pour la spectroscopie électronique (DRUV et émission)**
- **Etude des interactions support-adsorbat et/ou adsorbat-adsorbat**

- **Modélisation et interprétation théorique des spectres**
- **Dynamique des adsorbats dans les milieux denses**

Merci de votre attention

Technique utilisée pour la détection de $^1\text{O}_2$

- Spectrophotométrie résolue dans le temps - détection dans le proche infrarouge



Paramètres importants pour l'étude

- Forme **parallélépipédique** (au moins 5 mm de côté)



Choix du moule crucial (cuvette de spectro 1*1 cm pour la base)

Car analyse à 90°.

- Au moins **synthèse de monolithes avec 3 absorbances différentes** pour chaque PS



Absorbance comprise entre 0,15 et 0,35 à 355 nm (longueur d'onde d'excitation du laser)

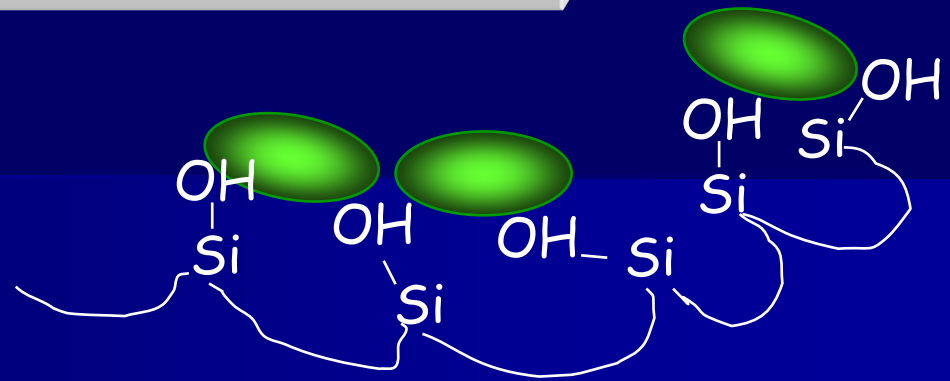
- Bonne **tenue mécanique** des monolithes sous le faisceau du laser (pas de fracturation)
- Préparation de monolithes avec un PS, producteur d' $^1\text{O}_2$ de **référence**:

Produits d'oxydation analysés après désorption dans différents solvants

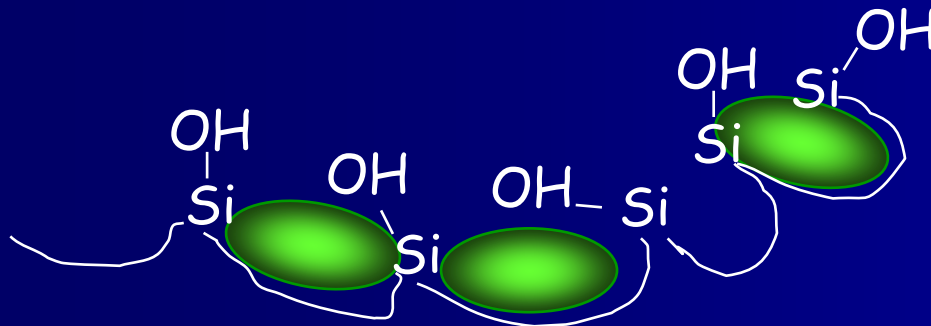
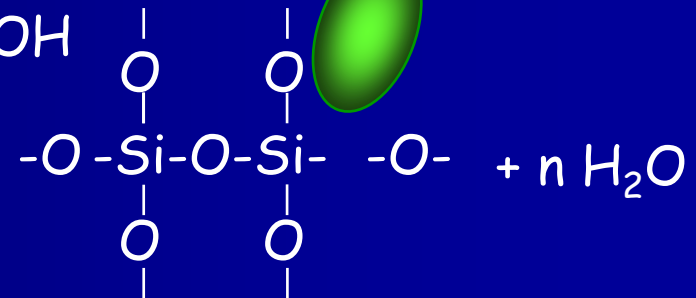
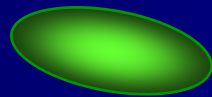
	TiO ₂ -QZ	DCA-SG
Désorption dans CH ₂ Cl ₂ (CPG)	<p>2 %</p> <p>MMTS (1,5 %)</p> <chem>CH3-S(O2)-S-CH3</chem> <p>DMSO₂ (0,5 %)</p> <p>Traces de DMSO, DMDS, Dithiapentane</p> <chem>CH3-S-CH2-S-CH3</chem>	<p>29 %</p> <p>DMSO (17 %)</p> <p>DMSO₂ (11 %)</p> <p>MMTS (1 %)</p>
Désorption dans H ₂ O (CEI)	<p>3 %</p> <p>Acétate- formiate (1 %)</p> <p>Sulfonate (1 %)</p> <p>Sulfate (1 %)</p>	<p>Methanesulfonate (trace)</p>
Effluent gazeux	<p>72 %</p> <p>DMS (67 %)</p> <p>DMDS (4 %)</p> <p>DMSO (1 %)</p>	<p>3 %</p> <p>DMS (2 %)</p> <p>DMSO (1 %)</p>

Encapsulation du photosensibilisateur dans une matrice de silice

- Liaison faible: adsorption



- Liaison faible: dopage dans un sol-gel de silice



DCA-SG

