Nancy-Université
Université Henri Poincaré

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

Toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

➢ Contact SCD Nancy 1 : theses.sciences@scd.uhp-nancy.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Faculté des Sciences et Techniques

UFR Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés (STMP)

Ecole Doctorale : SESAMES

Département de Formation Doctorale : Chimie et Physico-Chimie Moléculaires

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-Université

Spécialité : Chimie et Electrochimie Analytiques

par **Emilie SIBOTTIER**

Génération électro-assistée de films à base de silice : fonctionnalisation, mésostructuration et applications analytiques

Soutenue publiquement le 14 Novembre 2007 devant le jury composé de :

Présidente :	Dr. Christine Mousty	Directeur de Recherche, CNRS, Grenoble
Rapporteurs :	Pr. David Grosso	Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6
	Pr. Bertrand Blankert	Professeur, Université de Mons-Hainaut, Belgique
Examinateurs :	Pr. Claude Lecomte	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy
	Dr. Alain Walcarius	Directeur de Recherche, CNRS, Nancy
	Dr. Mathieu Etienne	Chargé de Recherche, CNRS, Nancy

Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME)

Unité mixte de recherche - UMR 7564

405 rue de Vandoeuvre, 54600 Villers-lès-Nancy (France)

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Alain Walcarius qui m'a accueillie au sein de l'équipe Chimie et Electrochimie Analytiques et guidée tout au long de mes recherches. Ses précieux conseils m'ont éclairée durant ces trois années de thèse. Je le remercie pour son soutien et pour m'avoir fait découvrir le monde de la recherche.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Mathieu Etienne, qui a co-encadré ma thèse, pour son intérêt constant pour mes travaux. Je le remercie pour toutes nos discussions, son aide et pour m'avoir fait partager son expérience.

Je remercie également vivement les deux rapporteurs de ce mémoire : les Professeurs David Grosso (Université Pierre et Marie Curie, Paris 6) et Bertrand Blankert (Université de Mons-Hainaut, Belgique), ainsi que le Docteur Christine Mousty (Directeur de recherche au CNRS à l'Université Joseph Fourier, Grenoble) et le Professeur Claude Lecomte (Université Henri-Poincaré, Nancy) pour avoir accepter de juger mon travail de thèse.

Je tiens à remercier Jean-Jacques Ehrhardt et Jean-Claude Block (les deux directeurs sucessifs du LCPME) de m'avoir accueillie au sein du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement.

Je remercie également les nombreuses personnes qui ont contribuées à ce travail de thèse en apportant leur compétences diverses pour la caractérisation de mes échantillons, au sein du LCPME ou de l'Université : Alain Kohler (MEB) et Jafaar Ghanbaja (MET) du Service Commun de Microscopie Electronique de l'UHP, Jean-Paul Emeraux (DRX) du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'UHP, Emmanuel Aubert (DRX en angle rasant) du Laboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques de l'UHP, Stéphan Borensztajn (MEB à effet

de champ) du Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), Jacques Lambert (XPS), Cédric Carteret (Infra-Rouge) et Fabien Gaboriaud (AFM) du LCPME.

Mes remerciements sont également adressés à Stéphanie Sayen pour m'avoir encadrée dès mon arrivée en DEA, guidée dans mes premiers pas au laboratoire et toujours conseillée judicieusement dans mon travail. Je remercie également Jérôme Cortot, Christelle Despas pour leur disponibilité à mon égard, ainsi que toutes les personnes au sein de l'équipe, Marc Hébrant et Michel Perdicakis.

Un grand merci à Christelle Efoua qui a apporté sa contribution à ce travail de thèse.

Je ne saurais oublier l'ensemble du personnel du LCPME pour leur accueil, leur sympathie durant ces quatres années passées :

Merci sincèrement à Christelle Charbaut pour les pauses papotage, rigolades, confidences et gardes bien en souvenirs le petit séjour in England!! (Bises à Camille et Thelma).

Je n'oublie pas Marie, Jacqueline, Kiki (merci commandant Cousteau pour toute l'aide informatique), Didier (je sais que tu vas lire ces lignes!!!), Gérard (l'as du bricolage), Patrick, Jérôme G, Mustapha, Khalil, Martine et Bernard (les moments passés en TP avec les étudiants), Christelle Ruh (pour les petites pauses cigarettes du matin), et tant d'autres encore...

Je tiens à saluer Jean-Paul, mon "papa" d'adoption du LCPME... Merci pour tout, le pot, les marguerites, le champagne, et n'oublies pas qu'on doit aller manger ensemble aux Vedettes !!! (Merci également à Idalina pour les bons moments partagés en dehors et bises à Anthony).

Je n'oublies pas les anciens thésards : Marie-Camille, Manu, Hugues, Cyril (je vais devoir céder la chaise verte...), Fred (roules pas trop vite!), Etienne (une petite marguerite??), Asfaw (toutes nos discussions et merci pour

ma fête de thèse à Newcastle, miaou!), Meng, Seb (vive l'éscalade au Canada!), Anne (félicitations docteur!).

Et les futurs docteurs : Stéphanie (tous nos petits maux du quotidiens partagés), Lydie (ta bonne humeur et ton accent du Sud), Lucie (fais bien attention à toi en Guyane!!), Nataliya (grosses bisous à l'Ukraine!), Benoît, Maureen, Josiane.

Merci aussi à Aurélie, de m'avoir supportée pendant la rédaction et surtout pendant la préparation de l'oral. Et Aurélie, trois lettres te seront, pour moi, toujours associées : A M et C (à toi de les remettre dans l'ordre!!).

Merci Delphine de la chimie théorique! Pour les mardi piscines, pour ton aide pour cette thèse et pour tous les bons moments passés en ville, en soirées, au téléphone, à papoter, . . . et bises à Titou et à Adèle!

Enfin, je tiens tout particulièrement à remercier mes parents qui m'ont toujours soutenue et eu confiance en moi, mes grands-parents et ma famille, Yoann et mes amis.

A mes Parents

A mes Grands-Parents

Table des matières

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE 1

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 5

CHAPITRE 1. POSITIONNEMENT DU SUJET 9

I. La silice et les matériaux à base de silice en électrochimie 9

I.1. Les matériaux à base de silice en électrochimie analytique 9

I.2. Les méthodes électrochimiques pour caractériser les matériaux à base de silice 10

I.3. Intérêt des systèmes mésoporeux 12

I.3.1). Les systèmes mésoporeux 12

I.3.2). Applications en électrochimie 13

II. Synthèse et fonctionnalisation de matériaux à base de silice 17

II.1. Le procédé sol-gel 17

II.2. Les silices fonctionnalisées 19

II.2.1). Fonctionnalisation par greffage 20

II.2.2). Fonctionnalisation par (co)condensation par le procédé sol-gel 20

II.3. Les silices mésoporeuses 22

II.3.1). Les films EISA 22

II.3.2). Fonctionnalisation 24

III. Préparation des électrodes modifiées par des matériaux à base de silice 27

III.1. Les électrodes composites 27

III.1.1). Les électrodes à pâte de carbone 27

III.1.2). Les électrodes composites céramique-carbone et les électrodes imprimées 28

III.2. Les films fins à base de silice déposés sur électrode solide 28

III.2.1). Les films sol-gel à base de silice 28

III.2.2). Les monocouches auto-assemblées 31

III.2.3). L'électrogénération de films sol-gel 32

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 35

CHAPITRE 2. ELECTROGENERATION DE FILMS A BASE DE SILICE FONCTIONNALISEE SUR OR 47

I. Introduction 47

II. Principe de formation 49

II.1. Méthode 49

II.2. Préparation d'un sol et formation d'un film 52

III. Etude approfondie du processus d'électrogénération de films sol-gel 57

III.1. La monocouche auto-assemblée de MPTMS sur or 57

III.2. Facteurs influençant les caractéristiques des films électro-déposés 61

III.2.1). Influence du temps d'électro-dépôt 61

III.2.1).a). Caractérisation de la perméabilité des films par voltampérométrie cyclique 61

III.2.1).b). Caractérisation de la morphologie des films 64

III.2.2). Influence du potentiel d'électro-dépôt 69

III.2.2).a). Suivi des variations de masse par Microbalance à Quartz 69

III.2.2).b). Mesure de l'épaisseur des films par AFM 72

III.2.3). Comparaison entre les films aminés et thiolés 75

III.3. Electro-dépôt sur support non plan et suivi in situ de la formation du film 78

IV. Caractérisations électrochimiques des processus de transfert de matière au sein des films 82

IV.1. Analyse de perméabilité par voltampérométrie en mode hydrodynamique 82

IV.1.1). Principe du mode hydrodynamique 82

IV.1.2). Caractérisation de la perméabilité des films électro-déposés 84

IV.2. Caractérisation par microscopie électrochimique à balayage 88

IV.2.1). Principe 88

IV.2.2). Caractérisation de la perméabilité de films de silice thiolée 93

V. Application en tant que capteur de Cu^{II} en milieu (hydro)alcoolique 98

V.1. Interactions des silices aminées avec le cuivre(II) 98

V.2. Optimisation des propriétés du film en vue de l'application en tant que capteur du Cu^{II} 100

V.2.1). Influence de la teneur en groupements amine 100

V.2.2). Influence du temps d'électro-dépôt 101

V.3. Application à l'analyse voltampérométrique de Cu^{II} après préconcentration 103
V.3.1). Principe de la méthode 103
V.3.2). Intérêt d'un prétraitement électrochimique du film aminé 104
V.3.3). Paramètres influençant l'étape de préconcentration 108
V.3.3).a). Influence du temps d'électro-synthèse sur les performances du capteur 108
V.3.3).b). Influence de la concentration en Cu^{II} 108
V.3.3).c). Influence du temps de préconcentration 109
V.3.3).d). Influence de la composition du milieu de préconcentration 111
V.3.3).e). Caractéristiques analytiques 112
VI. Conclusion 115
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 117

CHAPITRE 3. GENERATION ELECTRO-ASSISTEE DE FILMS SILICATES MESOSTRUCTURES ET ORIENTES 123

I. Généralités sur le procédé d'électro-dépôt en présence de tensioactif 123
I.1. Introduction 123
I.2. Conditions expérimentales utilisées pour préparer les films 126

II. Approches préliminaires : Evaluation et optimisation des différents paramètres influençant l'électro-dépôt 129
II.1. Etude qualitative : Influence de la concentration en tensioactif et du temps d'électro-dépôt sur les caractéristiques des films déposés 129
II.2. Influence du potentiel d'électro-dépôt 132
II.3. Caractérisations électrochimiques 134
II.4. Caractérisations structurales préliminaires 137
II.4.1). Caractérisation par DRX 137
II.4.2). Caractérisation par MET 139
II.5. Conclusion sur l'étude préliminaire 142

III. Préparation et caractérisation des films organisés et orientés 143
III.1. Analyses morphologiques et structurales 143
III.1.1). Influence du substrat conducteur 143
III.1.2). Homogénéité des films électro-déposés 146
III.1.3). Extraction du tensioactif 149

III.1.4). Influence de la monocouche auto-assemblée et de la fonctionnalisation par des groupements organiques 151
III.1.5). Influence de la composition du mélange sol-gel de départ 153
III.2. Etude du processus de formation et contrôle de l'épaisseur des films électro-déposés 155
III.2.1). Etude du processus de formation des films 155
III.2.2). Epaisseur des films électro-déposés 157
III.2.3). Comparaison entre les films de silice ordonnée et non-ordonnée 162
III.2.4). Influence du potentiel d'électro-dépôt 164
III.3. Analyses électrochimiques de la perméabilité des films et application en tant que capteur voltampérométrique de Cu^{II} 165
III.3.1). Perméabilité des films électrogénérés 165
III.3.1).a). Caractérisation des processus diffusionnels au sein des films 165
III.3.1).b). Effet du pH sur la perméabilité des films 169
III.3.2). Application en tant que capteur voltampérométrique de Cu^{II} 170
IV. Avantages de l'électrogénération de films à base de silice mésostructurée 173
IV.1. Electro-dépôt sur des surfaces non planes 173
IV.2. Electro-dépôt sur des parties conductrices d'un substrat hétérogène 176
IV.3. Electro-dépôt sur des fils ou des fibres 178
V. Conclusion 181
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 183

CHAPITRE 4. ELECTROGENERATION LOCALISEE DE FILMS A BASE DE SILICE 189

I. Introduction 189
II. Mode opératoire utilisé pour l'électro-dépôt localisé 193
II.1. Montage (A) : UME = CE et substrat = WE 195
II.2. Montage (B) : UME = WE et substrat = CE, et montage (C) : UME = WE_1 et substrat = WE_2 197
III. Caractérisation des dépôts localisés de silice 199
III.1. Influence des paramètres électrochimiques et de la distance de l'UME par rapport au substrat 199

III.1.1). Influence de la distance UME/substrat 200
III.1.2). Influence des trois paramètres 201
III.1.3). Influence du potentiel d'électrolyse 202
III.1.4). Epaisseur et texture d'un micro-dépôt de silice 203
III.1.5). Taille des dépôts localisés de silice 204
III.1.6). Influence de la taille de l'UME de platine 205
III.2. Faisabilité des dépôts de silice 206
III.2.1). Lignes de silice 206
III.2.2). Influence de la nature du substrat 207
III.2.2).a). Substrats conducteurs 207
III.2.2).b). Substrats isolants 207
IV. Conclusion 208
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 210

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 215

ANNEXES. METHODES ET TECHNIQUES D'ANALYSE DES FILMS ELECTROGENERES A BASE DE SILICE 223

I. Les différents types d'électrodes de travail utilisées 223
I.1. Les électrodes d'or 223
I.1.1). Les microdisques 223
I.1.2). Les électrodes d'or à usage unique : Au-CDtrodes 223
I.1.3). Les plaques d'or 225
I.2. Les autres types d'électrodes 226
I.2.1). Electrode de carbone vitreux 226
I.2.2). Electrodes d'ITO 226
I.2.3). Electrode de cuivre 227
I.3. Les ultramicroélectrodes 227
I.3.1). Les ultramicroélectrodes de fibres de carbone 228
I.3.2). Les ultramicroélectrodes de platine 228
I.3.3). Les fils d'or et de platine 229

II. Méthodes et techniques électrochimiques d'analyse en solution 230

II.1. La voltampérométrie cyclique 230

II.2. La voltampérométrie différentielle à impulsions 233

II.3. La chronoampérométrie 233

II.4. L'analyse par redissolution anodique après électrolyse 234

II.5. La microbalance à cristal de quartz électrochimique (EQCM) 235

II.6. La voltampérométrie en mode hydrodynamique 237

II.7. La microscopie électrochimique à balayage 238

III. Analyses du solide 240

III.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 240

III.2. Microscopie Electronique à Balayage à Effet de Champ (ou Haute Résolution) 240

III.3. Microscopie Electronique à Transmission (MET) 241

III.4. Microscopie à Force Atomique (AFM) 242

III.5. Diffraction des Rayons X (DRX) 242

III.5.1). En géométrie de Bragg-Brentano 242

III.5.2). En angle rasant 243

III.6. Spectrométrie de photoélectrons X (XPS) 244

IV. Partie expérimentale complémentaire 246

IV.1. Traitement quantitatif des courbes d'approche SECM obtenues au chapitre 2 246

IV.2. Conditions optimales de dépôt des films sol-gel 248

IV.2.1). Films à base de silice fonctionnalisée 248

IV.2.2). Films à base de silice ordonnée 248

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 250

Introduction générale

Introduction générale

Cette thèse consiste à étudier divers aspects d'une nouvelle voie de synthèse sol-gel : la génération électro-assistée de films à base de silice fonctionnalisée et/ou mésostructurée, ainsi que leurs applications en électrochimie analytique.

Les matériaux hybrides organo-minéraux à base de silice ont vivement retenu l'attention de la communauté des électrochimistes au cours de ces dernières années. En effet, ils combinent à la fois les propriétés intéressantes de la silice (stabilité mécanique, porosité importante, forme et taille des pores modulables) avec une réactivité induite par des groupements organiques. Ces matériaux silicatés peuvent être préparés facilement, en une seule étape, via le procédé sol-gel, par le biais de l'hydrolyse et de la (co)condensation de précurseurs de types alkoxysilane et organoalkoxysilane. Leurs propriétés chimiques et physiques intéressantes rendent ces matériaux à base de silice attractifs pour des applications analytiques (séparation, préconcentration, …). Leur utilisation en tant que modifiants d'électrodes s'avère prometteuse pour le développement de capteurs électrochimiques.

Leur implication en électrochimie nécessite cependant un contact intime avec une surface d'électrode solide. Deux stratégies principales ont été appliquées dans ce cadre : la dispersion de particules solides dans des matrices conductrices et le dépôt d'un film sol-gel à la surface d'une électrode. Cette dernière approche a été largement exploitée, et ce, grâce à la souplesse du procédé sol-gel permettant l'obtention de films fins silicatés déposés traditionnellement par spin-coating ou par dip-coating. Ces méthodes classiques de dépôts de films sol-gel sont relativement simples à mettre en œuvre et une large gamme de matériaux fonctionnalisés peut être synthétisée, mais elles restent limitées à des surfaces planes et ne peuvent être appliquées sélectivement à des substrats hétérogènes (parties conductrices et isolantes distinctes).

Dans ce cadre, une méthode de synthèse originale a été proposée par Sayen à la fin de ses travaux de thèse dans notre équipe : la génération électro-assistée de films de silice fonctionnalisée par le groupement thiol sur or[1, 2]. L'approche est basée sur la combinaison triple de la formation d'une monocouche auto-assemblée, du procédé sol-gel et du contrôle électrochimique de la polycondensation des précurseurs silylés[3]. Ceci a permis l'obtention de films sur or sans craquelures, robustes et utilisables en solution aqueuse.

Cette approche n'en étant restée, à ce stade, qu'à une démonstration de faisabilité, nous nous sommes particulièrement intéressés, dans le cadre de ce travail, à comprendre les paramètres influençant cette nouvelle voie de synthèse de films fins sol-gel à la surface d'une électrode solide. Nous l'avons également étendue à la formation de films fonctionnalisés et/ou mésostructurés et nous en discutons les intérêts potentiels en électroanalyse.

Dans un premier chapitre bibliographique, nous avons montré l'intérêt des matériaux à base de silice en électrochimie qui repose principalement sur l'utilisation et la préparation d'électrodes modifiées, ainsi que l'intérêt des méthodes électrochimiques pour caractériser ce type de matériaux. Les différents types de matériaux à base de silice sont décrits : leur mode de synthèse par le procédé sol-gel, leur fonctionnalisation, leur structure ainsi que les mises en forme possibles et leurs applications en électrochimie analytique. La préparation d'électrodes modifiées par des matériaux à base de silice peut se faire par deux méthodes : leur dispersion dans des matrices conductrices, ou le dépôt d'un film sol-gel fin sur la surface d'une électrode solide. Ce dernier aspect a été davantage discuté car il est central dans le cadre de la thèse.

Nous avons ensuite cherché, d'une part, à mieux comprendre le processus d'électrogénération de films silicatés, et d'autre part, à étendre l'approche développée par Sayen[2] à l'électro-dépôt de films à base de silice fonctionnalisée par un autre groupement organique que le groupement thiol : le groupement amine. C'est ce que nous avons abordé dans le chapitre 2, en étudiant en détail le procédé d'électrogénération, incluant la formation de la monocouche auto-assemblée (qui améliore l'adhésion du film silicaté sur la surface de l'électrode), ainsi que la morphologie et les propriétés des films à base de silice fonctionnalisée par des groupements amine ou thiol. Plusieurs paramètres influent sur la formation des films fonctionnalisés, notamment les conditions électrochimiques appliquées et la nature de l'organosilane choisi. La croissance d'un film de silice fonctionnalisée a été suivie *in situ* au cours du processus d'électro-dépôt, ceci permettant de mieux comprendre le mécanisme de formation.

La perméabilité au sein des films électro-déposés a été caractérisée qualitativement et quantitativement en mettant en œuvre des techniques telles que l'électrochimie en mode hydrodynamique et la microscopie électrochimique à balayage (SECM).

L'utilisation des électrodes modifiées par un film électro-déposé à base de silice fonctionnalisée par des groupements amine a été envisagée en tant que capteur de Cu(II) en milieu (hydro)alcoolique.

Depuis les travaux de Kresge et al.[4, 5], nous savons que l'utilisation d'un agent directeur de structure dans le milieu de synthèse permet de préparer des matériaux mésoporeux ordonnés et à grande aire spécifique, formés d'un assemblage régulier de canaux de taille monodisperse. Dans la chapitre 3, nous avons cherché à introduire une mésoporosité à l'intérieur des films sol-gel électro-déposés selon le même procédé que celui décrit au chapitre 2, en ajoutant un tensioactif dans le sol de départ. Il s'agit de savoir si le processus d'électrogénération est compatible avec la formation de films organisés, et si c'est le cas quel type de structure peut être formé.

Nous avons tout d'abord appréhendé l'effet de l'incorporation du tensioactif sur l'encapsulation des micelles au sein des films électro-déposés puis mis en évidence les caractéristiques structurales, morphologiques, électrochimiques ainsi que le mécanisme d'électro-dépôt des films à base de silice, et le contrôle de leur épaisseur. La comparaison des processus de croissance entre ce type de films et ceux non-ordonnés fonctionnalisés développés au chapitre 2 montre des différences de vitesse de dépôt.

Les films obtenus peuvent être fonctionnalisés et il paraît intéressant de mettre en parallèle l'efficacité en tant que capteur de Cu(II) d'électrodes modifiées par un film à base de silice ordonnée et non-ordonnée fonctionnalisées par des groupements amine.

La dernière partie du chapitre est consacrée à l'intérêt et aux avantages de l'électrogénération, par rapport aux techniques de dépôts sol-gel classiques (comme par exemple, l'EISA : Evaporation Induced Self Assembly).

Nous avons notamment montré que la nouvelle voie de synthèse décrite ici permet l'obtention de films mésostructurés orientés (canaux mésoporeux perpendiculaires à la surface du support, ce qui est difficile à obtenir par d'autres voies). Il est important de noter les enjeux importants reposant sur l'obtention de structures orientées perpendiculairement par rapport au substrat pour des appplications prométeuses en électroanalyse dû à l'augmentation des transferts de matière au sein des films.

Enfin, dans le chapitre 6, le procédé d'électrogénération de films à base de silice a été appliqué au dépôt localisé sur différents substrats. Le microscope électrochimique s'avère être un outil de choix. Il s'agit de montrer la faisabilité du processus d'électrogénération de

films à base de silice couplé à la SECM pour obtenir des dépôts localisés à l'échelle micrométrique (10 à 100 µm). La démarche expérimentale suivie est détaillée ainsi que la caractérisation préliminaire des dépôts de silice obtenus.

Les différentes techniques utilisées au cours de notre travail sont décrites en annexes. Elles concernent les techniques physico-chimiques de caractérisation du solide ainsi que les méthodes d'analyses électrochimiques en solution, qui ont été appliquées aux films à base de silice. La description des différents types d'électrodes auxquelles nous avons eu recours y est également donnée.

Références bibliographiques

1. Sayen, S. Réactivité de nouveaux matériaux hybrides organo-minéraux à base de silice en solution aqueuse : applications électrochimiques. Université Henri-Poincaré, Nancy 1, 2003.

2. Sayen, S.; Walcarius, A., Electro-assisted generation of functionalized silica films on gold. *Electrochem. Commun.* **2003,** 5, (4), 341-348.

3. Shacham, R.; Avnir, D.; Mandler, D., Electrodeposition of methylated sol-gel films on conducting surfaces. *Adv. Mat.* **1999,** 11, (5), 384-388.

4. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **1992,** 359, (6396), 710-712.

5. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; Mc Cullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystals templates. *J. Am. Chem. Soc.* **1992,** 114, (27), 10834-10843.

Chapitre 1.

Positionnement du sujet

Chapitre 1. Positionnement du sujet

I. La silice et les matériaux à base de silice en électrochimie

I.1. Les matériaux à base de silice en électrochimie analytique

Les électrodes modifiées sont des systèmes qui combinent une composante chimique en contact avec une surface d'électrode solide couplant ainsi les propriétés d'un modifiant à celles d'un processus redox. Ceci présente des avantages considérables (sélectivité, sensibilité) par rapport à des électrodes non-modifiées. Les premières électrodes modifiées ont été développées par le groupe de Murray[1] et ont été largement étudiées au cours de ces dernières années[2-12].

Une gamme étendue de matériaux (polymères, ligands organiques, zéolites, échangeurs d'ions, …) peut être utilisée comme modifiant d'électrode mais ce sont les matériaux silicatés qui ont retenus le plus d'attention ces derniers temps. L'émergence des électrodes modifiées par des matériaux à base de silice est également due au développement du procédé sol-gel dans de nombreux domaines de la chimie comprenant notamment l'électrochimie[2, 3, 5, 11, 13].

Effectivement, les matériaux à base de silice présentent de nombreux intérêts en électrochimie pour plusieurs raisons. Ce sont des solides inorganiques robustes qui présentent une grande surface spécifique (200 à 1500 $m^2 g^{-1}$). Une vaste variété de composants organiques peut être utilisée pour modifier la surface de la silice. En les appliquant en électrochimie, ces matériaux offrent des propriétés avantageuses de sélectivité en électroanalyse (reconnaissance ou liaison spécifiques) ou en électrocatalyse.

Au sein du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, notre groupe s'intéresse depuis plusieurs années, à la préparation, à la fonctionnalisation et à l'utilisation de ces matériaux à base de silice pour modifier des électrodes solides.

Une approche couramment développée consiste à disperser ces matériaux à base de silice (mésostructurée, fonctionnalisée, …) dans des pâtes de carbone permettant la préparation d'électrodes chimiquement modifiées[14-24]. Cette méthode permet l'utilisation de molécules relativement complexes pouvant jouer le rôle de modifiants, comme par exemple

des matériaux qui requièrent une préparation particulière (mésoporeux hybrides, …) et dont l'obtention directe sous forme d'électrode ne serait pas triviale.

Ces différents types de matériaux ont été appliqués en électroanalyse pour la détection de métaux, comme par exemple du cuivre(II) ou du mercure(II).

Le dépôt de films sol-gel fins sur la surface d'une électrode solide constitue également une nouvelle thématique de notre équipe. Les films sol-gel ouvrent à de nouvelles applications qui ne sont pas adaptées aux silices sous forme de poudre (traitements de surface, propriétés optiques spécifiques, …) et permettent de s'affranchir de la présence d'un liant (huile minérale) utilisé dans la préparation des pâtes de carbone. Des films à base de silice ordonnée[25-27] ou amorphe fonctionnalisée[28] ont été étudiés selon des modes de préparation et de dépôt différents.

I.2. Les méthodes électrochimiques pour caractériser les matériaux à base de silice

L'électrochimie peut, d'une part, être appliquée en tant que technique de caractérisation des comportements des matériaux sol-gel et des transferts de matière au sein de ceux-ci, et d'autre part, les propriétés intrinsèques des matériaux silicatés peuvent trouver des applications analytiques, en tant que capteurs, …

L'électrochimie permet l'étude des processus de transfert de matière et de charge au sein de matériaux à base de silice ainsi que de leurs applications.

Du fait de leur plus grande surface spécifique, les matériaux hybrides à base de silice mésostructurée possèdent des centres actifs beaucoup plus accessibles à des réactifs en solution que les matériaux hybrides amorphes. Ceci a été mis en évidence par des études de fixation de métaux lourds sur des matériaux silicatés mésostructurés fonctionnalisés par des groupements thiol, obtenus aussi bien par greffage post-synthèse[29-32] que par (co)condensation en une seule étape[23, 33-36].

Les phénomènes de diffusion à l'intérieur des matériaux à base de silice sont relativement rapides, et ceux d'autant plus que la silice possède une grande surface spécifique. Les méthodes classiques d'études cinétiques (suspension, prélèvement et dosage) sont inadaptées[34]. C'est ici l'électrochimie qui est beaucoup plus appropriée car elle permet un échantillonnage serré.

Il est possible d'utiliser une sonde électrochimiquement active et de suivre sa consommation au cours du temps. Par exemple, au sein du laboratoire, Etienne a mis au point une procédure où la consommation de mercure(II) par une suspension de silices fonctionnalisées (par des groupements thiol) est suivie par électrode tournante[37].

C'est Delacôte qui a repris et complété ce travail au cours de sa thèse au LCPME[38]. Il a étudié la cinétique de fixation de Hg(II) par des matériaux à base de silice mésoporeuse fonctionnalisée par des groupements thiol et a montré l'influence de la structure et de la composition des ces solides[39]. La fixation de Hg(II) par ces matériaux a été étudiée dans différentes conditions (pH, présence d'interférents, …)[40, 41]. L'étude des cinétiques de diffusion de ces matériaux mésoporeux a été réalisée par deux méthodes électrochimiques complémentaires : soit par un suivi *in situ* de la consommation de Hg(II) (procédure développée par Etienne[37]), soit par la mesure des quantités de Hg(II) fixées sur des particules immobilisées dans une électrode à pâte de carbone[23]. Il a entre autre, été démontré que les matériaux organisés induisent des processus diffusionnels moins limités que des matériaux amorphes non-organisés. Egalement, un ordre à courte distance permet une diffusion plus rapide des ions Hg^{2+} qu'un ordre à plus longue distance. Ces silices mésostructurées ont été utilisées dans le cadre du développement de capteurs ampérométriques de Hg(II).

Ces méthodes électrochimiques ont montré, lors de ce travail, leur réelle adaptation à l'étude de cinétiques de transfert de matière au sein de matériaux à base de silice.

Une des applications majeures des silices en électrochimie est l'électroanalyse (capteurs de métaux lourds, biocapteurs, …). L'efficacité du capteur dépend de la qualité de l'étape de préconcentration. Les vitesses de diffusion étant plus importantes dans les matériaux à base de silice ordonnée qu'amorphe, il paraît évident que la structure du matériau silicaté est un paramètre important pour le développement de nouveaux capteurs.

Par exemple, au LCPME, Sayen et al. ont démontré que la structure finale d'un matériau à base de silice organique-inorganique dépend des conditions de synthèse, et ceci modifie la réponse électrochimique de ces hybrides silicatés lorsqu'ils sont engagés dans une électrode à pâte de carbone[15]. Cette modification de la réponse électrochimique est reliée à l'évolution des vitesses de diffusion de l'analyte au sein du matériau mésoporeux.

I.3. Intérêt des systèmes mésoporeux

I.3.1). Les systèmes mésoporeux

D'après la nomenclature IUPAC, un matériau mésoporeux présente un diamètre de pores compris entre 2 et 50 nm. Un matériau microporeux a un diamètre de pores inférieur à 2 nm et un macroporeux supérieur à 50 nm.

En 1992, les chercheurs des laboratoires de la Mobil Oil Company sont les premiers à réaliser la synthèse de silices mésoporeuses notées MCM (Mobil Composition of Matter) qui constituent une nouvelle famille de matériaux mésoporeux inorganiques (M41S)[42, 43].

Dans le mode de synthèse, un tensioactif : le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB), est mis en œuvre comme agent directeur de structure dans le procédé sol-gel. Selon la teneur en tensioactif et le rapport des concentrations (entre celle du CTAB et celle du précurseur silicique), la silice résultante peut-être complètement amorphe, de structure hexagonale (MCM-41), cubique (MCM-48) ou lamellaire (MCM-50). Le mécanisme de synthèse de ces matériaux n'est pas encore clairement élucidé à l'heure actuelle. La figure 1.1 présente celui proposé par Kresge où le tensioactif dans le sol s'organise sous forme de micelles autours desquelles le précurseur silylé vient se condenser. L'organisation dans l'espace des micelles engendre un ordre des murs de silice à longue distance et après extraction du tensioactif, on obtient des matériaux mésoporeux à base de silice organisée.

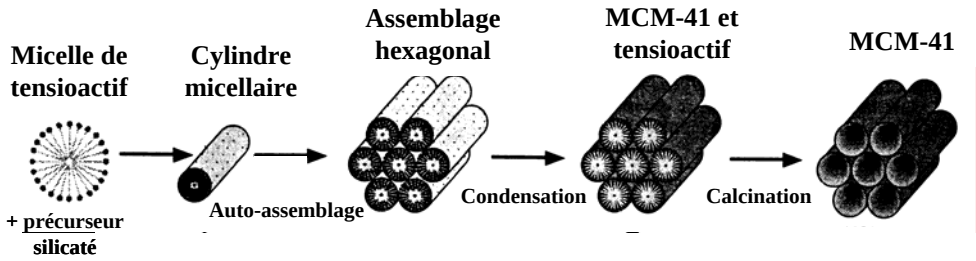


Figure 1.1 : Mécanisme simplifié de la synthèse de MCM-41 proposé par Kresge (d'après[42]).

Le mécanisme proposé aujourd'hui consisterait plutôt en un assemblage coopératif entre les micelles de tensioactif et le précurseur silicique.

Les silices mésoporeuses pures peuvent présenter trois types de structures différentes, représentées à la figure 1.2 : (A) hexagonale (arrangement hexagonal des pores), (B) cubique (arrangement tridimensionnel des pores suivant une symétrie cubique) et (C) lamellaire (empilements de feuillets de silice séparés par des bicouches de tensioactif).

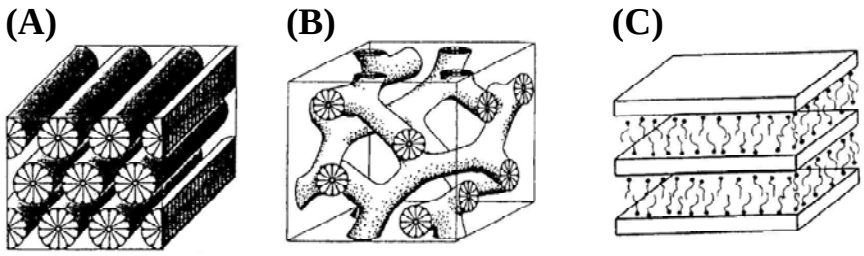


Figure 1.2 : Schématisation des différentes structures de silice mésoporeuses organisées : (A) hexagonale, (B) cubique et (C) lamellaire (d'après[42]).

Les silices mésoporeuses présentent des propriétés de surface très attrayantes.

I.3.2). Applications en électrochimie

Les matériaux mésoporeux possèdent de très grandes surfaces spécifiques après extraction du tensioactif (pouvant dépasser les 1000 m^2 g^{-1}) et leurs propriétés physiques et chimiques peuvent être modifiées en incorporant des molécules organiques à leur surface.

Les silices mésoporeuses ordonnées présentent, de ce fait, plusieurs intérêts majeurs en électrochimie[12].

- Ce sont des solides poreux robustes très accessibles possédant une grande surface active du fait de l'organisation régulière de la porosité et de la monodispersité de la taille des pores. Les murs des mésopores peuvent contenir de nombreux groupements organiques fonctionnels (attachés par liaison covalente) et les centres actifs sont accessibles rapidement à des réactifs situés en solution. Ceci est un point important en analyse par préconcentration (détection voltampérométrique après accumulation d'un analyte) car les processus de diffusion y sont déterminants[44]. Selon le choix du groupement organique, on peut obtenir des composés aux propriétés spécifiques et sélectives en fonction de l'application visée (détection sélective d'un analyte par préconcentration).

- Leur grande surface spécifique confère également aux matériaux mésoporeux des propriétés d'absorption ou encore de support solide, pour des applications notamment en catalyse hétérogène, en chromatographie, ou en séparation liquide/solide, ...

Les propriétés attractives des matériaux silicatés hybrides mésostructurés sont exploitées pour des applications électrochimiques comme l'analyse voltampérométrique après préconcentration, l'électrocatalyse, la bioélectrochimie ou encore les capteurs de gaz, dont quelques exemples sont donnés dans ce qui suit.

Analyse après préconcentration

Les électrodes modifiées peuvent être utilisées pour l'analyse de traces de métaux, en exploitant les propriétés de reconnaissance spécifique et de préconcentration du modifiant chimique en vue d'une accumulation sur la surface de l'électrode avant sa détection par électrochimie. La sélectivité de la méthode est déterminée par la réactivité du modifiant vis-à-vis de l'analyte cible, alors que la sensibilité est gouvernée par les processus de transfert de matière (contrôle cinétique) et peut être augmentée via l'utilisation de matériaux silicatés hybrides mésostructurés.

En effet, la modification de la structure d'hybrides à base de silice incorporés dans une électrode à pâte de carbone influe sur la sensibilité de l'électrode modifiée. Ceci a été montré pour la détection de Cu^{2+} au moyen d'électrodes modifiées par des ligands amine immobilisés par des polysiloxanes de différentes structures[14], ou pour la détection de Hg^{2+} par des gels de silice amorphe ou des matériaux de types MCM-41 fonctionnalisés par des groupements thiol[16], ou encore par des silices fonctionnalisées par des groupements thiol présentant différents degrés d'organisation[15].

Les capteurs présentent une plus grande sensibilité lorsque l'électrode est modifiée par des silices mésostructurées que par des gels amorphes fonctionnalisés.

La détection simultanée de Cd^{2+}, Co^{2+} et Pb^{2+} a été obtenue par le groupe de Lin[45] en utilisant des électrodes à pâte de carbone modifiées par des silices fonctionnalisées par l'acide carbamoylphosphine.

D'autres types de matériaux mésoporeux fonctionnalisés ont permis de modifier des électrodes à pâte de carbone. La détection de Cu^{2+} a été réalisée par des électrodes modifiées par des silices fonctionnalisées par des groupements carnosine[21]. L'oxydation des thiols en groupements acide sulfonique ($-SO_3H$) a été étudiée pour constituer un échangeur d'ions solide et acide[18].

Electrocatalyse

Les électrodes modifiées trouvent des applications en électrocatalyse car elles permettent d'accélérer les processus de transfert de charge. Les matériaux à base de silice ont été utilisés comme supports pour différents types d'électrocatalyses (médiateurs de transfert de charge, nanoparticules ou couches de métaux ou d'oxydes de métaux, …)[2, 6, 13, 44]. Des études électrocatalytiques menées grâce à des matériaux silicatés mésostructurés se sont développées[46-48].

Par exemple, l'incorporation des ces matériaux dans des électrodes à pâte de carbone conduit à une catalyse efficace de la réduction des espèces ClO_3^- et BrO_3^-, stable à long terme[46].

Bioélectrochimie

Ces matériaux mésostructurés trouvent des applications dans le domaine des biocapteurs et plus particulièrement des biocapteurs électrochimiques[5, 10]. Un biocapteur est constitué d'un système de détection biologique, d'un transducteur qui réagit à la reconnaissance biologique par la modification d'un paramètre physicochimique et d'un système de mesure de l'information physicochimique. Les matériaux silicatés peuvent servir de support solide aux différents constituants chimiques et biochimiques du biocapteur, permettant leur mise en œuvre en électrochimie.

Par exemple, le cytochrome c a été encapsulé et immobilisé au sein de matériaux mésostructurés de type MCM-48 et SBA-15 (par simple imprégnation suivie d'une silylation des pores)[49]. La structure du matériau a une influence sur l'encapsulation de la molécule biologique qui garde son activité redox.

L'hémoglobine a été encapsulée au sein d'une matrice de silice mésoporeuse hexagonale pour modifier la surface d'une électrode de carbone vitreux. L'hémoglobine conserve son activité enzymatique. Le biocapteur électrochimique résultant a permis la détection ampérométrique de peroxyde d'hydrogène et des ions nitrates pour des concentrations micromolaires[50].

Capteurs de gaz

Des films fins à base de silice mésostructurée sont déposés sur des substrats de silicium ou d'alumine Al_2O_3 à partir d'un sol contenant un précurseur silylé mélangé au tensioactif CTAB[51-54]. Après extraction du tensioactif par calcination, les électrodes modifiées ont été appliquées à la détection ampérométrique de vapeurs d'eau[51, 54] ou d'alcool[52, 53]. La bonne sensibilité des capteurs ainsi développés est due à un accès aisé pour la matrice mésoporeuse à l'environnement extérieur.

II. Synthèse et fonctionnalisation de matériaux à base de silice

La silice peut être cristalline ou amorphe et existe sous des formes variées. La grande diversité des matériaux à base de silice permet, en fonction l'application visée, de choisir les propriétés d'un solide donné. De part leur squelette inorganique, ces matériaux à base de silice sont robustes et stables mécaniquement. De nombreux sites actifs sont présents à leur surface, comme les groupements silanol (≡Si-OH) ou les groupements siloxane (≡Si-O-Si≡). Les silices de synthèse sont souvent obtenues par une méthode de « chimie douce » appelée procédé sol-gel.

II.1. Le procédé sol-gel

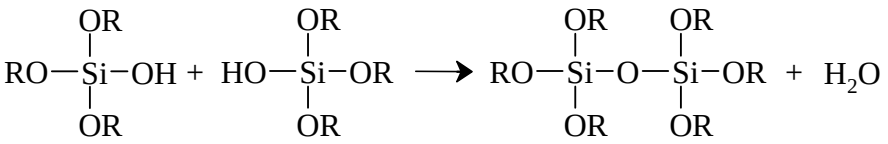
Le procédé sol-gel a été décrit en détail par Brinker et Scherer[55] en 1990. C'est une méthode de synthèse par (co)polymérisation ou (co)polycondensation inorganique constituée d'une étape d'hydrolyse et d'une étape de condensation, à partir, le plus souvent, de précurseurs de types alkoxysilanes de formule générale $Si(OR)_4$, où R représente un groupement alkyle. Les tétraalkoxysilanes les plus couramment utilisés sont le tétraméthoxysilane $Si(OCH_3)_4$ et le tétraéthoxysilane $Si(OCH_2H_5)_4$, respectivement abrégés TMOS et TEOS dans la littérature. Il existe d'autres modes de synthèse par voie sol-gel (par exemple, à partir de solutions de silicate de sodium) que nous ne décrirons pas dans ce paragraphe.

Les alkoxysilanes étant peu solubles dans l'eau, on utilise un alcool comme (co)solvant afin d'homogénéiser le mélange et d'éviter les séparations de phases.

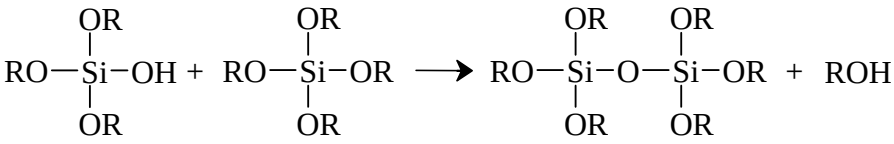
Les étapes d'hydrolyse et de condensation peuvent être successives mais, la plupart du temps, la condensation commence avant que l'hydrolyse soit complète.

L'étape d'hydrolyse, qui est schématisée par l'équation (1.1), peut donner lieu, suivant le degré d'hydrolyse, à la présence d'espèces $Si(OR)_4$, $Si(OR)_3(OH)$, $Si(OR)_2(OH)_2$, $Si(OR)(OH)_3$, ou $Si(OH)_4$. Celles-ci peuvent réagir entre elles par condensation, selon les équations (1.2), (1.3) et (1.4).

$$Si(OR)_4 + nH_2O \rightarrow Si(OR)_{4-n}(OH)_n + nROH \qquad \text{(Eq. 1.1)}$$



(Eq. 1.2)



(Eq. 1.3)

$$2(SiOR)_{4-n}(OH)_n \rightarrow (Si(OR)_{4-n}(OH)_{n-1})_2O + H_2O \qquad \text{(Eq. 1.4)}$$

L'étape de condensation, dont le principe général est représenté par l'équation (1.4), donne lieu à la formation de liaisons siloxane Si-O-Si. Une telle liaison peut être formée soit par réaction entre deux groupements silanol en libérant une molécule d'eau (équation (1.2)), soit par réaction entre un groupement silanol et un groupement alkoxy avec génération d'alcool (équation (1.3)).

La polymérisation des précurseurs alkoxysilanes forme un sol (solution colloïdale) puis s'étend pour donner un gel de silice.

Les réactions d'hydrolyse et de condensation sont plus rapides et complètes lorsqu'un catalyseur est utilisé au cours de la synthèse sol-gel. Les vitesses de ces deux processus sont très importantes, elles sont fortement dépendantes du pH et déterminent la structure des espèces obtenues. Le pH du milieu de synthèse est un des facteurs qui a une influence sur la structure du matériau final. En effet, quand l'hydrolyse est catalysée en milieu acide (avec un optimum proche de pH 3), il se forme des espèces peu ramifiées. Par contre, quand la condensation est favorisée en milieu basique (avec un optimum à pH 8), c'est la formation d'espèces très ramifiées qui est privilégiée.

Le gel de silice obtenu peut encore évoluer au niveau de sa structure et des ses propriétés.

Le phénomène de vieillissement est dû à la poursuite des réactions de polycondensation dans le gel formé (solide renfermant encore du solvant), en raison du solvant non évaporé resté piégé à l'intérieur de la structure. Des liaisons siloxanes peuvent encore se former ce qui conduit à un renforcement et à une densification progressive du matériau. Il peut également apparaître au cours de cette étape des fissures liées aux différentes tensions résultant de la condensation capillaire et du rétrécissement des pores.

L'étape de séchage correspond à l'évaporation du solvant proprement dite. Celle-ci s'avère également délicate car elle peut aussi engendrer des fissures et des changements au niveau du volume, du poids, ou encore de la structure du matériau final.

Une densification de la silice peut être obtenue par un traitement thermique qui va consolider le système à base de silice.

II.2. Les silices fonctionnalisées

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de silice sont souvent classés en deux catégories[56] :

- Les matériaux de classe I : les liaisons entre les phases organiques et inorganiques sont des interactions faibles (liaisons hydrogène, Van der Waals, forces électrostatiques). Ces matériaux peuvent facilement perdre leurs groupements fonctionnels.
- Les matériaux de classe II : les composantes organiques et inorganiques sont fortement attachées par formation de liaisons covalentes Si-C chimiquement stables et non hydrolysables.

Nous nous intéressons ici à la préparation de matériaux silicatés hybrides de classe II via le procédé sol-gel. Les matériaux combinent la stabilité mécanique de la matrice inorganique avec la modification possible par des groupements organiques fortement liés au support.

La réactivité en solution des groupements silanol peut être exploitée afin de modifier chimiquement la surface des matériaux à base de silice, qu'ils soient amorphes ou ordonnés. Des groupements organiques peuvent être liés à la surface de la silice et ainsi modifier les propriétés physiques et chimiques du matériau initial. Ainsi, l'association, au sein de la silice modifiée, d'une composante inorganique (matrice silicique) poreuse, stable et rigide, et d'une composante organique avec sa réactivité spécifique, permet de développer un grand nombre d'applications[4].

Le couplage du squelette silicique inorganique avec une fonction organique peut se faire suivant plusieurs méthodes.

II.2.1). Fonctionnalisation par greffage

C'est une modification de surface post-synthèse. Le mode de fonctionnalisation par greffage a été étudié en détail par Vansant et al.[57]. Ils se sont surtout intéressés à la fixation de groupements amine sur gels de silice en utilisant l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES).

Les hybrides organo-minéraux peuvent être obtenus en plusieurs étapes. Tout d'abord, le squelette silylé est synthétisé, par exemple par le procédé sol-gel. Ensuite, l'étape de silylation permet la formation d'une liaison covalente par condensation entre les groupements silanol de surface de la silice et un silane portant une fonction organique. Le silane de départ peut-être un organoalkoxysilane ($(R'O)SiR_3$ avec R' une chaîne alkyle et R un groupement organique) ou un chlorosilane ($ClSiR_3$). On peut ainsi obtenir un matériau à base de silice fonctionnalisée par le groupement R' comme le montre la figure 1.3.

La fonctionnalisation par greffage peut se faire aussi bien sur des matériaux à base de silice amorphe ou ordonnée.

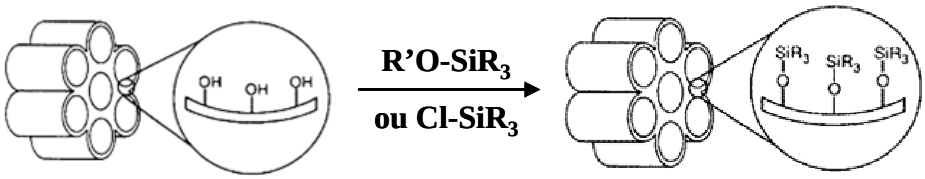


Figure 1.3 : Exemple de greffage post synthèse d'une MCM-41 (d'après[58]).

II.2.2). Fonctionnalisation par (co)condensation par le procédé sol-gel

Un atout du procédé sol-gel est la possibilité d'obtenir des hybrides organo-minéraux. En ajoutant aux précurseurs tétraalkoxysilanes $Si(OR)_4$ de départ, un organotrialkoxysilane de formule générale $R'Si(OR)_3$, (R' est une chaîne alkyle terminée par un groupement organique), on permet l'insertion de groupements fonctionnels par liaison covalente à la structure silicique, pendant la synthèse. Les étapes d'hydrolyse et de condensation sont alors représentées par les équations (1.5) et (1.6) respectivement.

$$R'Si(OR)_3 + nH_2O \rightarrow R'Si(OR)_{3-n}(OH)_n + nROH \qquad \text{(Eq. 1.5)}$$

$$R'Si(OR)_{3-n}(OH)_n + Si(OR)_{4-n}(OH)_n \rightarrow R'Si(OR)_{3-n}(OH)_{(n-1)}OSi(OR)_{4-n}(OH)_{(n-1)} + H_2O \qquad \text{(Eq. 1.6)}$$

La liaison Si-R' étant non hydrolysable, le matériau hybride obtenu présente une bonne stabilité.

Il est également possible de modifier organiquement des silices mésoporeuses (type MCM) en ajoutant un tensioactif dans le milieu de départ. Les premières synthèses de ce type ont été réalisées en 1996 par Mann[59] et Macquarrie[60]. La variation des conditions de synthèse a permis depuis d'obtenir une gamme de matériaux présentant des structures et des fonctions organiques variées.

Par cette méthode, on peut aussi introduire plusieurs fonctions organiques en même temps, mais la distribution des groupements est alors non contrôlée.

Ce procédé conduit ainsi à la préparation en une seule étape de matériaux à base de silice directement fonctionnalisée possédant une structure amorphe ou ordonnée (figure 1.4).

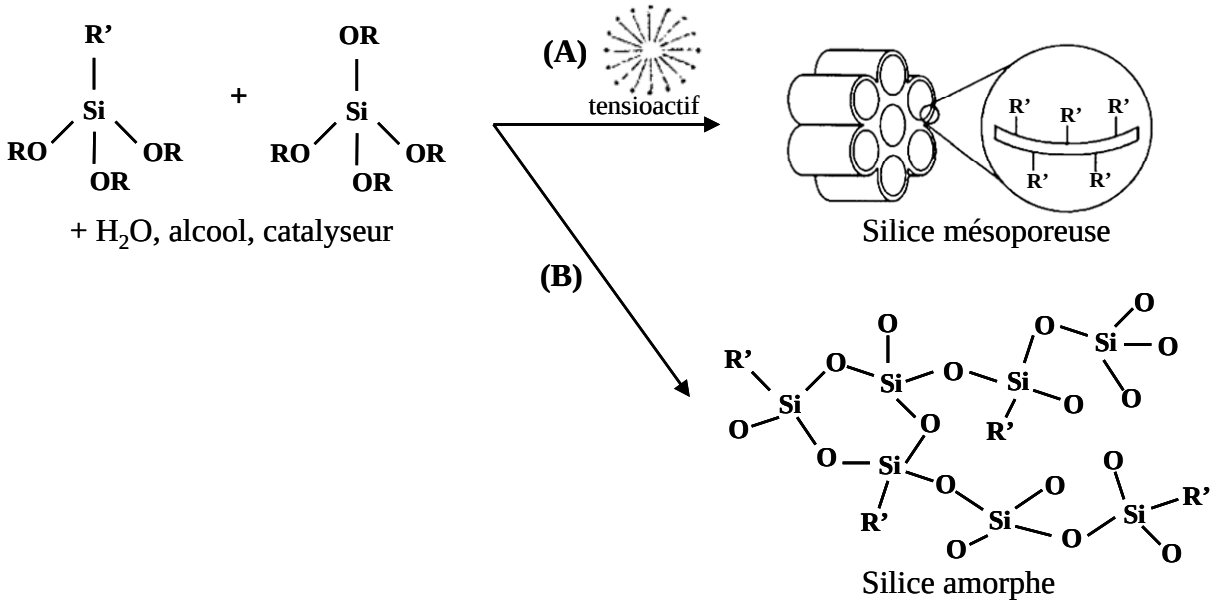


Figure 1.4 : Schématisation de la synthèse par (co)condensation (A) en présence de tensioactif et (B) en absence de tensioactif (d'après[58]).

Sanchez a passé en revue l'obtention par le procédé sol-gel et les propriétés de nanocomposites hybrides organiques-inorganiques[61-65].

En variant certains paramètres tels que la température, le pH, le type de catalyseur ou les concentrations, une large gamme de matériaux aux propriétés et structures différentes peut être envisagée.

II.3. Les silices mésoporeuses

Compte tenu de la souplesse du procédé sol-gel, les solides mésostructurés peuvent être préparés et se présenter sous différentes morphologies : poudres, particules de taille nano- ou micrométriques, sphères, fibres, films, monolithes, [66, 67] … La revue de Zhao donne un aperçu des différentes possibilités de mises en forme de ces matériaux mésostructurés[68]. Ces types de matériaux trouvent des applications diverses dans des domaines variés allant de la physique à la biologie[69].

II.3.1). Les films EISA

Les films fins sont d'un grand intérêt car ils présentent une morphologie adaptée à des applications dans les domaines de l'optique, de l'électronique, de l'électrochimie, ou pour les procédés de séparation[67, 70].

Au départ, les films à base de silice mésoporeuse étaient synthétisés à l'interface air/eau[71] ou air/huile[72].

En 1999, Brinker et al. ont proposé une nouvelle méthode permettant la synthèse de films fins mésostructurés sur support solide appelée « Evaporation Induced Self Assembly » (EISA)[73] dont Grosso et Sanchez ont développé la théorie[74]. Le principe de ce procédé repose sur l'auto-assemblage du tensioactif et de la silice dans une mésophase du film fin par évaporation du solvant (alcool) par spin-coating, dip-coating ou ink-jet printing[69, 74].

Les films sont le plus généralement préparés à partir du précurseur silylé TEOS, du tensioactif CTAB, en catalyse acide (HCl) et avec l'eau et un alcool comme solvants. L'illustration de la formation d'un film mésostructuré par EISA est donnée à la figure 1.5. Dès qu'une couche du sol de départ est déposée sur le substrat, les composants volatils (par exemple, EtOH, H_2O et HCl) commencent à s'évaporer à l'interface air/film. Cette étape d'évaporation entraîne un enrichissement progressif mais rapide en molécules silylées et en surfactant. Quand le tensioactif a atteint la concentration micellaire critique (cmc), les micelles commencent à se former et une éventuelle mésostructure peut à apparaître. Avant que la mésostructure finale ne soit atteinte, la matrice silicatée n'est pas encore complètement condensée. Pendant cette période appelée « Modulable Steady State » (MSS), il est possible de « sélectionner » le type de mésostructure finale en variant les conditions atmosphériques (humidité relative : RH). Enfin, la matrice inorganique est stabilisée et la porosité libérée.

Ainsi, la structure finale du film dépend de trois paramètres : le rapport molaire CTAB/TEOS, la nature chimique du précurseur inorganique et l'humidité relative (où a lieu l'évaporation). Le premier paramètre est contrôlé pendant la préparation du sol, le second est fixé par les conditions sol-gel, et le troisième paramètre est beaucoup plus délicat à maîtriser car plusieurs phénomènes entrent en jeu (viscosité, condensation, …).

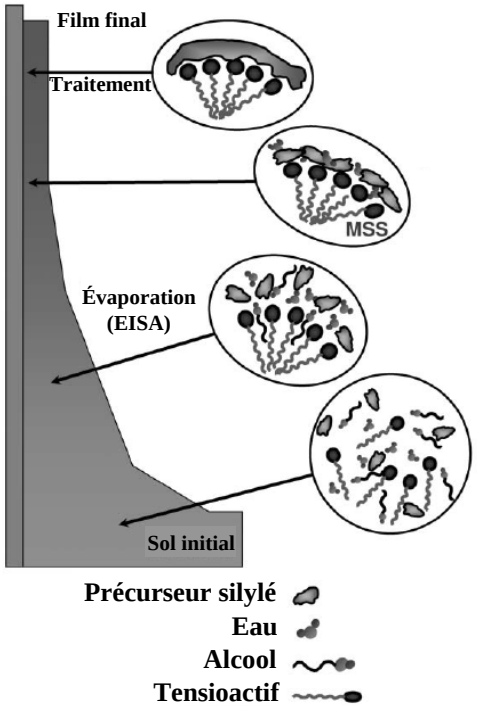


Figure 1.5 : Illustration des différentes étapes (EISA) menant à la formation d'un film de silice mésostructurée par dip-coating (d'après[69]).

Durant l'étape de MSS (juste après l'évaporation), l'eau et le solvant sont en équilibre avec l'environnement et la structure finale est stabilisée. Un diagramme de pseudo-phase est donné en exemple à la figure 1.6 pour le système [$SiO_x(OH)_y$-H_2O-EtOH-CTAB].

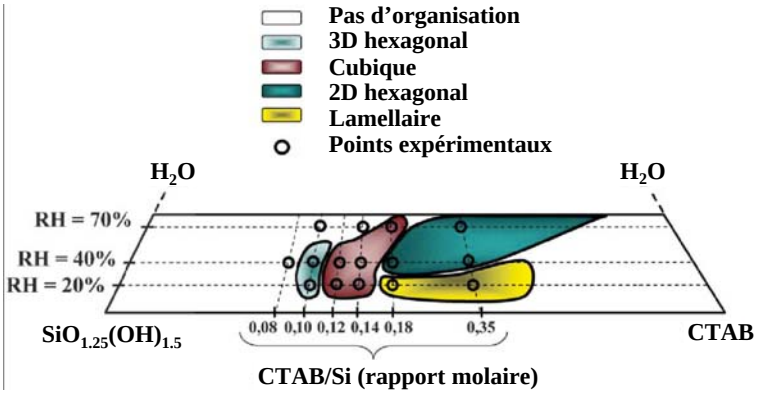


Figure 1.6 : Diagramme adapté pour l'EISA des textures de la phase MSS établit pour le système CTAB/$SiO_{1,25}(OH)_{1,5}$/EtOH/H_2O (en %) (d'après[74]).

Les films à base de silice ordonnée peuvent être fonctionnalisés par des groupements organiques. Sanchez et al. passent en revue[70] les organosilanes qui ont été utilisés pour la fonctionnalisation, les conditions de synthèse ainsi que les mésostructures des films, leurs propriétés et leurs applications. Par exemple, des films à base de silice ordonnée synthétisés par (co)condensation à partir des organosilanes méthyltriméthoxysilane[75], 3-mercaptopropyltriméthoxysilane, phényltriéthoxysilane, 3-aminopropyltriéthoxysilane, propyltriméthoxysilane, isocyanatoopropyltriméthoxysilane,[76] … ont été appliquées à la catalyse, en tant que capteurs ou pour la séparation, …

Des films à base de silice ordonnée peuvent être obtenus en utilisant plusieurs types de tensioactif permettant ainsi l'obtention de structures différentes[77] et le contrôle du matériau déposé.

D'autres tensioactifs que le CTAB peuvent être utilisés pour la synthèse de films à base de silice ordonnée par EISA : par exemple, un copolymère triblock[78] (Pluronic P123 : $PEO_{20}PPO_{70}PEO_{20}$) ou un copolymère diblock[79, 80] (Brij) ont été mélangés avec TEOS pour l'EISA.

Ogawa et al. ont déposé des films de silice ordonnée par « trempage » à partir d'un sol composé de TEOS (source de silice) et du tensioactif cationique CTACl (chlorure de cétyltriméthylammonium) en catalyse basique (milieu ammoniacal)[81, 82].

Un tensioactif non-ionique, le pluronic F127 qui est un copolymère triblock ($PEO_{106}PPO_{70}PEO_{106}$), a été utilisé comme agent structurant (en présence du précurseur silylé TEOS et en catalyse acide) dans le cadre de la synthèse de films mésostructurés[83-87].Les films sont déposés sur différents substrats par dip-coating[83, 85-87] ou par spin-coating[84].

Par exemple, les films à base de silice organisée en un réseau cubique et fonctionnalisée par des groupements thiol[84] ont été appliqué à la détection des espèces Pb^{2+}.

II.3.2). Fonctionnalisation

La fonctionnalisation des matériaux mésoporeux à base de silice peut être réalisée selon deux voies différentes (comme nous l'avons vu précédemment) schématisées à la figure 1.7.

➢ Post-fonctionnalisation : l'organosilane est greffé sur le support mésoporeux pré-synthétisé (A).

➢ Pré-fonctionnalisation : le matériau est obtenu en une seule étape via le procédé sol-gel par (co)condensation d'un alkoxysilane et d'un(des) organoalkoxysilane(s). Ce mode de synthèse conduit à une répartition des groupements fonctionnels beaucoup plus uniforme au sein des murs de silice que par greffage.

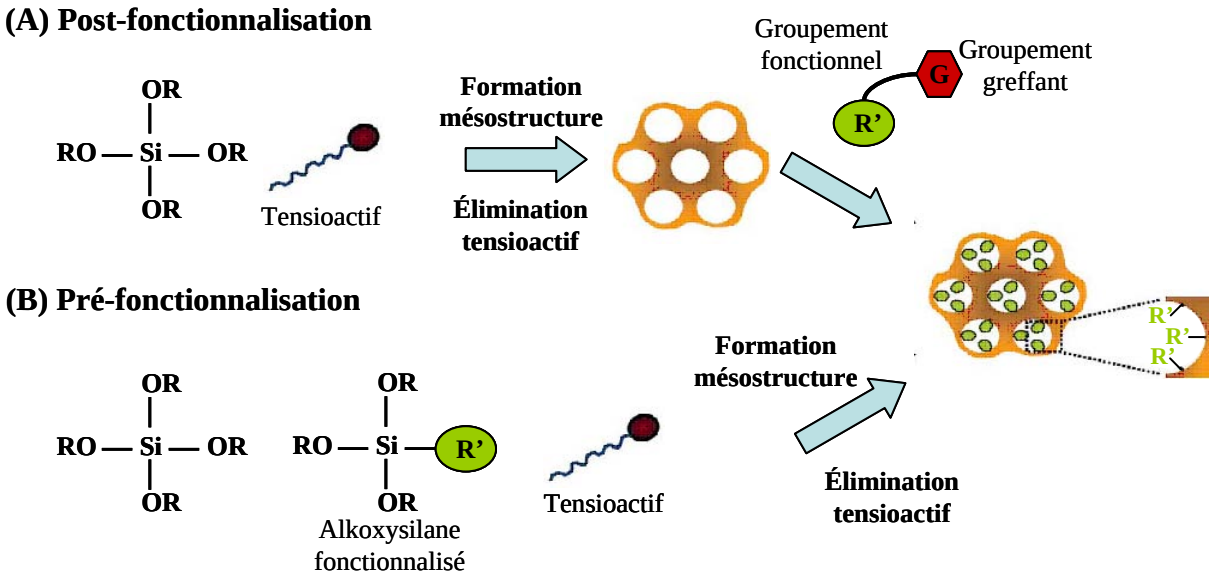


Figure 1.7 : Méthodes de (A) post-fonctionnalisation et (B) pré-fonctionnalisation pour la synthèse de matériaux hybrides mésoporeux.

Il est donc possible de fonctionnaliser ces matériaux mésoporeux par des groupements organiques[88]. Cette modification a été réalisée par greffage post-synthèse par différents groupements organiques (thiol, amine, fonction époxyde, …) mais conduit à une répartition des fonctions organiques inhomogène et à une diminution de la taille des pores[58]. La seconde alternative est la fonctionnalisation par (co)condensation qui conduit à une distribution des groupements organiques beaucoup plus uniforme dans toute la structure silicatée.

Un grand nombre de travaux portent sur la fonctionnalisation par les groupements aminopropyle et mercaptopropyle, ces précurseurs organosilylés étant facilement disponibles (sous les formes aminopropyltriéthoxysilane : APTES ou mercaptopropyltriméthoxysilane : MPTMS). Ces différentes études ont été reprises et complétées dans les thèses de Etienne[89], Sayen[90] et Delacôte[38].

Etienne, lors de sa thèse au LCPME,[89] a réalisé la synthèse en une seule étape de billes de silices monodisperses, mésoporeuses à structure ordonnée, et fonctionnalisées[66].

La fonctionnalisation par le groupement aminopropyle des matériaux mésoporeux a été réalisée[14, 91]. Les silices aminopropylées sont utilisées pour leurs propriétés de sorption, particulièrement pour la fixation de Cu(II)[14, 20].

D'autre part, les applications principales des hybrides organiques-inorganiques fonctionnalisés par des groupements thiol traitent de la complexation vis-à-vis du cation métallique Hg(II)[38, 41, 89, 90].

La synthèse de matériaux hybrides organiques-inorganiques par (co)condensation d'un précurseur organosilylé de type $(R'O)_3Si\text{-}R\text{-}Si\text{-}(OR')_3$ entraîne une incorporation homogène des groupements organiques par liaison covalente dans le réseau tridimensionnel du matériau. Ces dérivés silylés mésostructurés sont une nouvelle classe de matériaux hybrides organo-minéraux appelés Periodic Mesoporous Organosilias (PMOs) dans lesquels les groupements organiques sont intégrés au réseau de silice. Les premières synthèse de PMO ont été réalisées en 1999 par trois groupes différents[92-94].

III. Préparation des électrodes modifiées par des matériaux à base de silice

Les matériaux à base de silice sont des isolants électriques, il est donc nécessaire de les mettre en contact intime avec un matériau conducteur (surface d'électrode) afin de pouvoir les exploiter en électrochimie.

Il est possible d'obtenir des électrodes modifiées par des matériaux à base de silice, soit en les dispersant au sein d'une matrice composite conductrice, soit par dépôt d'un film sol-gel fin à la surface d'une électrode solide. Une grande diversité d'électrodes modifiées par des matériaux à base de silice, le plus souvent obtenues par ces deux méthodes, ont été décrites et étudiées. Walcarius a réalisé plusieurs mises au point synthétisant les avancées, la préparation et la caractérisation des électrodes modifiées par des matériaux à base de silice[10, 11, 44]. Les électrodes modifiées peuvent ainsi être classées de la manière suivante.

III.1. Les électrodes composites

III.1.1). Les électrodes à pâte de carbone

Les électrodes à pâte de carbone sont obtenues en dispersant la silice dans une matrice conductrice constituée de particules de graphite maintenues par un liant qui peut être de la paraffine ou de l'huile minérale[95] comme le montre la figure 1.8.

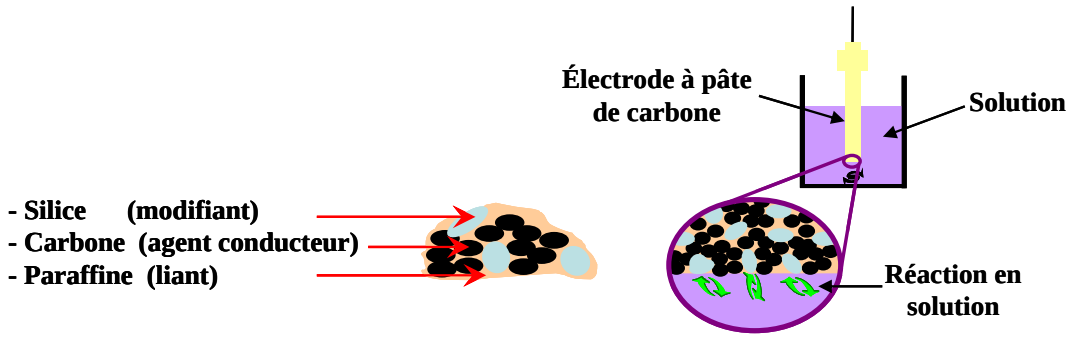


Figure 1.8 : Représentation d'une électrode à pâte de carbone.

Cette méthode a été appliquée à la formation d'électrodes à pâte de carbone composées de différents types de silice aussi bien pure que chimiquement modifiée. Les applications concernent les électrodes à pâte de carbone composée de silice

non-modifiée[22, 24, 96], de silice fonctionnalisée par des groupements organiques, ou encore de gels de silice recouverts d'une couche inorganique.

L'application électrochimique principale des électrodes à pâte de carbone à base de silice modifiée est l'électroanalyse (détection et quantification d'espèces électroactives en solution, comme par exemple, les métaux).

Par exemple, des électrodes à pâte de carbone à base de silice modifiée par des groupements amine[20, 91, 97] ou carnosine[21] ont permis la détection des espèces Cu(II) en solution. La détection des espèces Hg(II) a elle été possible grâce à des électrodes à pâte de carbone modifiées par des silices fonctionnalisées par des groupements thiol[15, 16] et certaines espèces du mercure peuvent être fixées sélectivement par des silices modifiées par des groupements amine[40].

III.1.2). Les électrodes composites céramique-carbone et les électrodes imprimées

Les électrodes composites céramique-carbone (CCEs) ont été développées par le groupe de Lev[98, 99] en 1994. Elles sont préparées en dispersant de la poudre de carbone dans le sol de synthèse avant la gélification. On obtient alors une matrice robuste de silice dans laquelle des particules de carbone interconnectées sont immobilisées.

Ces électrodes composites céramique-carbone peuvent être obtenues sous diverses formes et la souplesse du procédé sol-gel leur confère des caractéristiques variées.

Les électrodes imprimées, développées par le groupe de Wang[100], sont associées à cette famille d'électrodes composites. Une encre conductrice, constituée de particules de carbone ou d'or dans une solution d'hydropropyl-cellusose, et dans laquelle est dispersé le sol de synthèse, est déposée sur un support plat[101].

III.2. Les films fins à base de silice déposés sur électrode solide

La souplesse du procédé sol-gel et le passage du sol de synthèse par un état visqueux permettent de nombreuses mises en forme du matériau final, comme par exemple celle d'un film fin sur la surface d'une électrode.

III.2.1). Les films sol-gel à base de silice

Il existe plusieurs modes d'obtention des films à base de silice par le procédé sol-gel. Ils consistent tous à déposer un aliquot de mélange sol-gel sur la surface de l'électrode et d'induire une gélification ultérieure (figure 1.9).

- « spin-coating » : une goutte de mélange sol-gel est déposée sur le substrat puis une centrifugation rapide (par rotation) du support permet l'évaporation du solvant et la gélification du mélange sur le substrat (figure 1.9.2)).
- « dropping » : une goutte de mélange sol-gel est simplement déposée sur le substrat, puis l'évaporation lente du solvant conduit à l'obtention d'un film (figure 1.9.1)).
- « dip-coating » : le substrat est trempé dans le mélange sol-gel et est retiré à vitesse contrôlée, puis après évaporation, le sol gélifie sur le substrat (figure 1.9.3)).

Les dépôts de films sol-gel peuvent donc être réalisés principalement par « spin-coating »[8, 102-116], par « dip-coating »[117], ou par « dropping »[118].

Les films sol-gel fins sont souvent formés en catalyse acide. Les précurseurs silylés les plus couramment utilisés sont TEOS et TMOS. Les films formés doivent être adhérents à la surface de l'électrode (pour une utilisation à long terme) mais doivent aussi rester poreux afin de permettre des transferts de matière rapides vers la surface de l'électrode d'espèces en solution pour des applications électrochimiques. La formation de craquelures et de fissures pendant l'étape finale de séchage du film reste un problème important.

Le groupe de Collinson[102, 104-106, 110-116, 119] s'est beaucoup intéressé à la synthèse (par spin-coating essentiellement) et à la caractérisation de films sol-gel.

Les films à base de silice peuvent être fonctionnalisés par des groupements organiques en vue d'applications ultérieures en électroanalyse.

Par exemple, Hsueh et Collinson ont déposé sur des électrodes de carbone vitreux des films silicatés fonctionnalisés par des groupements amine ($-NH_2$) et par des groupements acido-basiques ($-COO^-$ et -COOEt)[105]. Ces électrodes ainsi modifiées ont été exploitées électrochimiquement pour leurs propriétés d'échange d'ions et de perméabilité sélective.

Des films à base de silice fonctionnalisée par des groupements méthyltriméthoxysilane, phényltriméthoxysilane, ou isobutyltriméthoxysilane ont été exploités comme capteurs de pH[110]. Wang et Collinson ont décrit la possibilité de former des films à base de silice fonctionnalisée par des groupements ferrocène[106]. Les films déposés sont stables et prometteurs pour une application en tant que capteur ampérométrique. Des espèces électroactives redox (chargées positivement ou négativement) ont également été encapsulées dans la matrice silicatée de films déposés sur carbone vitreux[102].

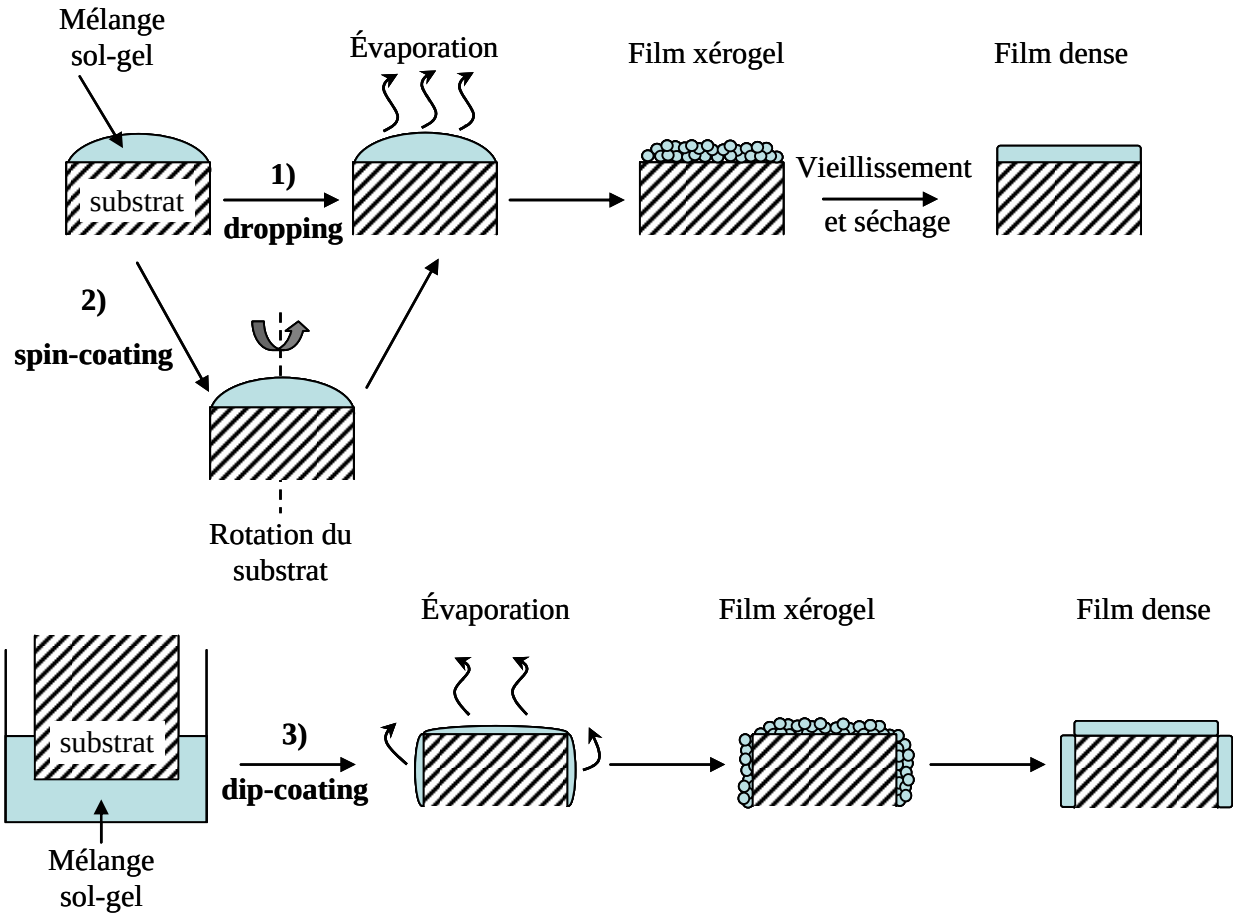


Figure 1.9 : Représentation des différents mode de dépôt de films sol-gel : 1) dropping, 2) spin-coating et 3) dip-coating.

De plus, les travaux concernant les films à base de silice portent généralement sur leur synthèse et l'influence de différents paramètres sur leurs propriétés, morphologies et structures.

Par exemple, Fardad et al. ont étudié l'influence du rapport molaire H_2O:TEOS dans le sol de synthèse de départ sur la formation de films à base de silice[108]. L'augmentation de la quantité d'eau dans le sol conduit à une diminution de l'épaisseur et des fissures au sein des films à base de silice non-fonctionnalisée déposés. Egalement, la stabilité en solution aqueuse de films à base de silice (composée de TMOS) déposés sur différents types de substrats (carbone vitreux, ITO, verre, silicium) a été étudiée en fonction des conditions et du temps de séchage[104]. Les conditions optimales ont été définies après caractérisations par voltampérométrie cyclique et microscopie à force atomique.

III.2.2). Les monocouches auto-assemblées

Une monocouche auto-assemblée (Self-Assembled Monolayer : SAM) se forme par une forte interaction entre un groupement fonctionnel d'une molécule qui va être adsorbée et un substrat nu. De plus, des interactions de Van der Waals entre les molécules adsorbées conduisent à une monocouche dense[120, 121]. L'assemblage est donc fonction de la nature de l'interaction chimique entre le substrat et la molécule adsorbée.

Dans le cadre de notre étude, les monocouches auto-assemblées sont utilisées pour augmenter l'adhérence de films sol-gel sur des surfaces d'électrodes solides[122, 123]. Il convient de faire une description générale sur la formation et l'utilisation des couches auto-assemblées.

Beaucoup de systèmes auto-assemblés ont été étudiés mais l'auto-assemblage de n-alcanelthiolates sur or reste à l'heure actuelle le plus utilisé[124].

Des études cinétiques[124] ont prouvé que l'adsorption d'alcanethiols sur or se faisait en deux temps : une première étape d'assemblage très rapide (quelques minutes) et une seconde beaucoup plus lente (plusieurs heures) qui conduit à la formation de la monocouche auto-assemblée dense dans son état final. La cinétique de la première étape est également fortement dépendante de la concentration en molécules thiolées. Par exemple, pour une concentration de 1 mM en thiol, l'adsorption initiale dure environ une minute, alors qu'elle nécessite plus de 100 minutes si la concentration est aux environs de 1 µM.

Les applications des monocouches auto-assemblées de molécules thiolées sur or sont diverses[125]. Elles sont exploitées dans le domaine analytique : optique, microscopie à force atomique, … Les monocouches sont aussi utilisées comme « colle moléculaire » pour l'immobilisation de différentes molécules organiques ou biologiques.

Différentes techniques ont été mise en œuvre pour caractériser les monocouches de composés thiolés sur or : spectroscopie infra-rouge[126], microbalance à quartz électrochimique[127-131], méthodes de caractérisation électrochimiques[132, 133], …

Les monocouches auto-assemblées permettent d'améliorer l'adhérence de films sol-gel sur des surfaces d'électrodes métalliques[122, 123].

En 1995, Thompson et al. mettent en évidence l'intérêt d'utiliser une monocouche auto-assemblée de mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS) pour modifier des surfaces métalliques d'or ou d'argent afin d'augmenter l'adhésion d'un film à base de silice déposé par la suite. Le film sol-gel est plus adhérent en présence qu'en absence de la monocouche de composés thiolés[122].

En 1998, Wang et al. ont utilisé une monocouche auto-assemblée sur or de mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS) pour y attacher fortement un film sol-gel[123]. Ce silane, contenant un groupement thiol, est chimisorbé sur la surface de l'électrode par interactions fortes entre les atomes de soufre et d'or, et polymérise simultanément sur la monocouche. Ils obtiennent ainsi un film sol-gel très stable sur la surface d'or.

III.2.3). L'électrogénération de films sol-gel

Les méthodes de dépôts de films sol-gel classiques sur électrodes que nous avons décrites précédemment (telles que le spin-coating, le dip-coating, …) permettent de contrôler l'épaisseur du film déposé (qui varie en général d'environ 100 nm à quelques micromètres) et sont relativement simples à mettre en œuvre. Elles laissent cependant apparaître deux limitations importantes.

Tout d'abord, ces techniques sont limitées à des surfaces planes uniquement. La seconde limite concerne la sélectivité des dépôts. L'électrode entière est recouverte par le film même si l'on ne souhaite couvrir qu'une partie sélective et spécifique d'une surface.

L'électro-dépôt de films sol-gel permet de contourner ces problèmes. Dans ce cas, les dépôts suivent la structure du support (dû aux transferts d'électrons très proches de la surface) et sont limités aux surfaces conductrices[11, 134].

La première approche concernant l'électrogénération a été proposée par Shacham et al.[135] en 1999. Ils ont introduit le principe de contrôle électrochimique du pH proche d'une surface conductrice qui conduit à la formation d'un film sol-gel. Ils ont décrit l'électro-dépôt de méthyltriméthoxysilane (MeTMOS) sur des électrodes d'or et d'oxyde indium-étain (ITO). La méthode est basée sur une procédure de préparation par le procédé sol-gel en deux étapes : les précurseurs silylés sont dans un premier temps pré-hydrolysés à pH 3, puis polycondensés par élévation de pH. La vitesse de polycondensation est accélérée en appliquant un potentiel réducteur à l'électrode ce qui a pour effet d'augmenter le pH à l'interface électrode/solution en produisant des ions OH^- (par réduction des protons et de l'eau).

Ainsi, le pH varie uniquement dans une zone très proche de la surface de l'électrode (et non dans toute la solution). L'épaisseur et les propriétés des films sont contrôlées par les paramètres électrochimiques (potentiel et temps d'électrolyse) appliqués. Les dépôts sont limités aux surfaces conductrices ce qui permet de recouvrir par un film sol-gel des parties sélectives et conductrices d'un support hétérogène.

Depuis ces travaux pionniers, l'électrogénération a été étudiée par d'autres équipes.

Collinson et al. ont électrogénéré des films à base de silice non-fonctionnalisée selon la même méthode, à partir du précurseur silylé tetraméthoxysilane (TMOS)[136]. Des films ont été déposés sur différents types de substrats : carbone vitreux, platine, or et ITO, en leur appliquant un potentiel négatif. Des caractérisations menées par voltampérométrie cyclique, AFM et microbalance à quartz électrochimique ont permis de conclure que les films électro-déposés étaient beaucoup plus poreux et rugueux que ceux obtenus par spin-coating.

Collinson et al. ont également électrogénéré des films sol-gel à partir de solution colloïdale (nanoparticules de silice Ludox en suspension aqueuse) en mode cathodique[137]. Comme précédemment les films déposés et caractérisés par voltampérométrie cyclique s'avèrent plus poreux et rugueux que ceux obtenus par spin-coating.

Dans notre groupe, Sayen a électrogénéré des films à base de silice fonctionnalisée par des groupements thiol sur électrode d'or[28]. Le rapport des précurseurs silylés utilisés (tétraéthoxysilane et mercaptopropyltriméthoxysilane) a été varié pour former des films stables mécaniquement grâce à l'utilisation d'une monocouche auto-assemblée sur l'or. La porosité des films déposés a été étudiée par voltampérométrie cyclique et dépend de la quantité de groupements fonctionnels introduits dans le mélange de départ. Ces électrodes modifiées ont été appliquées à la détection électrochimique de Hg(II) après préconcentration.

Des films à base de silice électro-déposés sur électrode d'aluminium sont utilisés comme couche de protection contre la corrosion[138, 139].

Plus récemment, des applications diverses de films électrogénérés ont été développées. Carrington et al. utilisent des films sol-gel électro-déposés et fonctionnalisés par des groupements pyridine (à partir d'un précurseur silylé pyridine alkoxysilane) pour la détection de Cr(VI)[140].

Luo et al. ont utilisé le procédé d'électrogénération sol-gel afin d'encapsuler des molécules actives biologiques[141]. Une électrode d'or ainsi modifiée est utilisée comme biocapteur ampérométrique du glucose dans une gamme de concentrations allant de 5,0 µM à 2,4 mM avec une limite de détection de 2,7 µM.

Zhang et al. électro-déposent des films sol-gel imprimés (à base d'APTES) sur or pour détecter sélectivement la cytidine[142].

Des films à base de silice contenant des β-cyclodextrines ont été électrogénérés sur des électrodes d'or et d'ITO par Wandstrat et al.[143].

L'électrogénération a permis d'incorporer des biomolécules (hémoglobine et/ou glucose oxydase) au sein de films à base de silice sur carbone vitreux[144]. L'hémoglobine a une action électrocatalytique vis-à-vis de O_2 et de H_2O_2, et la glucose oxydase garde son activité enzymatique.

L'électrogénération n'est pas uniquement limitée aux films à base de silice. Shacham et al. ont électro-déposé des films fins de ZrO_2 sur électrode d'ITO[145]. L'épaisseur des films obtenus varie dans une gamme allant de 50 à 600 nm.

Ils ont également appliqué le procédé d'électrogénération au dépôt de films fins à base de titane[146].

Le procédé d'électrogénération constitue donc une nouvelle méthode de synthèse de films à base de silice. Cette voie n'a pas encore été complètement explorée et, d'après les travaux déjà réalisés, semblent présenter certains avantages par rapport aux techniques classiques de dépôts sol-gel comme le spin-coating ou le dip-coating.

Références bibliographiques

1. Lundgren, C. A.; Murray, R. W., Microporous glass films as support media for electroactive films on electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **1987,** 227, (1-2), 287-294.

2. Lev, O.; Wu, Z.; Bharathi, S.; Glezer, V.; Modestov, A.; Gun, J.; Rabinovich, L.; Sampath, S., Sol-gel materials in electrochemistry. *Chem. Mater.* **1997,** 9, (11), 2354-2375.

3. Collinson, M. M., Analytical applications of organically modified silicates. *Microchimica Acta* **1998,** 129, (3 - 4), 149-165.

4. Walcarius, A., Analytical applications of silica-modified electrodes - A comprehensive review. *Electroanalysis* **1998,** 10, (18), 1217-1235.

5. Wang, J., Sol-gel materials for electrochemical biosensors. *Anal. Chim. Acta.* **1999,** 399, (1-2), 21-27.

6. Walcarius, A., Electrochemical applications of silica-based organic-inorganic hybrid materials. *Chem. Mater.* **2001,** 13, (10), 3351-3372.

7. Collinson, M. M., Recent trends in analytical applications of organically modified silicate materials. *Trends Anal. Chem.* **2002,** 21, (1), 30-38.

8. Shustak, G.; Marx, S.; Turyan, I.; Mandler, D., Application of sol-gel technology for electroanalytical sensing. *Electroanalysis* **2003,** 15, (5-6), 398-408.

9. Audebert, P.; Walcarius, A., Electrochemistry of sol-gel hybrid materials. In *Organic-Inorganic Materials*, Gomez-Romero: 2004; Vol. 6, pp 172-209.

10. Walcarius, A., Electrochemistry of silicate-based nanomaterials. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnologiy* **2004,** 2, 857-893.

11. Walcarius, A.; Mandler, D.; Cox, J. A.; Collinson, M. M.; Lev, O., Exciting new directions in the intersection of functionalized sol-gel materials with electrochemistry. *J. Mater. Chem.* **2005,** 15, 3663-3689.

12. Walcarius, A., Impact of mesoporous silica-based materials on electrochemistry and feedback from electrochemical science to the characterization of these ordered materials. *C. R. Chimie* **2005,** 8, 693-712.

13. Rabinovich, L.; Lev, O., Sol-gel derived composite ceramic carbon electrodes. *Electroanalysis* **2001,** 13, (4), 265-275.

14. Walcarius, A.; Luthi, N.; Blin, J. L.; Su, B. L.; Lamberts, L., Electrochemical evaluation of polysiloxane-immobilized amine ligands for the accumulation of copper(II) species. *Electrochim. Acta* **1999,** 44, (25), 4601-4610.

15. Sayen, S.; Etienne, M.; Bessière, J.; Walcarius, A., Tuning the sensitivity of electrodes modified with an organic-inorganic hybrid by tailoring the structure of the nanocomposite material. *Electroanalysis* **2002,** 14, (21), 1521-1525.

16. Walcarius, A.; Etienne, M.; Sayen, S.; Lebeau, B., Grafted silicas in electroanalysis : Amorphous versus ordered mesoporous materials. *Electroanalysis* **2003,** 15, (5-6), 414-421.

17. Walcarius, A.; Sayen, S.; Gerardin, C.; Hamdoune, F.; Rodehuser, L., Dipeptide-functionalized mesoporous silica spheres. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2004,** 234, (1-3), 145-151.

18. Ganesan, V.; Walcarius, A., Surfactant templated sulfonic acid functionalized silica microspheres as new efficient ion exchangers and electrode modifiers. *Langmuir* **2004,** 20, (9), 3632-3640.

19. Delacote, C.; Bouillon, J.-P.; Walcarius, A., Voltammetric response of ferrocene-grafted mesoporous silica. *Electrochim. Acta* **2006,** 51, (28), 6373-6383.

20. Etienne, M.; Bessiere, J.; Walcarius, A., Voltammetric detection of copper(II) at a carbon paste electrode containing an organically modified silica. *Sens. Actuators B* **2001,** 76, (1-3), 531-538.

21. Sayen, S.; Gérardin, C.; Rodehüser, L.; Walcarius, A., Electrochemical detection of copper(II) at an electrode modified by a carnosine-silica hybrid material. *Electroanalysis* **2003,** 15, (5-6), 422-430.

22. Walcarius, A.; Bessière, J., Silica-modified carbon paste electrode for copper determination in ammoniacal medium. *Electroanalysis* **1997,** 9, (9), 707-713.

23. Walcarius, A.; Delacote, C.; Sayen, S., Electrochemical probing of mass transfer rates in mesoporous silica-based organic-inorganic hybrids. *Electrochim. Acta* **2004,** 49, (22-23), 3775-3783.

24. Walcarius, A.; Despas, C.; Bessière, J., Selective monitoring of Cu(II) species using a silica modified carbon paste electrode. *Anal. Chim. Acta.* **1999,** 385, (1-3), 79-89.

25. Etienne, M.; Quach, A.; Grosso, D.; Nicole, L.; Sanchez, C.; Walcarius, A., Molecular transport into mesostructured silica thin films: Electrochemical monitoring and comparison between *p*6*m*, *P*6$_3$/*mmc*, and *Pm*3*n* structures. *Chem. Mater.* **2007,** 19, (4), 844-856.

26. Etienne, M.; Cortot, J.; Walcarius, A., Preconcentration electroanalysis at surfactant-templated thiol-functionalized silica thin films. *Electroanalysis* **2007,** 19, (2-3), 129-138.

27. Etienne, M.; Walcarius, A., Evaporation induced self-assembly of templated silica and organosilica thin films on various electrode surfaces. *Electrochem. Commun.* **2005,** 7, (12), 1449-1456.

28. Sayen, S.; Walcarius, A., Electro-assisted generation of functionalized silica films on gold. *Electrochem. Commun.* **2003,** 5, (4), 341-348.

29. Walcarius, A.; Etienne, M.; Lebeau, B., Rate of access to the binding sites in organically modified silicates. 2. Ordered mesoporous silicas grafted with amine or thiol groups. *Chem. Mater.* **2003,** 15, (11), 2161-2173.

30. Mercier, L.; Pinnavaia, T. J., Access in mesoporous materials: Advantages of a uniform pore structure in the design of a heavy metal ion adsorbent for environmental remediation. *Advanced Materials* **1997,** 9, (6), 500-503.

31. Liu, J.; Feng, X.; Fryxell, G. E.; Wang, L.-Q.; Kim, A. Y.; Gong, M., Hybrid mesoporous materials with functionalized monolayers. *Advanced Materials* **1998,** 10, (2), 161-165.

32. Mercier, L.; Pinnavaia, T. J., Heavy metal ion adsorbents formed by the grafting of a thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves: factors affecting Hg(II) uptake. *Environ. Sci. Technol.* **1998,** 32, (18), 2749-2754.

33. Walcarius, A.; Delacote, C., Rate of access to the binding sites in organically modified silicates. 3. Effect of structure and density of functional groups in mesoporous solids obtained by the co-condensation route. *Chem. Mater.* **2003,** 15, (22), 4181-4192.

34. Bibby, A.; Mercier, L., Mercury(II) ion adsorption behavior in thiol-functionalized mesoporous silica microspheres. *Chem. Mater.* **2002,** 14, (4), 1591-1597.

35. Etienne, M.; Sayen, S.; Lebeau, B.; Walcarius, A., Organically-modified mesoporous silica spheres with MCM-41 architecture as sorbents for heavy metals. *Studies in Surface Science and Catalysis* **2002,** 141, 615-622.

36. Brown, J.; Mercier, L.; Pinnavaia, T. J., Selective adsorption of Hg^{2+} by thiol-functinalized nanoporous silica. *Chem. Commun.* **1999,** 1, 69-70.

37. Walcarius, A.; Etienne, M.; Bessiere, J., Rate of access to the binding sites in organically modified silicates. 1. Amorphous silica gels grafted with amine or thiol groups. *Chem. Mater.* **2002,** 14, (6), 2757-2766.

38. Delacote, C. Etudes électroanalytiques de processus de transfert de matière et de charge au sein de silices mésoporeuses organiquement modifiées. Université Henri-Poincaré, Nancy 1, 2005.

39. Lesaint, C.; Frebault, F.; Delacote, C.; Lebeau, B.; Marichal, C.; Walcarius, A.; Patarin, J., Synthesis and characterization of mesoporous silicas functionalized by thiol groups, and applications as sorbents for mercury(II). *Studies in Surface Science and Catalysis* **2005,** 156, 925-932.

40. Walcarius, A.; Etienne, M.; Delacote, C., Uptake of inorganic HgII by organically modified silicates: influence of pH and chloride concentration on the binding pathways and electrochemical monitoring of the processes. *Anal. Chim. Acta.* **2004,** 508, (1), 87-98.

41. Walcarius, A.; Delacote, C., Mercury(II) binding to thiol-functionalized mesoporous silicas: critical effect of pH and sorbent properties on capacity and selectivity. *Anal. Chim. Acta.* **2005,** 547, (1), 3-13.

42. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **1992,** 359, (6396), 710-712.

43. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; Mc Cullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystals templates. *J. Am. Chem. Soc.* **1992,** 114, (27), 10834-10843.

44. Walcarius, A., Electroanalysis with pure, chemically modified, and sol-gel-derivated silica-based materials. *Electroanalysis* **2001,** 13, (8-9), 701-718.

45. Yantasee, W.; Lin, Y.; Fryxell, G. E.; Busche, B. J., Simultaneous detection of cadmium, copper, and lead using a carbon paste electrode modified with carbamoylphosphonic acid self-assembled monolayer on mesoporous silica (SAMMS). *Anal. Chim. Acta.* **2004,** 502, (2), 207-212.

46. Li, L.; Li, W.; Sun, C.; Li, L., Fabrication of carbon paste electrode containing 1:12 phosphomolybdic anions encapsulated in modified mesoporous molecular sieve MCM-41 and Its electrochemistry. *Electroanalysis* **2002,** 14, (5), 368-375.

47. Jiang, Y.-X.; Ding, N.; Sun, S.-G., Enhanced IR absorption of CO adsorbed on Pd nanoparticles embedded in the mesoporous molecular sieve SBA-15. *J. Electroanal. Chem.* **2004,** 563, (1), 15-21.

48. Domenech, A.; Alvaro, M.; Ferrer, B.; Garcia, H., Electrochemistry of mesoporous organosilica of MCM-41 type containing 4,4'-bipyridinium units: Voltammetric response and electrocatalytic effect on 1,4-dihydrobenzoquinone oxidation. *J. Phys. Chem. B* **2003,** 107, (46), 12781-12788.

49. Washmon-Kriel, L.; Jimenez, V. L.; Balkus, K. J., Cytochrome c immobilization into mesoporous molecular sieves. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **2000,** 10, (5), 453-469.

50. Dai, Z.; Liu, S.; Ju, H.; Chen, H., Direct electron transfer and enzymatic activity of hemoglobin in a hexagonal mesoporous silica matrix. *Biosens. Bioelectron.* **2004,** 19, (8), 861-867.

51. Innocenzi, P.; Martucci, A.; Guglielmi, M.; Bearzotti, A.; Traversa, E., Electrical and structural characterisation of mesoporous silica thin films as humidity sensors. *Sens. Actuators B* **2001,** 76, (1-3), 299-303.

52. Innocenzi, P.; Martucci, A.; Guglielmi, M.; Bearzotti, A.; Traversa, E.; Pivin, J. C., Mesoporous silica thin films for alcohol sensors. *Journal of the European Ceramic Society* **2001,** 21, (10-11), 1985-1988.

53. Bertolo, J. M.; Bearzotti, A.; Falcaro, P.; Traversa, E.; Innocenzi, P., Sensoristic applications of self-assembled mesostructured silica films *Sensor Letters* **2003,** 1, (1), 64-70.

54. Bearzotti, A.; Bertolo, J. M.; Innocenzi, P.; Falcaro, P.; Traversa, E., Humidity sensors based on mesoporous silica thin films synthesised by block copolymers. *Journal of the European Ceramic Society* **2004,** 24, (6), 1969-1972.

55. Brinker, C. J.; Scherer, G. W., *The physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego, 1990.

56. Sanchez, C.; Ribot, F., Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. *New Journal of Chemistry* **1994,** 18, (10), 1007-1047.

57. Vrancken, K. C.; Van der Voort, P.; Possemiers, K.; Grobet, P.; Vansant, E. F., *The physisorption and condensation of aminosilanes on silica gel*. Pesek J.J. and Leigh I.E. (Eds): Cambridge, 1994.

58. Stein, A.; Melde, B. J.; Schroden, R. C., Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates - nanoscopic reactors coming of age. *Adv. Mater.* **2000,** 12, (19), 1403-1419.

59. Burkett, S. L.; Sims, S. D.; Mann, S., Synthesis of hybrid inorganic-organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors. *Chem. Commun.* **1996,** 11, 1367-1368.

60. Macquarrie, D. J., Direct preparation of organically modified MCM-type materials. Preparation and characterization of aminopropyl-MCM and 2-cyanoethyl-MCM. *Chem. Commun.* **1996,** 16, 1961-1962.

61. Lebeau, B.; Sanchez, C., Sol-gel derived hybrid inorganic-organic nanocomposites for optics. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1999,** 4, (1), 11-23.

62. Sanchez, C.; Lebeau, B.; Ribot, F.; In, M., Molecular design of sol-gel derived hybrid organic-inorganic nanocomposites. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2000,** 19, (1), 31-38.

63. Sanchez, C.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Ribot, F.; Lalot, T.; Mayer, C. R.; Cabuil, V., Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks. *Chem. Mater.* **2001,** 13, (10), 3061-3083.

64. Mammeri, F.; Le Bourhis, E.; Rozes, L.; Sanchez, C., Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials. *J. Mater. Chem* **2005,** 15, (35-36), 3787-3811.

65. Sanchez, C.; Ribot, F.; Lebeau, B., Molecular design of hybrid organic-inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry *J. Mater. Chem.* **1999,** 9, 35-44.

66. Etienne, M.; Lebeau, B.; Walcarius, A., Organically-modified mesoporous silica spheres with MCM-41 architecture. *New Journal of Chemistry* **2002,** 26, (4), 384-386.

67. Ogawa, M., Mesoporous silica films by supramolecular templating approach. *Current Topics in Colloid & Interface Science* **2001,** 4, 209-217.

68. Zhao, D.; Yang, P.; Huo, Q.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Topological construction of mesoporous materials. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998,** 3, (1), 111-121.

69. Sanchez, C.; Julian, B.; Belleville, P.; Popall, M., Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. *J. Mater. Chem.* **2005,** 15, (35-36), 3559-3592.

70. Nicole, L.; Boissière, C.; Grosso, D.; Quach, A.; Sanchez, C., Mesostructured hybrid organic-inorganic thin films. *J. Mater. Chem* **2005,** 15, 3598-3627.

71. Yang, H.; Coombs, N.; Sokolov, I.; Ozin, G. A., Free-standing and oriented mesoporous silica films grown at the air-water interface. *Nature* **1996,** 381, 589-592.

72. Schacht, S.; Huo, Q.; Voigt-Martin, I. G.; Stucky, G. D.; Schuth, F., Oil-water interface templating of mesoporous macroscale structures *Science* **1996,** 273, 768-771.

73. Brinker, C. J.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H., Evaporation-induced self-assembly. Nanostructures made easy. *Adv. Mater.* **1999,** 11, 579-585.

74. Grosso, D.; Cagnol, F.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Crepaldi, E. L.; Amenitsch, H.; Brunet-Bruneau, A.; Bourgeois, A.; Sanchez, C., Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly. *Adv. Funct. Mater.* **2004,** 14, (4), 309-322.

75. Matheron, M.; Bourgeois, A.; Brunet-Bruneau, A.; Albouy, P. A.; Biteau, J.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P., Highly ordered CTAB-templated organosilicate films. *J. Mater. Chem* **2005,** 15, 4741 - 4745.

76. Cagnol, F.; Grosso, D.; Sanchez, C., A general one-pot process leading to highly functionalised ordered mesoporous silica films. *Chem. Commun.* **2004**, (15), 1742-1743.

77. Pevzner, S.; Regev, O.; Yerushalmi-Rozen, R., Thin films of mesoporous silica: preparation and characterization. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1999,** 4, (6), 420-427.

78. Tate, M. P.; Eggiman, B. W.; Kowalski, J. D.; Hillhouse, H. W., Order and orientation control of mesoporous silica films on conducting gold substrates formed by dip-coating and self-assembly: A grazing angle of incidence small-Angle X-ray scattering and field emmision scanning electron microscopy study. *Langmuir* **2005,** 21, (22), 10112-10118.

79. Naik, S. P.; Ogura, M.; Sasakura, H.; Yamaguchi, Y.; Sasaki, Y.; Okubo, T., Phase and orientation control of mesoporous silica thin film via phase transformation. *Thin Solid Films* **2006,** 495, (1-2), 11-17.

80. Smarsly, B.; Gibaud, A.; Ruland, W.; Sturmayr, D.; Brinker, C. J., Quantitative SAXS analysis of oriented 2D hexagonal cylindrical silica mesostructures in thin films obtained from nonionic surfactants. *Langmuir* **2005,** 21, (9), 3858-3866.

81. Ogawa, M.; Shimura, N.; Ayral, A., Deposition of thin nanoporous silica layers on solid surfaces. *Chem. Mater.* **2006,** 18, (7), 1715-1718.

82. Shimura, N.; Ogawa, M., Deposition of thin mesoporous silica films on glass substrates from basic solution. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006,** 303, (1), 250-255.

83. Grosso, D.; Balkenende, A. R.; Albouy, P. A.; Ayral, A.; Amenitsch, H.; Babonneau, F., Two-dimensional hexagonal mesoporous silica thin films prepared from block copolymers: detailed characterization and formation mechanism. *Chem. Mater.* **2001,** 13, (5), 1848-1856.

84. Yantasee, W.; Lin, Y.; Fryxell, G. E.; Zemanian, T. S.; Viswanathan, V. V., Nanoengineered electrochemical sensor based on mesoporous silica thin-film functionalized with thiol-terminated monolayer. *Analyst* **2003,** 128, 899-904.

85. Naik, S. P.; Yamakita, S.; Ogura, M.; Okubo, T., Studies on mesoporous silica films synthesized using F127, a triblock co-polymer. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004,** 75, (1-2), 51-59.

86. Hwang, Y. K.; Patil, K. R.; Jhung, S. H.; Chang, J.-S.; Ko, Y. J.; Park, S.-E., Control of pore size and condensation rate of cubic mesoporous silica thin films using a swelling agent. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005,** 78, (2-3), 245-253.

87. Fattakhova Rohlfing, D.; Rathousky, J.; Rohlfing, Y.; Bartels, O.; Wark, M., Functionalized mesoporous silica films as a matrix for anchoring electrochemically active guests. *Langmuir* **2005,** 21, (24), 11320-11329.

88. Lebeau, B.; Patarin, J.; Sanchez, C., Design and properties of hierarchically organized hybrid organic-inorganic nanocomposites. *Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal* **2004,** 6, (2), 298-307.

89. Etienne, M. Approches analytiques et électrochimiques du comportement en solution de silices mésoporeuses organiquement modifiées. Université Henri-Poincaré, Nancy 1, 2001.

90. Sayen, S. Réactivité de nouveaux matériaux hybrides organo-minéraux à base de silice en solution aqueuse : applications électrochimiques. Université Henri-Poincaré, Nancy 1, 2003.

91. Etienne, M.; Walcarius, A., Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium. *Talanta* **2003,** 59, (6), 1173-1188.

92. Melde, B. J.; Holland, B. T.; Blanford, C. F.; Stein, A., Mesoporous sieves with unified hybrid inorganic/organic frameworks. *Chem. Mater.* **1999,** 11, (11), 3302-3308.

93. Inagaki, S.; Guan, S.; Fukushima, Y.; Ohsuna, T.; Terasaki, O., Novel mesoporous materials with a uniform distribution of organic groups and inorganic oxide in their frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **1999,** 121, (41), 9611-9614.

94. Asefa, T.; MacLachlan, M. J.; Coombs, N.; Ozin, G. A., Periodic mesoporous organosilicas with organic groups inside the channel walls. *Nature* **1999,** 402, (6764), 867-871.

95. Kalcher, K.; Kauffmann, J.-M.; Wang, J.; Svancara, I.; Vytras, K.; Neuhold, C.; Yang, Z., Sensors based on carbon paste in electrochemical analysis : A review with particular emphasis on the period 1990-1993. *Electroanalysis* **1995,** 7, (1), 5-22.

96. Arranz, A.; Villalba, M. F.; de Betoño, S. F.; Moreda, J. M.; Arranz, J. F., Anodic voltammetric assay of the herbicide Metamitron on a carbon paste electrode. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1997,** 357, (6), 768-772.

97. Borgo, C. A.; Ferrari, R. T.; Colpini, L. M. S.; Costa, C. M. M.; Baesso, M. L.; Bento, A. C., Voltammetric response of a copper(II) complex incorporated in silica-modified carbon-paste electrode. *Anal. Chim. Acta.* **1999,** 385, (1-3), 103-109.

98. Gun, G.; Tsionsky, M.; Lev, O., Voltammetric studies of composite ceramic carbon working electrodes. *Anal. Chim. Acta.* **1994,** 294, (3), 261-270.

99. Tsionsky, M.; Gun, G.; Glezer, V.; Lev, O., Sol-gel-derived ceramic-carbon composite electrodes : introduction and scope of applications. *Anal. Chem.* **1994,** 66, (10), 1747-1753.

100. Wang, J.; Park, D. S.; Pamidi, P. V. A., Tailoring the macroporosity and performance of sol-gel derived carbon composite glucose sensors. *J. Electroanal. Chem.* **1997,** 434, (1-2), 185-189.

101. Guo, Y.; Guadalupe, A. R., Screen-printable surfactant-induced sol-gel graphite composites for electrochemical sensors. *Sens. Actuators B* **1998,** 46, (3), 213-219.

102. Collinson, M. M.; Rausch, C. G.; Voigt, A., Electroactivity of redox probes encapsulated within sol-gel-derived silicate films. *Langmuir* **1997,** 13, (26), 7245-7251.

103. Khramov, A. N.; Munos, J.; Collinson, M. M., Preparation and characterization of macroporous silicate films. *Langmuir* **2001,** 17, (26), 8112-8117.

104. Collinson, M. M.; Wang, H.; Makote, R.; Khramov, A., The effects of drying time and relative humidity on the stability of sol-gel derived silicate films in solution. *J. Electroanal. Chem.* **2002,** 519, (1-2), 65-71.

105. Hsueh, C.; Collinson, M. M., Permselectivities and ion-exchange properties of organically modified sol-gel electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **1997,** 420, (1-2), 243-249.

106. Wang, J.; Collinson, M. M., Electrochemical characterization of inorganic | organic hybrid films prepared from ferrocene modified silanes. *J. Electroanal. Chem.* **1998,** 455, (1-2), 127-137.

107. Dvorak, O.; Keith De Armond, M., Eletcrode modification by the sol-gel method. *J. Phys. Chem.* **1993,** 97, (11), 2646-2648.

108. Fardad, M. A.; Yeatman, E. M.; Dawnay, E. J. C.; Green, M.; Horowitz, F., Effects of H2O on structure of acid-catalysed SiO2 sol-gel films. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995,** 183, (3), 260-267.

109. Umeda, N.; Shimojima, A.; Kuroda, K., Synthesis of multilayered silica-based hybrid films from difunctional organosilanes by co-hydrolysis and polycondensation with tetraalkoxysilanes. *Journal of Organometallic Chemistry* **2003,** 686, 223-227.

110. Makote, R.; Collinson, M. M., Organically modified silicate films for stable pH sensors. *Anal. Chim. Acta.* **1999,** 394, (2-3), 195-200.

111. Striova, J.; Higgins, D. A.; Collinson, M. M., Phase separation in class II organically modified silicate films as probed by phase-imaging atomic force microscopy. *Langmuir* **2005,** 21, (14), 6137-6141.

112. Bardo, A. M.; Collinson, M. M.; Higgins, D. A., Nanoscale properties and matrix-dopant interactions in dye-doped organically modified silicate thin films. *Chem. Mater.* **2001,** 13, (8), 2713-2721.

113. Higgins, D. A.; Collinson, M. M.; Saroja, G.; Bardo, A. M., Single-molecule spectroscopic studies of nanoscale heterogeneity in organically modified silicate thin films. *Chem. Mater.* **2002,** 14, (9), 3734-3744.

114. Wetzel, D. L.; Striova, J.; Higgins, D. A.; Collinson, M. M., Synchrotron infrared microspectroscopy reveals localized heterogeneities in an organically modified silicate film. *Vibrational Spectroscopy* **2004,** 35, (1-2), 153-158.

115. Fu, Y.; Collinson, M. M.; Higgins, D. A., Single-molecule spectroscopy studies of microenvironmental acidity in silicate thin films. *J. Am. Chem. Soc.* **2004,** 126, (42), 13838-13844.

116. Martin-Brown, S. A.; Fu, Y.; Saroja, G.; Collinson, M. M.; Higgins, D. A., Single-molecule studies of diffusion by oligomer-bound dyes in organically modified sol-gel-derived silicate films. *Anal. Chem.* **2005,** 77, (2), 486-494.

117. Wu, G.; Wang, J.; Shen, J.; Yang, T.; Zhang, Q.; Zhou, B.; Deng, Z.; Fan, B.; Zhou, D.; Zhang, F., A new method to control nano-porous structure of sol-gel-derived silica films and their properties. *Materials Research Bulletin* **2001,** 36, (12), 2127-2139.

118. Doménech, A.; Doménech-Carbo, M. T.; Garcia-Espana, E.; Soriano, M. D., Voltammetric determination of trace mercury in concentrated chloride media using polymer-film electrodes modified with polyammonium macrocyclic receptors *The Analyst* **1999,** 124, 1661-1667.

119. Higgins, D. A.; Collinson, M. M., Gaining insight into the nanoscale properties of sol-gel-derived silicate thin films by single-molecule spectroscopy. *Langmuir* **2005,** 21, (20), 9023-9031.

120. Flink, S.; van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N., Self-assembled monolayers on gold for applications in chemical sensing. *Sensors Update* **2000,** 8, (1), 3-19.

121. Smith, R. K.; Lewis, P. A.; Weiss, P. S., Patterning self-assembled monolayers. *Progress in Surface Science* **2004,** 75, (1-2), 1-68.

122. Thompson, W. R.; Pemberton, J. E., Thin sol-gel silica films on (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane-modified Ag and Au surfaces. *Chem. Mater.* **1995,** 7, (1), 130-136.

123. Wang, J.; Pamidi, P. V. A.; Zanette, D. R., Self-assembled silica gel networks. *J. Am. Chem. Soc.* **1998,** 120, (23), 5852-5853.

124. Ulman, A., Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chem. Rev.* **1996,** 96, (4), 1533-1554.

125. Mirsky, V. M., New electroanalytical applications of self-assembled monolayers. *Trends Anal. Chem.* **2002,** 21, (6-7), 439-450.

126. Mihailova, B.; Engström, V.; Hedlund, J.; Holmgren, A.; Sterte, J., Infrared spectroscopic study of a γ-mercaptopropyltrimethoxysilane monolayer on a gold surface. *J. Mater. Chem.* **1999,** 9, 1507-1510.

127. Kim, Y.-T.; McCarley, R. L.; Bard, A. J., Observation of n-octadecanethiol multilayer formation from solution onto gold. *Langmuir* **1993,** 9, (8), 1941-1944.

128. Schneider, T. W.; Buttry, D. A., Electrochemical quartz crystal microbalance studies of adsorption and desorption of self-assembled monolayers of alkyl thiols on gold. *J. Am. Chem. Soc.* **1993,** 115, (26), 12391-12397.

129. Schessler, H. M.; Karpovich, D. S.; Blanchard, G. J., Quantitating the balance between enthalpic and entropic forces in alkanethiol/gold monolayer self assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **1996,** 118, (40), 9645-9651.

130. Karpovich, D. S.; Blanchard, G. J., Direct measurement of the adsorption kinetics of alkanethiolate self-assembled monolayers on a microcrystalline gold surface. *Langmuir* **1994,** 10, (9), 3315-3322.

131. Kurth, D. G.; Bein, T., Surface reactions on thin layers of silane coupling agents. *Langmuir* **1993,** 9, (11), 2965-2973.

132. Shen, Y.; Wu, T.; Zhang, Y.; Li, J., Comparison of two-typed (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane-based networks on Au substrates. *Talanta* **2005,** 65, (2), 481-488.

133. Everett, W. R.; Fritsch-Faules, I., Factors that influence the stability of self-assembled organothiols on gold under electrochemical conditions. *Anal. Chim. Acta.* **1995,** 307, (2-3), 253-268.

134. Collinson, M. M., Electrochemistry : an important tool to study and create new sol-gel-derived materials. *Acc. Chem. Res.* **2007**.

135. Shacham, R.; Avnir, D.; Mandler, D., Electrodeposition of methylated sol-gel films on conducting surfaces. *Adv. Mat.* **1999,** 11, (5), 384-388.

136. Deepa, P. N.; Kanungo, M.; Claycomb, G.; Sherwood, P. M. A.; Collinson, M. M., Electrochemically deposited sol-gel-derived silicate films as a viable alternative in thin-film design. *Anal. Chem.* **2003,** 75, (20), 5399-5405.

137. Collinson, M. M.; Moore, N.; Deepa, P. N.; Kanungo, M., Electrodeposition of porous silicate films from ludox colloidal silica. *Langmuir* **2003,** 19, (18), 7669-7672.

138. Sheffer, M.; Groysman, A.; Mandler, D., Electrodeposition of sol-gel films on Al for corrosion protection. *Corrosion Science* **2003,** 45, (12), 2893-2904.

139. Sheffer, M.; Groysman, A.; Starosvetsky, D.; Savchenko, N.; Mandler, D., Anion embedded sol-gel films on Al for corrosion protection. *Corrosion Science* **2004,** 46, (12), 2975-2985.

140. Carrington, N. A.; Yong, L.; Xue, Z.-L., Electrochemical deposition of sol-gel films for enhanced chromium(VI) determination in aqueous solutions. *Anal. Chim. Acta.* **2006,** 572, (1), 17-24.

141. Luo, X.-L.; Xu, J.-J.; Du, Y.; Chen, H.-Y., A glucose biosensor based on chitosan-glucose oxidase-gold nanoparticles biocomposite formed by one-step electrodeposition. *Anal. Biochem.* **2004,** 334, (2), 284-289.

142. Zhang, Z.; Nie, L.; Yao, S., Electrodeposited sol-gel-imprinted sensing film for cytidine recognition on Au-electrode surface. *Talanta* **2006,** 69, (2), 435-442.

143. Wandstrat, M. M.; Spendel, W. U.; Pacey, G. E.; Cox, J. A., Oxidation of a phospholipid at an electrode modified with an electrochemically formed sol-gel film doped with cyclodextrin. *Electroanalysis* **2007,** 19, (2-3), 139-143.

144. Nadzhafova, O.; Etienne, M.; Walcarius, A., Direct electrochemistry of hemoglobin and glucose oxidase in electrodeposited sol-gel silica thin films on glassy carbon. *Electrochem. Commun.* **2007,** 9, (5), 1189-1195.

145. Shacham, R.; Mandler, D.; Avnir, D., Electrochemically induced sol-gel deposition of zirconia thin films. *Chem. Eur. J.* **2004,** 10, (8), 1936-1943.

146. Shacham, R.; Avnir, D.; Mandler, D., Electodeposition of dye-doped titania thin films. *J. Sol-gel Sci. Technol.* **2004,** 31, (1 - 3), 329-334.

Chapitre 2.

Electrogénération de films à base de silice sur or

Chapitre 2. Electrogénération de films à base de silice fonctionnalisée sur or

I. Introduction

Les travaux précurseurs originaux concernant l'électrogénération ont été proposés par Shacham et al.[1] en 1999. Ils permettent, via le contrôle électrochimique du pH à la surface de l'électrode, l'obtention de films de silice, relativement hydrophobes, préparés à partir de méthyltriméthoxysilane (MeTMOS) sur électrodes d'or et d'ITO (oxyde d'indium-étain). Il a ensuite été montré, par Deepa et al. en 2003, que des films de silice non-fonctionnalisée préparés à partir de tetraméthoxysilane (TMOS) pouvaient être déposés de la même manière (par réduction de l'eau et de l'oxygène dissous) sur différents types de substrats[2]. Ce même groupe a également électro-déposé des films de silice en mode cathodique à partir de solutions colloïdales[3] (nanoparticules de silice en solution aqueuse).

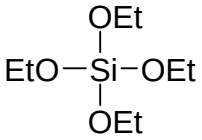
C'est en 2003, au sein de notre groupe, que Sayen a étendu cette méthode à la formation de films de silice organiquement modifiée par le groupement thiol sur or, tout en augmentant leur adhésion sur la surface de l'électrode par le biais d'une monocouche auto-assemblée[4]. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés d'une part à mieux comprendre ce mode de synthèse, et d'autre part, à étendre cette approche à la formation de films de silice fonctionnalisée par un autre groupement organique : le groupement amine.

Dans ce cas, l'électrogénération implique la combinaison de trois procédés :

- la formation d'une monocouche auto-assemblée de 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS) sur l'électrode d'or.

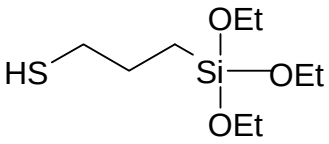
- le transfert de l'électrode dans un sol contenant les précurseurs silylés :

un tétraalkoxysilane : le tétraéthoxysilane, TEOS :

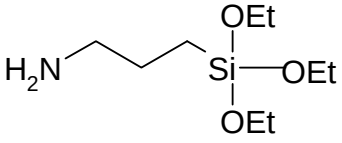


et un organoalkoxysilane :

soit 3-mercaptopropyltriméthoxysilane, MPTMS :



soit aminopropyltriéthoxysilane, APTES :



- la génération électrochimique du catalyseur de condensation (OH^-).

Le principe de formation des films sera détaillé dans la première partie de ce chapitre.

Ensuite, nous étudierons en détail le procédé d'électrogénération incluant la formation de la monocouche auto-assemblée, ainsi que la morphologie des dépôts et leurs propriétés pour des films de silice fonctionnalisée par des groupements amine ou thiol sur électrode d'or. Le but est de montrer l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux (potentiel et temps d'électrolyse, nature de l'organosilane) sur les caractéristiques du film fonctionnalisé (morphologie, épaisseur, perméabilité). Ceci a nécessité la mise en œuvre de plusieurs techniques telles que la microbalance à quartz, la microscopie électronique à balayage, la microscopie à force atomique (en modes *ex* et *in situ*), la voltampérométrie en modes statique et hydrodynamique et la microscopie électrochimique à balayage. Ces deux dernières techniques permettent l'accès à des valeurs quantitatives de perméabilité au sein des films.

Enfin, les films de silice fonctionnalisée par des groupements amine ont été appliqués à la détection voltampérométrique de Cu^{II} après préconcentration, ce qui fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

II. Principe de formation

II.1. Méthode

Il est possible de préparer par électrogénération des films fins à base de silice fonctionnalisée par des groupements thiol[4] ou amine[5] sur électrode d'or. La méthode est basée sur une combinaison triple alliant la formation d'une monocouche auto-assemblée, le procédé sol-gel et le contrôle électrochimique de la polycondensation des précurseurs silylés.

L'électrogénération de films à base de silice fonctionnalisée par un groupement organique R (R = $-NH_2$ ou -SH) implique trois étapes successives représentées à la figure 2.1 :

(1) La première étape est la formation par chimisorption d'une couche auto-assemblée partielle de mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS) sur la surface d'or par de fortes interactions entre les atomes de soufre et d'or[6]. Elle permettra une très bonne adhésion du film sur l'électrode d'or en jouant le rôle de « colle moléculaire »[5].

(2) Dans un second temps, l'électrode ainsi traitée est transférée dans le sol contenant les précurseurs silylés de départ : tétraéthoxysilane (TEOS) et aminopropyl- ou mercaptopropyl-triméthoxysilane (APTES ou MPTMS), suivant le groupement organique voulu pour la fonctionnalisation.

(3) Enfin, l'application d'un potentiel réducteur dans ce sol va induire la formation d'ions hydroxydes par réduction des protons et de l'eau suivant les équations (2.1) et (2.2) respectivement:

$$2H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2 \qquad \text{(Eq. 2.1)}$$

$$2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow 2\,OH^- + H_2 \qquad \text{(Eq. 2.2)}$$

et ainsi entraîner une augmentation locale du pH à l'interface électrode/solution qui favorise la polycondensation des précurseurs sur la surface de l'électrode[1]. On aboutit à la gélification du sol qui se dépose sous la forme d'un film fin sur la surface d'or.

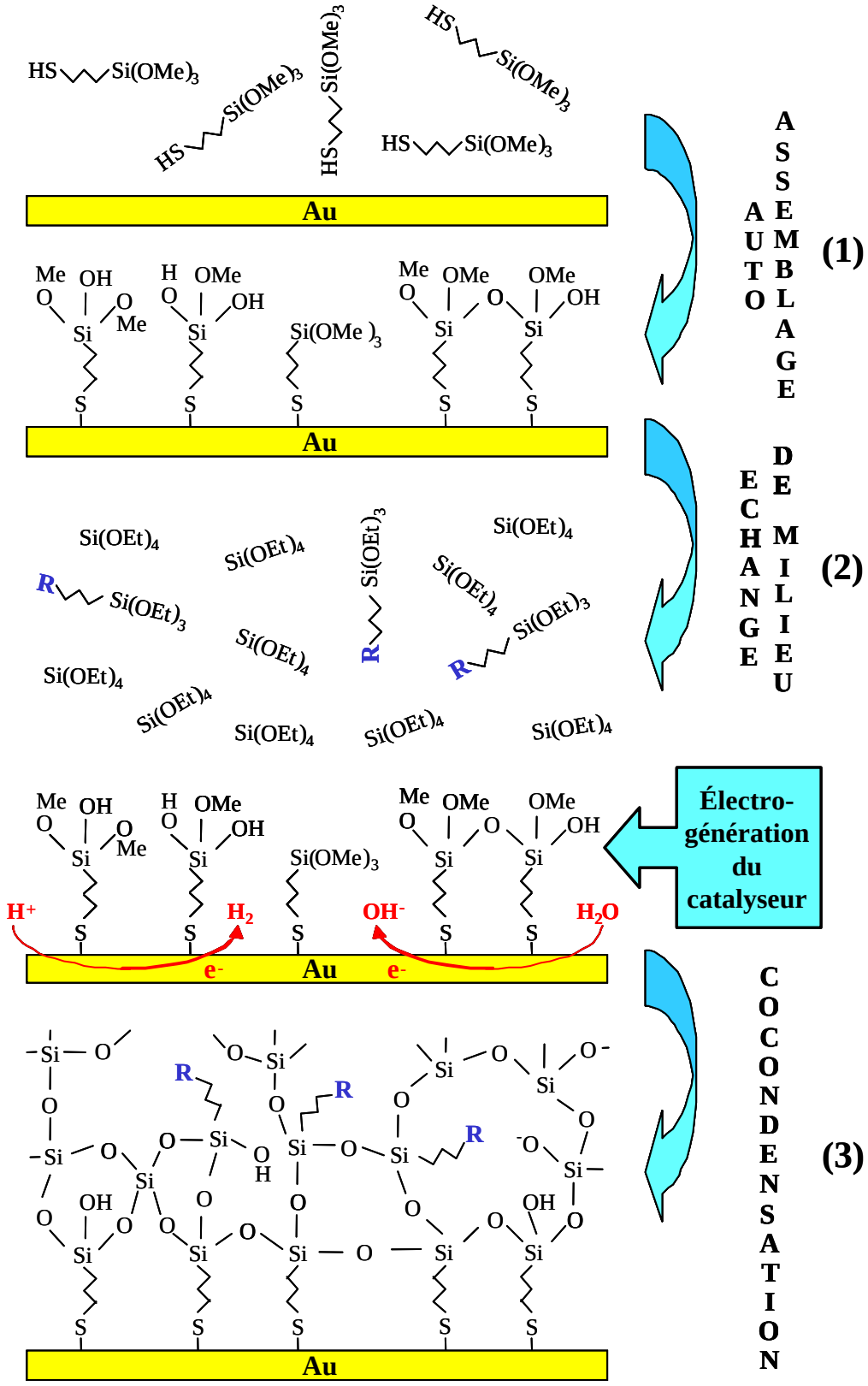


Figure 2.1 : Schéma de principe de la génération électro-assistée d'un film de silice fonctionnalisée par un groupement organique R (R = -NH_2 ou -SH).

Cette méthode offre l'avantage d'assurer une tenue mécanique au film (adhésion à la surface de l'électrode par le biais de la formation de la monocouche auto-assemblée de MPTMS[4]) et le contrôle de l'épaisseur du film fonctionnalisé par les groupements amine ou thiol (par variation locale du pH à la surface de l'électrode).

L'intérêt et l'efficacité de la formation de la monocouche auto-assemblée de MPTMS sur la surface de l'électrode ont été clairement démontrés par Sayen au cours de sa thèse[7], et sont illustrés par MEB à la figure 2.2. La photographie A montre qu'un film à base de silice est électro-déposé sur or de manière homogène après formation d'une monocouche auto-assemblée. Par contre, le dépôt résultant est craquelé et n'adhère pas du tout à la surface d'or en absence de cette monocouche de MPTMS (photographie B).

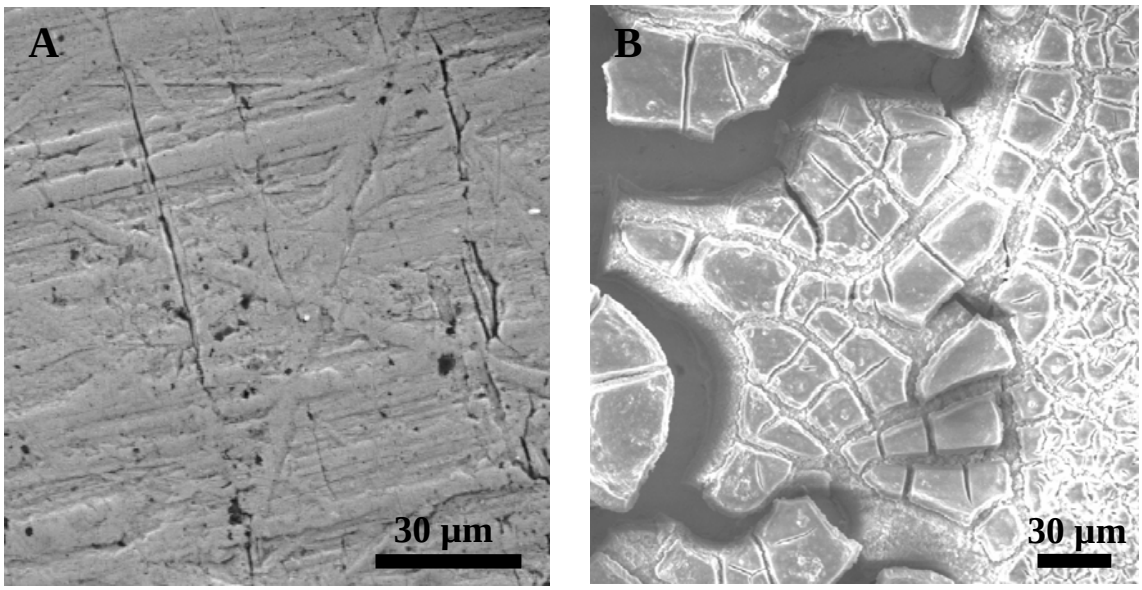


Figure 2.2 : Photographies MEB de la surface d'or modifiée par un film à base de silice électro-déposé avec (A) et sans (B) formation préalable d'une monocouche auto-assemblée de MPTMS (photographies MEB obtenues par Stéphanie Sayen[7]).

L'électrogénération permet de déposer un film sur des surfaces non planes et sur des parties conductrices d'un substrat hétérogène (parties conductrices et isolantes distinctes), ce qui constitue un aspect nouveau et original par rapport aux dépôts sol-gel par voie traditionnelle (dip-coating ou spin-coating) qui restent limités à des surfaces planes.

II.2. Préparation d'un sol et formation d'un film

La préparation et la composition du sol de départ jouent un rôle important sur la formation des films fonctionnalisés par des groupements amine ou thiol. La figure 2.3 représente les étapes permettant l'obtention de tels films :

- L'électrode d'or est tout d'abord recouverte d'une couche auto-assemblée partielle de MPTMS en déposant une goutte de MPTMS (20 mM dans l'éthanol) sur la surface et en laissant agir 10 minutes.

- La surface d'or est ensuite rincée dans un mélange EtOH/H_2O (50:50) pendant environ 1 minute afin d'éliminer toute trace de molécules de MPTMS non absorbées sur la surface d'or.

- L'électrode ainsi conditionnée est introduite dans un sol contenant les précurseurs, préalablement hydrolysés pendant 2h30, à pH 3 afin de favoriser l'étape d'hydrolyse et où la condensation est négligeable[8]. Typiquement un sol contient (dans l'ordre suivant) :

  - 20 mL d'éthanol 95 %
  - 20 mL d'une solution aqueuse contenant HCl (ajusté à pH 3) et $NaNO_3$ 0,1 M
  - La quantité d'acide chlorhydrique à ajouter pour atteindre pH 3 dans le sol varie suivant que l'on utilise APTES ou MPTMS
  - 13,6 mmol de « TEOS/APTES » ou « TEOS/MPTMS » pour un rapport 90:10 (en général, 10 % d'organosilane s'avère être une situation optimale)

Les équations d'hydrolyse des précurseurs alkoxysilanes (TEOS) et organoalkoxysilanes (MPTMS donné en exemple) sont représentées respectivement par les équations (2.3) et (2.4).

$$Si(OEt)_4 + nH_2O \xrightarrow{H^+} Si(OEt)_{(4-n)}(OH)_n + n\text{EtOH} \qquad \text{(Eq. 2.3)}$$

$$HSC_3H_6Si(OMe)_3 + nH_2O \xrightarrow{H^+} HSC_3H_6Si(OMe)_{(3-n)}(OH)_n + n\text{MeOH} \qquad \text{(Eq. 2.4)}$$

- Un potentiel réducteur (variant de -1 V à -1,4 V) est ensuite appliqué durant des périodes de temps variables pour produire le catalyseur de condensation OH^-. L'obtention d'un milieu basique local au voisinage de la surface d'or (sur quelques centaines de micromètres en fonction du temps d'électrolyse) a été contrôlé par le virage au rose de la phénolphtaléine. Cet indicateur coloré est rose lorsque le pH est supérieur ou égal à 8,2.

Les équations de polycondensation de TEOS et MPTMS sont représentées par les équations (2.5) et (2.6) respectivement.

$$2Si(OEt)_{(4-n)}(OH)_n \xrightarrow{OH^-} (Si(OEt)_{(4-n)}(OH)_{(n-1)})_2O + H_2O \qquad \text{(Eq. 2.5)}$$

$$HSC_3H_6Si(OMe)_{(3-n)}(OH)_n + Si(OMe)_{(4-n)}(OH)_n \xrightarrow{OH^-} HSC_3H_6Si(OMe)_{(3-n)}(OH)_{(n-1)}OSi(OMe)_{(4-n)}(OH)_{(n-1)} + H_2O \qquad \text{(Eq. 2.6)}$$

Le plus souvent l'électrode d'or est en rotation à 150 trs min^{-1} pendant l'électrolyse car il a été montré que des dépôts plus homogènes étaient obtenus dans des conditions hydrodynamiques plutôt que statiques[1, 4].

➢ Les films ainsi formés sont rincés à l'eau afin d'éliminer les traces de sel et les précurseurs n'ayant pas réagi, puis séchés à 90 °C pendant une nuit. L'étape de séchage du film est nécessaire et il a été montré qu'elle s'avère indispensable[7]. En effet, cette étape permet d'évaporer le reste de solvant piégé à l'intérieur du film et ainsi de densifier et de consolider sa structure et sa porosité.

Le tableau 2.1 présente les différentes valeurs des quantités de silane, TEOS, et d'organosilane (APTES ou MPTMS) à incorporer dans le sol pour obtenir un rapport molaire 90:10 défini comme optimal[5, 7] ainsi que les quantités d'acide chlorhydrique à ajouter pour être à pH 3. La quantité d'acide chlorhydrique à ajouter dans le sol qui contient APTES est beaucoup plus importante que dans le sol qui contient MPTMS du fait du caractère basique du groupement amine.

Tableau 2.1 : Tableau indiquant les volumes de silane et d'organosilane à ajouter dans le sol pour un rapport TEOS/APTES ou TEOS/MPTMS de 90:10 et les concentrations respectives en HCl pour atteindre pH 3.

	Volume de TEOS ajouté (µL)	Volume de APTES ou MPTMS ajouté (µL)	Concentration en HCl (mM)
Film APTES - 10 %	2730	318	35
Film MPTMS - 10 %	2730	255	1

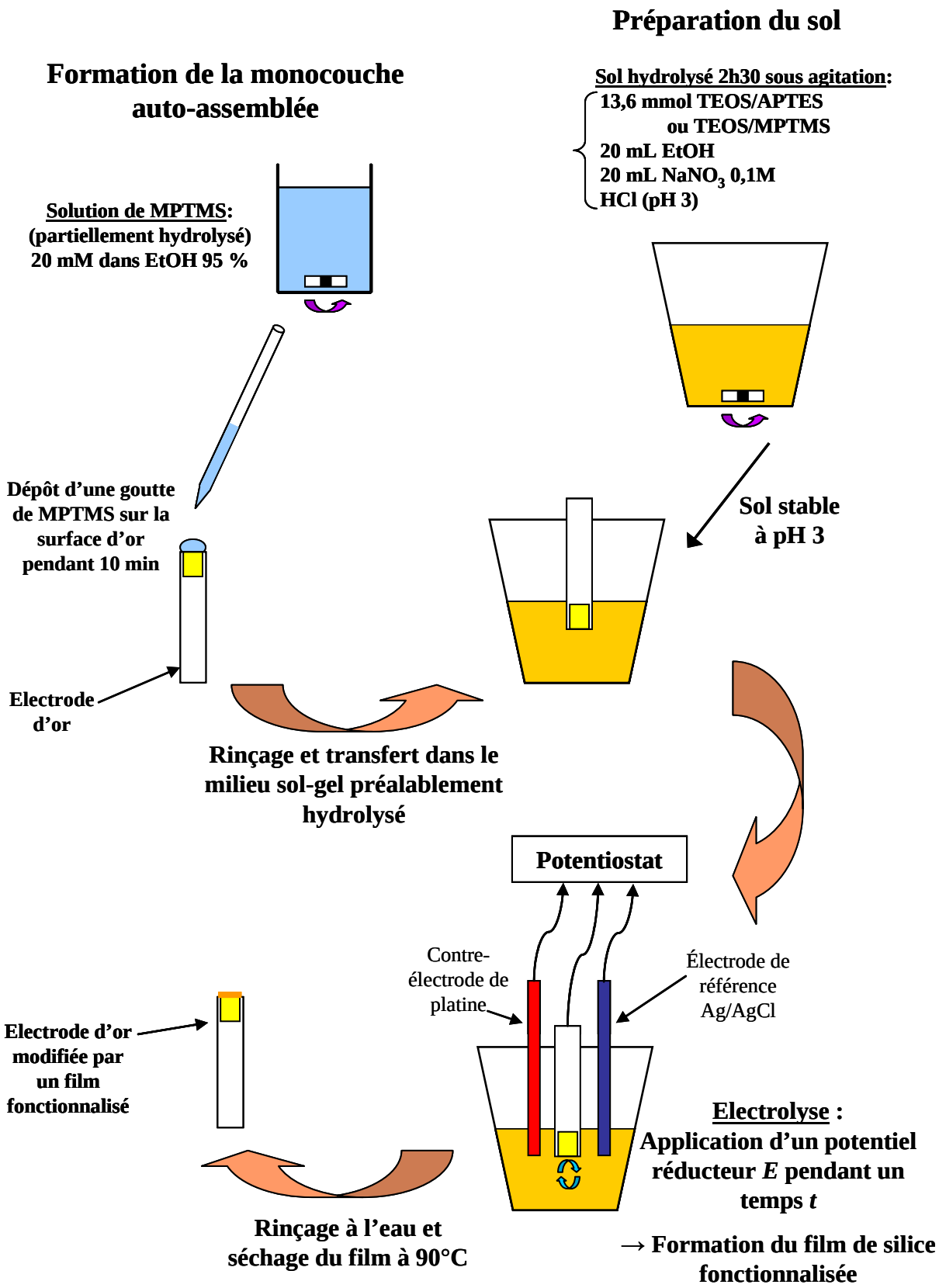


Figure 2.3 : Schéma du protocole expérimental mis en œuvre pour obtenir un film à base de silice fonctionnalisée par des groupements amine ou thiol sur or.

Les paramètres électrochimiques (potentiel et temps d'électrolyse) appliqués vont permette de contrôler la quantité de OH^- électrogénérée ce qui va influencer les propriétés du film formé comme par exemple son épaisseur ou sa morphologie.

Le potentiel d'électrolyse doit être suffisamment cathodique pour permettre la réduction des protons et de l'eau sur or et nous avons cherché à savoir où, dans nos conditions, la vague de réduction des protons débute sur électrode d'or. La voltampérométrie cyclique permet de localiser cette réduction. La figure 2.4 montre les voltampérogrammes cycliques obtenus dans deux milieux différents : un premier voltampérogramme est enregistré dans le milieu neutre contenant EtOH et $NaNO_3$ 0,1 M, suivi d'un second après ajout d'acide chlorhydrique à 10^{-3} M pour atteindre pH 3.

On voit clairement que la vague de réduction des protons commence aux environs de -0,6 V et celle de l'eau vers -1,1 V. Il faudra donc se placer à des potentiels plus cathodiques pour engendrer la génération du catalyseur de condensation OH^- par réduction des protons et aussi de l'eau, et ainsi permettre la formation du film fonctionnalisé. Le potentiel d'électrolyse sera dans un premier temps fixé à -1,2 V.

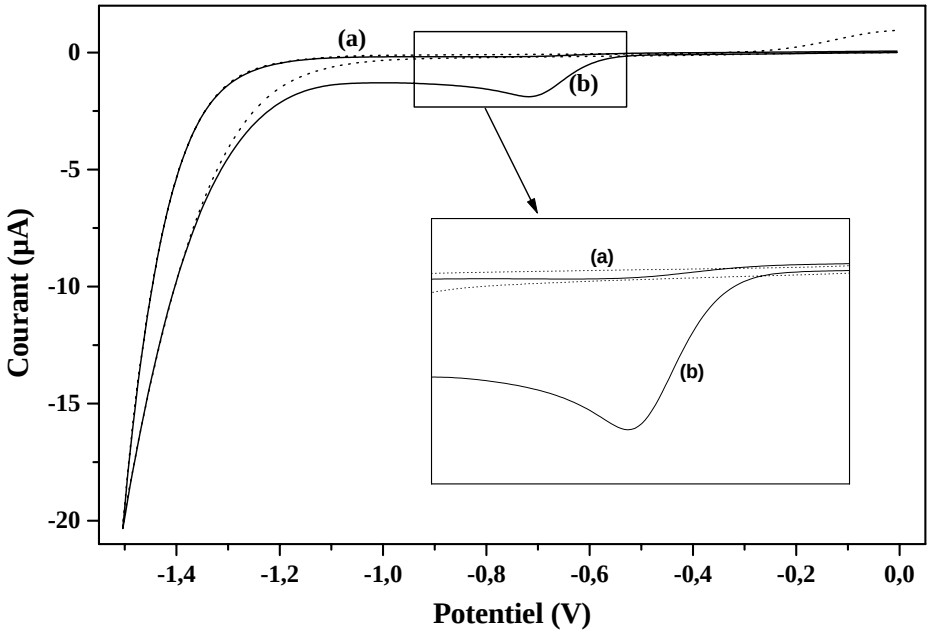


Figure 2.4 : Voltampérogrammes cycliques enregistrés dans (a) le « milieu neutre » composé de EtOH et NaNO3 0,1 M (courbe pointillée) et (b) le même milieu après ajout de HCl 10^{-3} M (trait plein). Vitesse de balayage : 20 mV s^{-1}.

La réduction des ions NO_3^- présent dans le sol de départ peut aussi participer à l'augmentation locale du pH[1] par formation d'ions OH^- selon l'équation (2.7).

$$NO_3^- + 6H_2O + 8e^- \rightarrow NH_3 + 9OH^- \qquad \text{(Eq. 2.7)}$$

Il a été vérifié par balayages en voltampérométrie cyclique qu'aucune différence sur les pics de réduction n'était observée que l'on soit en présence ou en absence de $NaNO_3$ dans le sol de départ.

III. Etude approfondie du processus d'électrogénération de films sol-gel

III.1. La monocouche auto-assemblée de MPTMS sur or

Compte tenu du fait qu'une large variété de composés thiolés peuvent former une monocouche auto-assemblée sur électrode d'or[9], la chimisorption de MPTMS sur or a été étudiée par de nombreuses techniques, comme par exemple, la spectrométrie de photoélectrons X[6], les spectroscopies infra-rouge et Raman[6], la voltampérométrie cyclique[10, 11], ou la microscopie à effet tunnel[12]. Une monocouche auto-assemblée sert souvent de point de départ à la formation d'un film (épais ou fin) à base de silice (aussi bien pour des films électrogénérés[4, 5], que pour des films déposés par spin- ou dip-coating[11, 13]) sur une surface d'or, en améliorant considérablement son adhésion par rapport à d'autres films à base de silice formés sans monocouche de MPTMS[4, 13].

Nous allons donc utiliser la monocouche auto-assemblée comme « colle moléculaire » entre la surface d'or et le film de silice fonctionnalisée. Il convient cependant de savoir comment une monocouche de MPTMS est susceptible d'affecter ou non les processus de transfert d'électrons. On cherche ici à montrer si la présence d'une monocouche auto-assemblée de MPTMS sur or, formée lors de temps de contact croissants, peut affecter la réponse électrochimique de l'électrode : ceci est suivi par voltampérométrie cyclique en utilisant une sonde redox ($Fe(CN)_6^{3-}$).

En général, la formation d'une monocouche auto-assemblée est obtenue en trempant le substrat dans une solution de thiol à des concentrations comprises entre 1 et 10 mM pendant plusieurs dizaines de minutes, voire plusieurs heures[6].

Dans notre cas, on ne cherche pas à obtenir un film compact car on souhaite maintenir un accès à l'électrode, et avoir une monocouche perméable aux espèces en solution pour pouvoir permettre par la suite le processus d'électrogénération. Il est donc souhaitable d'éviter, autant que possible, une condensation complète des précurseurs silylés qui donnerait lieu à la formation d'un film de silice hydrophobe et qui bloquerait la surface de l'électrode[11, 14].

On suit l'effet de l'auto-assemblage sur la réponse de l'électrode, par le biais de la variation du signal observé en voltampérométrie cyclique au cours du temps. Pour cela, on incorpore l'espèce électroactive $Fe(CN)_6^{3-}$ dans le mélange sol-gel de départ pour pouvoir suivre l'évolution « in situ ». Le comportement électrochimique de la sonde hexacyanoferrate(III) sur l'électrode d'or nue se traduit par deux pics réversibles de fortes intensités.

La composition du mélange sol-gel de départ est la suivante : 20 mL d'éthanol, 20 mL d'une solution aqueuse contenant HCl (ajusté à pH 3) et $NaNO_3$ 0,1 M, 13,6 mmol de TEOS/MPTMS (90:10) et $Fe(CN)_6^{3-}$ 10^{-3} M. Les voltampérogrammes cycliques obtenus après différents temps de contact entre l'électrode d'or et la solution de MPTMS : 15 minutes, 30 minutes, 45 minutes et 1 heure, (en posant t = 0 comme l'instant où l'on ajoute les silanes, TEOS et MPTMS, dans le milieu hydro-éthanolique) sont illustrés à la figure 2.5.

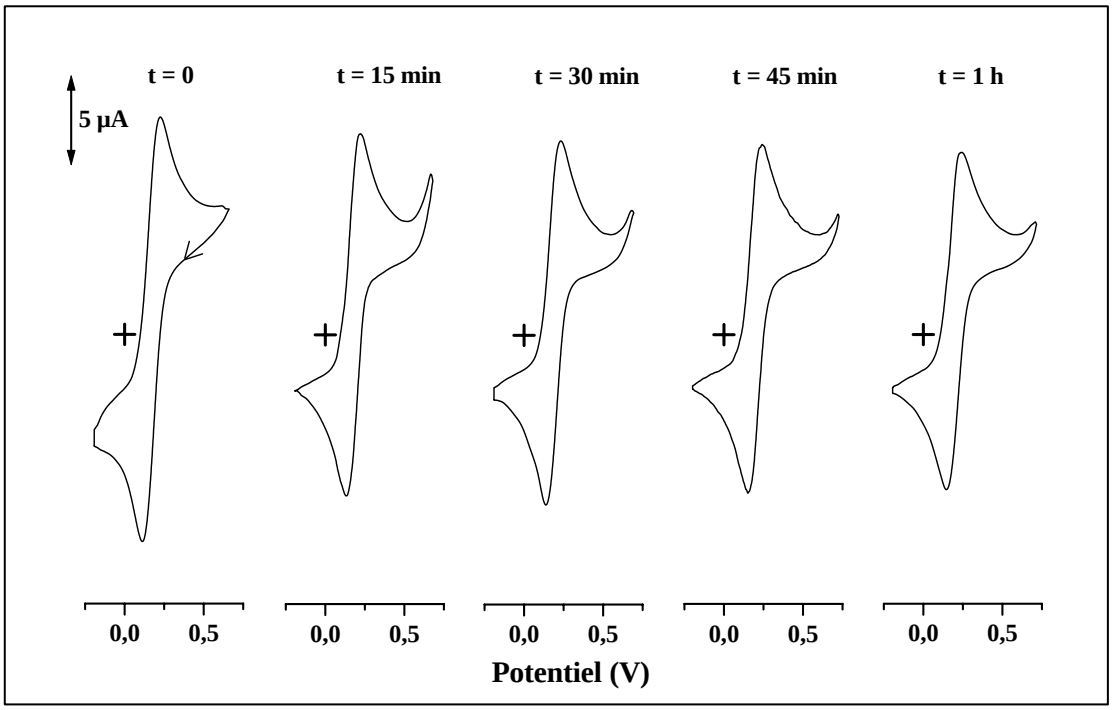


Figure 2.5 : Voltampérogrammes cycliques enregistrés après différentes périodes de séjour d'une électrode d'or dans un milieu contenant $Fe(CN)_6^{3-}$ 10^{-3} M et TEOS/MPTMS 90:10 à pH 3. Vitesse de balayage : 5 mV s^{-1}.

Les résultats de la figure 2.5 indiquent une très faible diminution de l'intensité des signaux de la sonde redox $Fe(CN)_6^{3-}$: en effet, l'intensité du signal voltampérométrique diminue de seulement 5 % après 15 minutes par rapport à l'électrode d'or nue et de 12 % après une heure en solution au contact de MPTMS à 29 mM.

Ceci traduit un accès relativement aisé de la sonde au travers d'une monocouche auto-assemblée peu compacte et sans doute partielle, ainsi que l'absence significative de condensation des groupements silane à la surface de l'électrode d'or. En revanche, une monocouche de n-alkyl thiol sur or donne lieu à des diminutions de transfert d'électrons pour des courtes chaînes aklyl (n = 3) et à un blocage complet de la surface de l'électrode pour des plus longues chaînes (n = 11)[15].

Un argument possible pour expliquer cette faible diminution du signal lorsque l'on augmente le temps d'immersion en solution pourrait être une faible densification de la monocouche au cours du temps. La chimisorption initiale sur or est très rapide, mais c'est le réarrangement ultérieur et/ou la présence d'eau qui conduisent à un film homogène et compact qui prend du temps[12].

Par comparaison, nous avons réalisé la même expérience que précédemment (la composition du sol initial est strictement identique) avec la sonde $Fe(CN)_6^{3-}$ intégrée pour suivre l'évolution « in situ » lorsque l'on applique un potentiel réducteur dans le milieu. Ceci va nous permettre de bien différencier l'étape d'auto-assemblage de celle de polycondensation des précurseurs silylés. Ici, on applique un potentiel réducteur de -1,2 V pendant différents temps : 10 s, 30 s, 1 minute et 2 minutes, et on caractérise les films électro-déposés par voltampérométrie cyclique « in situ » comme on peut le voir à la figure 2.6.

Les résultats indiquent clairement que l'intensité du signal voltampérométrique diminue d'autant plus vite que le temps d'électrolyse est long : la décroissance est de 10 % après 10 s, de 50 % après 1 minute et de 80 % après 2 minutes. Plus le temps d'électrolyse augmente, plus le film déposé est épais, ce qui limite la diffusion de la sonde vers la surface de l'électrode. Si l'on compare les figures 2.5 et 2.6, il est important de remarquer que pour une même échelle de temps, la diminution de l'intensité du signal voltampérométrique est beaucoup plus forte et rapide pour l'électrogénération du film que pour la formation de la monocouche auto-assemblée de MPTMS (une diminution de l'intensité de 40 % est obtenue après 30 s d'électrolyse et seulement 7 % du signal est réduit après 30 minutes d'auto-assemblage).

Le caractère partiel et perméable de la monocouche auto-assemblée est également dû à la possible désorption du thiol (la liaison Au-S peut se briser) lorsque l'on applique un potentiel réducteur[10, 16]. Cette réaction est réversible : le MPTMS désorbé cathodiquement peut être redéposé anodiquement[10] de telle sorte que le caractère de colle moléculaire de la couche auto-assemblée de MPTMS est conservé en appliquant un potentiel anodique (par exemple, 0,0 V) à la fin de l'électro-dépôt.

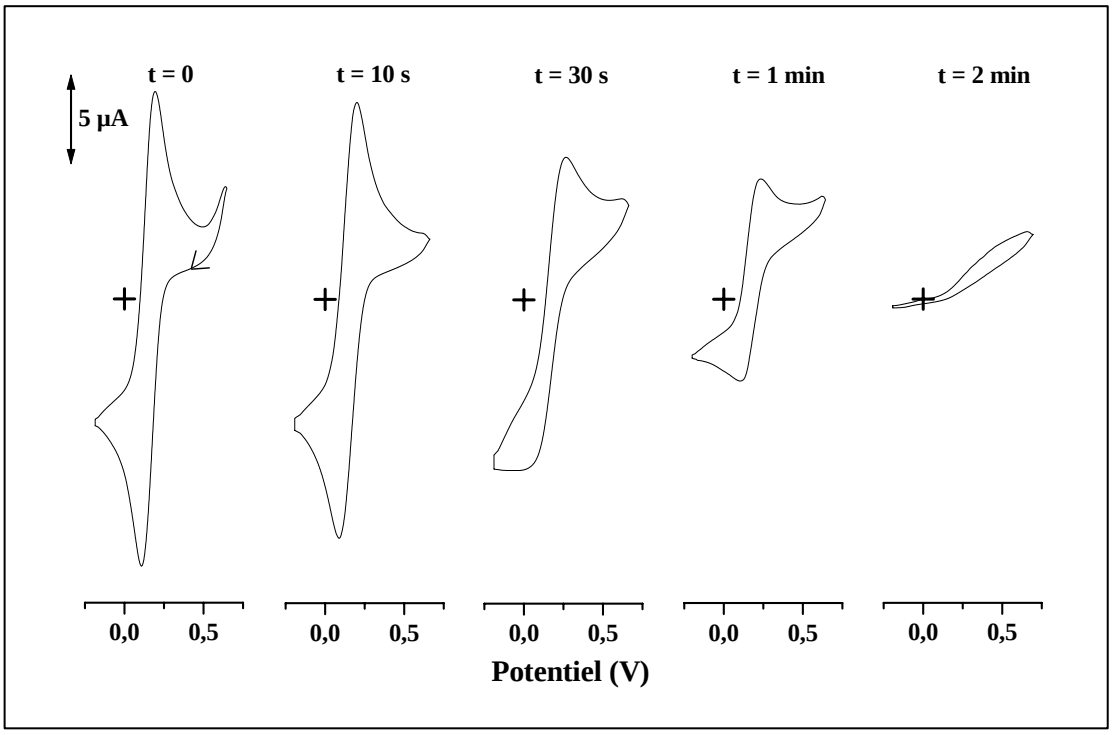


Figure 2.6 : Voltampérogrammes cycliques, enregistrés après différents temps (10 s, 30 s, 1 min et 2 min) d'électrolyse à -1,2 V appliqués à l'électrode d'or dans un milieu contenant $Fe(CN)_6^{3-}$ 10^{-3} M et TEOS/MPTMS 90:10 à pH 3. Vitesse de balayage : 5 mV s^{-1}.

En résumé, le MPTMS est bien fixé à la surface d'or et cet auto-assemblage partiel ne limite que très peu l'accès des espèces à l'électrode (la monocouche est perméable aux espèces redox situées en solution). La présence de cette couche perturbe très peu les réactions de transfert de charge et de matière à l'interface électrode/solution, tout au moins de manière négligeable par rapport à un film de silice ayant été polycondensé par catalyse électrochimique à la surface de la même électrode.

III.2. Facteurs influençant les caractéristiques des films électro-déposés

La quantité de OH^- électrogénérée est susceptible d'influencer le processus de dépôt et les propriétés du film formé. Il existe deux moyens d'accroître la production d'espèces OH^-, soit en abaissant le potentiel appliqué à des valeurs plus cathodiques, soit en augmentant le temps d'électrolyse. Nous avons donc d'abord étudié l'effet de ces deux paramètres sur les propriétés des films électrogénérés.

III.2.1). Influence du temps d'électro-dépôt

III.2.1).a). Caractérisation de la perméabilité des films par voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique permet de caractériser les processus diffusionnels intervenant à l'interface électrode/solution. Le couple redox $Ru(NH_3)_6^{3+}/Ru(NH_3)_6^{2+}$ est un système rapide et réversible donnant lieu à deux pics (réduction et oxydation) bien définis sur électrode d'or. Nous avons électro-déposé des films à base de silice pendant différents temps à un potentiel donné et les avons caractérisés par voltampérométrie cyclique dans une solution séparée contenant la sonde redox.

La figure 2.7 illustre des voltampérogrammes cycliques obtenus dans une solution de $Ru(NH_3)_6^{3+}$ au moyen d'électrodes d'or recouvertes de films de silice thiolée obtenus par électro-dépôt à -1,2 V pendant des temps variables : 10 s, 20 s, 30 s et 60 s.

On voit clairement que plus le temps de dépôt augmente, correspondant à des films de plus en plus épais (car la quantité de OH^- générée augmente à l'interface électrode/solution), moins les réponses électrochimiques sont intenses et la forme des courbes évolue progressivement de pics en vagues. La décroissance de l'intensité des réponses voltampérométriques s'explique par la présence du film thiolé qui restreint la diffusion de la sonde redox de la solution vers la surface de l'électrode.

Aussi, l'évolution de la forme des courbes d'un système de pics de courant vers une allure de vagues sigmoïdales (la diffusion devient radiale) indique la présence d'une porosité à l'échelle micronique se comportant comme un ensemble d'ultramicroélectrodes[17]. Ce changement de forme des signaux passant de pic à vague a déjà été observé pour d'autres types de films sol-gel[18].

On remarque également que la formation des films est très rapide (après une minute de dépôt seulement, le film résultant est devenu quasiment imperméable aux espèces redox en solution) bien plus que pour les films non-fonctionnalisés (à base de TMOS[2]) ou méthylés[1].

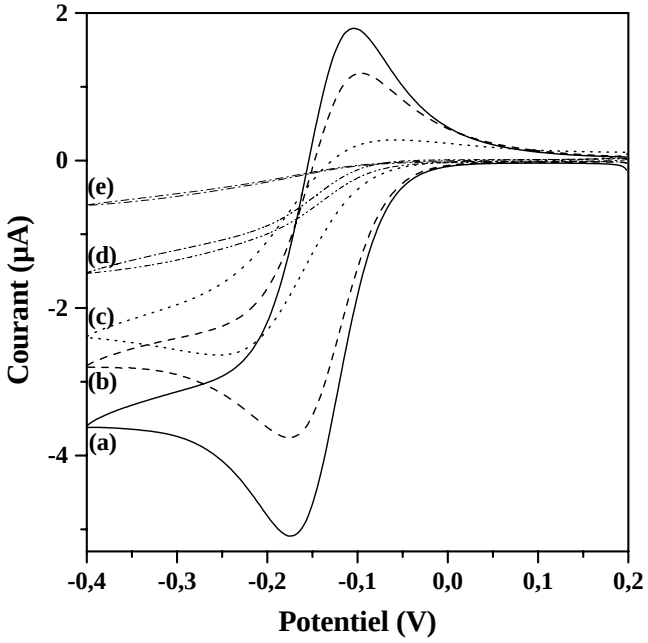


Figure 2.7 : Voltampérogrammes cycliques obtenus dans une solution contenant $Ru(NH_3)_6Cl_3$ 5×10^{-3} M (+ $NaNO_3$ 0,1 M), au moyen d'une électrode d'or nue (a) ou d'électrodes d'or recouvertes de films de silice fonctionnalisée par des groupements thiol (b-e) préparés par électrogénération à -1,2 V pendant 10 s (b), 20 s (c), 30 s (d) et 60 s (e), en rotation, à partir d'un sol contenant les précurseurs TEOS/MPTMS (90:10). Vitesse de balayage : 20 mV s^{-1}.

A ce niveau, il est intéressant de rappeler qu'après leur formation, les films sont séchés à 90 °C pendant une nuit avant d'être analysés par voltampérométrie cyclique. Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus à la figure 2.6 (du paragraphe III.1), où la sonde électroactive était directement incorporée dans le sol de départ ($Fe(CN)_6^{3-}$ « in situ »), on remarque que la diminution de l'intensité du signal voltampérométrique est moins importante sans sécher le film. Seulement 50 % de l'intensité diminuait contre ici un blocage quasi-total de la surface après 1 minute d'électro-dépôt. Cela confirme bien qu'il y a contraction du réseau silicique pendant l'étape de séchage et qu'il est nécessaire de sécher les films pour augmenter leur stabilité avant de les analyser.

La même étude a été réalisée pour caractériser la perméabilité des films de silice fonctionnalisée, cette fois-ci, par des groupements amine. La figure 2.8 représente les voltampérogrammes cycliques enregistrés dans une solution de $Ru(NH_3)_6^{3+}$ au moyen d'électrodes d'or recouvertes de films de silice aminée obtenus par électro-dépôt à -1,15 V pendant différents temps : 15 s, 30 s, 2 min, 5 min et 10 min.

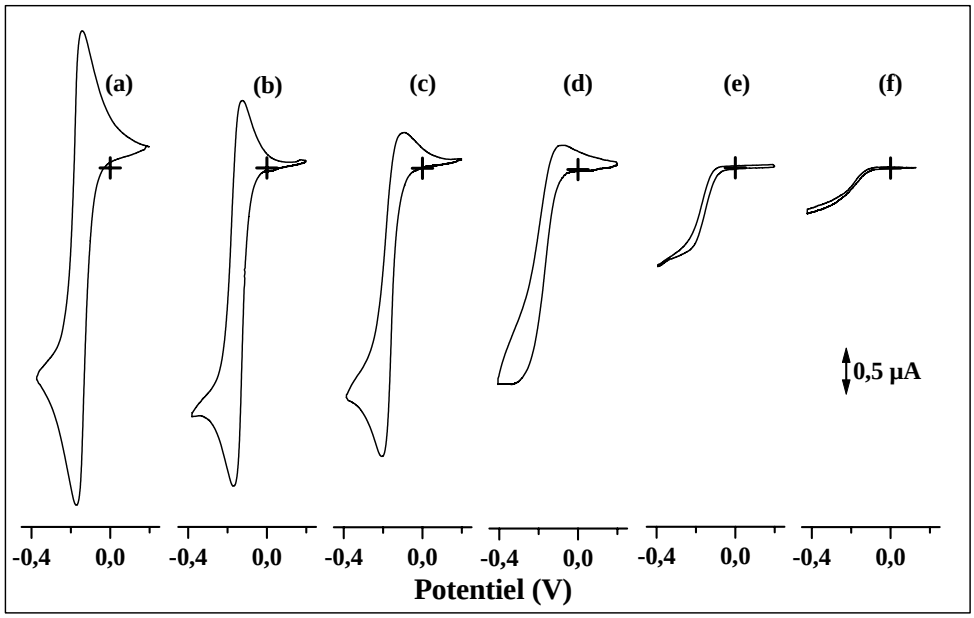


Figure 2.8 : Voltampérogrammes cycliques enregistrés dans une solution contenant $Ru(NH_3)_6Cl_3$ 5×10^{-3} M (+ $NaNO_3$ 0,1 M), au moyen d'une électrode d'or nue (a) ou d'électrodes d'or recouvertes de films de silice fonctionnalisée par des groupements amine (b-f) préparés par électrogénération à -1,15 V pendant 15 s (b), 30 s (c), 2 min (d), 5 min (e) et 10 min (f), en rotation, à partir d'un sol contenant les précurseurs TEOS/APTES (90:10). Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1}.

Ces mesures de perméabilité dans la sonde $Ru(NH_3)_6^{3+}$ pour les films aminés suivent la même tendance que pour les films thiolés. L'intensité des pics voltampérométriques diminue de manière lente et continue quand le temps d'électro-dépôt augmente pour des films fins, 15 s, 30 s et 2 minutes (courbes b-d), alors que pour des temps de dépôts beaucoup plus longs, 5 et 10 minutes, l'allure des courbes évolue vers une forme sigmoïdale (courbes e et f) traduisant des dépôts épais et macroporeux.

Il faut également souligner que lorsque l'on dépose des films beaucoup plus épais à des temps plus longs, le film formé peut être abîmé et craquelé pendant l'étape de séchage, et donc donner lieu à un signal voltampérométrique (apparition de pics) puisque par endroit la surface d'or n'est plus recouverte par le film de silice fonctionnalisée (par des groupements amine ou thiol). Ceci avait déjà été observé pour les films de silice thiolée[4].

L'évolution des voltampérogrammes cycliques enregistrés au moyen d'électrodes recouvertes de films aminés est donc la même que celle obtenue avec des films thiolés si ce n'est que la décroissance en courant de pic et le passage de pics de courant à des signaux sous forme de vague apparaissent après des temps d'électro-dépôt bien plus longs pour les films aminés.

III.2.1).b). Caractérisation de la morphologie des films

Microscopie Electronique à Balayage

Nous avons électro-déposé des films de silice fonctionnalisée par des groupements amine et thiol pendant des temps variables pour caractériser leur morphologie en microscopie électronique à balayage (MEB).

La figure 2.9 présente l'examen en MEB de films de silice fonctionnalisée par des groupements thiol déposés à -1,2 V pendant des temps croissants allant de 10 s à 60 s.

Cette étude montre que l'on forme d'abord des films fins et assez homogènes pour des temps courts d'électrolyse et ensuite des dépôts plus épais et plus rugueux pour des temps plus longs.

La faible épaisseur des dépôts obtenus à des temps courts est mise en évidence via les stries de polissage du support d'or (image A) qui restent clairement visibles sur l'image du film obtenu après 10 s (image B) et que l'on peut même encore deviner sur le dépôt formé après 20 s (image C). Si on augmente le temps de synthèse de seulement 10 s supplémentaires, on obtient alors des films nettement plus épais constitués d'agrégats de particules reliées entre elles dans un arrangement tridimensionnel (image D), ce qui est aussi le cas de films obtenus après 60 s d'électro-dépôt (image E).

La macroporosité induite dans de tels films peut s'expliquer par la formation de bulles d'hydrogène concomitantes à la réduction des protons (et de l'eau) lors de la génération du catalyseur de condensation. L'existence de petites particules associées les unes aux autres est compatible avec la catalyse basique appliquée pour induire le processus de

polycondensation, et ceci explique également le régime de diffusion radiale observé en voltampérométrie cyclique au paragraphe précédent pour les films épais et macroporeux.

Pour comparaison, la figure 2.10 présente l'examen en microscopie électronique à balayage de films de silice fonctionnalisée par des groupements amine déposés à -1,4 V pendant 10 s (A) et 120 s (B).

Comme pour les films thiolés, on forme pour des temps courts d'électro-dépôt, 10 s (A), un film fin et pour des temps plus longs, 120 s (B), un film beaucoup plus épais, macroporeux, montrant un arrangement tridimensionnel d'agrégats de petites particules de silice. Ceci est conforme à la nature particulaire de la catalyse basique et a déjà été montré pour des films électro-déposés à base de silice non-fonctionnalisée[2].

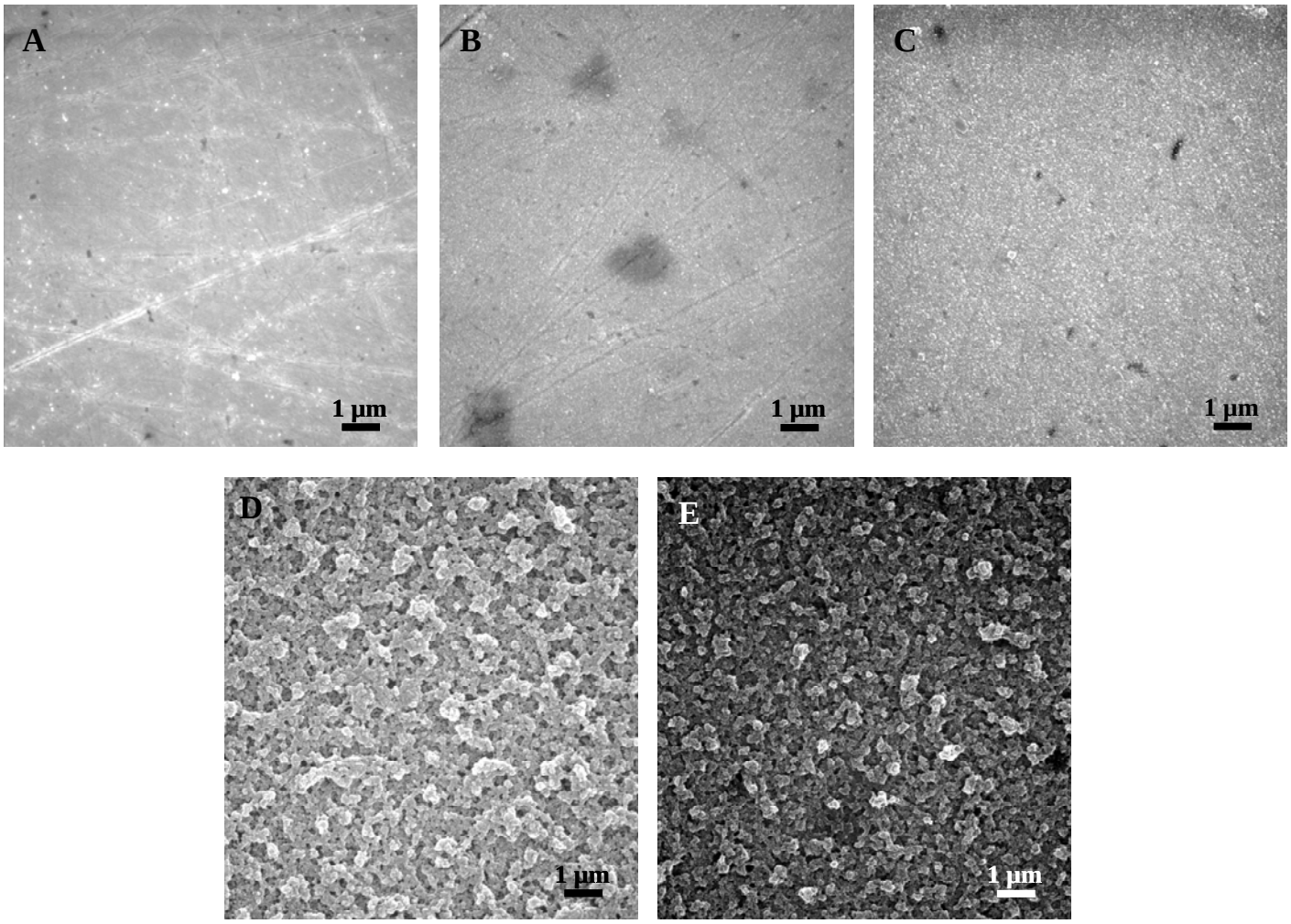


Figure 2.9 : Images obtenues en microscopie à balayage d'une électrode d'or nue (A) ou d'électrodes d'or recouvertes de films de silice fonctionnalisée par des groupements thiol (B-E) préparés par électrogénération à -1,2 V pendant 10 s (B), 20 s (C), 30 s (D) et 60 s (E), en rotation, à partir d'un sol TEOS/MPTMS 90:10.

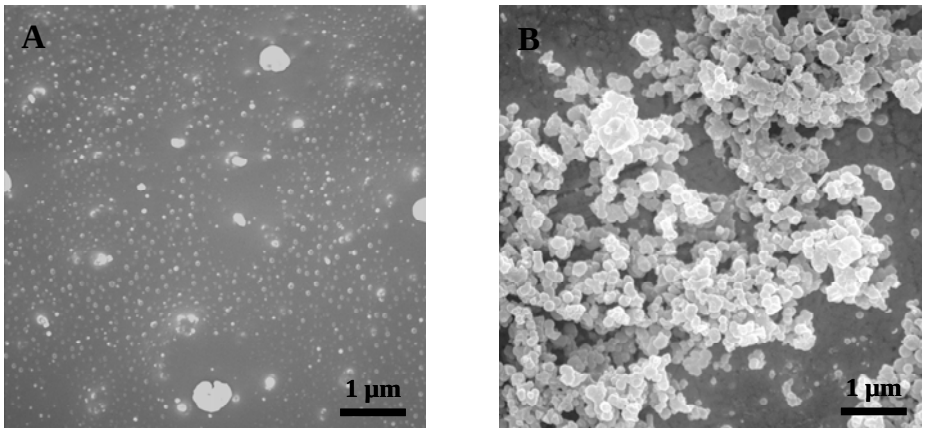


Figure 2.10 : Images obtenues en microscopie à balayage d'électrodes d'or recouvertes de films de silice fonctionnalisée par des groupements amine (A et B) préparés par électrogénération à -1,4 V pendant 10 s (A) et 120 s (B), en rotation, à partir d'un sol TEOS/APTES 90:10.

Microscopie à Force Atomique

La microscopie à force atomique (AFM) a permis de caractériser la rugosité et la morphologie des films électro-déposés. La technique a été appliquée ici *ex situ* (mais également *in situ* dans la suite de ce chapitre pour étudier le processus d'électro-dépôt).

Des images AFM en 3D sont illustrées à la figure 2.11 pour une électrode d'or nue (image A) et à la fois pour des films de silice fonctionnalisée par des groupements thiol, fins, déposés pendant 10 s et 20 s (images B et C), et épais, déposés pendant 60 s (image D).

La nature particulaire des dépôts est visible dès les premiers moments (à 10 s sur l'image A) et ces « nanoparticules » semblent être des noyaux de croissance à l'origine de la rugosité accrue des films plus épais (à 30 s sur l'image C). Ces variations sont alors exacerbées lorsque l'on passe à des films nettement plus épais (à 60 s sur l'image D) pour lesquels une rugosité importante et une compacité plus faible ont été observées.

Ceci est confirmé par la mesure quantitative des indices de rugosité reportés dans le tableau 2.2 pour chacun des différents films thiolés formés.

Il apparaît clairement que les valeurs de rugosité sont relativement proches pour l'électrode nue et le film le plus fin à 10 s, un peu plus élevée pour le film formé à 20 s et largement plus importante pour le film très épais formé à 60 s.

Les variations de morphologie et de rugosité sont similaires pour les films aminés et thiolés.

L'ensemble de ces résultats suggère qu'il existe une variation abrupte entre un régime d'électro-dépôt lent conduisant à des films fins et un régime beaucoup plus rapide conduisant à des films épais et rugueux. C'est ce que nous allons confirmer dans ce qui suit.

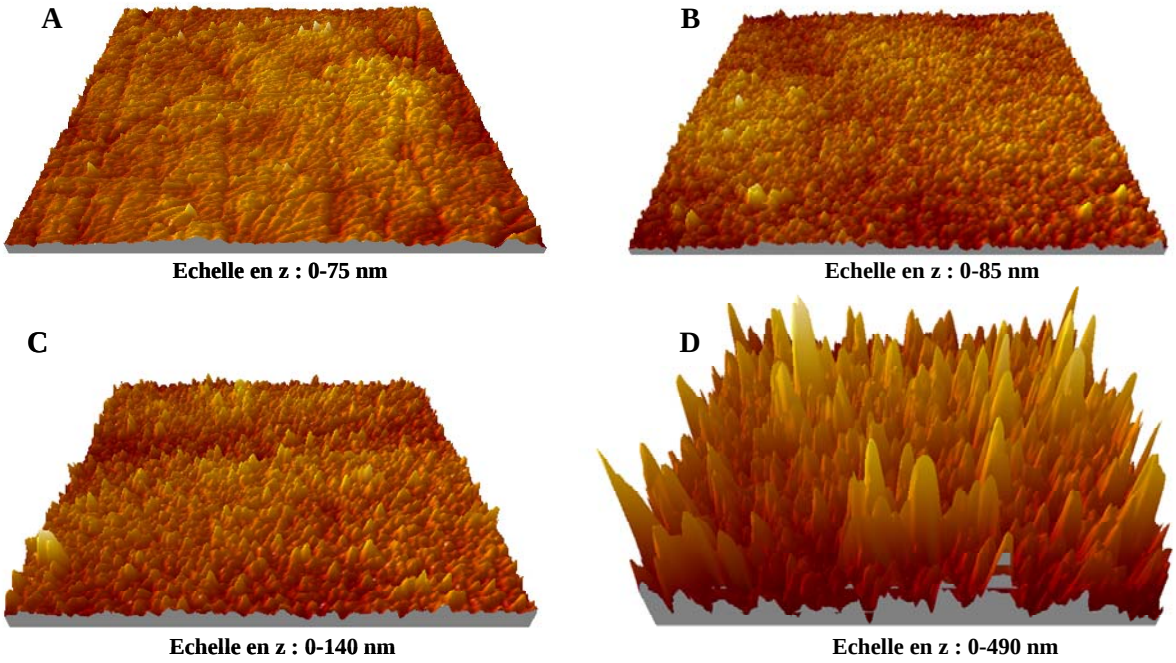


Figure 2.11 : Images AFM 3D (taille 10 par 10 µm, rapports x/y/z pris en 1/1/10) d'une électrode d'or nue (A) ou d'électrodes d'or recouvertes de films de silice fonctionnalisée par des groupements thiol (B-D) préparés par électrogénération à -1,2 V pendant 10 s (B), 20 s (C) et 60 s (D), en rotation, à partir d'un sol TEOS/MPTMS 90:10.

Tableau 2.2 : Tableau présentant les valeurs d'indices de rugosité mesurés par AFM pour l'électrode d'or nue et pour différents films thiolés électro-déposés à -1,2 V pendant 10 s, 20 s et 60 s, en rotation, à partir d'un sol TEOS/MPTMS 90:10.

	Electrode d'or nue	Film 10 s	Film 20 s	Film 60 s
Indices de rugosité (nm)	6,3	8,5	12,1	57

III.2.2). Influence du potentiel d'électro-dépôt

III.2.2).a). Suivi des variations de masse par Microbalance à Quartz

Ce comportement concernant l'existence de deux régimes de dépôt évoqué précédemment est confirmé par des mesures *in situ* par microbalance à quartz couplée à l'électrochimie (EQCM).

En utilisant un cristal de quartz recouvert d'une fine couche d'or (voir annexes, paragraphe II.5) à laquelle un potentiel réducteur est appliqué, il est possible de suivre la quantité de matériau déposé au cours du temps par le biais de la chute de la fréquence de résonance du quartz. Ainsi, une diminution de la variation de fréquence correspond à une augmentation de la masse sur la surface de l'électrode.

Les variations des fréquences de résonance mesurées au cours du temps par EQCM sont représentées à la figure 2.12, pour des électrodes d'or sur lesquelles ont été déposés des films de silice fonctionnalisée par des groupements amine ou thiol, en appliquant différents potentiels cathodiques (allant de -1 V à -1,4 V).

On constate l'existence de deux domaines distincts sur les courbes « fréquence-temps » enregistrées suite à l'application de potentiels réducteurs. La première région est caractérisée par une faible variation de fréquence, témoignant d'une polycondensation lente, alors que la suivante est très abrupte, indiquant le dépôt de grandes quantités de silice fonctionnalisée.

Le temps correspondant à la variation abrupte, temps de transition : t_{trans} (entre un régime de polycondensation lente puis rapide), est très dépendant du potentiel appliqué. La transition d'un régime d'électro-dépôt lent à un processus plus rapide se produit d'autant plus vite que le potentiel appliqué est cathodique. Plus le potentiel appliqué va être réducteur et plus t_{trans} va diminuer et ce de manière reproductible même si la variabilité reste relativement élevée (la déviation standard de t_{trans} varie de 10 à 40 % pour n = 3).

Ceci est dû à la production de quantités plus importantes de OH^- par unité de temps, comme on peut le constater en enregistrant les intensités de courant générées lors de l'électrolyse, représentées à la figure 2.13 dans la solution TEOS/MPTMS 90:10.

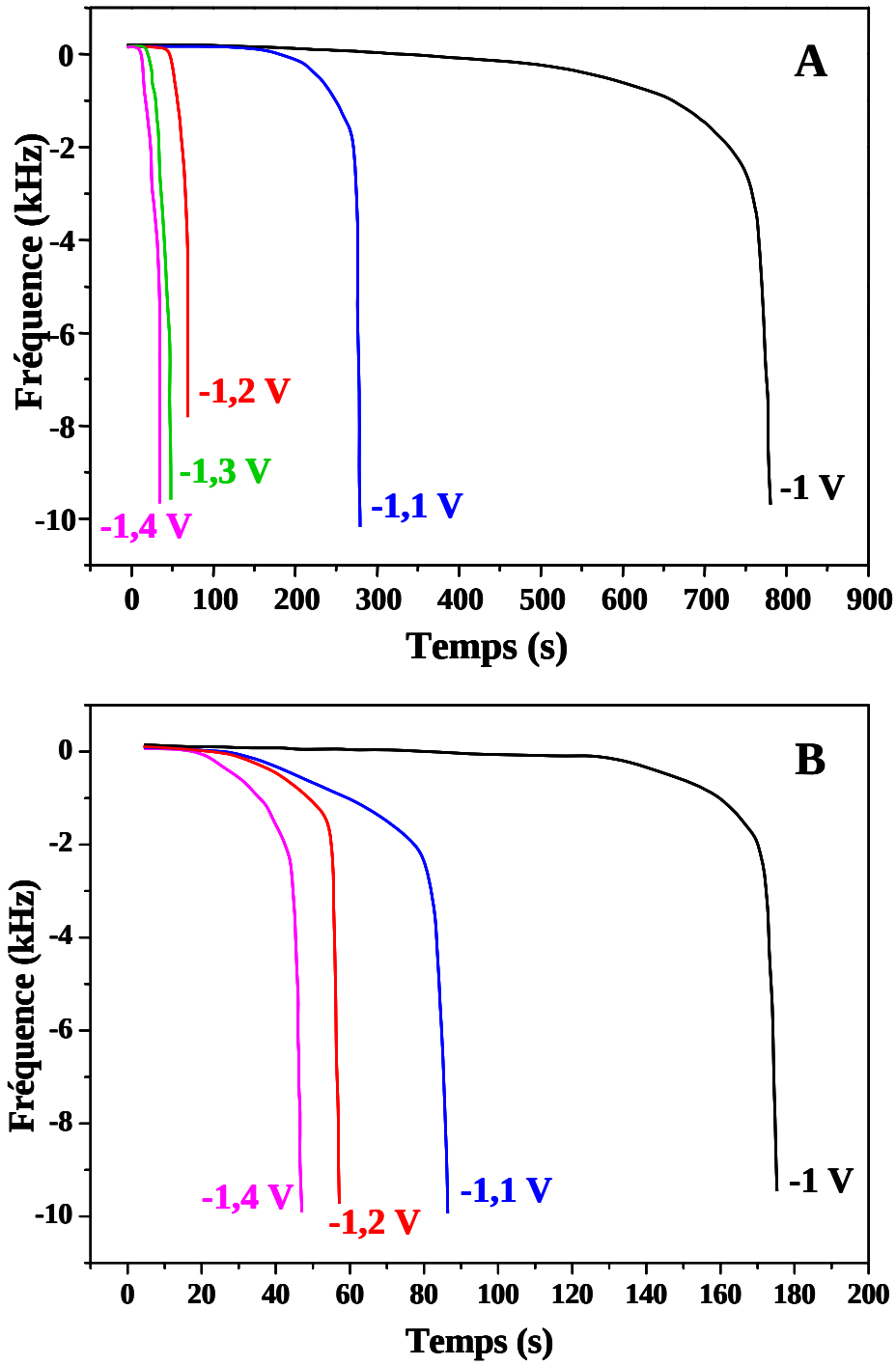


Figure 2.12 : Variation des fréquences de résonance mesurée par EQCM en fonction du temps à des électrodes d'or dans des solutions 90:10 TEOS/APTES (A) ou TEOS/MPTMS (B) lors de l'application de pas de potentiel à partir de 0,0 V jusqu'à des valeurs plus cathodiques (dans la gamme allant de -1,0 V à -1,4 V).

Il est intéressant de constater que ce changement abrupt se produit toujours après avoir généré la même quantité de OH^- car les charges mesurées (intégrales de la courbe « intensité-temps ») jusqu'au temps de transition sont à peu près constantes indépendamment du potentiel appliqué. En effet, le tableau 2.3 reporte les valeurs des charges calculées en intégrant les courbes « intensité-temps » obtenues du départ (t = 0) jusqu'au t_{trans} propre à chaque potentiel appliqué.

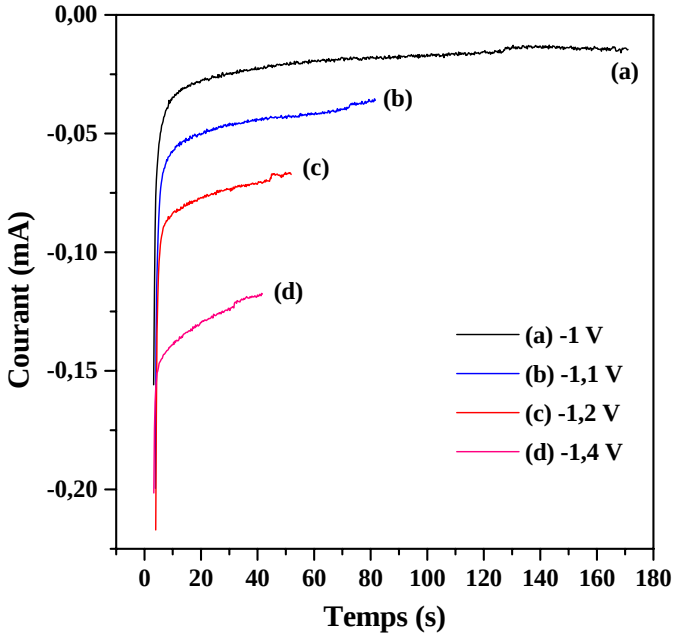


Figure 2.13 : Courbes « courant-temps » enregistrées à des électrodes d'or dans une solution 90:10 TEOS/MPTMS lors de l'application de pas de potentiel à partir de 0,0 V jusqu'à des valeurs plus cathodiques (allant de -1,0 V à -1,4 V).

Tableau 2.3 : Tableau présentant les valeurs des intégrales des courbes « courant-temps » pour chaque potentiel appliqué (dans la gamme allant de -1 V à -1,4 V) dans la solution TEOS/MPTMS 90:10.

	-1 V	- 1,1 V	-1,2 V	-1,4 V
Charge : Intégrale courbe « courant-temps » (mC)	3,3	3,6	3,7	4,9

On remarque, en examinant le tableau 2.3, que la valeur des charges calculée reste du même ordre de grandeur indépendamment du potentiel appliqué. Ceci suggère qu'une quantité minimale de OH^- est nécessaire (et suffisante) pour former un film épais et macroporeux. Cette quantité peut être atteinte soit en appliquant un potentiel très négatif pendant un temps court ou soit en appliquant un potentiel moins négatif pendant un temps beaucoup plus long. Par contre, si la quantité d'ions OH^- générée est inférieure à cette valeur seuil minimale, les films formés sont fins et ne présentent pas de macroporosité apparente.

La figure 2.13 nous montre également que les courants d'électrolyse enregistrés diminuent très lentement (après les premières secondes) pendant la formation du film, ce qui indique que ces films restent poreux lors de leur formation tout en devenant de plus en plus épais.

Les profils caractéristiques des mesures par microbalance à quartz sont similaires que les films de silice soient fonctionnalisés par des groupements amine ou thiol, excepté que la formation des dépôts a lieu plus rapidement pour les films thiolés (figure 2.12).

III.2.2).b). Mesure de l'épaisseur des films par AFM

Les deux régions évoquées ci-dessus sont encore mieux mises en évidence par des mesures d'épaisseur des films formés en fonction du temps d'électro-dépôt.

La figure 2.14 illustre l'épaisseur de films de silice fonctionnalisée par des groupements amine en fonction du temps d'électrolyse mesurée par AFM. Les films ont été formés sur une moitié de la surface de l'électrode d'or en protégeant la seconde moitié au moyen d'un adhésif. Après dépôt du film, le morceau d'adhésif est décollé, laissant ainsi nue la moitié de la surface d'or. Bien évidemment, il a été vérifié qu'aucune trace due à l'adhésif ne restait sur l'or nu. Ce mode de préparation permet d'imager par AFM l'interface film/électrode nue et de mesurer ainsi l'épaisseur (en moyennant les profils obtenus perpendiculairement à l'interface) du film comme illustré sur la figure 2.15 pour le temps d'électro-dépôt de 60 s.

Dans la première région (avant t_{trans}), les films sont fins (submicrométriques) et leur épaisseur augmente linéairement avec le temps d'électrolyse. Ceci confirme que la gélification (polycondensation) se produit immédiatement après imposition du potentiel cathodique.

La seconde région (après t_{trans}) se caractérise par des dépôts nettement plus épais (> 1 µm) croissant nettement plus rapidement que précédemment et de manière moins reproductible d'une expérience à une autre.

L'origine de ces deux régions n'est pas encore bien comprise à l'heure actuelle mais le processus rapide (seconde partie) pourrait être relié au mécanisme de polycondensation sol-gel par catalyse basique, particulaire par nature, conduisant à la formation de colloïdes de silice (fonctionnalisée) à l'interface électrode/solution qui précipitent brusquement à la surface de l'électrode après avoir atteint une masse (concentration) critique.

En effet, dans le cas de l'électrogénération, la gélification du sol est due à la production du catalyseur de condensation basique (OH^-), à l'interface électrode/solution, qui donne lieu à la formation de particules de silice colloïdale (fonctionnalisée) dans la couche de diffusion. La forte concentration en OH^- proche de la surface de l'électrode permet au film de croître par agrégats de petites particules de silice assemblées les unes aux autres sous la forme d'un film fin. Mais les particules de silice colloïdale sont présentes dans toute l'épaisseur de la couche de diffusion où l'on trouve également des ions OH^-. Après un certain temps, ces particules vont atteindre une masse ou concentration critique qui conduirait à leur précipitation sur la surface d'or. Le processus d'électro-dépôt peut continuer aussi longtemps que des ions OH^- sont générés. Dans ce cas, il est donc possible d'obtenir des dépôts très épais.

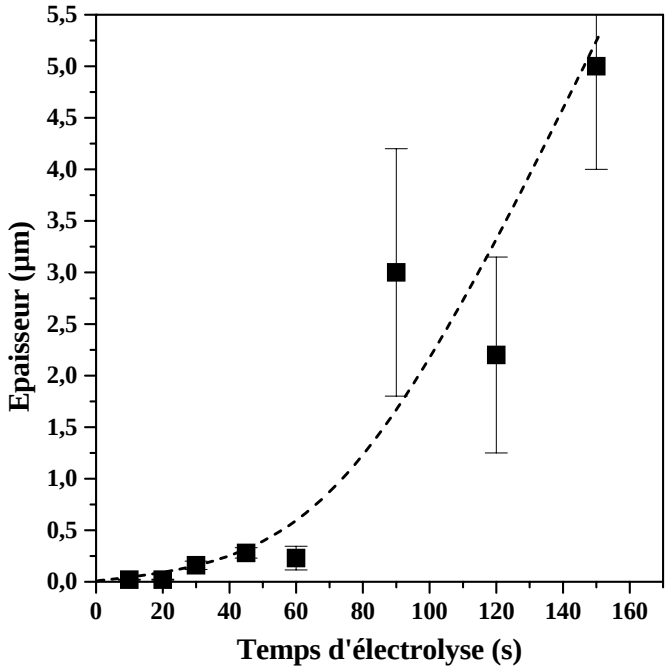
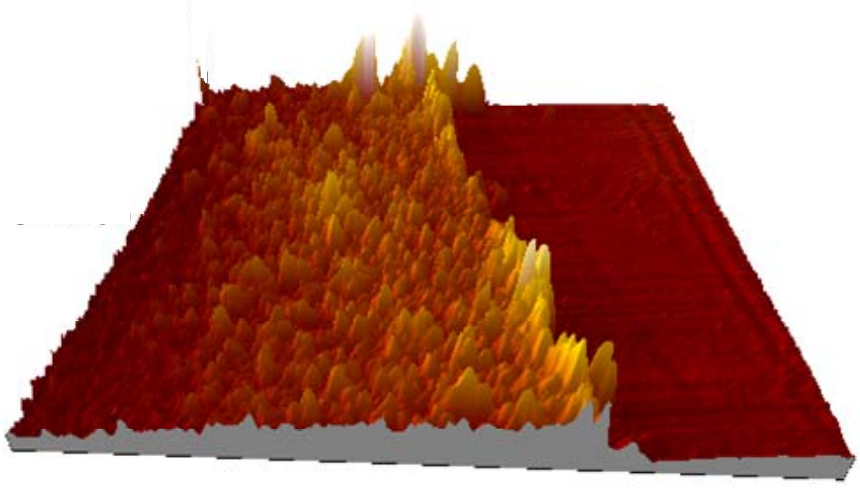


Figure 2.14 : Variation de l'épaisseur de films de silice fonctionnalisée par des groupements amine en fonction du temps d'électro-dépôt à -1,2 V, à partir d'un sol contenant TEOS/APTES 90:10.



Echelle en z : 0-2 µm

Figure 2.15 : Image AFM 3D (taille 50 par 50 µm, rapports x/y/z pris en 1/1/10) d'une électrode d'or (partie droite de l'image) recouverte à demi d'un film de silice fonctionnalisée par des groupements amine (partie gauche de l'image) préparé par électrogénération à -1,2 V pendant 60 s, en rotation, à partir d'un sol TEOS/APTES 90:10.

Cette explication a été complétée par l'étude de l'influence du temps d'hydrolyse du sol (préalable à l'électro-dépôt) sur le temps de transition entre les processus lent et rapide. On remarque que dans les premières heures (de 1 h à 8 h), le temps de transition diminue lorsque l'on augmente le temps d'hydrolyse, puis ce temps de transition a tendance à se stabiliser au cours du temps (figure 2.16). Ceci peut être dû à l'augmentation de l'état particulaire du sol[8], comme nous l'avons expliqué précédemment.

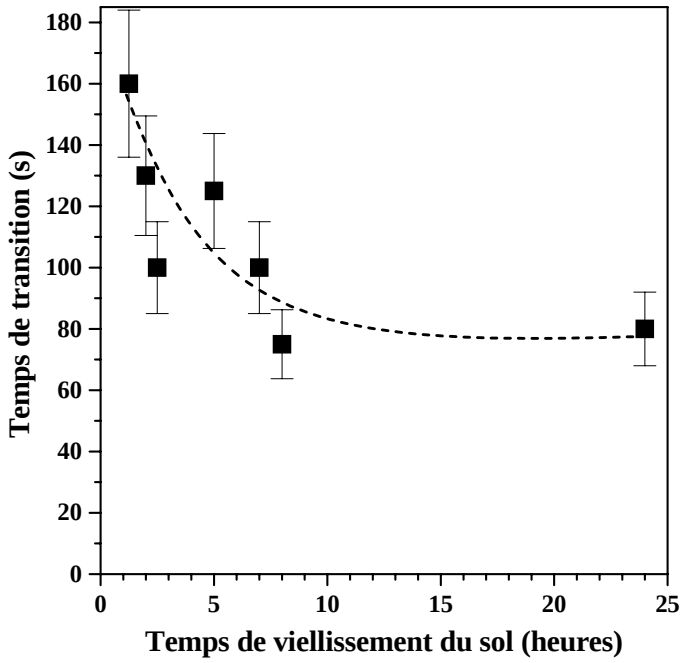


Figure 2.16 : Influence du temps d'hydrolyse du sol TEOS/APTES 90:10 sur le temps de transition du régime de dépôt lent au régime de dépôt plus rapide mesuré par microbalance à quartz d'un film de silice aminée électro-déposé à -1,15 V.

III.2.3). Comparaison entre les films aminés et thiolés

Comme nous l'avons vu précédemment, les comportements et les caractéristiques des films de silice fonctionnalisée par des groupements amine ou thiol évoluent dans le même sens quelle que soit la technique physico-chimique utilisée. Les résultats obtenus par microbalance à quartz sont similaires mais la formation des films thiolés est plus rapide que celle des films aminés quel que soit le potentiel appliqué. De même, la voltampérométrie cyclique indique les mêmes évolutions de courants de pic vers des signaux sigmoïdaux mais toujours plus tôt pour les films de silice thiolée.

De plus, les caractérisations des films par MEB et AFM révèlent des morphologies similaires pour les deux types de fonctionnalisation, mais l'apparition de films épais requière plus de temps de dépôt dans le cas des films aminés.

Ceci est illustré par la figure 2.17 qui représente les photographies MEB de deux films à base de silice électrogénérés à -1,2 V pendant 2 minutes à partir d'un sol TEOS/APTES (A) et à partir d'un sol TEOS/MPTMS (B) 90:10.

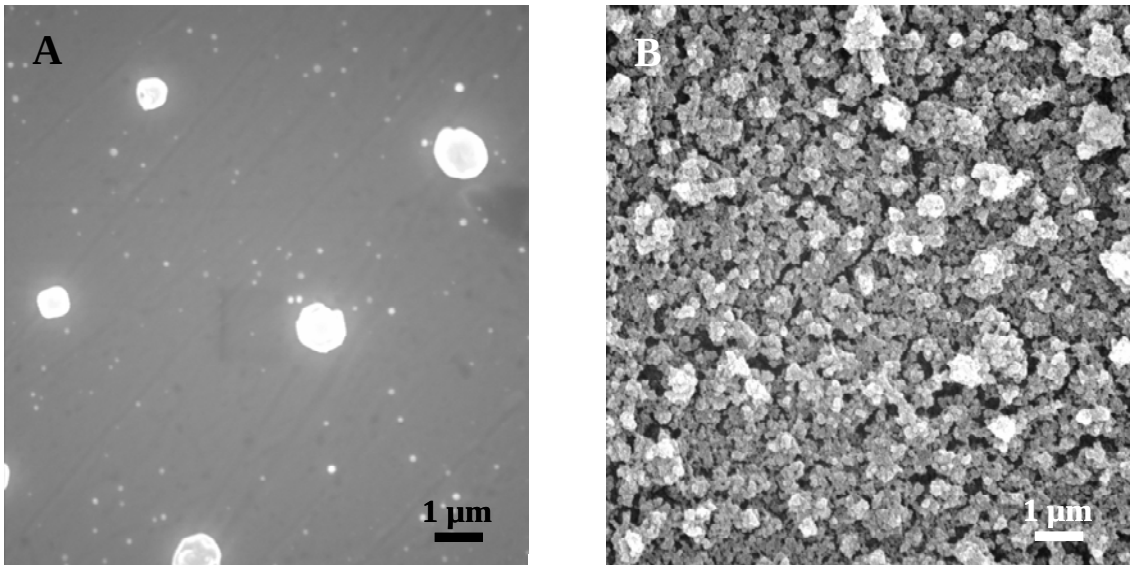


Figure 2.17 : Photographies MEB d'électrodes d'or recouvertes de films de silice fonctionnalisée par des groupements amine (A) et par des groupements thiol (B) électro-déposés dans les mêmes conditions (à -1,2 V pendant 2 minutes), en rotation, à partir de solutions 90:10 TEOS/APTES et TEOS/MPTMS respectivement.

Le film de silice fonctionnalisée par les groupements thiol (image B) est beaucoup plus épais et macroporeux que celui fonctionnalisé par les groupements amine (image A) où l'on peut encore deviner les stries de polissage.

Ceci indique que le mécanisme de dépôt est le même, mais que la vitesse à laquelle il se produit est différente.

En fait, cette différence s'explique par les propriétés acide-base du groupement amine. Comme l'APTES (dont le pKa est égal 9,5[19]) est présent dans le milieu de synthèse à une concentration assez élevée (34 mM) et que cette solution est maintenue à pH 3 par l'ajout d'un acide fort, la quantité d'acide à neutraliser pour permettre la génération du catalyseur de condensation OH^- est beaucoup plus importante dans ce cas que lorsque l'on utilise le

précurseur MPTMS. Dans le cas du sol contenant APTES, environ 35 mM d'acide chlorhydrique est ajouté pour atteindre un pH de 3 alors que pour le sol contenant MPTMS seulement 1 mM d'HCl est nécessaire. Par conséquent, des plus grandes quantités d'espèces acides, comme les protons libres ou les groupements ammonium, doivent être électrolysées et ainsi réduites avant de permettre la génération du catalyseur de condensation OH^- dans le cas d'un sol TEOS/APTES par rapport à un sol TEOS/MPTMS.

De plus, la réduction d'un acide faible, tel qu'un alkylammonium, a lieu à un potentiel plus cathodique que celle des protons libres en solution sur électrode d'or, comme le montre la figure 2.18 qui compare la réduction de protons libres et de butylammonium.

On voit bien que la vague de réduction de l'acide faible est décalée d'environ 100 mV vers les potentiels cathodiques par rapport à celle de réduction des protons libres. On remarque également que le mur de réduction de l'eau se situe à un potentiel un peu plus bas en présence de butylamine dans le milieu. Il est donc nécessaire d'électrolyser plus longtemps dans le cas de l'APTES pour générer le catalyseur de condensation OH^-.

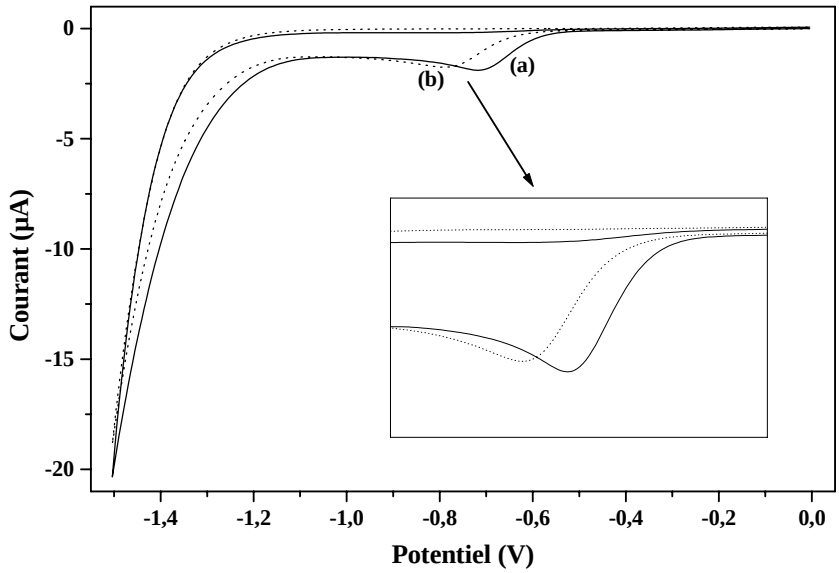


Figure 2.18 : Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur une électrode d'or nue dans une solution contenant HCl 10^{-3} M (dans $NaNO_3$ 0,1 M) en absence (a) et en présence (b) de butylamine $1{,}5\times10^{-3}$ M. Vitesse de balayage : 50 mV s^{-1}.

En conclusion, la nature du groupement fonctionnel peut influencer les vitesses de polycondensation induite par électrochimie[20, 21]. Tout ceci nous permet de mieux comprendre le fait que l'électro-dépôt de films de silice fonctionnalisée par des groupements amine se fait de manière plus lente que pour des groupements thiol tout en donnant lieu à des dépôts présentant les mêmes propriétés (perméabilité, morphologie) au final.

III.3. Electro-dépôt sur support non plan et suivi *in situ* de la formation du film

La microscopie à force atomique nous a permis de suivre *in situ* la croissance d'un film de silice fonctionnalisée par des groupements thiol au cours du processus d'électro-dépôt.

Pour cette étude (réalisée en collaboration avec Stéphanie Sayen), le dépôt de silice fonctionnalisée a été réalisé sur un support d'or présentant une géométrie particulière (Au-CDtrode, voir annexes, paragraphe I.1.2), constitué par une succession régulière de bandes de 1 µm de large séparées par une base de 500 nm, l'épaisseur de la tranche étant de 100 nm. On peut observer un photographie obtenue par microscopie électronique à balayage de la surface de l'Au-CDtrode à la figure 2.19.A.

La partie B de la figure 2.19 illustre quelques profils sélectionnés de l'image AFM enregistrés perpendiculairement à la direction des bandes à différents temps d'électro-dépôt : 10 s, 40 s, 100 s, 125 s, 170 s et 210 s. Les lignes AFM ont été enregistrées sur une distance de 50 µm sur 50 µm (300 lignes × 300 lignes).

On voit bien que les films minces déposés aux faibles temps d'électrolyse, par exemple de 10 à 100 s (b-d), suivent un profil très similaire à celui du support (a). Par contre cet effet mémoire a tendance à disparaître assez vite lors de la formation de films plus épais, à partir de 170 s (e-g) se présentant sous la forme d'agrégats de nanoparticules formant des dépôts plus rugueux, comme on l'a vu précédemment.

Les objectifs de cette expérience étaient doubles : d'une part, montrer qu'il est possible de faire des dépôts (fins) homogènes sur surface non plane (par électrochimie) ; et d'autre part, suivre *in situ* le processus afin de valider les observations faites précédemment.

Le phénomène peut également être suivi dans une autre direction : suivant l'axe Y, parallèlement aux bandes (à la fois dans le creux et au sommet), et cette autre représentation du processus d'électro-dépôt est présentée à la figure 2.20 avec, en insertion, l'image AFM obtenue *in situ*. On acquiert ainsi une image en temps réel de l'évolution de l'épaisseur du film en fonction du temps d'électrolyse.

Sur cette figure, les deux lignes en rouge (a) et en jaune (b) correspondent aux profils mesurés sur l'image AFM dans les parties creuses et les deux autres lignes, rose (c) et bleue (d), au sommet des bandes de l'électrode. Les lignes discontinues noires représentent les évolutions moyennes des profils. Ceci met en évidence que le film se forme d'abord lentement pour les temps courts d'électrolyse et ensuite beaucoup plus rapidement quand le potentiel est appliqué plus longtemps aussi bien dans les creux qu'au sommet des bandes.

Egalement, quand le film fin se forme, on distingue encore clairement le creux du sommet de la bande alors que quand le film est plus épais tout se rejoint formant un unique profil puisque le film épais recouvre complètement les bandes.

Cette étude sur ces Au-CDtrodes microstructurées suggère également l'intérêt de cette méthode de synthèse pour la préparation de films fins sur des supports irréguliers.

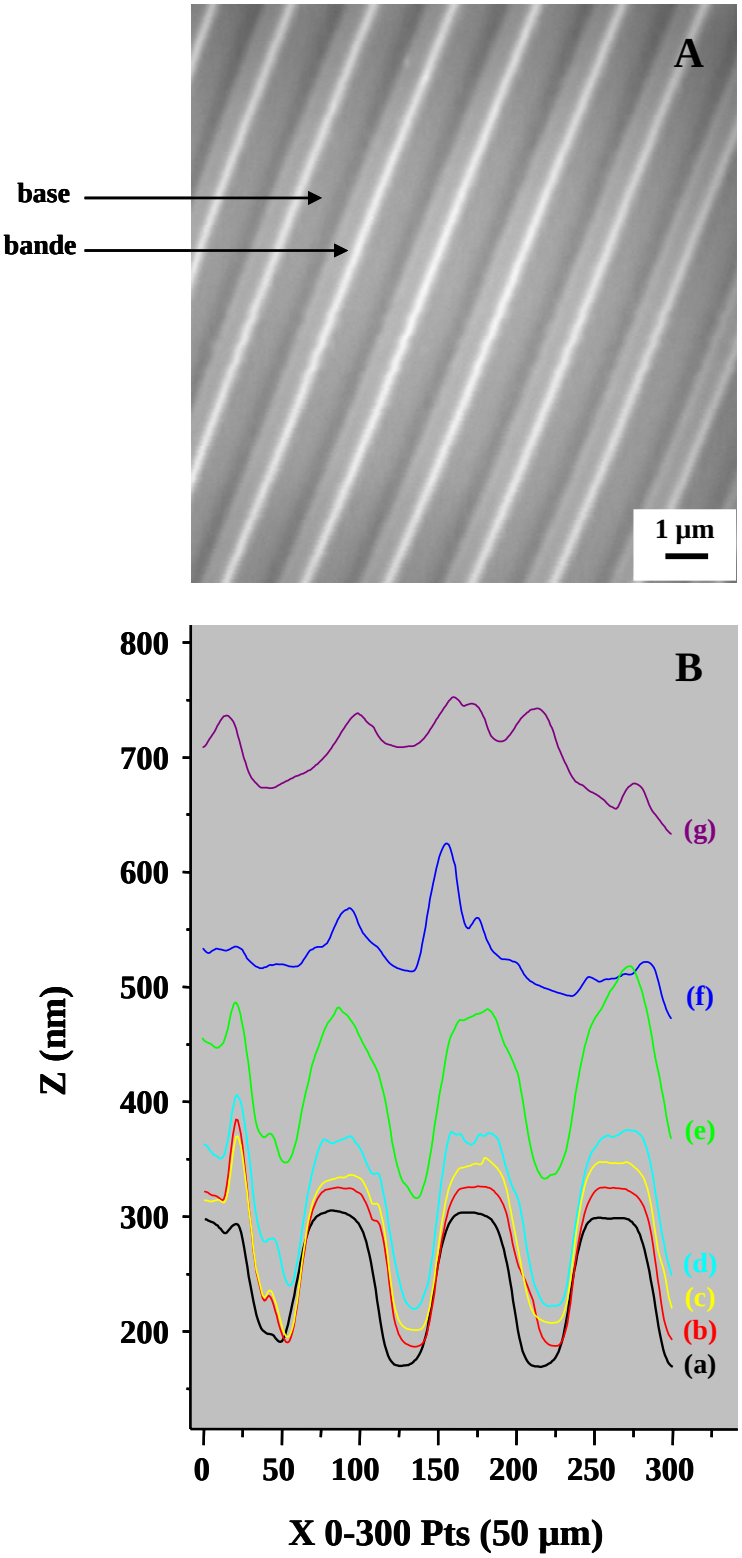


Figure 2.19 : (A) Photographie MEB d'une Au-CDtrode. B) Profils enregistrés par AFM *in situ* au cours du processus d'électro-dépôt d'un film fonctionnalisé par des groupements thiol (à partir d'un sol TEOS/MPTMS 90:10). Les différentes courbes correspondent au support d'or nu (a) et aux lignes AFM mesurées après 10 s (b), 40 s (c), 100 s (d), 125 s (e), 170 s (f) et 210 s (g).

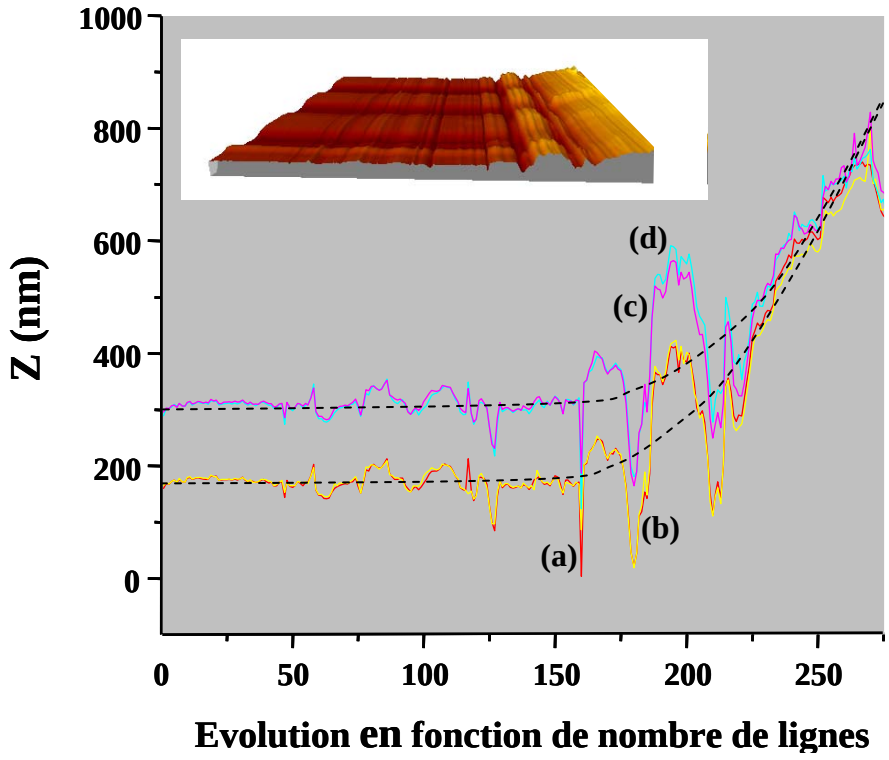


Figure 2.20 : Suivi *in situ* par AFM de la croissance d'un film de silice fonctionnalisée par des groupements thiol sur électrode d'or (Au-CDtrode) : les deux lignes en rouge (a) et jaune (b) correspondent aux profils mesurés sur l'image AFM dans les parties creuses de l'électrode et les deux autres lignes, rose (c) et bleue (d), au sommet des bandes constitutives de l'électrode. Les lignes discontinues en noir représentent les évolutions moyennes des profils.

Ceci démontre et confirme par une mesure *in situ* l'existence des deux régions distinctes du processus d'électrogénération : une étape de polycondensation lente conduisant à des films fins (< 1 µm), suivie d'une variation plus abrupte résultant en des dépôts épais, rugueux et moins perméables à des réactifs extérieurs. Pour des temps de dépôt beaucoup plus grands, les films ont tendance à se fissurer et à craqueler pendant l'étape de séchage.

IV. Caractérisations électrochimiques des processus de transfert de matière au sein des films

IV.1. Analyse de perméabilité par voltampérométrie en mode hydrodynamique

Les électrodes modifiées étant des structures complexes, il est intéressant de les étudier par électrochimie à l'état stationnaire. Ceci permet de s'affranchir du facteur temps et donc de simplifier les traitements. Une manière d'atteindre cet état stationnaire est de mettre l'électrode modifiée en rotation et d'utiliser les méthodes voltampérométriques en mode hydrodynamique.

IV.1.1). Principe du mode hydrodynamique

L'intérêt du mode hydrodynamique est le fait que l'état stationnaire est atteint rapidement (voir annexes, paragraphe II.6). La voltampérométrie en électrode tournante va permettre de quantifier les transferts de masse au travers des films électro-déposés. Pour obtenir le régime de diffusion convective stationnaire, l'électrode de travail est mise en rotation autour de son axe longitudinal à la vitesse constante ω (exprimée en trs min^{-1} ou en rad s^{-1}). Le transport de matière consécutif à ce régime hydrodynamique et à la création de gradients de concentration à la surface de l'électrode obéit aux équations de diffusion convective.

Ce mode permet de caractériser les vitesses auxquelles une sonde électroactive en solution va diffuser au travers du film et donc de déterminer quantitativement les coefficients de diffusion D_f de la sonde au travers du film ou plus généralement le produit (PD_f) (produit entre le coefficient de diffusion D_f et le coefficient de partition P de la sonde) qui représente la perméabilité.

L'équation (2.8) traduit la relation existant entre le courant limite global de diffusion mesuré (i_{lim}) et les courants dus aux transferts de matière dans la solution (i_k) et à la perméabilité au travers du film (i_L)[22].

$$\frac{1}{i_{lim}} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} \qquad \text{(Eq. 2.8)}$$

De ce fait, la relation existant entre la vitesse de rotation de l'électrode et le courant limite de diffusion à une électrode recouverte par un film est donné par l'équation (2.9)[22-24] :

$$\frac{1}{i_{lim}} = \frac{v^{1/6}}{0,620nFADs^{2/3}\omega^{1/2}C} + \frac{d}{nFA(PD_f)C} \qquad \text{(Eq. 2.9)}$$

Dans cette équation :

d est l'épaisseur du film

P est le cœfficient de partition

C est la concentration en espèce électroactive dans la solution

v est la viscosité de la solution

Ds est la cœfficient de diffusion de l'espèce redox

F est la constante de Faraday

n est le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction

A est l'aire de l'électrode.

D'après cette équation (2.9), le tracé de $1/i_{lim}$ en fonction de $1/\sqrt{\omega}$ (loi de Koutecky-Levich) donne une droite dont l'ordonnée à l'origine dépend de l'épaisseur du film et des transferts de matière au travers de celui-ci.

Pour caractériser les films de silice, nous avons utilisé la sonde électroactive $Ru(NH_3)_6^{3+}$ avec comme électrode de travail une électrode tournante d'or, recouverte par les films électrogénérés, à différentes vitesses de rotation (ω). La gamme de vitesse utilisée s'étend de ω = 500 à ω = 5000 trs min^{-1}. Ainsi, à partir de l'équation (2.9), et connaissant les épaisseurs des différents films (mesurées par AFM) ainsi que les courants limites i_{lim} des films à chaque vitesse, il est possible de déterminer la perméabilité (PD_f) pour chaque film électrogénéré.

IV.1.2). Caractérisation de la perméabilité des films électro-déposés

Les films à analyser sont à base de silice thiolée électro-déposés sur or pendant des temps d'électrolyse variables allant de 10 s à 180 s, ainsi qu'une électrode d'or modifiée par une monocouche auto-assemblée de MPTMS.

A partir de la mesure des courants limites i_{lim} sur les voltampérogrammes enregistrés en électrode tournante dans $Ru(NH_3)_6^{3+}$ aux différents ω, dont une illustration est donnée à la figure 2.21 (pour l'électrode d'or recouverte de la monocouche auto-assemblée), nous avons tracé les courbes i^{-1} en fonction de $\sqrt{\omega}^{-1}$ dans chacun des cas.

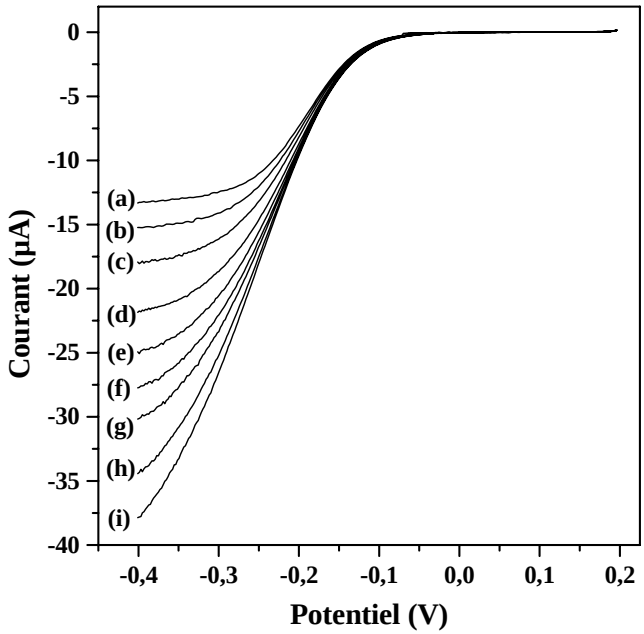


Figure 2.21 : Voltampérogrammes enregistrés dans $Ru(NH_3)_6^{3+}$ 5×10^{-3} M (+ $NaNO_3$ 0,1 M), au moyen d'une électrode d'or modifiée par une couche auto-assemblée de MPTMS, en rotation à différentes vitesses ω : a) 500, b) 700, c) 1000, d) 1500, e) 2000, f) 2500, g) 3000, h) 4000, et i) 5000 trs min^{-1}. Vitesse de balayage : 20 mV s^{-1}.

Les résultats obtenus sont donnés à la figure 2.22 en prenant n = 1, $C = 5\times10^{-6}$ mol cm^{-3}, $A = 7{,}85\times10^{-3}$ cm^2 (surface d'or de 1 mm de diamètre) et F = 96485,3 C.

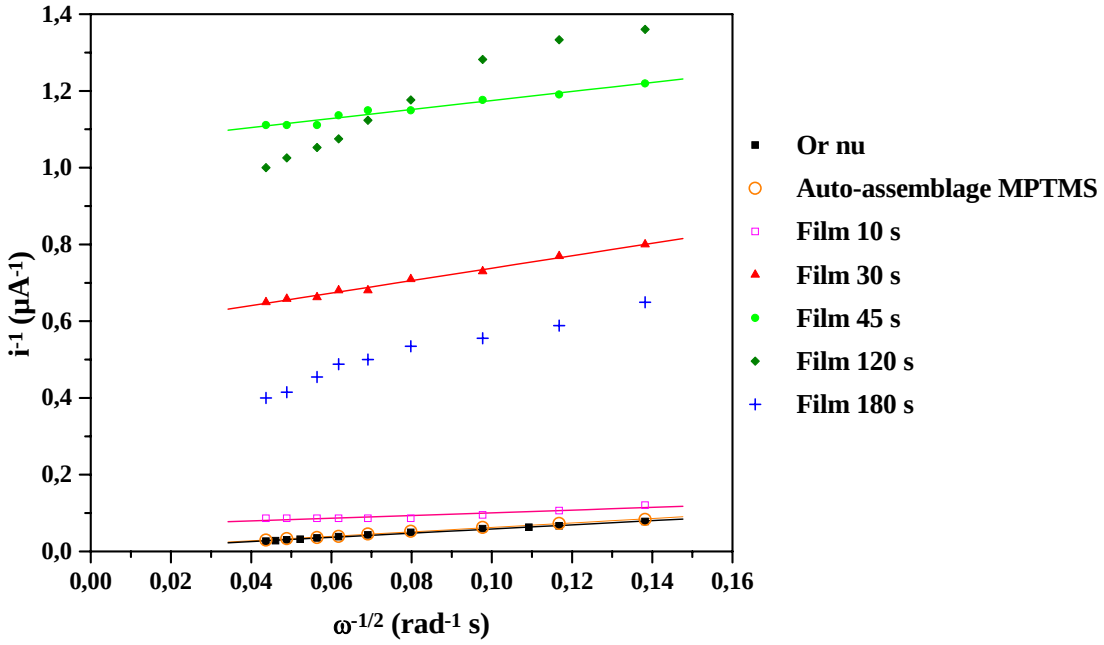


Figure 2.22 : Courbes i^{-1} en fonction de $\omega^{-1/2}$ obtenues à partir des voltampérogrammes en électrode tournante réalisés sur une électrode d'or nue et sur des électrodes d'or modifiées par une monocouche auto-assemblée et par des films à base de silice thiolée électro-déposés pendant différents temps (10 s à 180 s), en rotation, dans un sol TEOS/MPTMS 90:10.

Le tableau 2.4 résume les valeurs calculées des perméabilités (PD_f) pour les différents films de silice thiolée électrogénérés à partir des courbes de la figure 2.22.

Tableau 2.4 : Valeurs des épaisseurs des films, des courants limites mesurés graphiquement et des (PD_f) calculés pour les films de silice thiolée électrogénérés pendant 10 s, 30 s, et 45 s.

	Epaisseur *d* (cm)	i_{lim}^{-1} (mA^{-1})	$(PD_f)\times 10^8$ ($cm^2\ s^{-1}$)
Film 10 s	2×10^{-6}	65	0,81
Film 30 s	$1,6\times10^{-5}$	576	0,73
Film 45 s	$2,8\times10^{-5}$	1057	0,69

On remarque tout d'abord que les valeurs de perméabilité (PD_f) calculées restent globalement du même ordre de grandeur pour les trois films. Ceci est en accord avec les voltampérogrammes cycliques correspondants représentés à la figure 2.23 où l'on observe une diminution lente de l'intensité des signaux voltampérométriques quand le temps d'électrolyse augmente de 10 à 45 s (courbes c à e).

De plus, en comparant les valeurs moyennes des perméabilités (PD_f) obtenues à la valeur du coefficient de diffusion D_s de la sonde $Ru(NH_3)_6^{3+}$ en solution ($5{,}3\times10^{-6}$ cm^2 s^{-1}), on obtient un écart significatif d'un facteur 100 environ. Ceci traduit bien la présence d'un film sur la surface de l'électrode d'or qui engendre une diminution de la perméabilité.

D'autre part, la présence de la monocouche auto-assemblée de MPTMS a peu d'effet sur les vitesses de transfert de matière vers l'électrode. Le signal voltampérométrique observé à la figure 2.23 (courbe b) est très proche de celui de l'électrode d'or nue (courbe a), ce qui met en évidence que l'auto-assemblage laisse possible la diffusion des espèces chargées positivement en solution vers la surface d'or. Les courbes correspondantes i^{-1} en fonction de $\omega^{-1/2}$ de la figure 2.22 sont quasiment superposées.

On peut également souligner que pour les temps d'électro-dépôt de 120 s et 180 s, les variations obtenues à la figure 2.22 ne sont pas linéaires et ceci est sûrement dû à la présence de défauts au sein de films trop épais, fissurés et inhomogènes. Ceci est confirmé par l'allure des voltampérogrammes (courbes f et g) de la figure 2.23. Il n'est donc pas possible d'obtenir une valeur cohérente de (PD_f) pour ces deux films.

Comme nous l'avons déjà vu pour d'autres séries de films de silice, plus le temps d'électrolyse est long, et plus les limitations diffusionnelles sont marquées et la perméabilité diminue, dues à la présence du film sur la surface d'or. Par contre, pour un temps d'électrolyse relativement long, le film présente des défauts, des craquelures et se fissure.

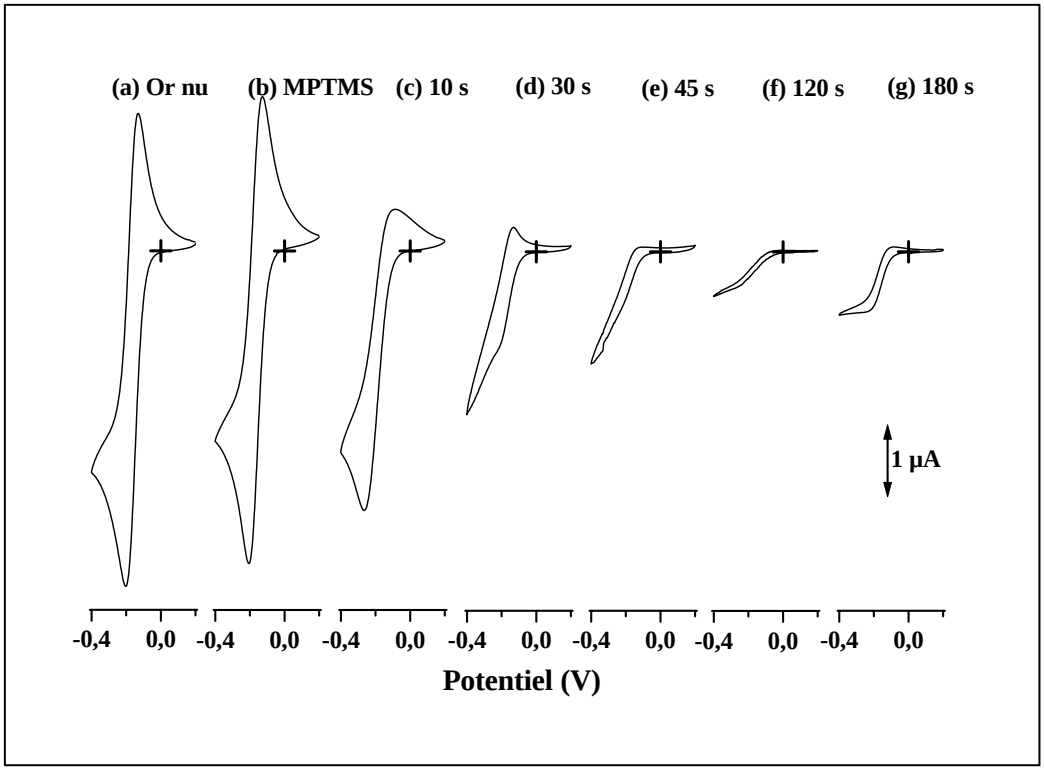


Figure 2.23 : Voltampérogrammes cycliques enregistrés dans $Ru(NH_3)_6^{3+}$ 5×10^{-3} M (+ $NaNO_3$ 0,1 M) au moyen d'une électrode d'or nue (a) ou d'électrodes d'or modifiées par une monocouche auto-assemblée de MPTMS (b) ou par des films de silice thiolée électro-déposés à -1,2 V pendant des temps variables : 10 s (c), 30 s (d), 45 s (e), 120 s (f) et 180 s (g), en rotation, dans un sol TEOS/MPTMS 90:10. Vitesse de balayage : 20 mV s^{-1}.

IV.2. Caractérisation par microscopie électrochimique à balayage

IV.2.1). Principe

Le principe de la microscopie électrochimique à balayage (Scanning Electrochemical Microscopy : SECM)[25] repose sur la mesure du courant lorsqu'une microélectrode, ou sonde, est maintenue ou déplacée dans une solution à proximité d'un substrat conducteur ou isolant. La présence de ce substrat va perturber la réponse électrochimique à la sonde, fournissant ainsi des informations sur la nature et les propriétés du substrat. Le dispositif de microscopie électrochimique est constitué d'un montage à 4 électrodes (voir annexes, paragraphe II.7) : deux électrodes de travail (substrat et microélectrode), une électrode de référence, une contre-électrode, ainsi qu'un système de positionnement de la microélectrode par rapport au substrat et un bipotensiostat (pour pouvoir contrôler et mesurer à la fois le potentiel et le courant au substrat et à la sonde).

Un des modes le plus couramment utilisé et que nous allons exploiter pour caractériser les films de silice électrogénérés est le mode feedback[26-28].

Le mode feedback est basé sur des variations de courant qui traversent la sonde (microélectrode) durant une réaction redox. La sonde est déplacée au-dessus d'un substrat immergé dans une solution contenant une espèce redox à l'état oxydé ou réduit. Lorsqu'un potentiel, par exemple positif, est appliqué à la microélectrode, la forme réduite R de l'espèce redox, présente en solution, est oxydée en O. On distingue deux cas limites représentés à la figure 2.24.

Lorsque la microélectrode est approchée de la surface d'un substrat conducteur (or, cuivre, …) polarisé, tel que la régénération des espèces puisse se faire, la forme oxydée O, régénérée au cours de la réaction précédente, diffuse jusqu'au substrat où elle est réduite. Cette réaction va entraîner une augmentation du courant mesuré au niveau de la microélectrode. Ce phénomène est appelé **feedback positif**.

Par contre, si le substrat est isolant (verre, plastique, résine), l'espèce O, générée au niveau de la sonde, ne peut subir de transfert de charge au niveau du substrat. Le courant mesuré à la microélectrode va diminuer. Ce mode de fonctionnement est appelé **feedback négatif**.

La figure 2.25 présente les courbes d'approche théoriques en mode feedback, en fonction de la nature du substrat, c'est-à-dire l'évolution du courant relatif en fonction de la distance normée. Le courant normalisé, noté I_N, est défini comme le rapport entre le courant mesuré à la sonde à une distance donnée et son courant stationnaire à l'infini. Quant à la distance normée, notée L, c'est le rapport entre la distance entre la microélectrode et le substrat (d) et le rayon de la sonde (a). Le paramètre noté RG représente le rapport entre le rayon de la partie isolante de la sonde (rg) sur le rayon de la sonde conductrice (a).

$$L = \frac{d}{a}$$

$$RG = \frac{rg}{a}$$

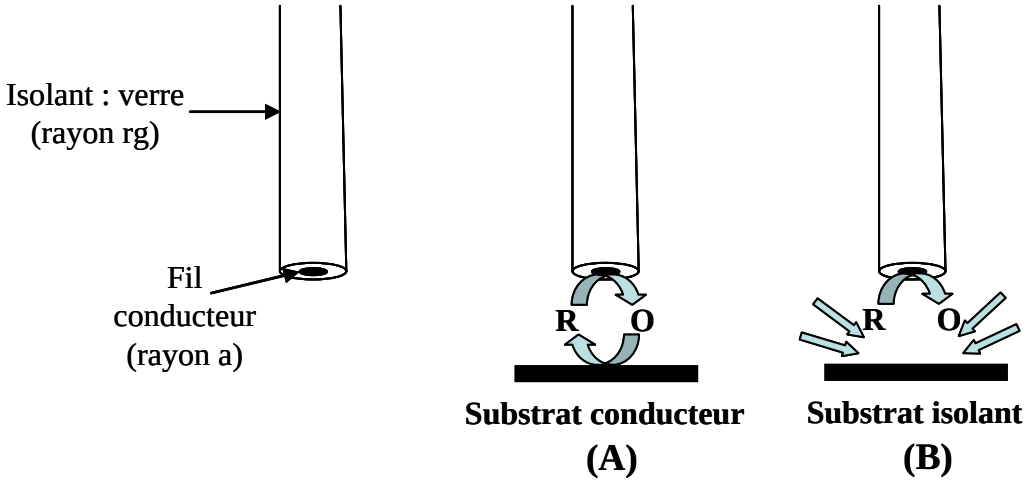


Figure 2.24 : Principe du mode feedback en microscopie électrochimique à balayage : (A) feedback positif et (B) feedback négatif.

Les équations (2.10) et (2.11)[25] permettent de tracer les courbes théoriques traduisant l'évolution du courant normalisé en fonction de la distance L pour un feedback positif (équation (2.10)) et pour un feedback négatif (équation (2.11)) à un RG donné (dans notre cas RG = 10) pour L compris entre 0,04 et 10.

$$I_N(L) = A + B/L + C\exp(D/L) \qquad \text{(Eq. 2.10)}$$

$$I_N(L) = 1/\left[A + B/L + C\exp(D/L)\right] + E \times L/(F + L) \qquad \text{(Eq. 2.11)}$$

Les valeurs des constantes A à F sont propres à chaque RG et sont différentes pour chacun des modes feedback positif ou négatif. Elles sont reportées dans le tableau 2.5 pour notre cas où RG = 10.

Tableau 2.5 : Valeurs des paramètres A à F pour les équations (2.10) et (2.11) pour RG = 10.

RG = 10	A	B	C	D	E	F
(Eq. 2.10)	0,7449932	0,7582943	0,2353042	-1,683087	/	/
(Eq. 2.11)	0,4571825	1,4604238	0,4312735	-2,350667	-0,145437	5,5768952

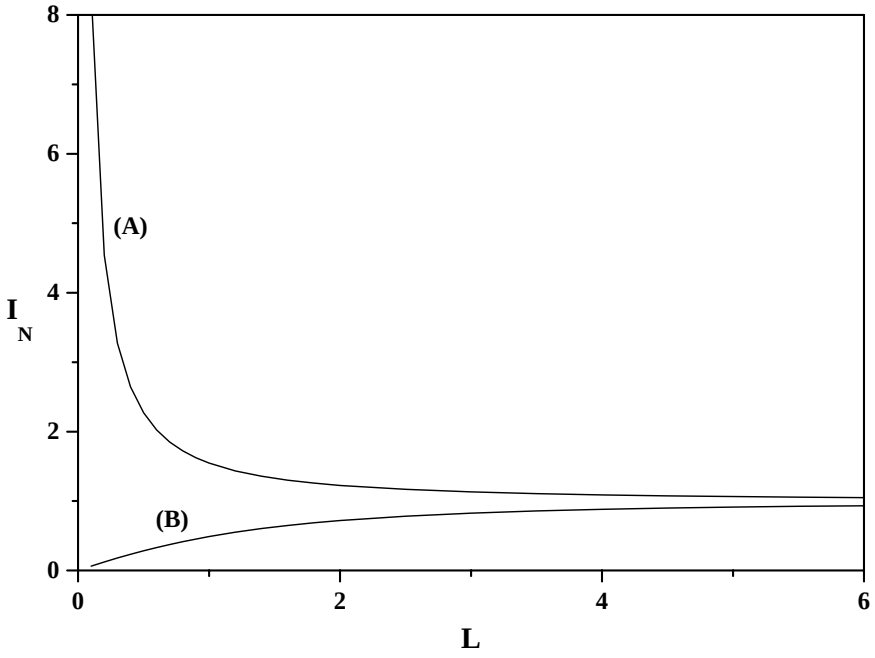


Figure 2.25 : Courbes d'approche théoriques des modes feedback (A) positif et (B) négatif pour RG = 10.

La présence d'un film de silice sur la surface de l'électrode devrait modifier le caractère conducteur de l'électrode et la constante cinétique apparente à la surface, ce qui se traduit par des courbes d'approche feedback différentes des courbes théoriques.

Dans notre cas, nous utilisons comme sonde une ultramicroélectrode de platine de 25 µm de diamètre (RG = 10), une électrode de référence Ag/AgCl et une contre-électrode de platine. Le substrat est une électrode d'or constituée d'une surface d'or de 1 mm de diamètre (sur laquelle les différents films de silice sont électro-déposés) entourée de résine époxy isolante. Trois sondes électroactives différentes ont été utilisées : $Ru(NH_3)_6^{3+}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, et FcMeOH (ferrocène méthanol). Les potentiels appliqués à la sonde et au substrat varient suivant le type de sonde redox utilisé.

La sensibilité de cette technique va nous permettre d'observer des variations du signal feedback en fonction de la nature des films[29]. Les films de silice thiolée sont électrogénérés à -1,2 V pendant des temps variables et le principe de caractérisation est illustré à la figure 2.26. La sonde SECM est approchée à une vitesse de 1 µm s^{-1} de la surface du substrat (électrode d'or recouverte par les différents films électrogénérés) en solution dans la sonde redox. Pendant l'approche, le potentiel appliqué à la sonde sera défini de manière à permettre la réduction ou l'oxydation de l'espèce électroactive en solution et le substrat d'or est polarisé. On va ainsi obtenir des courbes d'approche SECM et des feedback différents suivant les caractéristiques des films de silice.

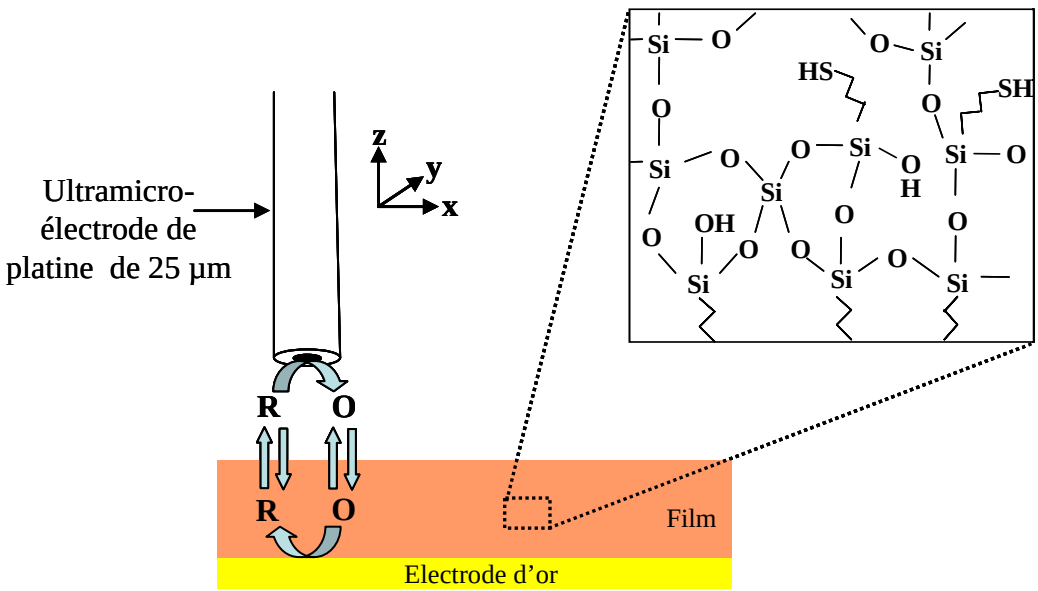


Figure 2.26 : Principe de caractérisation par SECM des films de silice thiolée électrogénérés.

Ainsi, la technique devrait permettre une caractérisation quantitative des processus au sein des films en se basant sur un modèle développé par Mirkin et al.[30] et utilisé par d'autres groupes[29, 31, 32]. Ceci va nous permettre d'attribuer des constantes cinétiques apparentes (k) pour chacun des films électrogénérés dans trois sondes redox. Dans cette approche, l'expression du courant à l'ultramicroélectrode en fonction de la distance normalisée (L = d/a) est donnée par l'équation (2.12) :

$$I_k = \left[\frac{0{,}7582943}{L(1+1/\Lambda)} + \frac{0{,}7449932 + 0{,}2353042\exp(-1{,}683087/L)}{1+F(L,\Lambda)} \right] \times (1 - I^i/I^c) + I^i \qquad \text{(Eq. 2.12)}$$

Avec I^c et I^i qui représentent les équations des courbes d'approche théoriques pour un substrat conducteur et isolant, respectivement, selon les équations (2.13) et (2.14). Les expressions sont données en fonction du courant normalisé L = d/a et pour RG = 10.

$$I^c = 0{,}7449932 + \frac{0{,}7582943}{L} + 0{,}2353042\exp\left(\frac{-1{,}683087}{L}\right) \qquad \text{(Eq. 2.13)}$$

$$I^i = 1/\left[0{,}4571825 + \frac{1{,}4604238}{L} + 0{,}4312735\exp\left(\frac{-2{,}350667}{L}\right) \right] + \frac{-0{,}145437\,L}{5{,}5768952 + L} \qquad \text{(Eq. 2.14)}$$

Avec $\Lambda = kd/D_s$, où k est la constante cinétique apparente, D_s le coefficient de diffusion de la solution redox, et avec $F(L, \Lambda) = [(11 + 7{,}3\Lambda)/\Lambda]/(110 - 40L)$.

En traçant les courbes d'approche théoriques selon l'équation (2.12) et en positionnant nos courbes d'approche expérimentales par rapport à celles-ci, nous pourrons déterminer les constantes cinétiques apparentes pour les films de silice étudiés. Les constantes k attribuées aux différents films sont essentiellement reliées à la capacité des espèces en solution à traverser le film et ne devraient pas être liées à une limitation du processus électrochimique à la surface du substrat, dans la mesure où un potentiel est appliqué à la surface du substrat d'or.

IV.2.2). Caractérisation de la perméabilité de films de silice thiolée

Il s'agit ici de caractériser la perméabilité de films de silice thiolée électro-déposés sur or pendant différents temps d'électrolyse (10 s, 30 s et 180 s) ainsi que de la monocouche auto-assemblée de MPTMS. A des fins de comparaison, la microscopie électrochimique à balayage est mise en œuvre dans des sondes moléculaires choisies ($Ru(NH_3)_6^{3+}$, FcMeOH, et $Fe(CN)_6^{3-}$) qui présentent différentes charges et tailles. Les résultats obtenus sont présentés séparément pour chacune des sondes électroactives.

Cette série de films est tout d'abord caractérisée par SECM avec la sonde $Ru(NH_3)_6^{3+}$. Les courbes d'approche obtenues en approchant l'ultramicroélectrode de platine des différents substrats à une vitesse de 1 µm s^{-1} sont présentées à la figure 2.27. Elles ont été réalisées sur les différents échantillons mais également sur la résine époxy (courbe g) qui est la partie isolante de l'électrode.

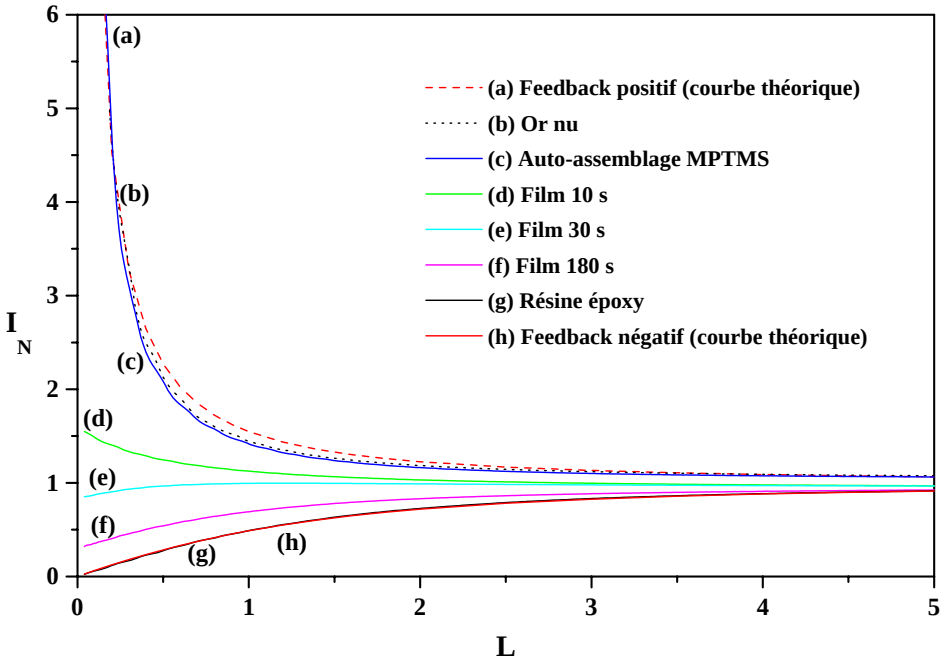


Figure 2.27 : Courbes d'approche SECM obtenues grâce à une ultramicroélectrode de platine de 25 µm de diamètre sur la résine (g), sur l'électrode d'or nue (b) et sur les électrodes d'or recouvertes par une monocouche auto-assemblée de MPTMS (c) et par des films de silice thiolée (d-f), électrogénérés à -1,2 V pendant différents temps allant de 10 à 180 s, en rotation, dans TEOS/MPTMS 90:10, dans une solution de $Ru(NH_3)_6^{3+}$ 5×10^{-3} M (+ $NaNO_3$ 0,1 M). Les potentiels appliqués à la sonde et à l'or sont de -0,5 et 0,2 V respectivement.

Sur le graphe, sont superposées les courbes théoriques des modes feedback positif et négatif (courbes a et h) pour un RG de 10. Les potentiels appliqués à la sonde et au substrat sont E_{sonde} = -0,5 V et $E_{substrat}$ = 0,2 V respectivement.

On remarque tout d'abord que le signal feedback observé pour l'électrode modifiée par la monocouche de MPTMS est proche de celui de l'or nu (courbes b et c). La monocouche auto-assemblée ne modifie donc pas le caractère conducteur de l'électrode. Les signaux observés pour les films déposés de 10 s à 180 s sont intermédiaires entre celui d'un feedback positif (courbe d pour film 10 s) et celui d'un feedback négatif (courbes e et f pour les films 30 s et 180 s). Ceci traduit, d'une part, la présence du film sur l'électrode, et d'autre part, que le caractère isolant augmente avec le temps d'électrolyse car les films sont de plus en plus épais. Cela est confirmé par l'analyse de ces trois films en voltampérométrie cyclique menée parallèlement et présentée à la figure 2.28. L'intensité du signal voltampérométrique diminue à mesure que le temps d'électrolyse augmente (courbes a à c).

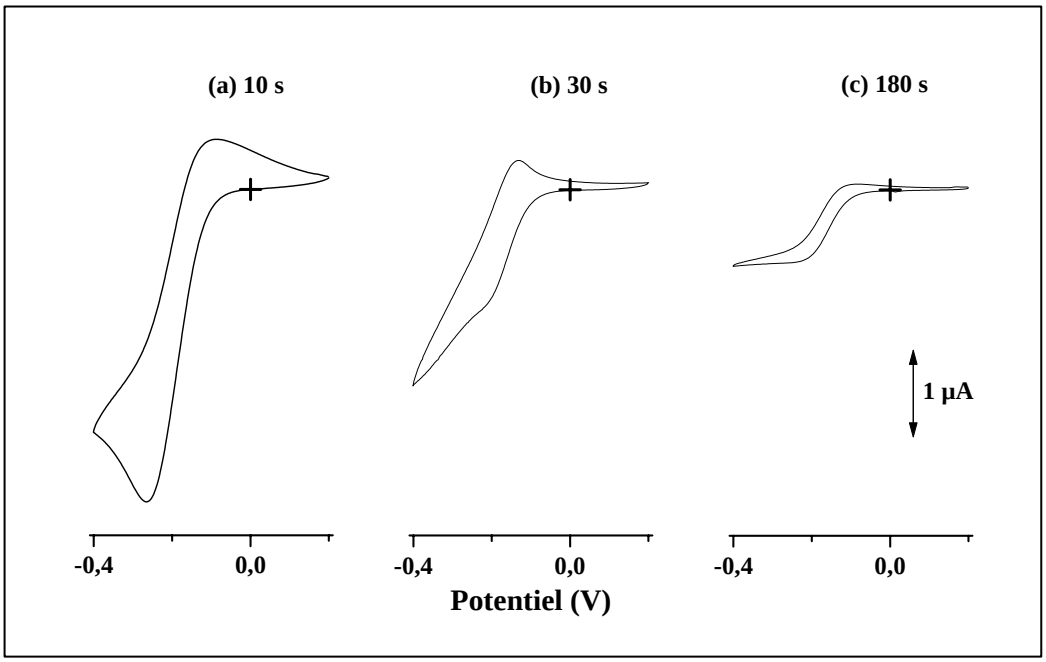


Figure 2.28 : Voltampérogrammes cycliques enregistrés dans $Ru(NH_3)_6^{3+}$ 5×10^{-3} M (+ $NaNO_3$ 0,1 M) au moyen d'électrodes d'or recouvertes de films de silice thiolée électro-déposés à -1,2 V pendant des temps variables : (a) 10 s, (b) 30 s et (c) 180 s, en rotation, dans un sol TEOS/MPTMS 90:10. Vitesse de balayage : 20 mV s^{-1}.

La figure 2.29 présente les caractérisations SECM des films dans les sondes (A) FcMeOH et (B) $Fe(CN)_6^{3-}$. Les paramètres qui changent sont les potentiels appliqués pendant l'approche à la sonde et au substrat qui sont respectivement E_{sonde} = 0,4 V et $E_{substrat}$ = 0,0 V dans FcMeOH, et E_{sonde} = 0,0 V et $E_{substrat}$ = 0,4 V dans $Fe(CN)_6^{3-}$.

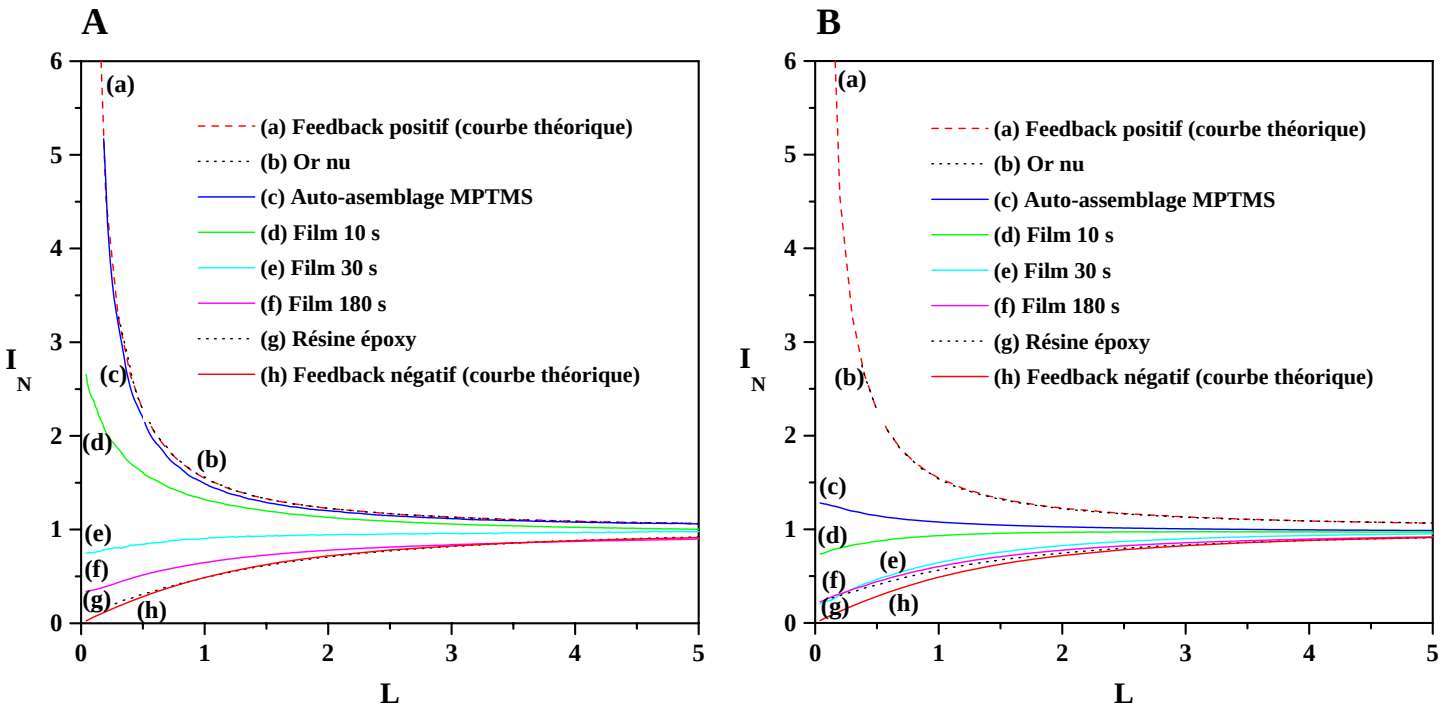


Figure 2.29 : Courbes d'approche SECM obtenues grâce à une ultramicroélectrode de platine de 25 µm de diamètre sur la résine (g), sur l'électrode d'or nue (b) et sur les électrodes d'or recouvertes par une monocouche auto-assemblée de MPTMS (c) et par des films de silice thiolée (d-f), électrogénérés à -1,2 V pendant différents temps allant de 10 à 180 s, en rotation, dans TEOS/MPTMS 90:10, dans une solution de $NaNO_3$ 0,1 M, et (A) FcMeOH 5×10^{-4} M et (B) $Fe(CN)_6^{3-}$ 10^{-3} M. Les potentiels appliqués à la sonde et à l'or sont respectivement de 0,4 et 0,0 V pour (A) et de 0,0 et 0,4 V pour (B).

En analysant ces données, on remarque que dans la sonde neutre FcMeOH (figure 2.29.A), les courbes d'approche feedback des différents films sont semblables à celles obtenues pour la sonde chargée positivement $Ru(NH_3)_6^{3+}$: la couche auto-assemblée a un comportement proche de celui de l'électrode d'or nue, un signal feedback positif est observé pour le film de 10 s, et négatif pour les films électro-déposés à 30 s et 180 s .

Par contre, dans la sonde redox $Fe(CN)_6^{3-}$, le signal feedback obtenu pour la monocouche de MPTMS n'est pas le même que dans les deux autres sondes, et est intermédiaire entre négatif et positif, ce qui est dû à l'effet de la charge négative de la sonde électroactive utilisée (la monocouche de silice est elle aussi chargée négativement). De même, les films électro-déposés à des temps d'électrolyse croissants (de 10 s à 180 s) donnent lieu à des signaux feedback se rapprochant de plus en plus de celui de la résine époxy à mesure que le temps d'électrolyse augmente.

Nous avons tracé les courbes d'approche théoriques à partir de l'équation (2.12) adaptée à nos conditions expérimentales (RG = 10 et D_s correspondant à la sonde redox utilisée) selon le modèle développé par Mirkin[30] dans les trois sondes électroactives utilisées. Nous avons ensuite fait correspondre nos courbes d'approche expérimentales à ces courbes théoriques qui sont présentées à la figure 2.30. En variant les valeurs des constantes k dans l'équation (2.12), chacune de nos courbes expérimentales : (a) film 10 s, (b) film 30 s et (c) film 180 s et (d) monocouche auto-assemblée de MPTMS (uniquement dans la sonde $Fe(CN)_6^{3-}$ qui présente un feedback différent de celui de l'or nu), correspond à une courbe théorique et donc à une valeur de k.

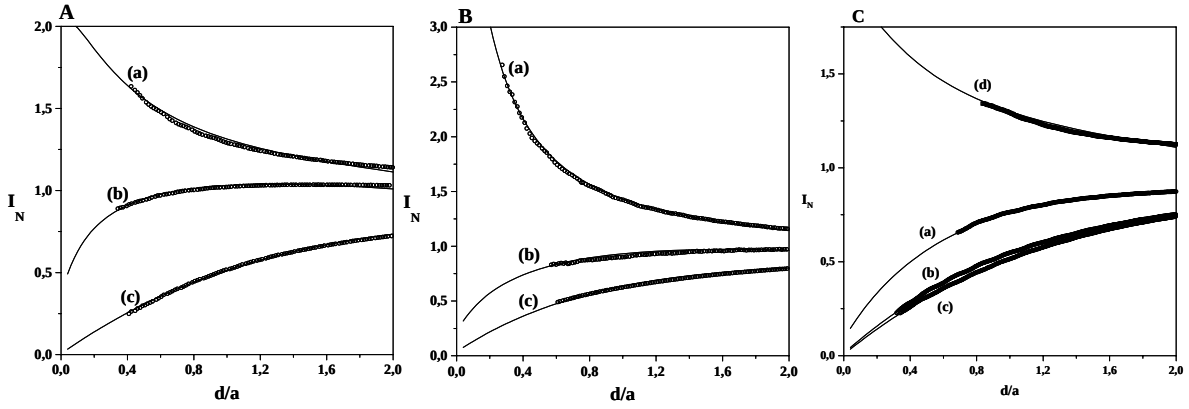


Figure 2.30 : Courbes d'approche SECM (en pointillés) obtenues grâce à une ultramicroélectrode de platine de 25 µm de diamètre sur les électrodes d'or recouvertes par des films de silice thiolée électrogénérés à -1,2 V pendant (a) 10 s, (b) 30 s et (c) 180 s, en rotation, dans TEOS/MPTMS 90:10, ou par (d) une monocouche auto-assemblée de MPTMS, dans une solution de $NaNO_3$ 0,1 M, et (A) $Ru(NH_3)_6^{3+}$ 5×10^{-3} M, (B) FcMeOH 5×10^{-4} M et (C) $Fe(CN)_6^{3-}$ 10^{-3} M. Les courbes théoriques en traits pleins sont tracées à partir de l'équation (2.12).

En exploitant les courbes obtenues sur la figure 2.30 à l'aide de l'équation (2.12), on peut extraire les constantes k pour les trois films et pour la monocouche auto-assemblée connaissant le coefficient de diffusion D_s des sondes utilisées : (A) $Ru(NH_3)_6^{3+}$, (B) FcMeOH, et (C) $Fe(CN)_6^{3-}$, en solution ($5{,}3\times10^{-6}$ cm^2 s^{-1} [33], $7{,}8\times10^{-6}$ cm^2 s^{-1} [34], et $7{,}6\times10^{-6}$ cm^2 s^{-1} [33] respectivement). Les valeurs trouvées sont données dans le tableau 2.6.

Tableau 2.6 : Valeurs attribuées des constantes cinétiques apparentes k (à partir du tracé des courbes théoriques par l'équation (2.12)), dans les trois sondes électroactives pour chacun des films de silice thiolée électrogénérés pendant 10 s, 30 s et 180 s et pour la monocouche auto-assemblée de MPTMS.

	$k \times 10^3$ ($cm\ s^{-1}$)		
Sonde / Film	$Ru(NH_3)_6^{3+}$	FcMeOH	$Fe(CN)_6^{3-}$
MPTMS	/	/	13
Film 10 s	10	50	0,7
Film 30 s	2	1,8	0,1
Film 180 s	0,03	0,3	0,05

Dans chacune des trois sondes électroactives, les valeurs de k obtenues ont tendance à diminuer lorsque le temps d'électro-dépôt augmente. Les films sont donc de plus en plus épais, et moins perméables aux espèces en solution. Il serait par la suite possible d'obtenir des valeurs quantitatives de PD_f/d par un traitement approprié.

Nous avons utilisé un modèle existant pour ce traitement quantitatif (accès à des valeurs de PD_f/d), mais les valeurs déterminées ne sont pas cohérentes avec celles obtenues par voltampérométrie en mode hydrodynamique. Le modèle choisi n'est donc pas adapté pour caractériser les films électro-déposés. Le traitement des données est reporté en annexes au paragraphe IV.1 (pages 246-247).

V. Application en tant que capteur de Cu^{II} en milieu (hydro)alcoolique

Les films de silice fonctionnalisée décrits ci-dessus peuvent être appliqués à la préconcentration d'ions métalliques en vue de leur analyse par voltampérométrie. Par exemple, la complexation des ions Hg^{II} par des groupements thiol a été étudiée[7] et il a notamment été montré que la teneur en groupements thiol au sein du film influait considérablement sur la sensibilité de l'électrode modifiée. Celle-ci permettait la détection de Hg^{2+} pour des concentrations comprises entre 5×10^{-7} et 10^{-5} M [7]. Ici, les électrodes d'or modifiées par des films de silice aminée ont été exploitées pour l'accumulation de Cu^{II} en milieu hydroalcoolique.

V.1. Interactions des silices aminées avec le cuivre(II)

On sait que les ions Cu^{2+} peuvent être accumulés par complexation par des matériaux portant des groupements amine[35-38]. Ceci devrait donc être également le cas des films de silice fonctionnalisée par des groupements amine. La fixation de Cu^{2+} sur silice aminée est sensible au pH avec un optimum proche de la neutralité (pH 6-7)[35] en raison des propriétés acido-basiques du système ammonium/amine[39]. En effet, pour un pH inférieur, les groupements amine sont sous forme protonnée et la complexation est beaucoup plus difficile car le doublet de l'azote n'est plus disponible. A l'inverse, des pH trop élevés conduisent à la précipitation de Cu^{II} sous forme d'hydroxyde.

De plus, les silices fonctionnalisées par des groupements amine sont peu stables en milieu aqueux en raison du caractère basique du pH (9-10) imposé par le groupement amine. Leur mise en suspension dans l'eau entraîne une forte libération d'amine en solution (hydrolyse de la liaison siloxane –Si-O-Si-[38]) et cette perte s'opère également en milieu acide[36]. On préconise ainsi l'usage de ces systèmes en milieu très acide ou en solvant organique, ou alors pendant des temps courts d'utilisation.

C'est pourquoi nous avons choisi d'appliquer les électrodes modifiées par les films de silice aminée à la détection de Cu^{II} en milieu hydroalcoolique ($EtOH/H_2O$ 50:50) puisque leur stabilité est connue pour être plus grande qu'en milieu purement aqueux[38]. Ceci permettra d'ailleurs de considérer l'analyse du cuivre(II) dans des échantillons réels (boissons alcooliques).

Différentes études ont été menées concernant l'interaction entre les ions cuivriques et les groupements aminopropyle. Ces travaux portent principalement sur la fixation du cuivre (capacité de fixation) et sur la nature des complexes formés.

La complexation varie en fonction des conditions utilisées : nature du solvant utilisé, rapport cuivre : ligand[36], et concentrations en ions cuivriques et en groupements amine[40].

Par exemple, Yang et al. trouvent un rapport métal : ligand < 1[41] en milieu aqueux et Etienne détermine un rapport 1 dans l'eau et 1 : 2 dans l'éthanol pour la fixation du cuivre sur un gel de silice aminopropylée[36].

Le cuivre(II) peut donner lieu à différents complexes de coordination avec le groupement aminopropyle allant de géométries tétraédriques, octaédriques à des arrangements plan carré[42].

Konkowski et al. ont mis en évidence un complexe de structure octaédrique tétragonale allongée lors d'une étude menée sur un gel de silice modifiée par le complexe « aminopropyle - Cu^{2+} »[42].

Borgo et al.[40] ont exploité la complexation entre un gel de silice aminopropylée et Cu^{2+} après dispersion dans une pâte de carbone (utilisée comme capteur du dioxygène dissous en solution aqueuse). Ils parlent d'un complexe plan carré en solution aqueuse (en excès d'amine).

D'après ces données de la littérature, les complexes sont différents suivant que l'on soit en excès d'amine par rapport au cuivre ou inversement. Dans notre cas, nous ne nous intéresserons pas plus en détail à la nature du complexe formé et nous nous limiterons à exploiter la réaction pour préconcentrer l'analyte Cu^{II} à l'état de trace avant sa détection électrochimique.

V.2. Optimisation des propriétés du film en vue de l'application en tant que capteur du Cu^{II}

Dans cette partie, nous avons cherché à optimiser les conditions d'électro-dépôt d'un film à base de silice aminée en vue d'une application en tant que capteur voltampérométrique de Cu^{II}. Plusieurs paramètres expérimentaux sont optimisés comme la teneur en groupements amine dans le film ou le temps d'électro-synthèse.

Nous avons utilisé les électrodes d'or Au-CDtrodes (voir annexes, paragraphe I.1.2) à usage unique permettant ainsi de réaliser un grand nombre d'électro-dépôts de films.

V.2.1). Influence de la teneur en groupements amine

La teneur en groupements amine au sein des films a une influence sur leurs propriétés : perméabilité, épaisseur et porosité, et l'efficacité de la préconcentration sera dépendante de ces caractéristiques. Des films de silice aminée ont été électro-déposés sur les Au-CDtrodes en faisant varier les proportions d'APTES dans le milieu sol-gel de départ de 10 % à 50 %, comme indiqué dans le tableau 2.7.

Tableau 2.7 : Quantités des silanes TEOS et APTES (en µL) ajoutées au sol initial pour une quantité totale de précurseurs silylés de 13,6 mmol.

	Volume de TEOS ajouté (µL)	Volume de APTES ajouté (µL)
Film APTES - 10 %	2730	318
Film APTES - 30 %	2123	954
Film APTES - 50 %	1517	1590

Les voltampérogrammes cycliques présentés à la figure 2.31 sont enregistrés avec $Ru(NH_3)_6^{3+}$ au moyen d'une électrode d'or nue (a) et d'électrodes recouvertes de films aminés à différentes teneurs en APTES : 10 % (b), 30 % (c) et 50 % (d). On y constate que plus la teneur en APTES dans le sol de départ est importante, plus les limitations diffusionnelles sont marquées. L'accroissement de la densité en groupements amine à la surface de l'électrode rend le film plus épais et plus compact et donc moins poreux.

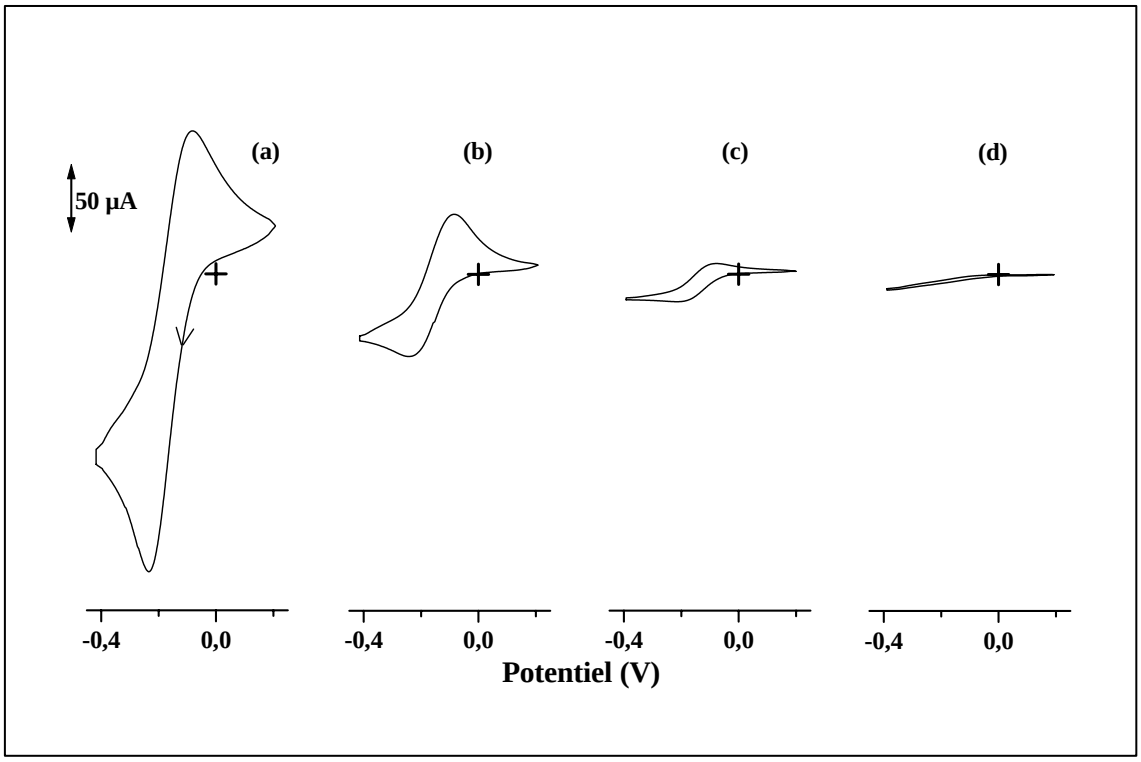


Figure 2.31 : Voltampérogrammes cycliques enregistrés dans $Ru(NH_3)_6^{3+}$ 5mM (+ $NaNO_3$ 0,1 M) au moyen (a) d'une électrode d'or nue et (b-d) d'électrodes d'or recouvertes de films de silice aminée électro-déposés à -1,2 V pendant 2 min à partir d'un sol contenant des quantités variables d'APTES : 10 % (b), 30 % (c) et 50 % (d). Vitesse de balayage : 5 mV s^{-1}.

Au vu de ces premiers résultats, nous avons choisi le film de silice aminée contenant 10 % d'APTES pour l'accumulation et la détection de Cu^{II}. En effet, il est nécessaire d'avoir une certaine quantité de groupements fonctionnels à la surface du film pour assurer l'accumulation mais également de maintenir une bonne perméabilité au travers du film et un accès vers la surface d'or. Pour une application ultérieure de détection voltampérométrique par préconcentration, les processus de transfert de matière au travers du film sont déterminants.

V.2.2). Influence du temps d'électro-dépôt

On veut vérifier que les films déposés se comportent de la même manière que ceux étudiés précédemment. Des films de silice aminée (10 %) ont été électro-déposés sur les Au-CDtrodes pendant des temps variant de 10 s à 120 s, et leur caractérisation morphologique par MEB est présentée à la figure 2.32.

Logiquement, plus le temps d'électrolyse augmente et plus le film est épais et compact.

Ce mode de préparation nous permet d'obtenir un film très fin à base de silice fonctionnalisée par des groupements amine (images A_1 et A_2) sur l'électrode d'or avec une certaine quantité de groupements fonctionnels présents tout en maintenant un accès possible vers la surface de l'électrode. Il faut que les ions cuivriques qui vont être accumulés par la suite traversent l'épaisseur du film pour que le transfert électronique puisse avoir lieu à la surface de l'électrode. Ainsi, l'obtention d'un film relativement fin est nécessaire.

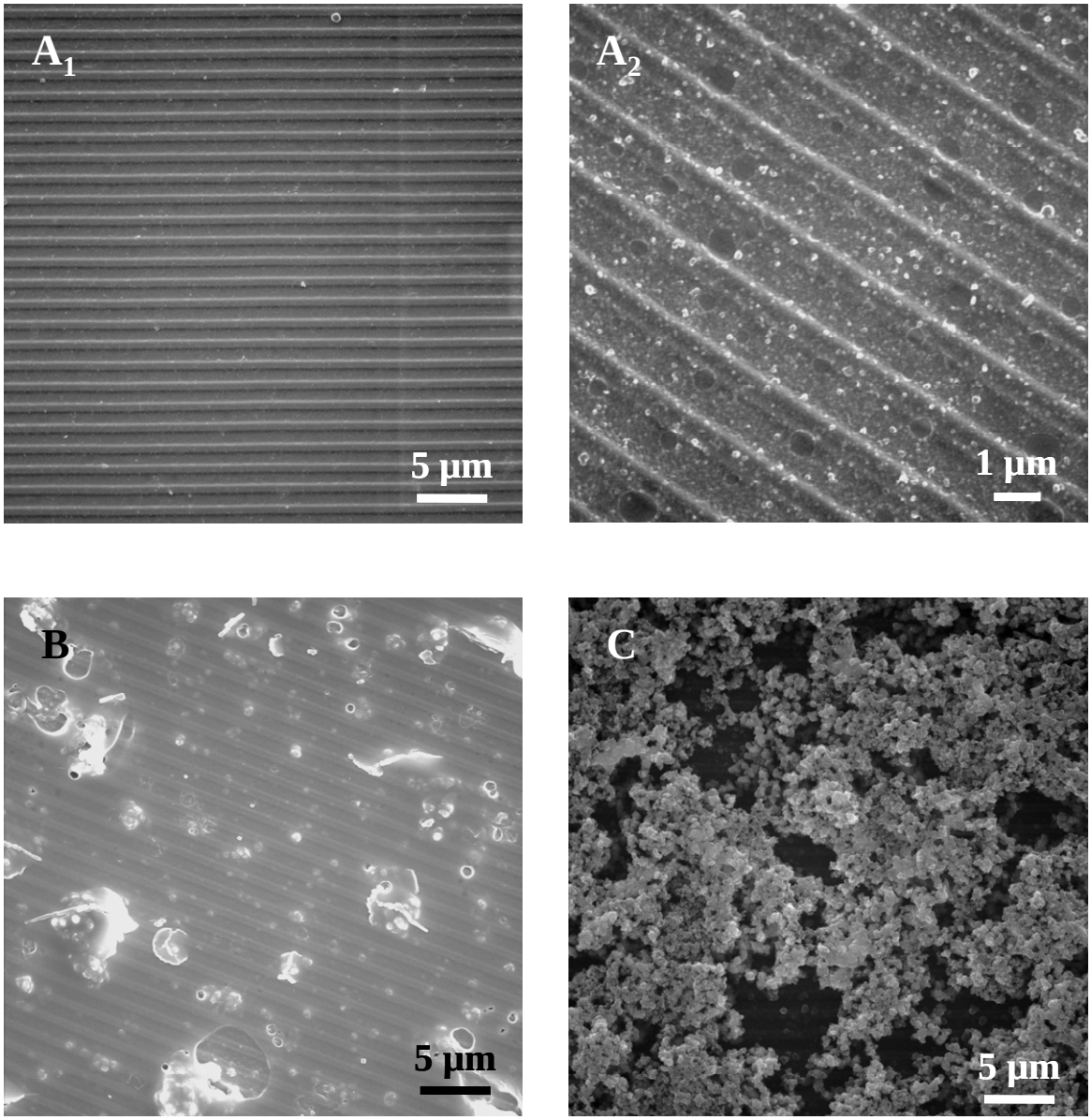


Figure 2.32 : Photographies MEB des surfaces d'or Au-CDtrodes recouvertes de films de silice aminée électro-déposés à -1,2 V pendant des temps variables : 10 s (A), 30 s (B) et 2 min (C) à partir d'un sol TEOS/APTES 90:10 (A_2 est un zoom de A_1).

V.3. Application à l'analyse voltampérométrique de Cu^{II} après préconcentration

V.3.1). Principe de la méthode

Pour appliquer l'électrode d'or modifiée à la détection de Cu^{II}, on met en œuvre une méthode en deux étapes, décrite à la figure 2.33.

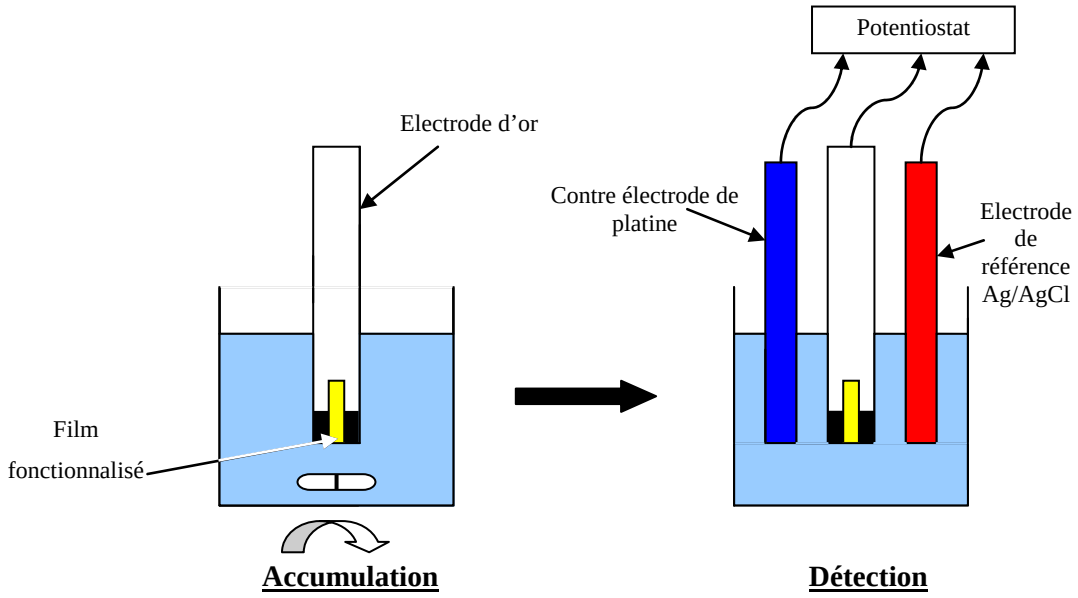


Figure 2.33 : Schéma de principe de la méthode d'accumulation - détection pour l'électrode d'or modifiée par les groupements amine. Le milieu d'accumulation est composé de Cu^{2+} en concentration précise dans EtOH. Le milieu de détection est composé de HNO_3 0,1 M, $NaNO_3$ 0,1 M dans EtOH.

- **L'étape d'accumulation (ou préconcentration) :** En circuit ouvert, l'électrode d'or modifiée est plongée dans la solution d'accumulation contenant Cu^{2+} à une concentration précise pendant une durée bien définie sous agitation régulière, afin de permettre une préconcentration chimique du cuivre(II) à la surface de l'électrode. Cette fixation du cuivre se fait par complexation avec les groupements amine.

- L'électrode est ensuite rincée dans l'éthanol de manière à ne garder que le cuivre(II) chimiquement fixé.

- **L'étape de détection :** On transfert l'électrode dans un milieu qui permettra la désorption de Cu^{2+} précédemment accumulé. On réalise immédiatement une première électrolyse en appliquant un potentiel réducteur (-0,4 V pendant 60 s) de manière à réduire les espèces Cu^{2+} accumulées à l'interface électrode/solution selon l'équation (2.15) :

$$Cu^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cu \qquad \text{(Eq. 2.15)}$$

Puis on applique un balayage vers les potentiels positifs (redissolution anodique) en mode différentiel à impulsions pour détecter quantitativement les espèces du cuivre précédemment accumulées. On observe un pic d'oxydation correspondant à la réaction de l'équation (2.16) :

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\ e^- \qquad \text{(Eq. 2.16)}$$

L'aire des pics obtenus est proportionnelle à la quantité des espèces Cu^{2+} accumulées lors de l'étape de préconcentration, ce qui peut être relié à la concentration des ions Cu^{2+} dans ce milieu. La solution de détection contient HNO_3 0,1 M et $NaNO_3$ 0,1 M en milieu éthanol. L'acide permet de désorber des espèces Cu^{2+} précédemment accumulées et $NaNO_3$ sert d'électrolyte support.

Si nécessaire, on peut effectuer un second balayage de potentiels dans le milieu de détection afin de vérifier que tout le Cu^{2+} présent au sein du film a bien été désorbé. Cette méthode va être optimisée de manière à obtenir un capteur performant des espèces Cu^{2+} en milieux alcoolique et hydroalcoolique.

V.3.2). Intérêt d'un prétraitement électrochimique du film aminé

Si l'on considère l'analyse par préconcentration de Cu^{II} au moyen d'un film de silice aminée électrogénéré, un phénomène important doit être pris en considération pour permettre une accumulation efficace (et donc une détection suffisamment sensible).

Dans le cas de la synthèse de films de silice par électrochimie, le milieu réactionnel est à pH 3, si bien qu'après dépôt, les groupements amine du matériau final sont sous forme de groupements ammonium. Ceci constitue un facteur défavorable à une préconcentration efficace. Pour augmenter l'efficacité du processus de complexation, il conviendrait donc de déprotoner ces groupements ammonium avant d'effectuer l'opération de préconcentration pour pouvoir améliorer la sensibilité de la méthode de détection du cuivre(II).

Une déprotonation chimique par ajout d'un réactif basique entraînerait une dégradation et une perte de structure de la silice, connaissant la faible stabilité chimique des gels de silice en milieu basique[43]. De plus, ce traitement serait à répéter après chaque analyse car la détection s'effectue en milieu acide.

Par conséquent, nous avons proposé une méthode plus douce basée sur la déprotonation des groupements ammonium par voie électrochimique[44]. Cette activation électrochimique est basée sur la réduction des protons (équation (2.17)) à l'interface électrode/solution, ce qui permet de déplacer l'équilibre de déprotonation des groupements ammonium (équation (2.18)) vers la droite. On augmente ainsi la proportion de fonctions amine par rapport aux fonctions ammonium.

$$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2 \qquad \text{(Eq. 2.17)}$$

$$-Pr-NH_3^+ \leftrightarrow -Pr-NH_2 + H^+ \qquad \text{(Eq. 2.18)}$$

Ce traitement par réduction électrochimique nécessite une étape supplémentaire avant l'accumulation et la détection. On introduit donc une troisième cellule électrochimique qui contient de l'éthanol et $NaNO_3$ 0,1 M dans laquelle on effectue une électrolyse à -1,3 V pendant un temps défini (que l'on va optimiser ci-après). L'électrode est ensuite rincée à l'eau avant d'être plongée dans le milieu d'accumulation.

L'intérêt et l'efficacité de cette étape supplémentaire de prétraitement de l'électrode sont illustrés à la figure 2.34. On y voit la réponse voltampérométrique mesurée après 2 minutes d'accumulation dans une solution de Cu^{2+} 10^{-6} M d'un film de silice fonctionnalisée par des groupements amine (électrogénéré à -1,2 V pendant 10 s dans une solution TEOS/APTES 90:10) avant (a) et après (b) l'étape d'activation électrochimique.

En effet, un accroissement par un facteur d'environ 30 du signal obtenu après 2 minutes de préconcentration dans une solution de Cu^{2+} 10^{-6} M est observé après déprotonation électrochimique avant l'étape d'accumulation en circuit ouvert (courbe b) par rapport au signal observé sans prétraitement électrochimique (courbe a).

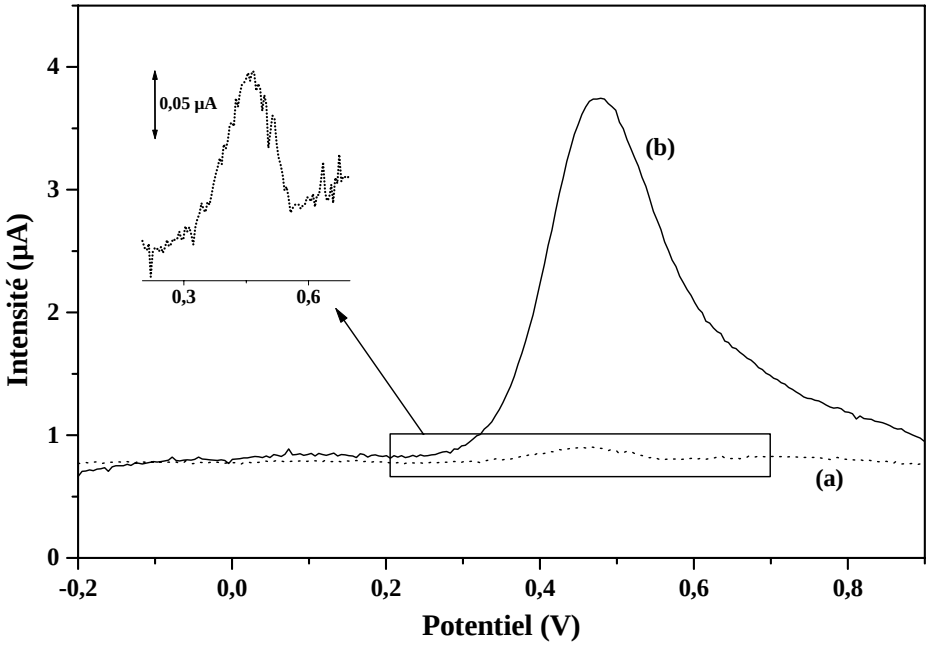


Figure 2.34 : Voltampérogrammes différentiels à impulsions obtenus après 2 min d'accumulation dans une solution de Cu^{2+} 10^{-6} M à l'aide d'un film de silice aminée (électro-déposé à -1,2 V pendant 10 s sur or) avant (a) et après (b) l'activation électrochimique des groupements amine à -1,3 V pendant 3 min.

Un des avantages de ce prétraitement est de pouvoir contrôler le taux de groupements fonctionnels amine dans leur forme « active » en modifiant le rapport $Pr\text{-}NH_2/Pr\text{-}NH_3^+$ et également le fait qu'il n'est pas nécessaire de déprotoner tous les groupements propylammonium pour obtenir des signaux satisfaisants. En effet, si un nombre suffisant de groupements aminopropyle est disponible pour complexer Cu^{2+}, il n'est pas nécessaire d'en augmenter le nombre à la surface de l'électrode.

Ceci est illustré par la figure 2.35 où l'on voit les courants de pics obtenus en fonction du temps de prétraitement pour l'analyse de deux concentrations en Cu^{2+} bien distinctes (1 µM pour la courbe (A) et 10 µM pour la courbe (B)) après un temps d'accumulation assez long de 10 minutes.

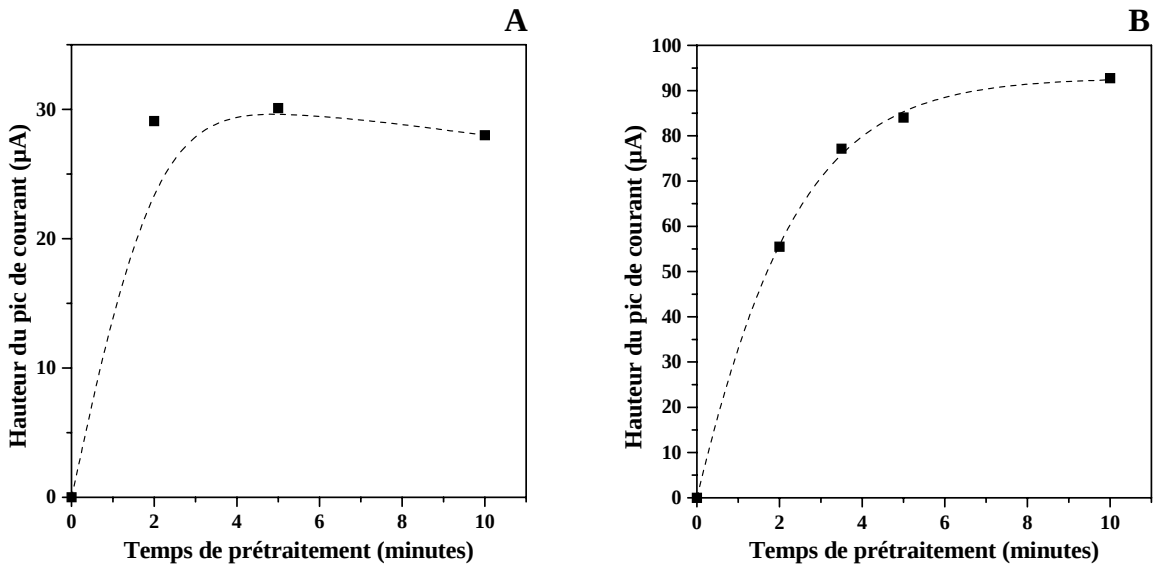


Figure 2.35 : Influence du temps de réduction des protons (à -1,3 V) sur la hauteur du pic de courant de détection après accumulation en circuit ouvert pendant 10 min de (A) Cu^{2+} 10^{-6} M et de (B) Cu^{2+} 10^{-5} M avec une électrode d'or modifiée par un film de silice aminée électrogénéré à -1,2 V pendant 30 s dans un sol TEOS/APTES 90:10.

Lorsque Cu^{2+} est en faible concentration (1 µM), on obtient une réponse maximale dès 2 minutes de prétraitement électrochimique (figure 2.35.A), indiquant que le nombre de sites ammonium déprotonés est suffisant pour accumuler les analytes dans un milieu aussi dilué. L'allure de la courbe est cependant différente en milieu 10 fois plus concentré en Cu^{2+} (10 µM), (figure 2.35.B), pour lequel des temps de prétraitement trop courts (< 3 minutes) ne produisent pas suffisamment de sites complexants pour accumuler efficacement un plus grand nombre d'espèces Cu^{II}. Une fois ce seuil atteint, l'augmentation de la proportion de sites ammonium déprotonés n'a plus d'effet sur la réponse électrochimique. Ainsi, un temps d'électrolyse de 3 minutes a été déterminé comme étant optimal, c'est un bon compromis : suffisamment long pour avoir un effet bénéfique sur la préconcentration mais pas trop long pour ne pas induire une détérioration du film silicaté (par un accroissement de pH). Ce prétraitement est appliqué entre chaque mesure à -1,3 V pendant 3 minutes pour des concentrations en Cu^{2+} allant jusqu'à 10 µM au maximum et pour des temps d'accumulation inférieurs à 5 minutes.

V.3.3). Paramètres influençant l'étape de préconcentration

Plusieurs autres paramètres sont susceptibles d'influencer l'étape de préconcentration et donc la sensibilité de la détection de Cu^{2+}.

V.3.3).a). Influence du temps d'électro-synthèse sur les performances du capteur

Il s'agit ici d'étudier la réponse de l'électrode modifiée en analyse voltampérométrique par préconcentration en fonction du temps d'électro-synthèse appliqué à l'électrode dans le mélange sol-gel de départ constitué de TEOS/APTES 90:10. Les conditions d'électro-dépôt, et notamment le temps d'électro-synthèse, vont directement affecter la perméabilité et l'épaisseur des films formés et donc l'efficacité de l'accumulation (vitesse d'accès aux sites complexants au sein du film poreux) et de la détection (vitesse d'accès des sites complexants vers la surface d'or) de Cu^{2+}.

On a réalisé des séries de cinq films de silice aminée électro-déposés à -1,2 V pendant des temps variables : 10 s, 20 s et 30 s. La déprotonation des groupements ammonium se fait par électrolyse à -1,3 V pendant 3 minutes et les accumulations sont de 10 minutes dans un milieu contenant Cu^{2+} 10^{-6} M.

Les résultats les plus performants sont obtenus pour un temps d'électro-synthèse de 10 s (l'intensité des pics de détection du cuivre(II) est deux fois supérieure pour l'électrode modifiée par un film électrogénéré pendant 10 s que pour un film électrogénéré pendant 30 s). Ceci peut-être dû aux plus faibles résistances aux transferts de matière dans les films fins. La diffusion des cations doit être la plus rapide possible au travers du film pour assurer une bonne sensibilité de l'électrode modifiée. La diminution de l'épaisseur du film électrogénéré peut permettre d'augmenter la vitesse de diffusion des ions au travers de celui-ci. Le système optimal est donc le film de silice aminée électrogénéré à -1,2 V pendant 10 s, comme nous l'avions vu sur la photographie MEB (A) de la figure 2.32.

V.3.3).b). Influence de la concentration en Cu^{II}

Nous avons voulu vérifier dans un premier temps si la réponse de l'électrode pouvait être reliée à la concentration en Cu^{2+} dans le milieu d'accumulation. Des résultats caractéristiques sont présentés sur la figure 2.36, obtenus au moyen d'une électrode d'or modifiée par un film aminé électrogénéré à -1,2 V pendant 30 s dans un sol TEOS/APTES 90:10.

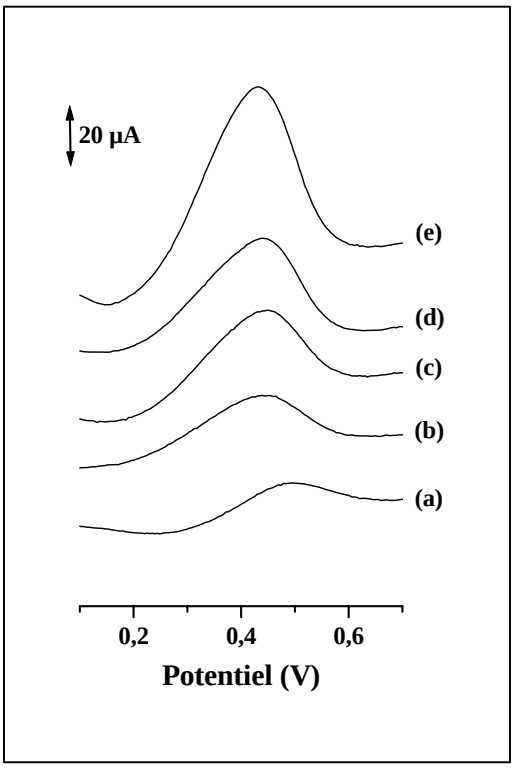


Figure 2.36 : Signaux de détection de Cu^{2+} obtenus pour différentes concentrations en cuivre dans le milieu d'accumulation. Le temps d'accumulation est de 6 minutes dans chaque cas et la déprotonation électrochimique de 3 minutes à -1,3 V. L'électrode d'or est modifiée par un film aminé électrogénéré à -1,2 V pendant 30 s dans un sol TEOS/APTES 90:10.

(a) 5×10^{-7} M

(b) 10^{-6} M

(c) 2×10^{-6} M

(d) 4×10^{-6} M

(e) 8×10^{-6} M

Dans le domaine de concentration en Cu^{2+} compris entre 5×10^{-7} et 8×10^{-6} M, la réponse de l'électrode modifiée est linéaire. Le capteur est donc adapté à l'analyse quantitative de cette espèce en milieu éthanol dans cette gamme de concentration.

V.3.3).c). Influence du temps de préconcentration

Le temps d'accumulation est évidemment un paramètre clé en analyse voltampérométrique après préconcentration à une électrode modifiée[45]. La figure 2.37 présente l'influence du temps d'accumulation sur l'aire du pic de courant de détection de Cu^{2+} 10^{-6} M à l'aide d'une électrode modifiée par un film aminé.

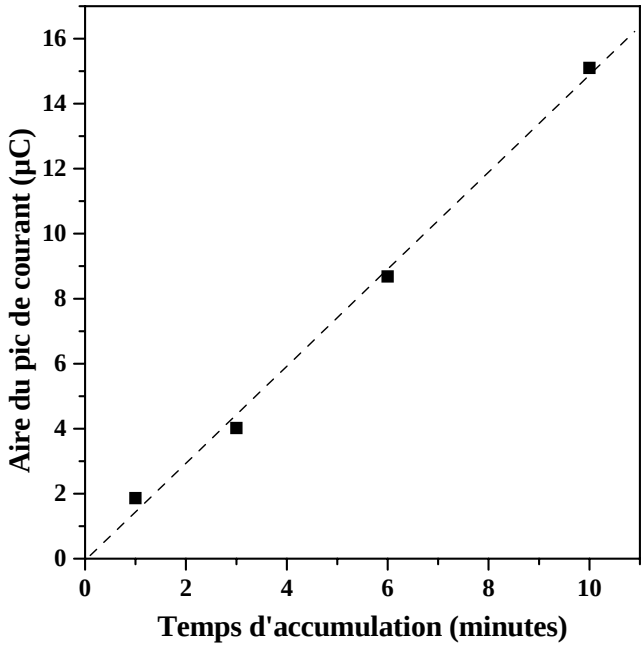


Figure 2.37 : Influence du temps de préconcentration de Cu^{2+} 10^{-6} M sur l'aire du pic de courant de détection par une électrode d'or modifiée par un film aminé électrogénéré à -1,2 V pendant 30 s dans le sol TEOS/APTES 90:10. La réduction des protons se fait à -1,3 V pendant 3 min.

Comme on pouvait s'y attendre, plus le temps de préconcentration est long, plus le signal de détection du cuivre(II) est intense et, dans les conditions utilisées pour l'analyse d'une solution micromolaire de Cu^{2+}, l'évolution est linéaire entre 1 et 10 minutes d'accumulation. Ceci s'explique par une quantité de Cu^{2+} fixée à la surface de l'électrode d'autant plus importante que le temps de séjour de l'électrode dans le milieu d'accumulation est long. Une augmentation plus importante du temps de préconcentration (par exemple, 30 minutes) conduit à un « pallier », la réponse observée tend vers une valeur seuil, d'autant plus marquée que la concentration de Cu^{2+} est grande, à cause d'une saturation progressive des sites de complexation au sein du film aminé.

V.3.3).d). Influence de la composition du milieu de préconcentration

pH du milieu d'accumulation

La figure 2.38 illustre l'influence du pH du milieu d'accumulation sur la détection de Cu^{2+}.

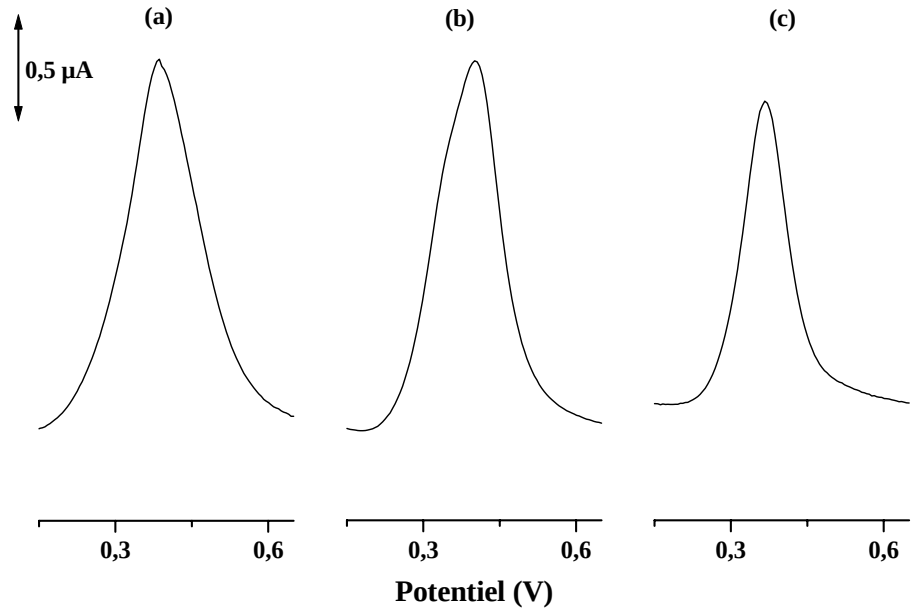


Figure 2.38 : Effet de l'influence du pH du milieu de préconcentration : (a) pH 4, (b) pH 5 et (c) pH 6, sur le signal de détection de Cu^{2+} 10^{-6} M après 2 min d'accumulation et une réduction électrochimique à -1,3 V pendant 3 min au moyen d'une électrode d'or modifiée par un film aminé (électrogénéré à -1,2 V pendant 10 s, en rotation, dans un sol TEOS/APTES 90:10).

Aucune différence significative n'est observée sur les performances du capteur pour la détection du cuivre(II) en variant le pH de 4 à 7 dans le milieu de préconcentration car les intensité des courants de pic de détection sont semblables pour les trois différents pH (courbes a-c). Pourtant, la fixation de Cu^{2+} sur des groupements amine est favorisée lorsque le pH augmente[35], avec cependant une limitation due à la précipitation d'oxydes de cuivre à des pH trop élevés.

Ceci peut être expliqué par l'étape de prétraitement électrochimique qui précède l'accumulation et qui induit un pH relativement élevé au sein du film en augmentant le rapport amine/ammonium (ces groupements jouent en fait le rôle de « tampon local »).

Rapport EtOH/H_2O dans le milieu d'accumulation

Nous avons fait varier le rapport éthanol/eau du milieu de préconcentration. Différents rapports ont été étudiés : EtOH/H_2O 40:60, 50:50, 75:25 et 95:5. Les conditions de détection sont les mêmes que celles utilisées à la figure 2.38.

Là encore, aucune différence significative n'a été notée sur la sensibilité de détection de Cu^{2+}. Le capteur peut être utilisé en milieu hydroalcoolique dans une gamme allant de 40 à 95 % en éthanol. L'utilisation possible en milieux alcoolique et hydroalcoolique de l'électrode modifiée par un film électrogénéré de silice aminée présente un avantage par rapport aux électrodes à pâte de carbone (modifiées par ces mêmes groupements aminopropylés) qui s'avèrent peu stables dans ces milieux : le liant (huile minérale ou paraffine) qui constitue l'électrode à pâte de carbone peut se solubiliser en milieu organique et entraîner une modification et une perte de structure de la surface de l'électrode.

V.3.3).e). Caractéristiques analytiques

Reproductibilité

Les mesures de reproductibilité ont été effectuées sur le système optimal (film aminé électrogénéré à -1,2 V pendant 10 s, en rotation, dans le sol TEOS/APTES 90:10) et dans les conditions opératoires les plus favorables (accumulations de 2 minutes dans Cu^{2+} 10^{-6} M après prétraitement à -1,3 V pendant 3 minutes). On effectue six détections à la suite les unes des autres avec le même film. A partir des valeurs d'intensité du pic de courant obtenues, on calcule un écart-type de 10 %. La détection électrochimique du cuivre(II) est donc précise à 10 % près (pour n = 6). De plus, un grand nombre d'analyses de détection après accumulation (> 10) peut être réalisé avec le même film ce qui rend compte de sa stabilité en solution au cours du temps.

Calibration

Afin d'utiliser ce capteur pour le dosage des ions cuivriques, il est nécessaire de tracer une droite de calibration pour s'assurer de la linéarité de la réponse de l'électrode modifiée par un film de silice aminée. La figure 2.39 montre que la hauteur du pic de courant de détection varie linéairement avec la concentration en Cu^{2+} dans un domaine allant de 10^{-7} à 10^{-5} M. La limite de détection, évaluée à partir d'un rapport signal/bruit égal à 3, vaut 4×10^{-8} M.

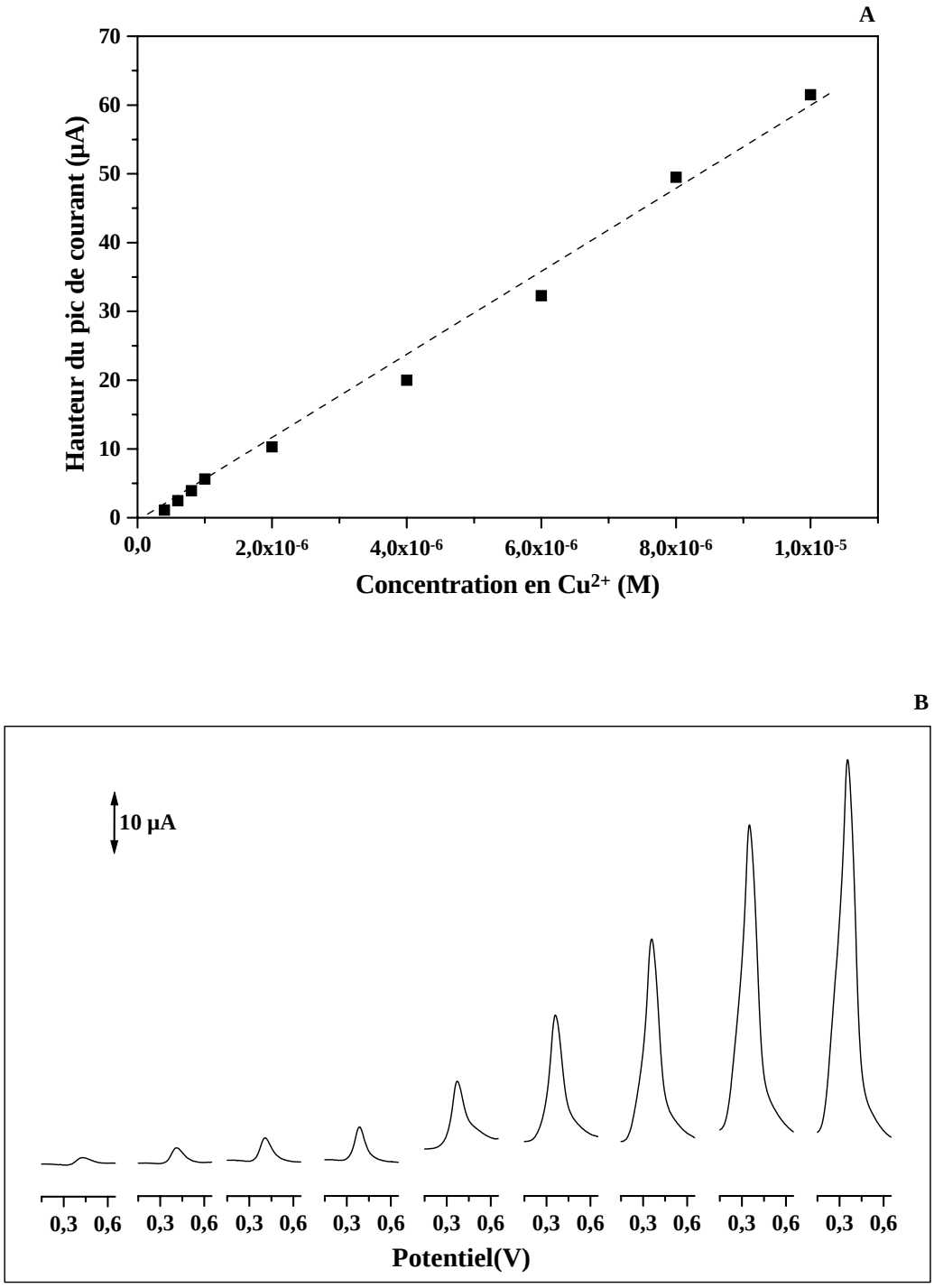


Figure 2.39 : (A) Droite de calibration qui traduit l'influence de la concentration en ions cuivriques sur la réponse électrochimique de l'électrode modifiée et (B) les pics de détection correspondants pour chaque concentration en ions cuivriques. Le film de silice aminée est électro-déposé à -1,2 V pendant 10 s, en rotation, dans TEOS/APTES 90:10. Les accumulations sont de 2 minutes (après réduction électrochimique à -1,3 V pendant 3 minutes) pour des concentrations en Cu^{2+} comprises entre 0,1 et 10 µM.

Dosage de Cu^{2+} dans une solution "inconnue" : un spiritueux

On va ici appliquer le dispositif analytique mis au point pour le dosage quantitatif de Cu^{2+} dans un alcool : un Whisky. Au niveau industriel, le Whisky est, dans certain cas, distillé dans des alambics en cuivre et au niveau de l'étape de vieillissement, les fûts en chêne sont de plus en plus souvent remplacés par des fûts métalliques d'où le passage de métaux en solution.

Pour les mesures, on utilise l'électrode modifiée optimale et les meilleures conditions opératoires.

Après plusieurs mesures et deux ajouts dosés (de 10^{-6} M en Cu^{2+} chacun) dans la solution inconnue dont on peut voir une illustration à la figure 2.40, on détermine une concentration de (1,7 ± 0,3) µM de Cu^{2+} dans le Whisky. Cette valeur a été confirmée par une analyse en parallèle par Spectroscopie d'Absorption Atomique.

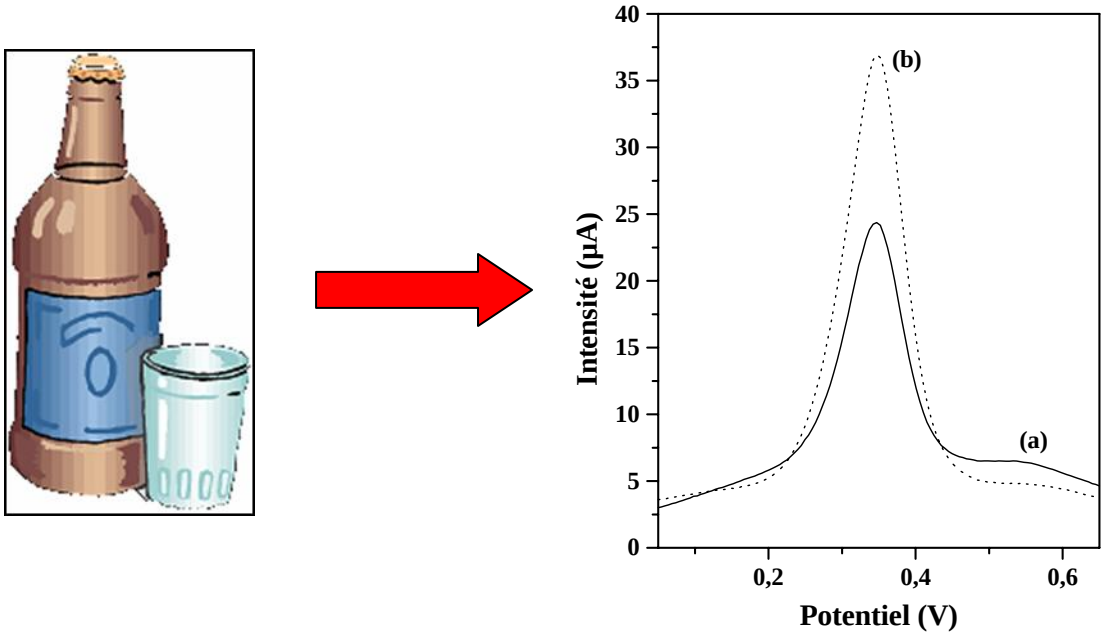


Figure 2.40 : Pics de courant de détection de Cu^{2+} dans un Whisky (a) et après (b) un premier ajout dosé de 10^{-6} M en Cu^{2+} dans le milieu.

VI. Conclusion

La génération électro-assistée d'espèces OH^- à la surface d'électrodes d'or prétraitées par une couche auto-assemblée de MPTMS, après immersion dans un sol contenant un mélange de précurseurs TEOS/APTES ou TEOS/MPTMS, conduit au dépôt de films de silice fonctionnalisée respectivement par des groupements amine ou thiol.

Leurs propriétés et caractéristiques dépendent des paramètres électrochimiques d'électro-dépôt (temps et potentiel d'électrolyse). Des caractérisations électrochimiques (voltampérométrie cyclique), et morphologiques (MEB et AFM) ont montré qu'en augmentant la durée de l'électro-dépôt ou en appliquant un potentiel plus réducteur, l'épaisseur du film augmente et sa perméabilité décroît.

Le processus d'électro-dépôt des films est caractérisé par deux étapes successives de vitesse différente. Ceci a été démontré par des mesures EQCM et AFM *in situ*. A une étape initiale de dépôt lent et régulier succède une croissance bien plus rapide du film qui devient plus rugueux et macroporeux. Le paramètre principal qui gouverne cette transition entre processus lent et rapide semble être la quantité de catalyseur OH^- électrogénérée plutôt que la vitesse à laquelle celui-ci a été produit, ce dernier paramètre contrôlant quant à lui le temps écoulé pour atteindre la transition.

La formation du film épais demande plus de temps dans le cas de l'électro-dépôt de films à base de silice fonctionnalisée par des groupements amine que par des groupements thiol (ce qui est dû au caractère basique du groupement amine).

La morphologie des films est en bon accord avec le mécanisme particulaire de polycondensation, indépendamment du type de groupement fonctionnel incorporé dans le matériau final. Les études menées par voltampérométrie en mode hydrodynamique et par SECM ont permis de caractériser quantitativement la perméabilité au sein des films électro-déposés.

Nous avons également montré la possibilité d'obtenir par électrochimie des dépôts fins et homogènes sur des surfaces non planes (sur les Au-CDtrodes) ce qui constitue un aspect nouveau par rapport aux techniques classiques de dépôt de films sol-gel (spin- ou dip-coating, par exemple).

Ces nouvelles électrodes sont prometteuses pour des applications de type capteur ampérométrique après préconcentration. Les électrodes modifiées par des films électro-déposés à base de silice fonctionnalisée par des groupements amine ont été appliquées à la détection voltampérométrique de Cu^{2+} après accumulation. Ces électrodes modifiées permettent la détection des ions cuivriques pour des concentrations comprises entre 5×10^{-7} M et 10^{-5} M et présentent l'avantage d'être utilisables en milieux alcoolique et hydroalcoolique.

Références bibliographiques

1. Shacham, R.; Avnir, D.; Mandler, D., Electrodeposition of methylated sol-gel films on conducting surfaces. *Adv. Mat.* **1999,** 11, (5), 384-388.

2. Deepa, P. N.; Kanungo, M.; Claycomb, G.; Sherwood, P. M. A.; Collinson, M. M., Electrochemically deposited sol-gel-derived silicate films as a viable alternative in thin-film design. *Anal. Chem.* **2003,** 75, (20), 5399-5405.

3. Collinson, M. M.; Moore, N.; Deepa, P. N.; Kanungo, M., Electrodeposition of porous silicate films from ludox colloidal silica. *Langmuir* **2003,** 19, (18), 7669-7672.

4. Sayen, S.; Walcarius, A., Electro-assisted generation of functionalized silica films on gold. *Electrochem. Commun.* **2003,** 5, (4), 341-348.

5. Walcarius, A.; Sibottier, E., Electrochemically-induced deposition of amine-functionalized silica films on gold electrodes and application to Cu(II) detection in (hydro)alcoholic medium. *Electroanalysis* **2005,** 17, (19), 1716-1726.

6. Thompson, W. R.; Cai, M.; Ho, M.; Pemberton, J. E., Hydrolysis and condensation of self-assembled monolayers of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane on Ag and Au surfaces. *Langmuir* **1997,** 13, (8), 2291-2302.

7. Sayen, S. Réactivité de nouveaux matériaux hybrides organo-minéraux à base de silice en solution aqueuse : applications électrochimiques. Université Henri-Poincaré, Nancy 1, 2003.

8. Brinker, C. J.; Scherer, G. W., *The physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego, 1990.

9. Mirsky, V. M., New electroanalytical applications of self-assembled monolayers. *Trends Anal. Chem.* **2002,** 21, (6-7), 439-450.

10. Che, G.; Cabrera, C. R., Molecular recognition based on (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane modified gold electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **1996,** 417, (1-2), 155-161.

11. Wang, J.; Pamidi, P. V. A.; Zanette, D. R., Self-assembled silica gel networks. *J. Am. Chem. Soc.* **1998,** 120, (23), 5852-5853.

12. Che, G.; Manivannan, A.; Cabrera, C. R., Electrochemically controlled microstructure based on self-assembled thin film of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane at gold electrodes and STM characterization. *Physica A: Statistical and Theoretical Physics* **1996,** 231, (1-3), 304-316.

13. Thompson, W. R.; Pemberton, J. E., Thin sol-gel silica films on (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane-modified Ag and Au surfaces. *Chem. Mater.* **1995,** 7, (1), 130-136.

14. Shen, Y.; Wu, T.; Zhang, Y.; Li, J., Comparison of two-typed (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane-based networks on Au substrates. *Talanta* **2005,** 65, (2), 481-488.

15. Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D., Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of *n*-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **1987,** 109, (12), 3559-3568.

16. Widrig, C. A.; Chung, C.; Porter, M. D., The electrochemical desorption of n-alkanethiol monolayers from polycrystalline Au and Ag electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **1991,** 310, (1-2), 335-359.

17. Gao, Z.; Siow, K. S., Ultramicroelectrode ensembles based on self-assembled polymeric monolayers on gold electrodes. *Electrochim. Acta* **1997,** 42, (2), 315-321.

18. Collinson, M. M.; Wang, H.; Makote, R.; Khramov, A., The effects of drying time and relative humidity on the stability of sol-gel derived silicate films in solution. *J. Electroanal. Chem.* **2002,** 519, (1-2), 65-71.

19. Coche-Guerente, L.; Desprez, V.; Labbe, P., Characterization of organosilasesquioxane-intercalated-laponite-clay modified electrodes and (bio)electrochemical applications. *J. Electroanal. Chem.* **1998,** 458, (1-2), 73-86.

20. Prabakar, S.; Assink, R. A., Hydrolysis and condensation kinetics of two component organically modified silica sols. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997,** 211, (1-2), 39-48.

21. Delak, K. M.; Sahai, N., Amine-catalyzed biomimetic hydrolysis and condensation of organosilicate. *Chem. Mater.* **2005,** 17, (12), 3221-3227.

22. Massari, A. M.; Gurney, R. W.; Schwartz, C. P.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T., Walljet electrochemistry : Quantifying molecular transport through metallopolymeric and zirconium phosphonate assembled porphyrin square thin films. *Langmuir* **2004,** 20, (11), 4422-4429.

23. Oyama, N.; Anson, F. C., Catalysis of electrode processes by multiply-charged metal complexes electrostatically bound to polyelectrolyte coatings on graphite electrodes, and the use of polymer-coated rotating disk electrodes in diagnosing kinetic and conduction mechanisms. *Anal. Chem.* **1980,** 52, (8), 1192-1198.

24. Ionescu, R. E.; Gondran, C.; Gheber, L. A.; Cosnier, S.; Marks, R. S., Construction of amperometric immunosensors based on the electrogeneration of a permeable biotinylated polypyrrole film. *Anal. Chem.* **2004,** 76, (22), 6808-6813.

25. Bard, A. J.; Mirkin, M. V., *Scanning electrochemical microscopy*. New-York, 2001.

26. Unwin, P. R.; Bard, A. J., Scanning electrochemical microscopy. 9. Theory and application of the feedback mode to the measurement of following chemical reaction rates in electrode processes. *J. Phys. Chem.* **1991,** 95, (20), 7814-7824.

27. Bard, A. J.; Mirkin, M. V.; Unwin, P. R.; Wipf, D. O., Scanning electrochemical microscopy. 12. Theory and experiment of the feedback mode with finite heterogeneous electron-transfer kinetics and arbitrary substrate size. *J. Phys. Chem.* **1992,** 96, (4), 1861-1868.

28. Rajendran, L.; Ananthi, S. P., Analysis of positive feedback currents at the scanning electrochemical microscope. *J. Electroanal. Chem.* **2004,** 561, 113-118.

29. Forouzan, F.; Bard, A. J.; Mirkin, M. V., Voltammetric and scanning electrochemical microscopic studies of the adsorption kinetics and self-assembly of n-alkanethiol monolayers on gold. *Israel Journal of Chemistry* **1997,** 37, 155-163.

30. Wei, C.; Bard, A. J.; Mirkin, M. V., Scanning electrochemical microscopy. 31. Application of SECM to the study of charge transfer processes at the liquid/liquid interface. *J. Phys. Chem.* **1995,** 99, (43), 16033-16042.

31. Cannes, C.; Kanoufi, F.; Bard, A. J., Cyclic voltammetry and scanning electrochemical microscopy study of menadione permeability through a self-assembled monolayer on a gold electrode. *Langmuir* **2002,** 18, (21), 8134-8141.

32. Cannes, C.; Kanoufi, F.; Bard, A. J., Cyclic voltammetry and scanning electrochemical microscopy of ferrocenemethanol at monolayer and bilayer-modified gold electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **2003,** 547, 83-91.

33. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., Electrochemical methods : fundamentals and applications. New-York, 2001.

34. Walcarius, A.; Sibottier, E.; Etienne, M.; Ghanbaja, J., Electrochemically assisted self-assembly of mesoporous silica thin films. *Nature Materials* **2007,** 6, (8), 602-608.

35. Etienne, M.; Bessiere, J.; Walcarius, A., Voltammetric detection of copper(II) at a carbon paste electrode containing an organically modified silica. *Sens. Actuators B* **2001,** 76, (1-3), 531-538.

36. Etienne, M. Approches analytiques et électrochimiques du comportement en solution de silices mésoporeuses organiquement modifiées. Université Henri-Poincaré, Nancy 1, 2001.

37. Walcarius, A.; Etienne, M.; Bessiere, J., Rate of access to the binding sites in organically modified silicates. 1. Amorphous silica gels grafted with amine or thiol groups. *Chem. Mater.* **2002,** 14, (6), 2757-2766.

38. Etienne, M.; Walcarius, A., Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium. *Talanta* **2003,** 59, (6), 1173-1188.

39. Vrancken, K. C.; Van der Voort, P.; Possemiers, K.; Grobet, P.; Vansant, E. F., *The physisorption and condensation of aminosilanes on silica gel*. Pesek J.J. and Leigh I.E. (Eds): Cambridge, 1994.

40. Borgo, C. A.; Ferrari, R. T.; Colpini, L. M. S.; Costa, C. M. M.; Baesso, M. L.; Bento, A. C., Voltammetric response of a copper(II) complex incorporated in silica-modified carbon-paste electrode. *Anal. Chim. Acta.* **1999,** 385, (1-3), 103-109.

41. Yang, J. J.; El-Nahhal, I. M.; Chuang, I. S.; Maciel, G. E., Synthesis and solid-state NMR structural characterization of polysiloxane-immobilized amine ligands and their metal complexes. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997,** 209, (1-2), 19-39.

42. Konkowski, A. M.; Schlaepfer, C. W., Cu(II) complexes in organically modified silicate gels. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1991,** 129, (1-3), 101-108.

43. Iler, R. K., *The Chemistry of silica*. Wiley-Interscience Publication: New-York, 1979.

44. Sayen, S.; Walcarius, A., Electrochemical modulation of the ligand properties of organically modified mesoporous silicas. *J. Electroanal. Chem.* **2005,** 581, (1), 70-78.

45. Kalcher, K.; Kauffmann, J.-M.; Wang, J.; Svancara, I.; Vytras, K.; Neuhold, C.; Yang, Z., Sensors based on carbon paste in electrochemical analysis : A review with particular emphasis on the period 1990-1993. *Electroanalysis* **1995,** 7, (1), 5-22.

Chapitre 3.

Génération électro-assistée de films silicatés mésostructurés et orientés

Chapitre 3. Génération électro-assistée de films silicatés mésostructurés et orientés

I. Généralités sur le procédé d'électro-dépôt en présence de tensioactif

I.1. Introduction

Nous cherchons ici à introduire une mésoporosité à l'intérieur des films silicatés sol-gel électro-déposés. Ceci pourrait être envisagé en ajoutant une molécule porogène dans le sol de départ, et ainsi pouvoir encapsuler les micelles de tensioactif dans le film. Notre choix, parmi les tensioactifs existants, s'est orienté vers le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB : $C_{16}H_{33}$-$N^+(CH_3)_3$ Br^-), pour plusieurs raisons importantes.

Tout d'abord, il existe dans la littérature des méthodes similaires permettant l'électrogénération de matériaux structurés autres que de la silice, et où l'utilisation d'un tensioactif s'avère nécessaire.

Stucky et al.[1] ont réalisé de l'électro-dépôt de films d'oxyde de zinc (ZnO) nanostructuré. L'application d'un potentiel réducteur à une électrode de travail génère une augmentation locale du pH à l'interface électrode/solution en produisant des ions OH^- (par réduction des ions nitrates NO_3^- en solution), et permet ainsi le dépôt cathodique d'un film organisé de ZnO sur la surface de l'électrode. Ces auteurs ont montré que la nature du tensioactif avait une grande influence sur les propriétés et la nanostructure des films déposés[1]. Deux types de tensioactifs ioniques ont été incorporés à la solution initiale : un tensioactif cationique, le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB), et un tensioactif anionique, le dodécylsulfate de sodium (SDS). Les têtes chargées positivement du CTAB ne permettent pas une forte coordination avec les espèces du zinc, les dépôts obtenus ne présentent donc pas de nanostructuration. Par contre, les têtes négatives du SDS interagissent favorablement avec les espèces inorganiques sous des conditions spécifiques, permettant, dans ce cas, l'électro-dépôt de films nanostructurés de ZnO.

Bartlett et al. ont électro-déposé des films de platine mésostructurés[2-7]. Ils utilisent un tensioactif non-ionique, l'octaéthylène glycol monohexadécyl éther ($C_{16}EO_8$) qui peut former une phase cristalline hexagonale. Le mélange de ce tensioactif à un sel métallique de platine permet d'électro-déposer un film nanostructuré (après extraction du tensioactif) de platine sur une surface d'électrode.

Le choix du tensioactif est donc fortement dépendant de la nature de la matrice inorganique dans laquelle il va être incorporé.

Pour notre étude, le tensioactif cationique CTAB nous paraît adapté, du fait des interactions possibles entre la silice chargée négativement et le CTAB chargé positivement.

De plus, dans le cas de l'électrogénération, la production du catalyseur de condensation OH^- impose un milieu basique à l'interface électrode/solution pendant la synthèse. Le tensioactif choisi doit donc être également compatible avec une catalyse basique.

Au sein du laboratoire, le CTAB est un tensioactif qui est couramment utilisé dans le cadre de la synthèse de matériaux mésoporeux et dont le comportement est donc bien appréhendé. Il a souvent été utilisé en milieu ammoniacal lors de la formation de billes de silice mésoporeuse organiquement modifiée[8, 9]. La composition de notre sol de départ est relativement proche de celui utilisé dans ces modes de synthèse.

Généralement, le CTAB est utilisé en catalyse acide pour la synthèse de films mésoporeux par EISA (Evaporation Induced Self Assembly), par exemple[10-12]. Le principe de ce mode de dépôt est détaillé au chapitre 1 (paragraphe II.3.1, pages 22-23).

Ogawa a récemment utilisé, pour la synthèse de films à base de silice mésoporeuse, le chlorure de cétyltriméthylammonium (CTACl) comme agent directeur de structure[13, 14]. Ce tensioactif cationique, comparable au CTAB, permet le dépôt de films de silice ordonnée par « trempage » et est utilisé en milieu ammoniacal. Le choix du CTAB peut donc être envisagé dans le cadre d'une catalyse basique.

Tout ceci confirme que le CTAB semble être le tensioactif le plus adapté, dans nos conditions de synthèse particulières, et en vue de l'objectif d'électro-déposer des films à base de silice ordonnée.

Les films sont déposés à partir d'une solution de départ contenant le précurseur silylé TEOS mélangé au tensioactif CTAB. L'augmentation locale du pH à l'interface électrode/solution (par génération d'ions OH^-) va induire la polycondensation du précurseur silylé que l'on espère former autour des micelles de tensioactif auto-assemblées[15] sur la surface de l'électrode.

La figure 3.1 montre le principe et l'objectif de l'électro-dépôt d'un film en présence de tensioactif, on s'attend ici à ce que le film déposé résultant soit mésostructuré lorsque les conditions optimales auront été identifiées.

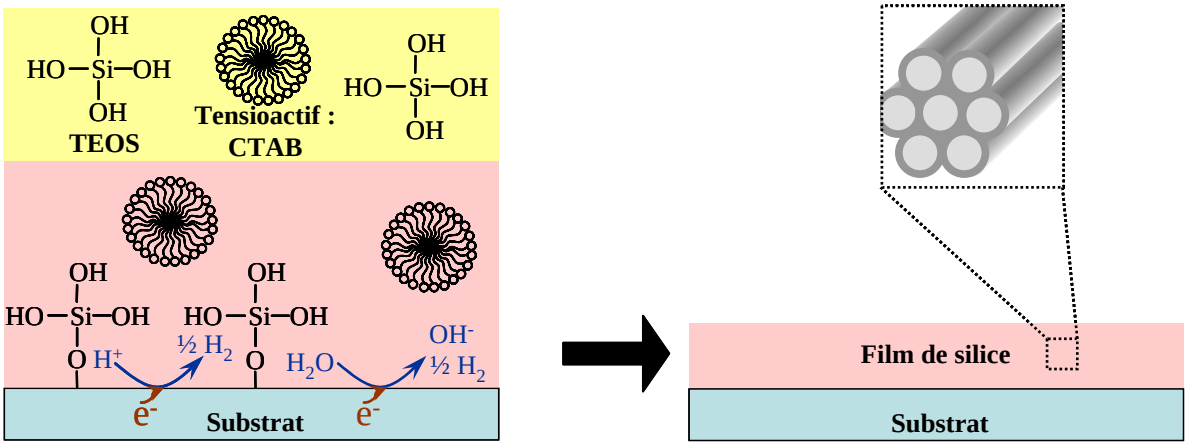


Figure 3.1 : Electrogénération d'un film à base de silice ordonnée.

Dans une première partie de ce chapitre, nous allons étudier les conséquences qu'implique l'introduction du CTAB dans le sol de départ sur les caractéristiques des films formés. Il s'agira ensuite de montrer la faisabilité de l'approche proposée et de faire une première optimisation des paramètres influençant l'électro-dépôt.

Dans une seconde partie, nous allons étudier en détail les caractéristiques structurales, morphologiques, électrochimiques ainsi que le mécanisme d'électro-dépôt des films à base de silice et le contrôle de leur épaisseur.

Pour finir, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à l'intérêt et l'originalité de l'électrogénération, par rapport aux techniques de dépôts sol-gel classiques (comme par exemple, l'EISA[12]).

I.2. Conditions expérimentales utilisées pour préparer les films

L'électrogénération d'un film à base de silice ordonnée sur un substrat se fait en plusieurs étapes. Différents types d'électrodes (sous forme de plaque ou de microdisque) ont été utilisés : or, carbone vitreux, ITO, cuivre, platine.

- On prépare un mélange sol-gel contenant les précurseurs de silice en présence du tensioactif et de la quantité d'acide permettant de favoriser les réactions d'hydrolyse tout en limitant la réaction de polycondensation. Typiquement la préparation et la composition d'un sol sont les mêmes qu'au chapitre précédent, mais on y rajoute le CTAB et le précurseur silylé utilisé est le TEOS (pas de fonctionnalisation, au moins dans un premier temps, afin de démontrer la faisabilité de l'approche).

Les quantités de CTAB à rajouter dans le mélange sol-gel sont exprimées par le rapport molaire n_{CTAB}/n_{TEOS}. Nous avons, par la suite, optimisé ce paramètre en variant le rapport dans une gamme allant de 0,02 à 0,48. Par comparaison, dans le cas de la synthèse de films par EISA, ce même rapport varie dans une gamme allant de 0,08 à 0,35[11].

- L'électrode est alors placée en contact avec le sol dans une cellule électrochimique adaptée au type de substrat utilisé. Par exemple, la figure 3.2 illustre deux types de montages expérimentaux. Pour une électrode se présentant sous la forme d'une plaque (or, carbone, ITO, cuivre), le montage présenté à la figure 3.2.A est constitué d'une cellule en téflon et permet l'électro-dépôt de film de forme circulaire de 1 cm de diamètre. Par contre, pour déposer un film sur un microdisque (or), une cellule en caoutchouc vient s'adapter autour de l'électrode (figure 3.2.B). Il n'est pas nécessaire de mettre l'électrode de travail en rotation pendant l'électrogénération du film. Cela a mené, à la suite d'essais, à la formation de films denses qui « craquent » au cours de l'étape de séchage.

- On applique une électrolyse (réduction d'abord des protons et ensuite de l'eau) induisant une augmentation locale du pH accélérant significativement la vitesse de gélification du matériau. Le potentiel cathodique appliqué à l'électrode varie selon le type de substrat utilisé comme le montre le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Potentiels d'électrolyse à appliquer en fonction de la nature de l'électrode. Les potentiels sont exprimés par rapport à une pseudo-référence Ag/AgCl.

Substrat	Or	Carbone vitreux	ITO	Cuivre	Platine
Potentiel (V)	-1,2 à -1,3	-2,2	-1,3	-1,2 à -1,3	-0,8 à -0,9

➢ Les potentiels à appliquer sont du même ordre de grandeur pour l'or, l'ITO et le cuivre. Pour le platine, la réduction des protons se situe à un potentiel moins cathodique : la vague de réduction des protons commence à -0,3 V et celle de l'eau aux environs de -0,8 V (ceci a été déterminé par voltampérométrie cyclique). Dans le cas du carbone vitreux, un potentiel beaucoup plus réducteur est nécessaire (-2,2 V) dû à une surtension de cette qualité de carbone.

➢ Les temps d'électrolyse sont variables et dépendent de la surface de l'électrode utilisée ainsi que de l'épaisseur de film désirée (modulée par la quantité d'ions OH^- générée) comme cela a été démontré pour les films électro-déposés à base de silice fonctionnalisée[16].

➢ L'électrode est immédiatement rincée une fois que la solution est enlevée afin d'éviter tout processus d'évaporation non désiré.

➢ Enfin, les films sont séchés à l'étuve à 130 °C pendant une nuit minimum afin de consolider leur structure.

➢ Si des micelles de tensioactif sont effectivement encapsulées dans la structure silicatée, il sera possible de procéder à une extraction dans les conditions suivantes : une extraction par solvant dans une solution composée d'un mélange EtOH/HCl 0,1 M (50:50) sous agitation régulière pendant 5 minutes.

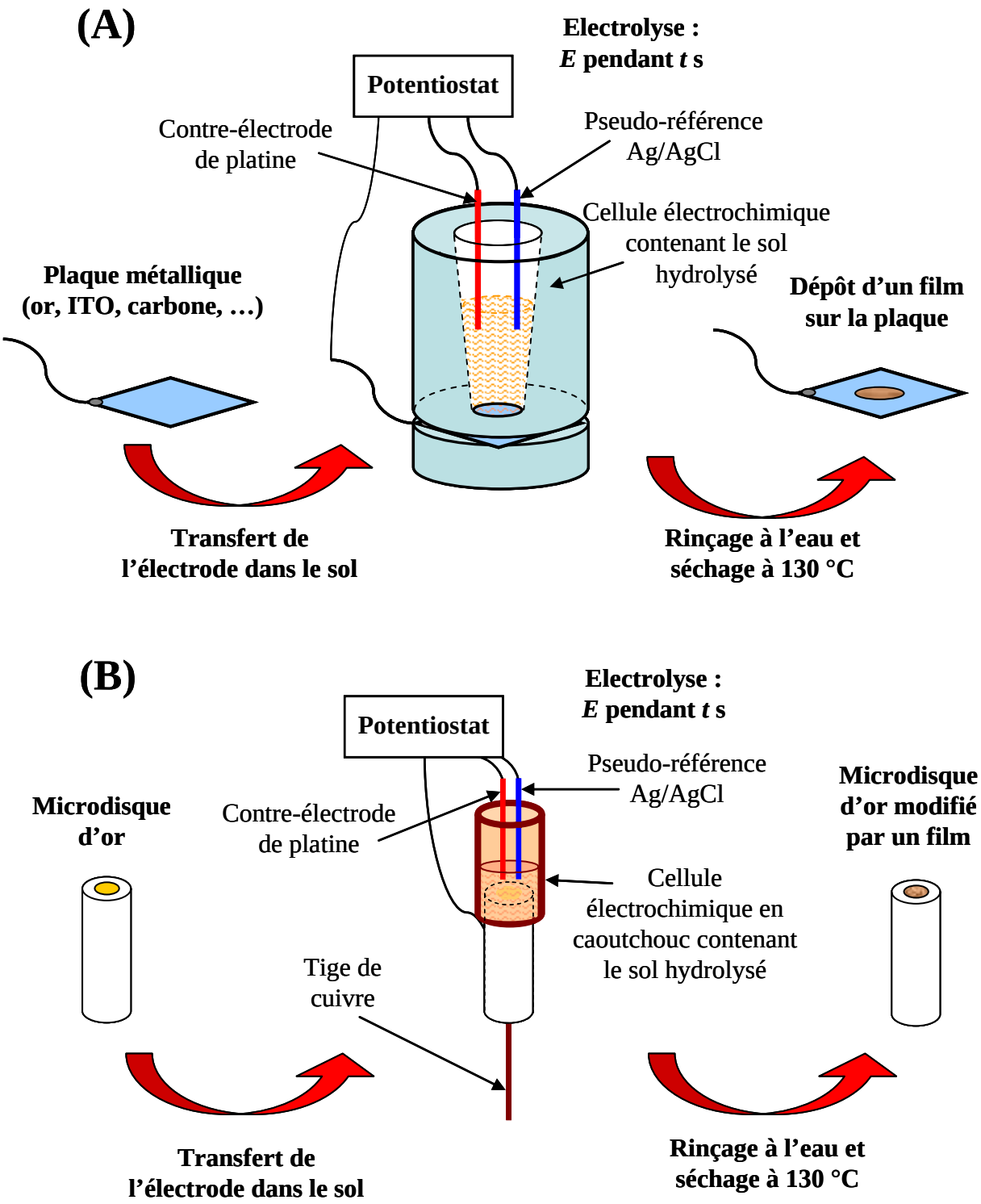


Figure 3.2 : Schéma du protocole expérimental mis en œuvre pour obtenir un film à base de silice sur une électrode sous forme de plaque (A) et sur une électrode microdisque (B).

II. Approches préliminaires : Evaluation et optimisation des différents paramètres influençant l'électro-dépôt

Le but de ces travaux préliminaires est de savoir si l'encapsulation des micelles de tensioactif est effective au sein des films déposés. Pour cela, nous avons étudié l'influence des paramètres électrochimiques (temps et potentiel d'électrolyse) et de la concentration en CTAB. Nous avons également évalué, par des analyses électrochimiques, morphologiques et structurales, l'influence de l'introduction du tensioactif dans le sol sur la création d'une mésoporosité à l'intérieur des films électro-déposés.

II.1. Etude qualitative : Influence de la concentration en tensioactif et du temps d'électro-dépôt sur les caractéristiques des films déposés

La figure 3.3 présente de manière synthétique un ensemble d'expériences d'électrogénération réalisées sur des électrodes d'or (microdisques de 1 mm de diamètre). L'électro-dépôt a été réalisé à -1,3 V et deux paramètres importants ont été variés systématiquement : le temps d'électrolyse (de 1 s à 60 s) et la quantité de CTAB ajoutée dans le sol (rapport molaire n_{CTAB}/n_{TEOS} allant de 0,02 à 0,32). Les films ainsi formés ont été photographiés et rassemblés dans cette figure pour être plus facilement comparés. Bien que très qualitative, l'observation de l'aspect des films formés nous apporte un certain nombre d'informations permettant d'opérer des choix.

Logiquement, la quantité de silice déposée à la surface de l'électrode augmente en fonction du temps d'électrolyse. Cependant, un temps d'électrolyse trop long conduit à un film d'apparence plutôt inhomogène et épais. D'après l'aspect des films formés, il apparaît que des temps courts d'électrolyse (entre 1 s et 10 s) doivent être utilisés pour former un film homogène à la surface de l'électrode.

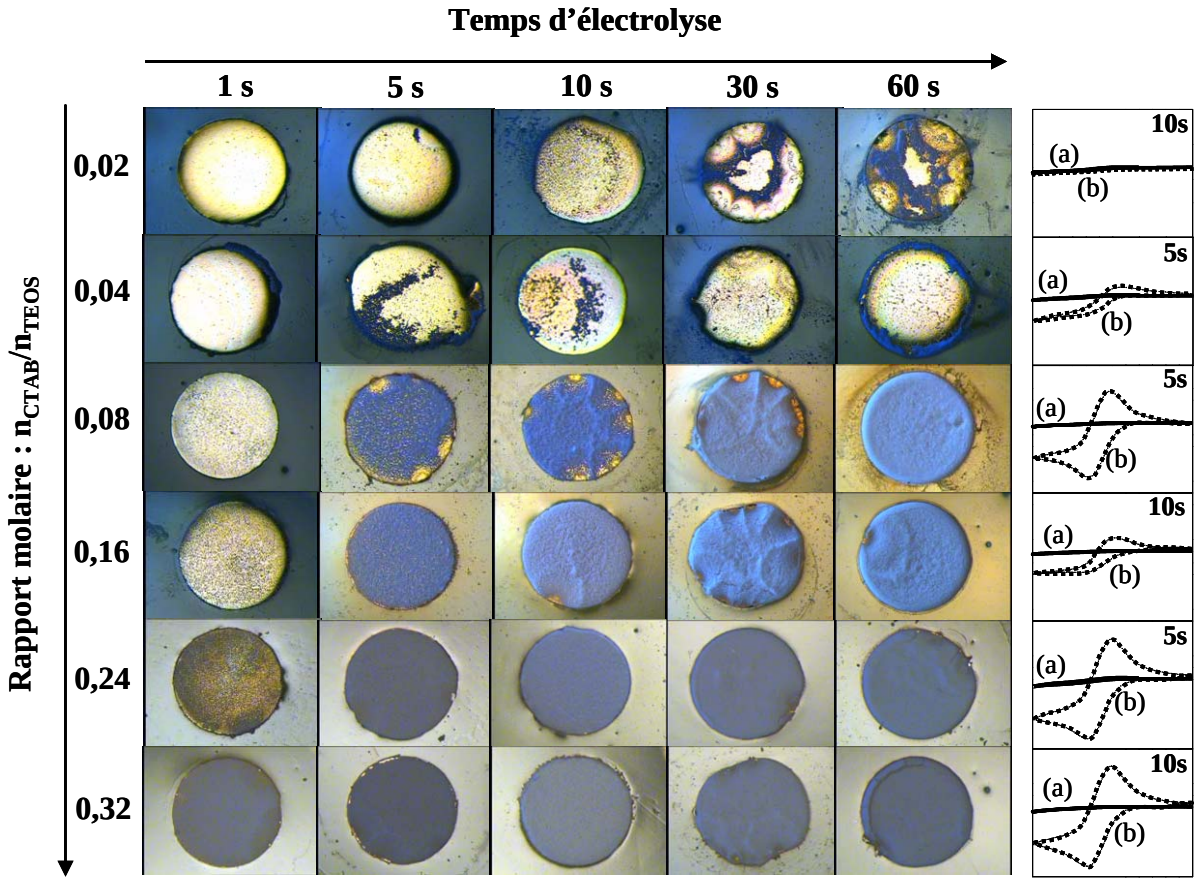


Figure 3.3 : Photographies de microscopie optique obtenues après électro-dépôt de films à base de silice en présence de CTAB en concentrations variables pendant un temps allant de 1 s à 60 s à -1,3 V ; y sont associés certains voltampérogrammes cycliques (correspondant à 5 s ou 10 s de dépôt) enregistrés dans $Ru(NH_3)_6^{3+}$ 5×10^{-3} M, avant (a, en traits pleins) et après (b, en pointillés) le traitement EtOH/HCl. Vitesse de balayage : 20 mV s^{-1}.

La concentration en tensioactif dans le sol a aussi une grande importance sur l'aspect du film formé et sur son comportement électrochimique. Des voltampérogrammes cycliques enregistrés dans $Ru(NH_3)_6^{3+}$ pour des films déposés en présence des différentes quantités de tensioactif (à des temps d'électrolyse de 5 s ou 10 s) sont présentés sur la partie droite de la figure 3.3. Les courbes (a), en traits pleins, correspondent aux réponses électrochimiques après dépôt du film, et les courbes (b), en pointillés, ont été obtenues après le traitement EtOH/HCl.

L'ensemble des mesures électrochimiques réalisées avec les films après leur dépôt (courbes a) donnent des voltampérogrammes plats caractéristiques d'un film recouvrant totalement la surface de l'électrode d'or.

Le traitement EtOH/HCl modifie la perméabilité des films de façon importante pour les rapports molaires de 0,24 et de 0,32. L'augmentation de l'intensité des signaux observés semble fortement dépendante du rapport n_{CTAB}/n_{TEOS}, un rapport élevé correspond à une accessibilité plus importante à la surface de l'électrode. Ce comportement est assez semblable à celui d'électrodes recouvertes de matériaux mésostructurés[10], traduisant la présence probable d'une structure poreuse au sein des dépôts électrochimiques.

Cependant, il est important de noter l'apparition d'une contradiction (qu'il conviendra d'expliquer par la suite) entre les résultats électrochimiques et l'observation visuelle des films : certains films dont les voltampérogrammes montrent qu'ils recouvrent toute la surface d'or apparaissent parfois inhomogènes sur les photographies optiques (par exemple, le film déposé pendant 5 s pour un rapport de 0,04).

Ces travaux préliminaires nous permettent de définir des conditions favorables de dépôt de films imperméables : des temps courts d'électrolyse et des concentrations en tensioactif élevées (par exemple, $n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32$).

A ce niveau, nous avons voulu effectuer un premier contrôle. Nous avons électro-déposé un film à partir d'un sol qui ne contient pas de précurseur silylé de départ (pas de TEOS) mais uniquement du CTAB, afin de confirmer que le film formé n'est pas dû à la présence du CTAB.

Pour cela, une solution contenant uniquement du CTAB (sans TEOS) a été préparée et également deux sols avec et sans CTAB, puis une électrolyse a été appliquée dans ces trois milieux à une électrode d'or nue. Les surfaces sont alors caractérisées par voltampérométrie cyclique avec la sonde $Ru(NH_3)_6^{3+}$ à la figure 3.4 (avec les photographies en microscopie optique des surfaces correspondantes).

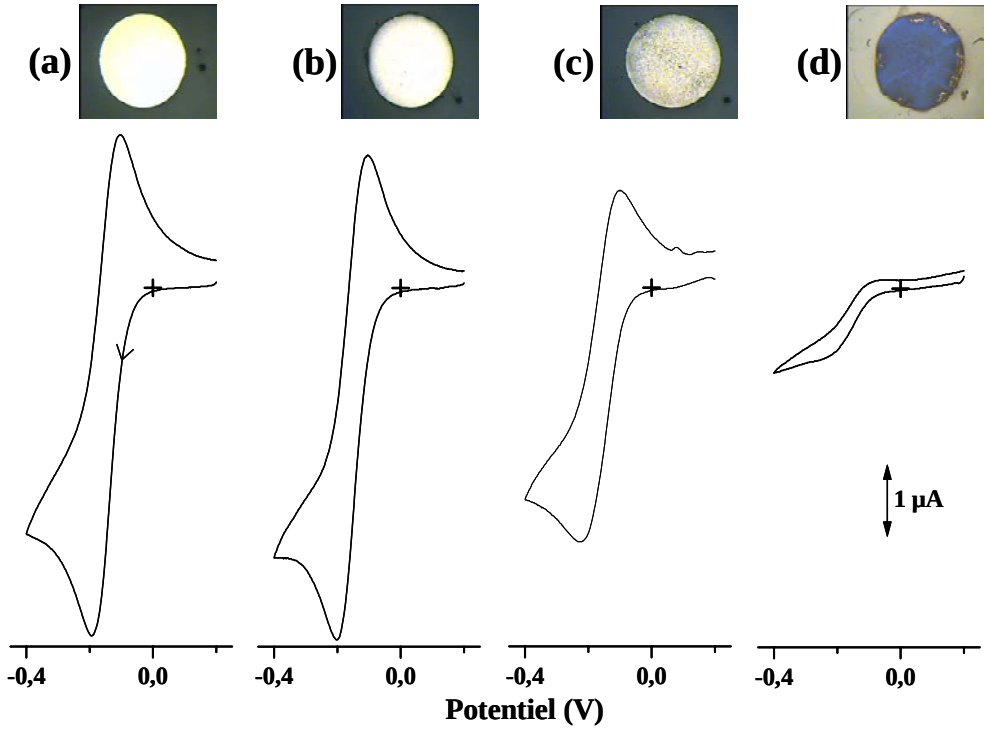


Figure 3.4 : Voltampérogrammes cycliques enregistrés dans $Ru(NH_3)_6^{3+}$ 5×10^{-3} M (+ $NaNO_3$ 0,1 M) à une électrode d'or nue (a) et après formation d'un film à partir d'une solution composée de (b) 1,6 g de CTAB (sans TEOS) et d'un sol composé de (c) TEOS seul (13,6 mmol), et (d) TEOS et CTAB avec n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,16, électro-déposés à -1,3 V pendant 60 s. Vitesse de balayage : 20 mV s^{-1}.

On voit que lorsqu'un film est électrogénéré à partir d'une solution uniquement composée de CTAB, le signal voltampérométrique est identique à celui sur or nu (courbes a et b), alors qu'à partir d'un sol contenant CTAB en mélange avec TEOS, la surface est recouverte d'un dépôt important puisque l'intensité du signal voltampérométrique est fortement diminuée (courbes c) par rapport au dépôt sans CTAB. De plus, les photographies de microscopie optique montrent un dépôt plus épais en présence de CTAB. Une synergie semble exister entre le précurseur silylé et le tensioactif lors de la formation du film.

II.2. Influence du potentiel d'électro-dépôt

Nous avons étudié l'influence du potentiel d'électro-dépôt sur la perméabilité des films avant et après le traitement EtOH/HCl. On cherche à obtenir des films imperméables qui seraient rendus perméables par le traitement EtOH/HCl.

La figure 3.5 représente les voltampérogrammes cycliques obtenus avec la sonde redox $Ru(NH_3)_6^{3+}$ pour des films de silice électrogénérés à des potentiels variant dans une gamme allant de -1 V à -1,6 V. Les courbes (a) représentent le signal obtenu après dépôt du film et les courbes (b) celui obtenu après le traitement EtOH/HCl. Les photographies de microscopie optique de chaque film sont également présentées sur la figure 3.5 (après dépôt).

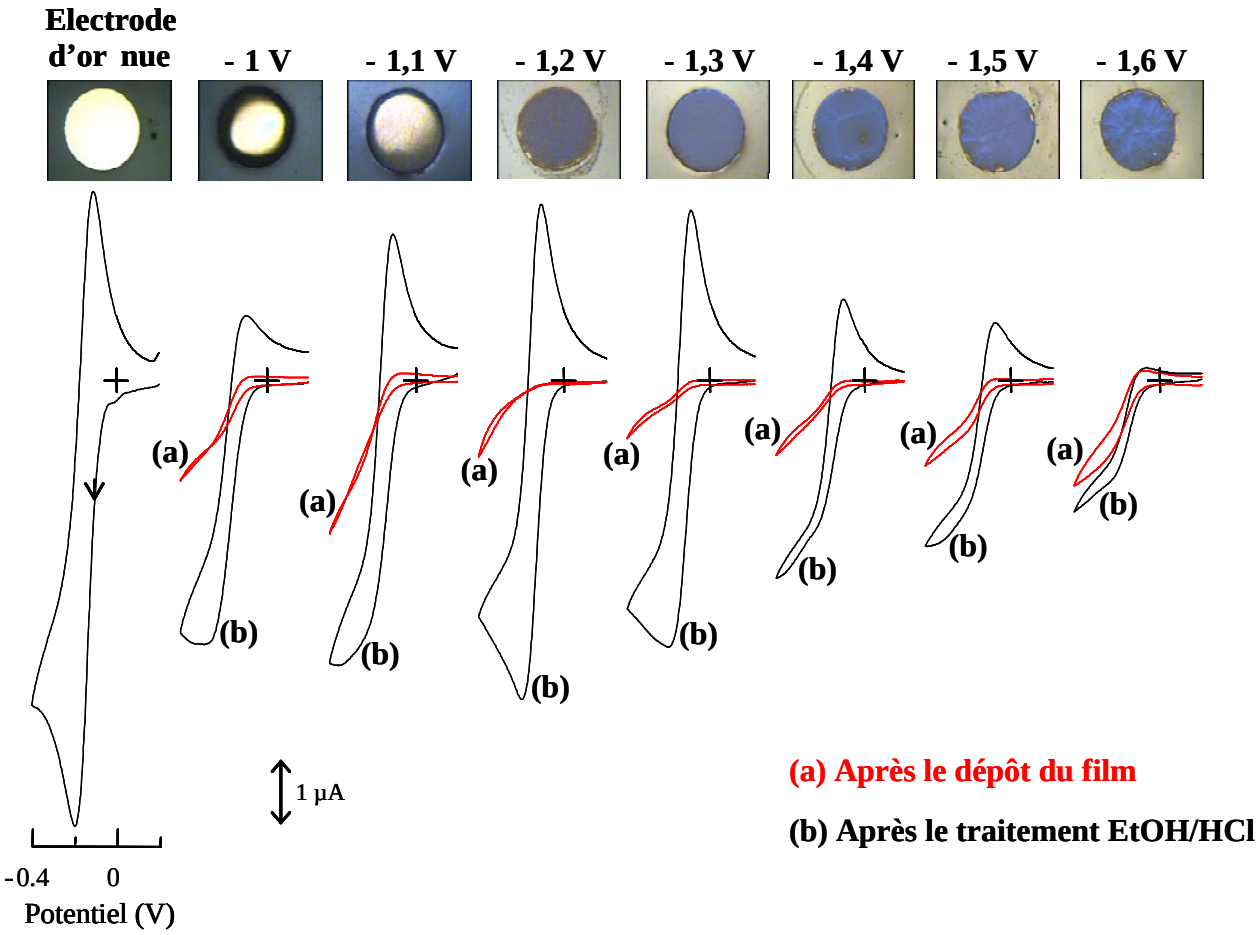


Figure 3.5 : Voltampérogrammes cycliques enregistrés dans $Ru(NH_3)_6^{3+}$ 5×10^{-3} M au moyen d'une électrode d'or nue et d'électrodes recouvertes de films électro-déposés (à partir d'un sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,16) à différents potentiels pendant 5 s, avant (a) et après le traitement EtOH/HCl (b). Vitesse de balayage : 20 mV s^{-1}.

Pour les potentiels les plus cathodiques (de -1,4 V à -1,6 V) et les moins cathodiques (-1 V et -1,1 V), les films électrogénérés sont inhomogènes et après le traitement EtOH/HCl, on ne récupère pas un signal voltampérométrique proche de celui de l'électrode nue.

Par contre, pour les films déposés à -1,2 V ou à -1,3 V, la diffusion des espèces électroactives en solution vers la surface est quasiment bloquée avant le traitement EtOH/HCl (traduisant le présence d'un film imperméable recouvrant toute la surface de l'électrode) et le film devient perméable après le traitement EtOH/HCl.

Ceci permet de penser que des micelles de tensioactif ont pu être encapsulées dans le film de silice et ainsi extraites. La zone de potentiel optimale pour l'électro-dépôt de films à base de silice en présence de tensioactif sur or se situe entre -1,2 V et -1,3 V.

II.3. Caractérisations électrochimiques

Nous avons voulu caractériser par voltampérométrie cyclique la perméabilité des films formés vis-à-vis de sondes moléculaires présentant différentes charges et tailles. La figure 3.6 présente les voltampérogrammes cycliques enregistrés dans deux sondes redox différentes : (A) $Ru(NH_3)_6^{3+}$ et (B) FcEtOH, sur l'électrode d'or nue (a), et recouverte par un film électro-déposé avant (b) et après le traitement EtOH/HCl (c).

La comparaison des courbes (a) et (b) de la figure 3.6.A montre que la présence du film à base de silice mésoporeuse sur l'électrode empêche la diffusion de la sonde redox $Ru(NH_3)_6^{3+}$ de la solution vers la surface de l'électrode, ce qui doit traduire la présence d'un film imperméable et présentant peu de défauts sur toute la surface d'or.

Dans le cas d'une sonde redox neutre (FcEtOH peut s'accumuler dans la phase de cristal liquide de CTAB[17]) à la figure 3.6.B, la réponse voltampérométrique après dépôt du film (comparaison entre les courbes a et b) est décalée d'environ 200 mV vers les potentiels positifs. Ceci est en accord avec le comportement électrochimique des dérivés du ferrocène solubilisés dans du CTAB[18], comme l'a montré Etienne dans le cas de films à base de silice préparés par EISA[17]. Cela donne à penser que les micelles de tensioactif sont encapsulées dans le film de silice électro-déposé.

L'accessibilité au travers du film mésoporeux est libérée après le traitement EtOH/HCl (courbes c). Dans ce cas, des signaux voltampérométriques bien définis sont observés pour les deux sondes $Ru(NH_3)_6^{3+}$ et FcEtOH (figures 3.6.A et B), qui peuvent alors diffuser au travers des pores vers la surface de l'électrode d'or.

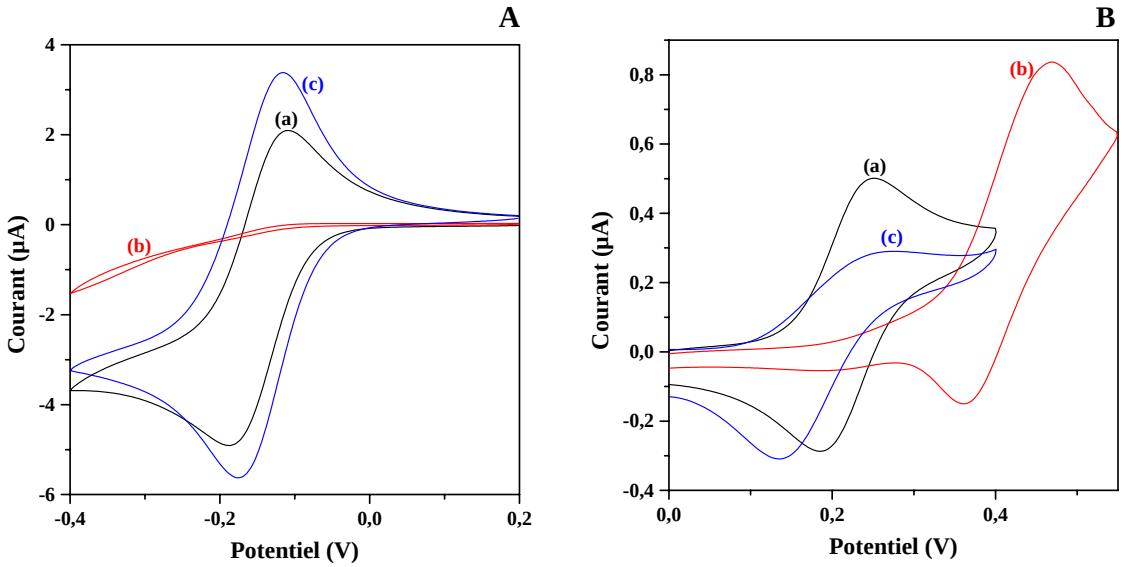


Figure 3.6 : Voltampérogrammes cycliques obtenus dans (A) $Ru(NH_3)_6^{3+}$ 5 mM, (B) FcEtOH 0,5 mM (+ $NaNO_3$ 0,1 M) sur une électrode d'or nue (a) et après électro-dépôt d'un film (n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32) à -1,3 V pendant 1 s avant (b) et après le traitement EtOH/HCl (c). Vitesse de balayage : 20 mV s^{-1}.

Le signal voltampérométrique, après le traitement EtOH/HCl, pour la sonde FcEtOH est légèrement moins intense que celui sur électrode d'or nue, ce qui est dû à la présence du film, alors que pour la sonde $Ru(NH_3)_6^{3+}$, le signal est un peu plus intense que celui de l'or nu, dû à l'accumulation possible de la sonde sur la surface du film de silice (celle-ci étant chargée négativement à pH 3[19]) par des interactions électrostatiques. On remarque également que dans la sonde FcEtOH le pic de réduction est plus intense que le pic d'oxydation, ce qui peut s'expliquer par la préconcentration au sein du film du cation ferricinium généré au balayage aller.

Ces études électrochimiques nous permettent de conclure que le film à base de silice électrogénéré recouvre toute la surface de l'électrode d'or et que le traitement EtOH/HCl permet de libérer une porosité, probablement par extraction des micelles de tensioactif encapsulées dans le film.

Les limitations diffusionnelles au sein des films sont, dans tous les cas, relativement faibles avec une augmentation des vitesses de transfert de masse, comme cela est observé pour des matériaux mésoporeux ordonnés[10, 17, 20, 21].

Ainsi, les transports de matière sont possibles au travers du film, ce qui présente des avantages pour des applications ultérieures.

Nous avons examiné la morphologie de ce film, dont le comportement électrochimique nous semblait très intéressant, par microscopie électronique à balayage (figure 3.7). Il est relativement épais, macroporeux et constitué de beaucoup d'agrégats de particules de silice, ce qui est en contradiction avec son comportement électrochimique qui traduit la présence d'un film imperméable sur toute la surface d'or et présentant peu de défauts (figure 3.6).

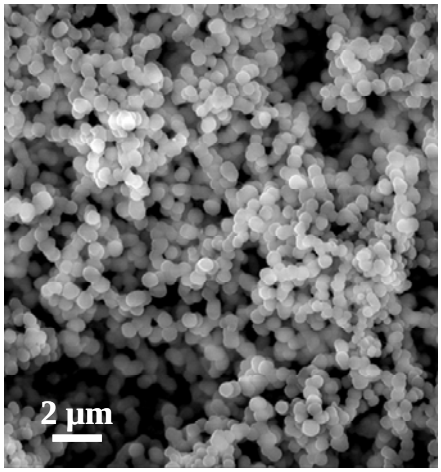


Figure 3.7 : Photographie MEB d'un film électrogénéré sur or à -1,3 V pendant 5 s à partir d'un sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32.

A ce stade, nous avons voulu nous assurer que la formation du film n'est due qu'au processus d'électrogénération et qu'il n'y pas d'évaporation (avant l'étape de rinçage). Nous avons réalisé un « blanc » caractérisé par voltampérométrie cyclique. La procédure d'électro-dépôt a été appliquée à une électrode d'or dans un sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32 mais sans faire d'électrolyse. La surface est ensuite caractérisée par voltampérométrie cyclique dans deux sondes électroactives différentes comme le montrent les graphes de la figure 3.8 : (A) $Ru(NH_3)_6^{3+}$ et (B) FcEtOH. Les courbes (a), en traits pleins, représentent les signaux voltampérométriques enregistrés sur l'électrode d'or nue et les courbes (b), en pointillés, après les dépôts « blancs ».

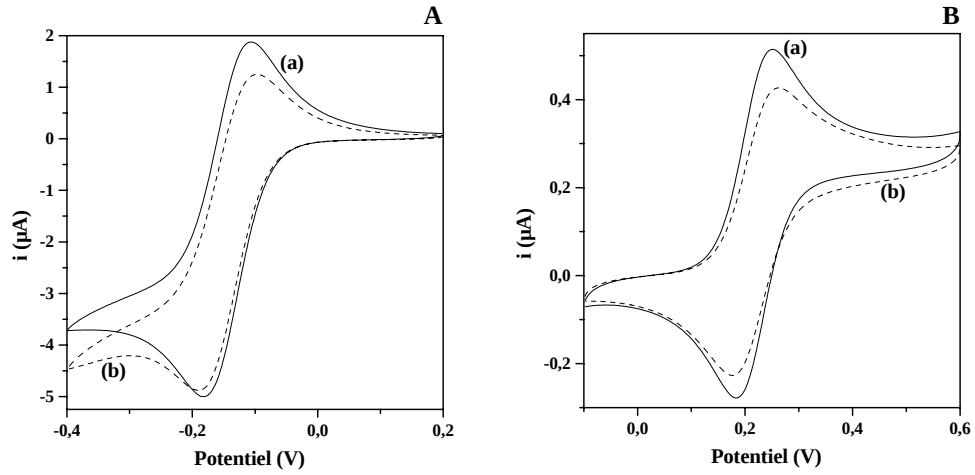


Figure 3.8 : Voltampérogrammes cycliques enregistrés dans $NaNO_3$ 0,1 M et (A) $Ru(NH_3)_6^{3+}$ 5×10^{-3} M et (B) FcEtOH 5×10^{-4} M, au moyen d'une électrode d'or nue (courbes a en traits pleins) et au moyen d'une électrode d'or ayant subi les conditions de formation d'un film sans électrolyse dans une solution n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32 (courbes b en pointillés). Vitesse de balayage : 20 mV s^{-1}.

Il apparaît clairement que les intensités des voltampérogrammes cycliques enregistrés dans deux sondes électroactives différentes sur or nu et après les dépôts « blancs » ne changent quasiment pas. Les faibles écarts existants ne sont pas significatifs, aucun film n'est donc déposé sur la surface d'or sans électrolyse dans le sol. Dans nos conditions de synthèse, nous ne formons donc pas de dépôts de silice par évaporation (par exemple, par EISA) mais uniquement par le processus d'électrogénération.

II.4. Caractérisations structurales préliminaires

Nous avons mis en œuvre la DRX et le MET afin de vérifier si la présence du tensioactif a conduit à organiser la silice, et d'examiner le degré d'organisation des dépôts.

II.4.1). Caractérisation par DRX

Nous avons caractérisé la structure des différents films électro-déposés en présence de CTAB à différentes concentrations dans le sol de synthèse par Diffraction des Rayons X (DRX). La figure 3.9 présente les diffractogrammes obtenus sur des films électro-déposés à -1,3 V pendant 60 s sur or à partir d'un sol aux rapports n_{CTAB}/n_{TEOS} variables : 0,02 ; 0,04 ; 0,08 ; 0,16 ; 0,24 ; 0,32 et 0,48.

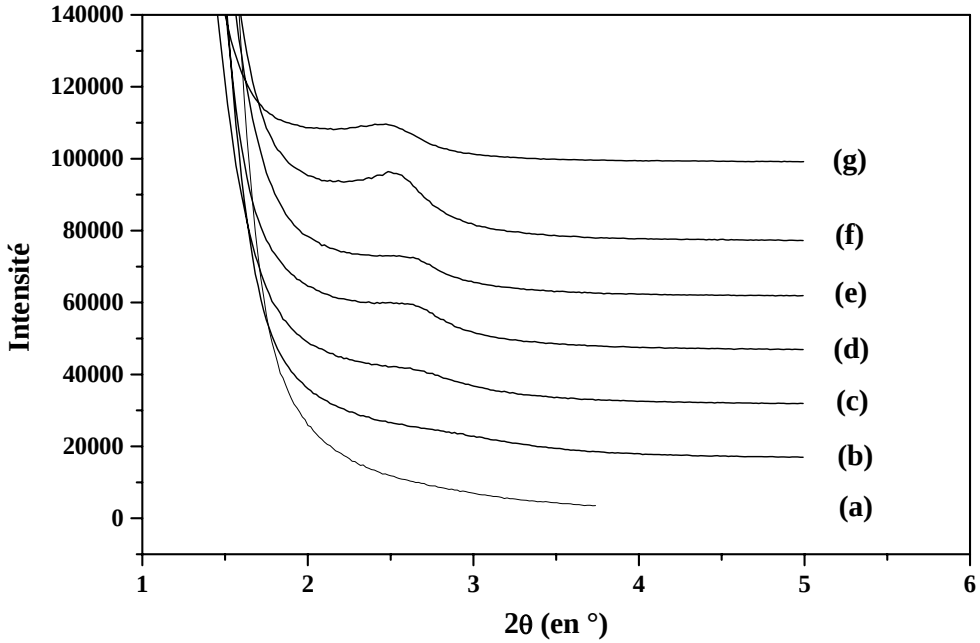


Figure 3.9 : Diffractogrammes des rayons X (Source Cu, $\lambda_{k\alpha}$ = 1,54056 Å) obtenus sur différents films électrogénérés sur or à -1,3 V pendant 60 s à partir d'une solution composée de différents rapports molaires n_{CTAB}/n_{TEOS} : (a) 0,02 ; (b) 0,04 ; (c) 0,08 ; (d) 0,16 ; (e) 0,24 ; (f) 0,32 et (g) 0,48.

Comme on peut le voir sur les diffractogrammes obtenus (en géométrie de Bragg-Brentano), il n'y a pas d'organisation jusqu'à un rapport molaire de 0,04 (courbes a et b). A partir de 0,08, un faible et large signal apparaît, et devient d'autant plus intense que le rapport molaire n_{CTAB}/n_{TEOS} augmente (courbes c-e), pour atteindre un maximum à 0,32 (courbe f). Au-delà de cette valeur, l'intensité du signal diminue à nouveau (courbe g).

Ce type de pic (courbe f), large et plat, est caractéristique d'une organisation de type vermiculaire et ne correspond pas vraiment à l'organisation de la silice à laquelle nous nous attendions au vu des résultats électrochimiques précédents qui semblaient indiquer la présence d'un film de silice relativement bien organisé à l'échelle mésoporeuse, si l'on en croit les résultats obtenus avec d'autres films mésostructurés sur électrode[20].

II.4.2). Caractérisation par MET

Il est alors nécessaire d'analyser ces films de façon plus approfondie en microscopie électronique à transmission pour obtenir des informations supplémentaires sur leur organisation et leur structure. Nous avons sélectionné trois échantillons (par rapport aux résultats obtenus par DRX) : les films où n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,04 ; 0,08 et 0,32.

On constate, pendant l'analyse, que chacun des échantillons est constitué de billes de silice mais également d'un film fin qui se trouve sous cette couche de particules. Il faut donc distinguer ces deux éléments.

Lorsque l'on examine les photographies MET, à la figure 3.10, des trois échantillons électro-déposés à différentes concentrations en CTAB, on voit que pour n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,04 et 0,08, ni les billes de silice, ni le film ne présentent une organisation, ils sont amorphes. On peut simplement souligner une organisation vermiculaire naissante sur le film au rapport 0,08 sur l'image B_2 (mieux mis en évidence sur l'image en insertion).

Par contre, pour le rapport molaire de 0,32, les billes analysées sont de structure vermiculaire (image C_1), ce qui correspond parfaitement au signal précédemment observé en DRX (courbes (f) à la figure 3.9).

Le film correspondant est parfaitement organisé en une symétrie 2D hexagonale (image C_2), ce qui n'apparaissait pas lors de l'analyse DRX de l'échantillon.

Une structure 2D hexagonale au sein d'un film devrait donner lieu à un pic fin et très bien défini[22], tout comme une structure 3D hexagonale[23]. On pourrait penser que le film est trop épais et qu'il est masqué par la présence des billes.

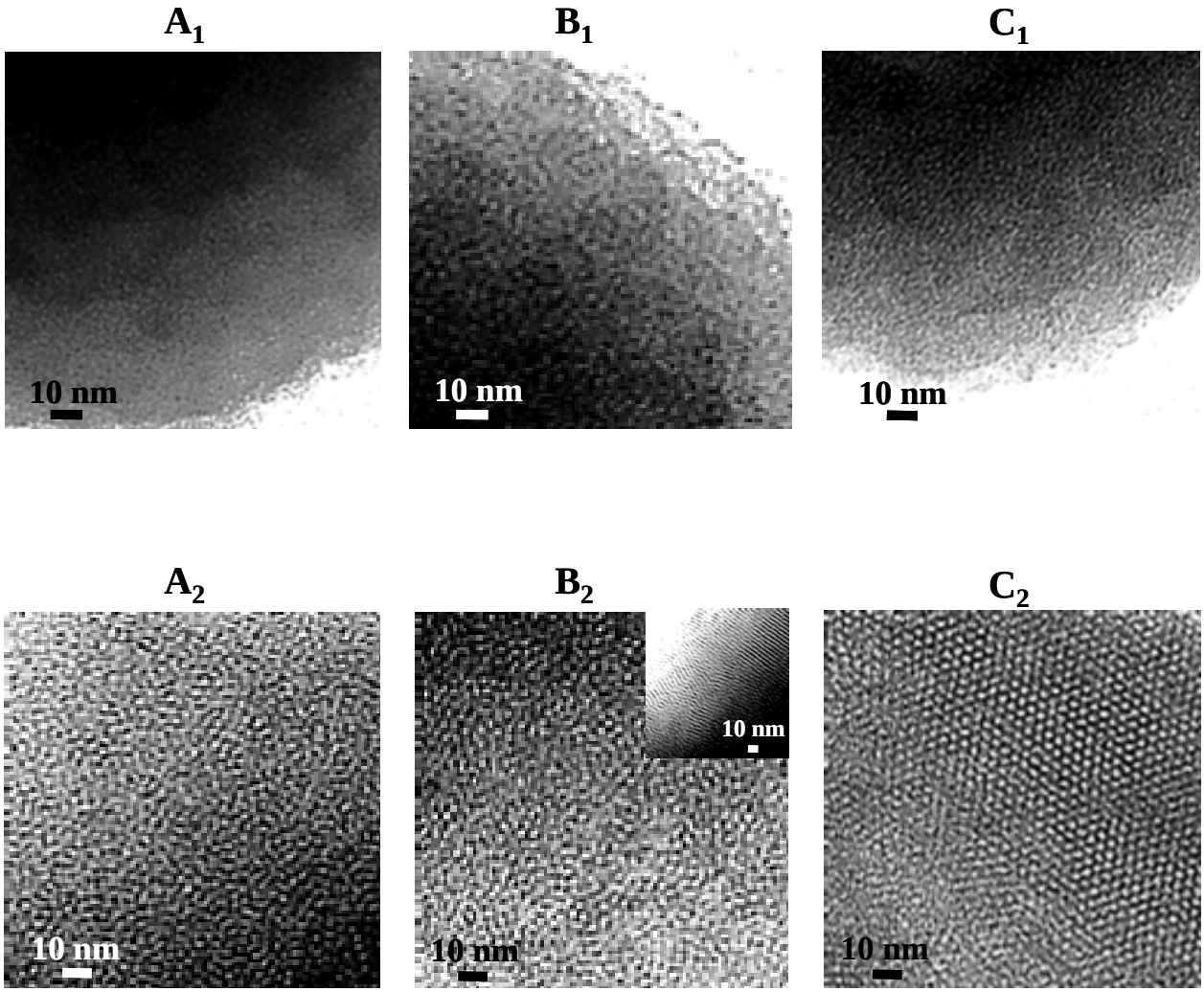


Figure 3.10 : Photographies MET de films électrogénérés sur or à -1,3 V pendant 60 s à partir de sols à différents rapports molaires n_{CTAB}/n_{TEOS} : (A) 0,04 ; (B) 0,08 et (C) 0,32. Les images A_1, B_1 et C_1 représentent les billes de silice et les images A_2, B_2 et C_2 représentent le film de silice.

Nous avons donc électro-déposé un film dans les mêmes conditions mais beaucoup plus fin (déposé pendant 5 s seulement au lieu de 60 s) pour limiter la formation des billes. Ce film est analysé par DRX et le diffractogramme obtenu est présenté à la figure 3.11.

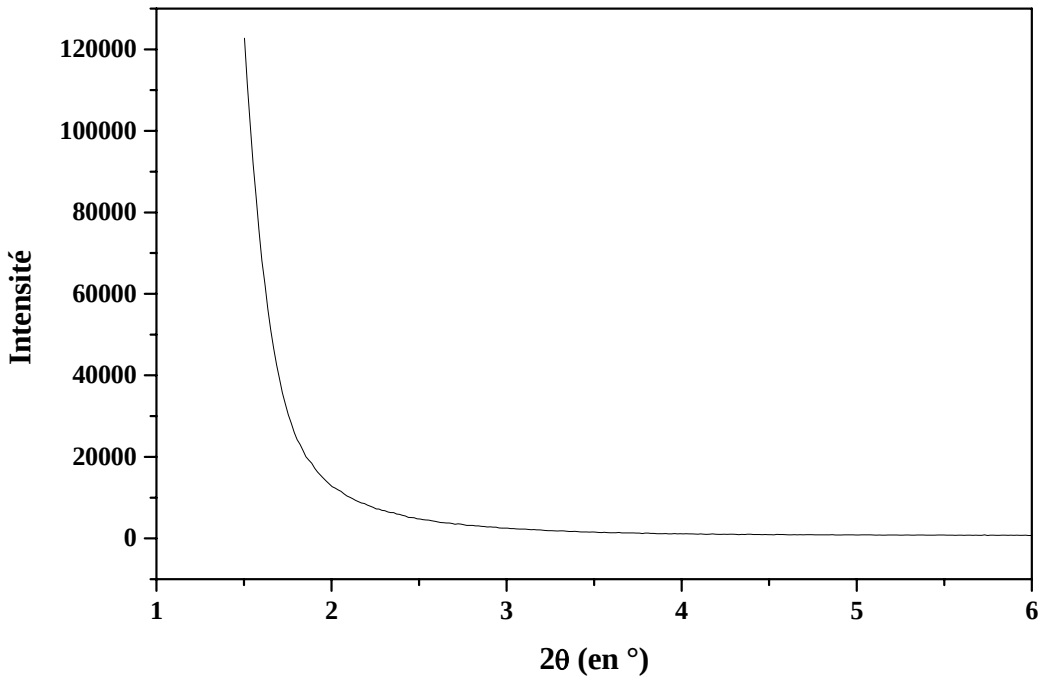


Figure 3.11 : Diffractogramme des rayons X (Source Cu, $\lambda_{k\alpha}$ = 1,54056 Å) obtenu sur un film électro-déposé sur or à -1,3 V pendant 5 s à partir d'un sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32.

Il est très surprenant de n'observer aucun signal de diffraction sur un film qui apparaît clairement organisé de manière hexagonale en microscopie électronique à transmission.

Ceci nous permet de postuler que l'orientation des pores est perpendiculaire au substrat et de ce fait, ne peut pas être mise en évidence par la technique de DRX telle que nous l'utilisons en géométrie de Bragg-Brentano.

II.5. Conclusion sur l'étude préliminaire

Il est possible d'électrogénérer des films à base de silice ordonnée à partir d'une solution de départ, au rapport éthanol/eau 50:50, contenant le précurseur silylé TEOS mélangé au tensioactif CTAB pour un rapport molaire de $n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32$, défini comme optimal par un certain nombre d'analyses DRX et MET. L'orientation des pores semble se faire perpendiculairement par rapport au substrat.

De plus, les paramètres électrochimiques les plus favorables sont les suivants : on applique un potentiel réducteur de -1,2 V à -1,3 V sur or pendant des temps relativement courts (de 1 s à 10 s).

Cette méthode d'électrogénération de films à base de silice orientée combine à la fois le procédé d'électro-dépôt sol-gel et l'auto-assemblage du tensioactif sous des conditions électrochimiques.

Ce procédé de dépôt de films à base de silice ordonnée est novateur et fondamentalement différent de méthode de dépôt telle que l'EISA, par exemple, puisque la croissance du film se fait à partir du substrat en contrôlant le potentiel de dépôt sol-gel et d'assemblage du tensioactif.

III. Préparation et caractérisation des films organisés et orientés

III.1. Analyses morphologiques et structurales

III.1.1). Influence du substrat conducteur

Différents types d'électrodes ont été utilisés. Nous voulons montrer ici que les films de silice ordonnée peuvent être obtenus sur différents supports, à savoir l'électrode d'or, de carbone vitreux, de cuivre et d'ITO.

La figure 3.12 présente l'observation par MET de films électrogénérés sur or (figures 3.12.A et B), sur carbone vitreux (figures 3.12.C et D), sur cuivre (figure 3.12.E) et sur ITO (figure 3.12.F), à partir d'un sol où le rapport molaire n_{CTAB}/n_{TEOS} est de 0,32. Les photographies A, C, E, et F représentent les films vus du dessus, avec en insertion en haut à gauche, les clichés de diffraction correspondants, et les photographies B et D, une vue en coupe transversale des films. Le film électro-déposé sur or a été caractérisé après extraction du CTAB.

Il apparaît clairement une organisation régulière hexagonale des pores orientés perpendiculairement par rapport au substrat quelle que soit la nature de l'électrode : or ou carbone vitreux. Les vues en coupe mettent en évidence une épaisseur uniforme des films (environ 80 nm dans ce cas) ainsi qu'un espacement régulier au sein de la structure d'environ 3,3 nm (ce qui est en accord avec les valeurs connues dans la littérature pour les matériaux mésoporeux synthétisés en présence de CTAB[24]).

De plus, il est intéressant de souligner que les vues en coupe sont similaires bien que le mode de préparation pour l'analyse des films diffère. En effet, la vue de la figure 3.12.B provient d'un morceau de film directement décollé de la surface de l'électrode et déposé simplement sur la grille du MET, alors que le vue de la figure 3.12.D, provient elle, d'un film préparé par ultramicrotomie. Ceci démontre donc une bonne stabilité mécanique des films mésostructurés.

Un haut degré d'organisation est également montré par les clichés de diffraction des électrons (en insertion sur les figures 3.12.A et C). L'orientation 2D orthogonale des pores confirme ici l'absence totale de signal de diffraction des rayons X en géométrie de Bragg-Brentano. Normalement, des matériaux 2D hexagonaux où les pores sont orientés parallèlement au substrat donnent un pic de diffraction bien défini.

Le film de silice est également très ordonné sur une électrode d'ITO (figure 3.12.F) et l'organisation est de moins bonne qualité mais est toujours présente sur un substrat de cuivre (figure 3.12.E).

L'électrogénération de film à base de silice ordonnée peut être appliquée sur des substrats d'or, de carbone vitreux, de cuivre et d'ITO.

De plus, après extraction du tensioactif, la mésostructure est conservée avec un espacement de d_{100} égal à $31{,}6 \pm 1$ Å, mesuré directement sur les images MET. Les figures 3.12.A et B représentent un film électro-déposé sur or après extraction du CTAB.

Une telle orientation des pores au sein du film est originale et très difficile à obtenir[25] par des méthodes déjà existantes.

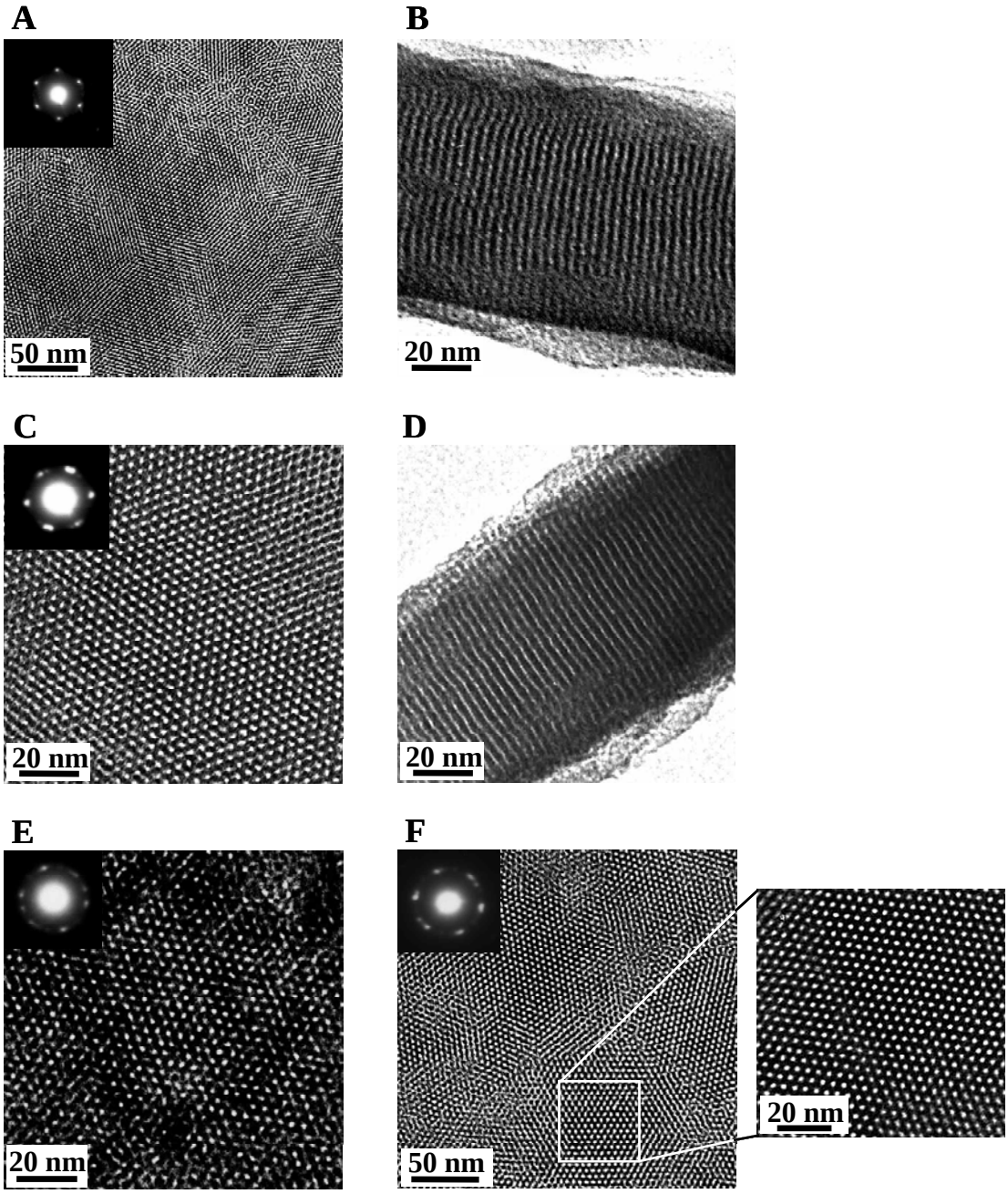


Figure 3.12 : Photographies de microscopie électronique à transmission de films électrogénérés sur or (A et B), sur carbone vitreux (C et D), sur cuivre (E) et sur ITO (F), à -1,3 V pendant 10 s, à -2,2 V pendant 5 s, à -1,3 V pendant 5 s et à -1,3 V pendant 10 s respectivement, à partir d'un sol au rapport molaire n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32. Les photographies A, C, E et F représentent des vues du dessus, et B et D des vues en coupe. Des clichés de diffraction des électrons sont présentés en insertion sur les images A, C, E et F.

III.1.2). Homogénéité des films électro-déposés

La figure 3.13.A représente l'observation en MET d'une plus large surface d'un film de silice ordonnée électro-déposé sur ITO.

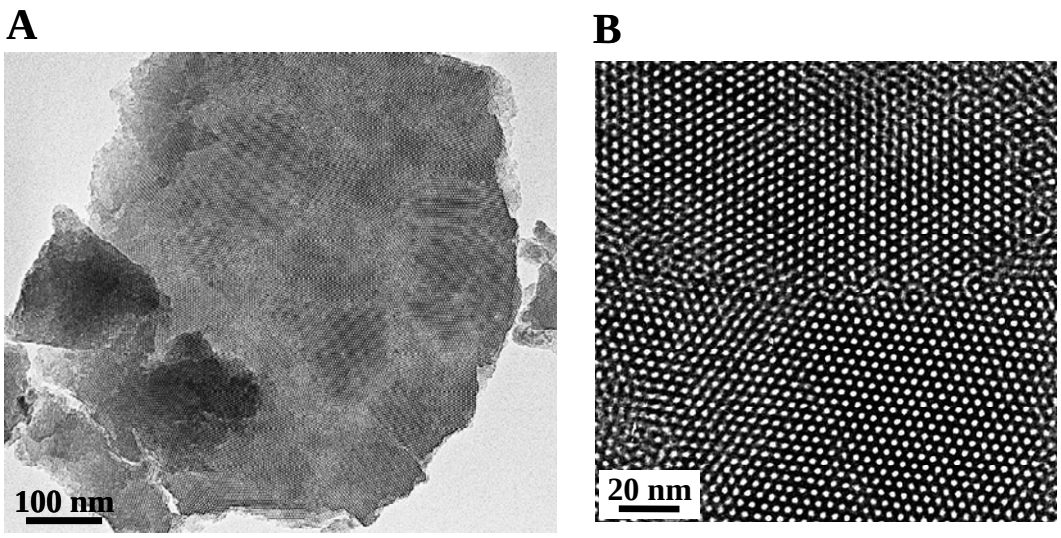


Figure 3.13 : Photographies MET d'un film électro-déposé sur ITO à -1,3 V pendant 10 s à partir d'un sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32. La photographie A est vue large et B est un grossissement du même film.

On remarque, sur l'image A, plusieurs domaines orientés différemment dans le plan, chacun étant organisé de manière hexagonale. Sur la figure 3.13.B qui est un grossissement de l'image A, on distingue clairement une séparation entre deux de ces domaines ordonnés. De manière générale, on peut voir que chaque zone est organisée de façon hexagonale sur une distance pouvant aller de 50 nm à 100 nm.

Tous les domaines sont organisés mais l'image peut paraître hétérogène car on doit enlever le film de son support pour l'analyse MET (sans doute en l'abîmant).

Il convient donc de trouver une technique permettant d'analyser la structure du film encore sur le substrat. Etant donné qu'aucun signal de diffraction n'était observé par DRX en géométrie de Bragg-Brentano, la technique de diffraction des rayons X en angle rasant (GI-SAXS : Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering) serait ici la mieux appropriée.

Dans ce contexte, nous avons commencé une collaboration avec le Laboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques (LCM3B), de l'Université Henri Poincaré de Nancy-Université, de Claude Lecomte, avec la participation d'Emmanuel Aubert pour faire de la DRX en angle rasant.

Après de nombreuses tentatives et optimisation du montage, nous avons obtenu le cliché de diffraction des rayons X en angle rasant présenté à la figure 3.15 sur un film de silice ordonnée électro-déposé sur ITO. Le film déposé étant recouvert de billes de silice, nous les avons décollées à l'aide d'un adhésif afin d'analyser le film fin uniquement. Cependant, quelques billes sont toujours présentes sur le film, comme on peut le voir sur les photographies FESEM de la figure 3.14 qui montre l'aspect d'un film épais avant et après avoir décollé les particules de silice.

La couche non désirée d'agrégats de particules de silice n'est pas bien adhérente au film organisé, il est possible de l'enlever à l'aide d'un adhésif sans décoller, ni abîmer le film fin ordonné qui lui est bien fixé au support dans le cas de l'ITO. Ceci est illustré à la figure 3.14 qui montre l'aspect par FESEM d'un film épais électro-déposé sur ITO (image A) et son aspect après avoir enlevé les agrégats de silice avec un adhésif (image B).

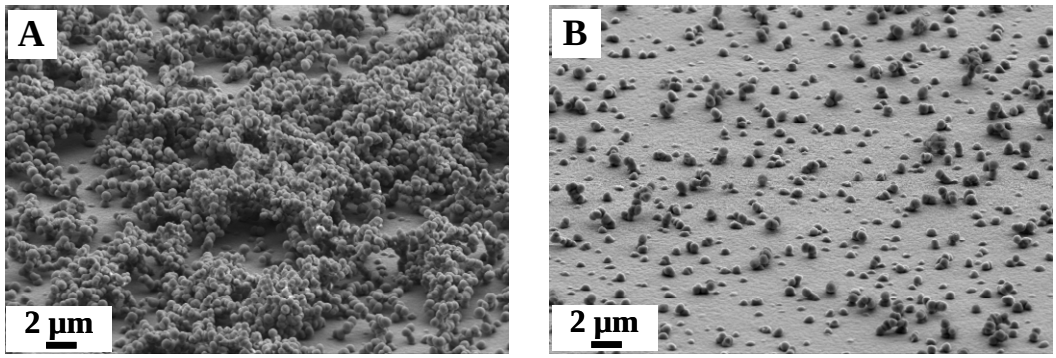


Figure 3.14 : Photographies de FESEM obtenues sur un film à base de silice ordonnée électro-déposé sur ITO à -1,3 V pendant 20 s à partir d'un sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32 avant (A) et après (B) avoir retiré les billes de silice à l'aide d'un adhésif.

La comparaison des images A et B de la figure 3.14 prouve que l'adhésif permet d'enlever une très grande partie des billes sans détériorer, ni décoller le film fin de silice ordonnée qui se trouve dessous. Cette technique peut être utilisée pour diminuer la quantité d'agrégats de silice.

Le cliché de diffraction des rayons X en angle rasant obtenu est présenté à la figure 3.15 sur un film de silice ordonnée électro-déposé sur ITO.

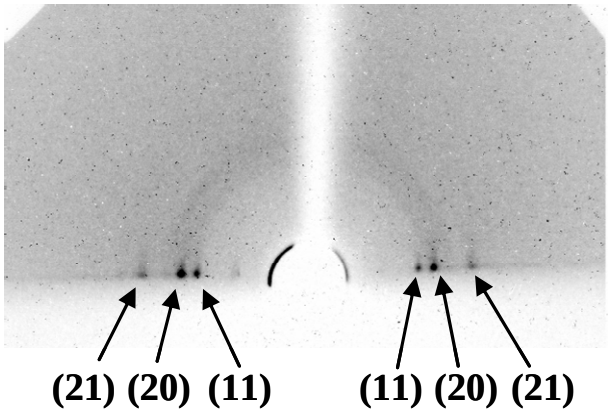


Figure 3.15 : Cliché de diffraction des rayons X obtenu sur un film électro-déposé à -1,3 V pendant 20 s sur ITO (les billes de silice ont été décollées à l'aide d'un adhésif) à partir d'un sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32.

Le cliché de diffraction de la figure 3.15 montre que la structure des pores orientés perpendiculairement par rapport au substrat est présente sur la surface entière de l'électrode puisque les pics de diffraction sont situés dans le plan équatorial.

Les pics de diffraction observés s'indexent à un réseau hexagonal, avec un paramètre de maille a de 41 Å, comme le montre les valeurs reportées dans le tableau 3.2 calculées à partir de l'équation 3.1.

$$a = \frac{\lambda}{\sin\theta}\frac{\sqrt{h^2 + k^2 + hk}}{\sqrt{3}} \qquad \text{(Eq. 3.1)}$$

Le pic (10) n'est pas visible sur le cliché de diffraction car il est masqué par le puits. Ce pic (10) peut être observé sur certain cliché lorsque le puits est décentrentré, mais dans ce cas, le cliché de diffraction n'est plus parfaitement symétrique.

Tableau 3.2 : Tableau présentant les valeurs de l'angle θ et du paramètre de maille a pour les différents pics de diffraction observés.

h	k	θ (°)	a (Å)
1	1	2,186	40,431
2	0	2,488	41,013
2	1	3,236	41,723

La présence de plusieurs pics sur le cliché de diffraction traduit que le domaine est polycristallin, c'est-à-dire constitué de domaines organisés mais orientés différemment, ce qui est en accord avec l'observation MET du film de la figure 3.13.

Cette caractérisation met en évidence la mésostructure sur un film non décollé de son support.

III.1.3). Extraction du tensioactif

Comme nous l'avons vu sur les images MET des figures 3.12.A et B, qui représentent un film de silice ordonnée électro-déposé sur or après extraction du CTAB, l'organisation est conservée. L'efficacité de l'extraction du tensioactif a également été mise en évidence par deux techniques différentes.

Nous avons dans un premier temps analysé un film fin à base de silice ordonnée électro-déposé sur cuivre par spectroscopie infra-rouge avant et après extraction du tensioactif. La figure 3.16 représente les spectres obtenus, avec en noir (a) le spectre avant l'extraction du CTAB et en rouge (b), le spectre après extraction du tensioactif.

La figure 3.16 montre bien que les pics dus aux liaisons CH (présent dans le CTAB) semblent avoir complètement disparu après l'extraction.

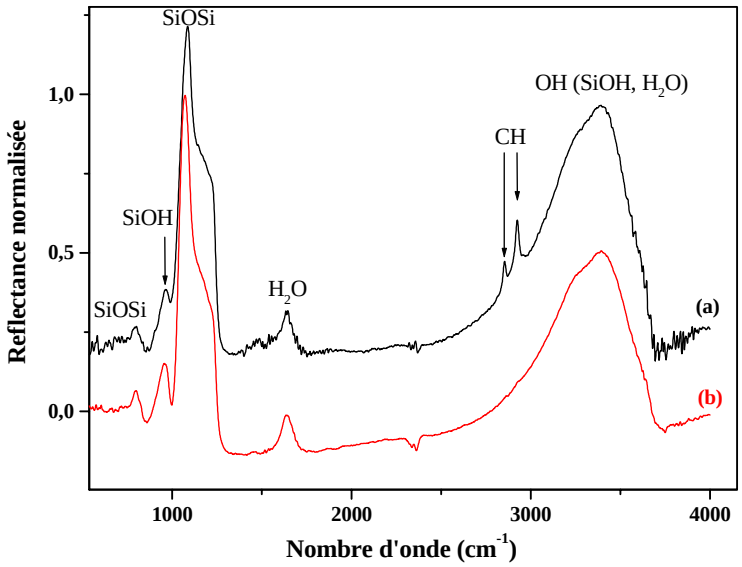


Figure 3.16 : Spectres infra-rouge obtenus pour un film à base de silice ordonnée électro-déposé sur cuivre (à -1,3 V pendant 10 s à partir d'un sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32) avant (courbe a noire) et après (courbe b rouge) extraction du tensioactif.

Cette analyse par spectroscopie infra-rouge a été complétée par une analyse des films avant et après extraction du CTAB par XPS sur un film à base de silice ordonnée électro-déposé sur or. Le tableau 3.3 synthétise les valeurs des pourcentages atomiques pour le carbone, l'azote et le brome (éléments qui caractérisent le CTAB) mesurées par XPS.

Tableau 3.3 : Tableau présentant les pourcentages atomiques de carbone, d'azote et de brome (mesurés par XPS) obtenus sur un film à base de silice ordonnée électro-déposé sur or à -1,3 V pendant 1 s à partir d'un sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32 avant et après extraction du CTAB.

	Pourcentages atomiques (mesurés par XPS)		
Atome	C	N	Br
Avant extraction du CTAB	59,59 %	2,43 %	0,09 %
Après extraction du CTAB	49,46 %	1,57 %	0,06 %

Ces analyses quantitatives révèlent qu'il semble rester un peu de CTAB en surface après le traitement d'extraction (l'XPS analyse la surface du film sur environ 5 nm de profondeur).

L'extraction du CTAB est efficace, une grande partie du tensioactif est extraite, il reste cependant quelques traces des différents éléments en surface.

III.1.4). Influence de la monocouche auto-assemblée et de la fonctionnalisation par des groupements organiques

Nous cherchons à savoir si cette méthode de synthèse peut être appliquée à l'électrogénération de matériaux hybrides organiques-inorganiques, comme par exemple, à la formation de films de silice ordonnée fonctionnalisée par des groupements amine (APTES) ou thiol (MPTMS), comme nous l'avons montré au chapitre 2 pour les films à base de silice non-ordonnée.

De plus, on travaille ici en absence d'auto-assemblage de MPTMS car la présence de la monocouche auto-assemblée n'est pas nécessaire. Compte tenu de la faible adhérence des films silicatés sur or, il est utile de vérifier si l'utilisation d'une « colle moléculaire » de type couche de MPTMS auto-assemblée permet d'obtenir des films mésostructurés orientés ou, si au contraire, cela nuit à l'organisation du matériau.

La figure 3.17 présente l'observation en MET (A) d'un film à base de silice mésoporeuse électro-déposé après modification par une monocouche auto-assemblée de MPTMS sur or, et de films à base de silice fonctionnalisée par (B_1, B_2, B_3) 10 % d'APTES sur carbone (cet échantillon a été préparé et observé en MET par Aurélie Goux) et (C) 5 % de MPTMS sur or, à partir de sols aux rapports molaires n_{CTAB}/n_{silice}= 0,32. Les photographies A, B_1, B_2 et C sont des vues du dessus et la photographie B_3 est une vue en coupe du film.

La présence d'un auto-assemblage de MPTMS influe quelque peu sur la structure du film électro-déposé, la mésoporosité observée sur la figure 3.17.A est un peu moins bien définie. L'utilisation d'une monocouche auto-assemblée peut cependant être envisagée, si celle-ci s'avère nécessaire, pour augmenter l'adhésion du film sur un substrat en jouant le rôle de « colle moléculaire » (comme nous l'avons utilisée dans le cas de films à base de silice non-ordonnée[26]).

Le film de silice fonctionnalisée par des groupements amine (figures 3.17.B_1 et B_2) présente une organisation des pores hexagonale qui sont orientés perpendiculairement par rapport au substrat de carbone (figure 3.17.B_3). L'épaisseur du film est d'environ 80 nm.

On voit que le film fonctionnalisé par des groupements thiol est organisé (figure 3.17.C). Certaines parties du film sont cependant moins bien et différemment ordonnées.

Il est possible de générer électrochimiquement des films à base de silice mésoporeuse fonctionnalisée par des groupements amine ou thiol. Ceci suggère que cette méthode de synthèse offre la possibilité d'obtenir des matériaux fonctionnalisés par différents groupements organiques qui pourront être appliqués en électroanalyse.

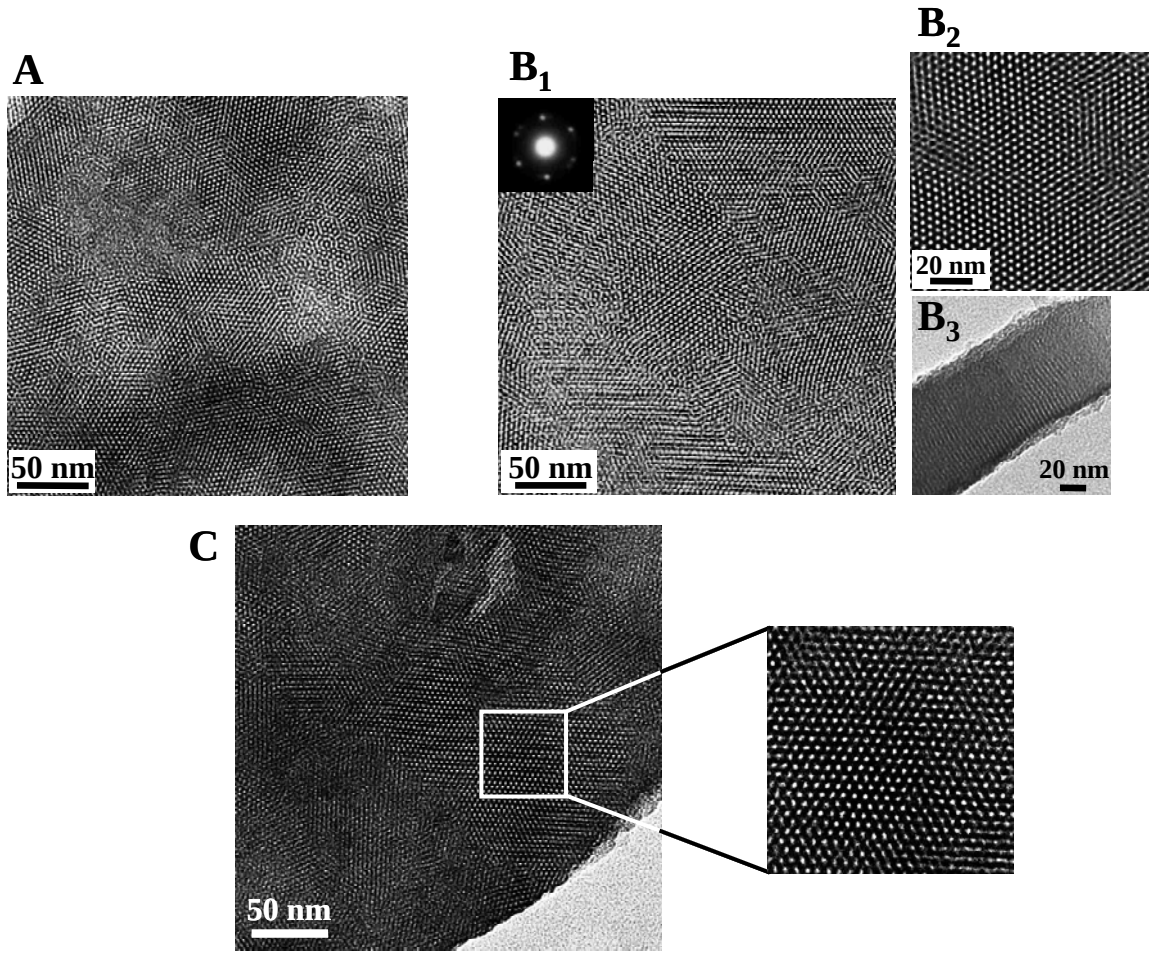


Figure 3 17 : Photographies MET (A) d'un film à base de silice ordonnée électro-déposés sur or préalablement modifié par une monocouche auto-assemblée de MPTMS, et de films à base de silice ordonnée fonctionnalisée par (B_{1-3}) 10 % d'APTES sur carbone et (C) 5 % de MPTMS sur or. Les films sont formés à (A) à -1,3 V pendant 10 s à partir d'un sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32, (B_{1-3}) à -2,2 V pendant 10 s à partir d'un sol n_{CTAB}/n_{silice} = 0,32 et TEOS/APTES 90:10, et (C) à -1,3 V pendant 5 s à partir d'un sol n_{CTAB}/n_{silice} = 0,32 et TEOS/MPTMS 95:5. Les images A, B_1, B_2 et C représentent des vues du dessus et l'image B_3 une vue transversale.

III.1.5). Influence de la composition du mélange sol-gel de départ

Nous avons cherché à savoir si la variation du rapport éthanol/eau dans le milieu sol-gel de départ pouvait avoir une influence sur la structure des films formés.

Nous avons électro-déposé des films dans trois milieux de synthèse différents :

- Le sol 1 est celui que nous utilisons habituellement mais en milieu éthanolique avec un rapport éthanol/eau 90:10 (au lieu de 50:50) et un rapport $n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32$.
- Le sol 2 est basé sur ceux utilisés en EISA en milieu essentiellement alcoolique. Il est composé de : 5,9 g d'une solution préhydrolysée, 12,6 g d'éthanol, de 1,8 g d'HCl 0,05 M et de la quantité de tensioactif CTAB nécessaire pour obtenir un rapport molaire $n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,5$.
- Le sol 3 est en milieu aqueux, il est connu et composé de : 4,5 mL de HCl 0,0125 M, de 2,08 g de TEOS et de la quantité de tensioactif CTACl nécessaire pour obtenir un rapport molaire $n_{CTACl}/n_{TEOS} = 0,5$.

Le choix du rapport molaire n_{CTAB}/n_{TEOS} pour les sols 2 et 3 (dans une gamme d'étude allant de 0,1 à 0,5) est basé sur des résultats électrochimiques obtenus et présentés à la figure 3.18 dans deux sondes redox (A) $Ru(NH_3)_6^{3+}$ et (B) FcEtOH, sur des films à base de silice électro-déposés sur or avant (b) et après (c) extraction du tensioactif.

Les tendances des courbes voltampérométriques pour ces concentrations en tensioactif sont les plus proches du comportement observé pour les films ordonnés précédemment obtenus.

Dans la sonde $Ru(NH_3)_6^{3+}$, les films semblent recouvrir de manière homogène la surface d'or avant extraction du CTAB (courbes (b) sur les figures A_1, A_2 et A_3) et on récupère après extraction un signal voltampérométrique proche de celui de l'or nu (courbes (c) sur les figures A_1, A_2 et A_3). Dans la sonde FcEtOH, les signaux voltampérométriques avant extraction du CTAB sont déplacés de 200 mV vers les potentiels positifs (courbes (b) sur les figures B_1, B_2 et B_3), ce qui est caractéristique de l'encapsulation de micelles de tensioactif dans la structure silicatée, et ces signaux deviennent proches de l'or nu après extraction (courbes (c) sur les figures B_1, B_2 et B_3).

Mais lorsque l'on examine les photographies MET (images C_1, C_2 et C_3 correspondant aux films électro-déposés sur or à partir des sols 1, 2 et 3, respectivement), on voit que les films de silice ne présentent pas d'organisation.

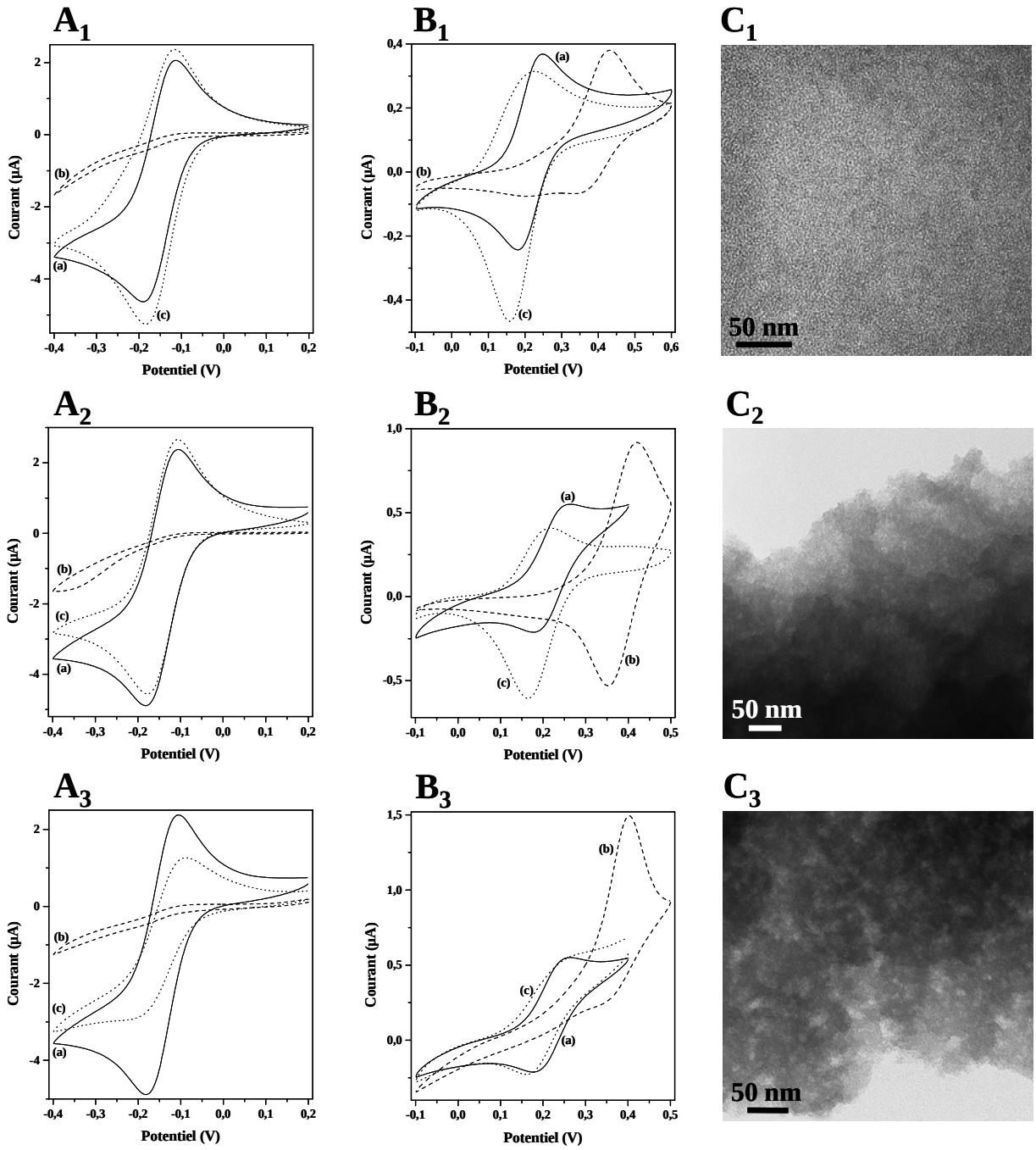


Figure 3.18 : Voltampérogrammes cycliques enregistrés avec (A) $Ru(NH_3)_6^{3+}$ 5 mM et (B) FcEtOH 0,5 mM (+ $NaNO_3$ 0,1 M) au moyen d'une électrode d'or nue (a) et d'électrodes d'or recouvertes de films de silice avant (b) et après (c) extraction du tensioactif (électro-déposés à -1,3 V pendant 1 s dans les sols 1, 2 et 3). Les photographies MET des films correspondant (C) y sont associées (électro-déposés sur or à -1,3 V pendant 10 s).

En résumé, nous n'avons testé que trois cas « limites » de composition du sol, qui ne permettent pas l'obtention de films à base de silice organisée. Le rapport éthanol/eau 50:50 permet l'électro-dépôt de films de silice ordonnée mais il conviendrait de faire varier ce rapport autour de cette valeur pour déterminer un domaine possible.

III.2. Etude du processus de formation et contrôle de l'épaisseur des films électro-déposés

Nous voulons étudier le processus d'électro-dépôt de films à base de silice orientée mésoporeuse ainsi que leur épaisseur. La présence du tensioactif dans le milieu de synthèse affecte considérablement le procédé de dépôt par rapport à ce que nous avons précédemment vu pour les films non-ordonnés au chapitre 2.

III.2.1). Etude du processus de formation des films

La figure 3.19 illustre une expérience de microbalance à quartz au cours de laquelle nous avons successivement imposé des potentiels de 0 V pendant 10 s, -1,3 V pendant 5 s et enfin 0 V.

Il convient de rappeler que la variation de fréquence de vibration du quartz supportant l'électrode d'or est directement corrélée à la quantité de matériau déposé sur la surface de l'électrode : une diminution de la variation de fréquence correspond à une prise en masse sur la surface d'or.

La réponse de la microbalance à quartz (A) et la variation de courant résultant de cette séquence (B) ont été suivies simultanément. L'expérience a été réalisée directement dans le sol au rapport $n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32$ sur une électrode d'or.

Sur la figure 3.19, on applique tout d'abord un potentiel de 0 V pendant les dix premières secondes, et aucune modification de la fréquence de vibration du quartz n'est observée, indiquant qu'aucun dépôt ne s'est formé sur la surface d'or (à ce potentiel, rien ne se passe). Ensuite, lorsque l'on applique -1,3 V dans le milieu, la variation de fréquence diminue dès les premières secondes, ce qui indique que le dépôt débute donc dès l'application de l'électrolyse. Le courant cathodique (partie B de la figure 3.19) augmente de façon importante pour ensuite diminuer rapidement (réduction des protons et de l'eau et production d'ions OH^-).

De plus, lorsque l'électrolyse est stoppée (on applique 0 V), les ions OH^- ne sont donc plus produits à la surface de l'électrode, mais l'effet catalytique continue car le dépôt croît encore lentement. Ceci vient des ions OH^- qui restent dans la couche de diffusion au niveau de l'interface électrode/solution.

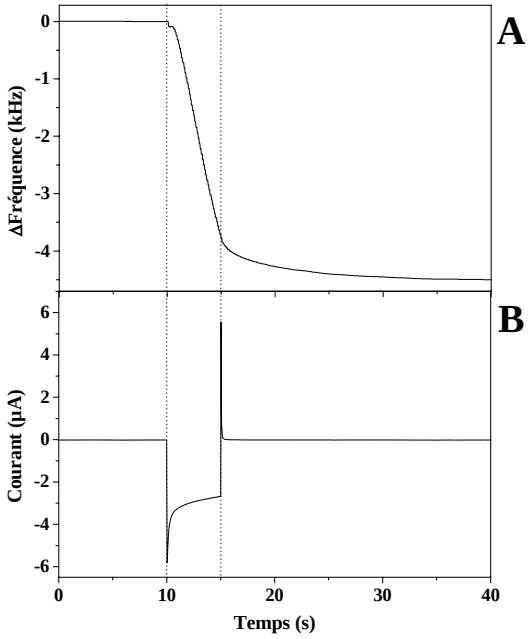


Figure 3.19 : Application à l'électrode d'or d'un potentiel réducteur à -1,3 V pendant 5 s à partir de t = 10 s, entre deux périodes à E = 0 V dans le sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32. La courbe A représente la variation de fréquence mesurée au cours du temps par EQCM et la courbe B la variation de courant correspondante.

Cet effet va être d'autant plus important que le temps d'application du potentiel dans le milieu va être long, car la quantité de catalyseur de condensation OH^- électrogénérée va augmenter à l'interface électrode/solution. Ceci est démontré par la figure 3.20, où sont superposées les variations de fréquence de vibration lors de l'application dans le sol d'un potentiel réducteur de -1,3 V pendant différents temps allant de 0,5 s à 5 s (entre deux périodes à E = 0 V, comme sur la figure précédente).

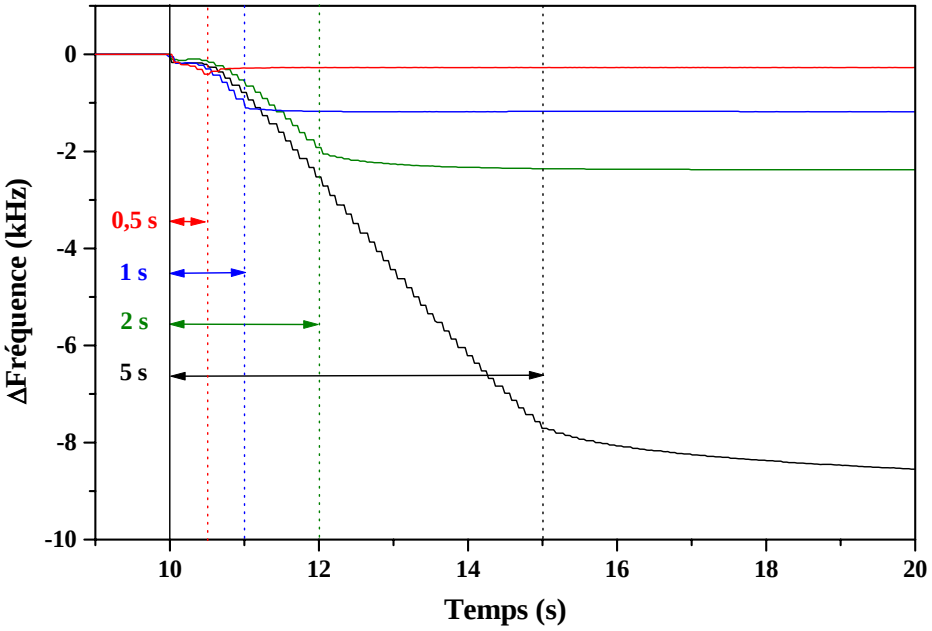


Figure 3.20 : Application à l'électrode d'or d'un potentiel réducteur à -1,3 V pendant différents temps : 0,5 s, 1 s, 2 s et 5 s, à partir de t = 10 s, entre deux périodes à E = 0 V dans le sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32.

III.2.2). Epaisseur des films électro-déposés

L'épaisseur des films formés est contrôlée par la quantité d'ions OH^- générée à l'interface électrode/solution, et donc par les paramètres électrochimiques : temps et potentiel d'électrolyse appliqués. Des films homogènes aux épaisseurs allant de 50 nm à 200 nm peuvent être obtenus en quelques secondes sur différents types de supports (or, carbone vitreux, cuivre, …).

Ici, par exemple, nous avons étudié l'évolution de l'épaisseur des films électro-déposés en fonction du temps d'électrolyse à un potentiel donné sur cuivre. Les films sont électrogénérés pendant 1 s, 3 s et 5 s à partir d'un sol où n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32. La microscopie à force atomique nous a permis d'effectuer ces mesures d'épaisseur à plusieurs endroits sur un même film. La variation des épaisseurs mesurées en fonction du temps d'électrolyse est représentée à la figure 3.21.

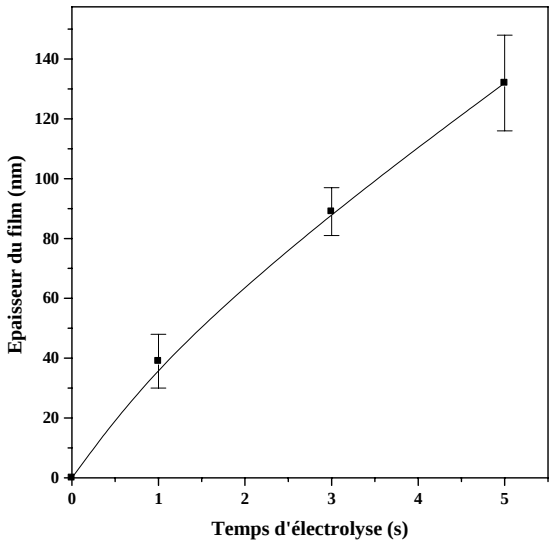


Figure 3.21 : Variation de l'épaisseur de films de silice ordonnée en fonction du temps d'électro-dépôt à -1,3 V sur cuivre, à partir d'un sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32.

Pour ces films fins électro-déposés à des temps courts d'électrolyse, l'épaisseur augmente de façon relativement linéaire avec le temps d'électrolyse. Les films sont d'épaisseur constante (moins de 15 % de variation) sur leur surface entière. Par contre, des temps d'électrolyse trop longs sont à éviter car ils conduisent à des dépôts très épais et hétérogènes formés d'agrégats de billes de silice.

On peut, par exemple, voir une illustration obtenue par MEB, à la figure 3.22, de l'aspect du film électro-déposé sur cuivre pendant 5 s. On remarque effectivement la présence de quelques billes de silice qui commencent à se former et à s'agréger sur le film ordonné.

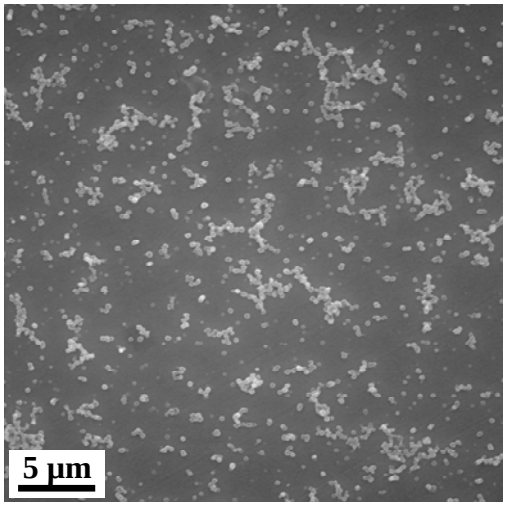


Figure 3.22 : Photographie MEB d'un film à base de silice ordonnée électro-déposé sur cuivre à -1,3 V pendant 5 s à partir d'un sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32.

Il convient donc de distinguer les deux procédés : la formation du film fin de silice ordonnée et la formation des particules de silice moins bien ordonnée qui donnent lieu à des dépôts épais et inhomogènes en plus du film fin.

La figure 3.23 présente les variations d'épaisseurs (mesurées sur les photographies FESEM correspondantes) en fonction du temps d'électrolyse du film fin ordonné uniquement (A) et de la totalité du dépôt (B) qui inclue le film fin et les particules de silice. Les films sont électro-déposés sur ITO pendant des temps variables allant de 10 s à 120 s à partir d'un sol au rapport molaire $n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32$.

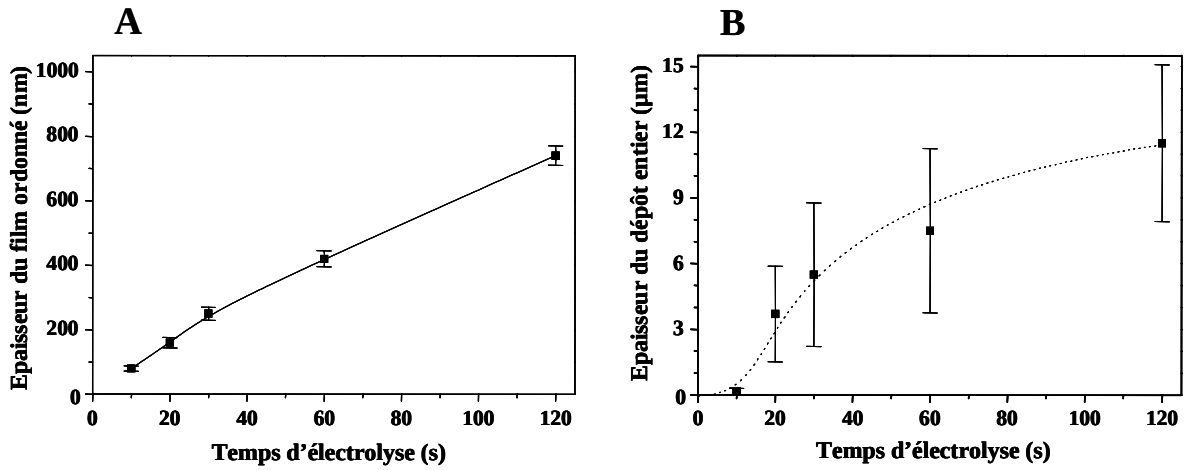


Figure 3.23 : Variation de l'épaisseur (A) uniquement du film de silice ordonnée et (B) du film entier (film fin + billes de silice) en fonction du temps d'électrolyse à -1,3 V sur ITO à partir d'un sol $n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32$.

Le film fin de silice organisée avec les pores orientés perpendiculairement par rapport au substrat se forme de façon linéaire en fonction du temps d'électrolyse (figure 3.23.A). Quant à l'évolution du dépôt dans sa totalité (film organisé recouvert des billes de silice), elle se fait de manière croissante et on obtient des dépôts de plus en plus épais (figure 3.23.B).

Ceci est illustré par les photographies de microscopie électronique à balayage à haute résolution correspondantes de la figure 3.24. Les vues en coupes A, C et E représentent la totalité du dépôt et les vues B, D et E sont focalisées sur le film organisé. Les films sont électro-déposés sur ITO pendant différents temps : 10 s (images A et B), 30 s (images C et D) et 120 s (images E et F).

On semble deviner l'orientation des pores, perpendiculaire au substrat d'ITO sur les images B, D et F, même si la résolution de la technique n'est pas suffisante pour les distinguer clairement. On voit également que le film de silice ordonnée recouvre de manière homogène et uniforme la surface de l'électrode. On remarque cependant l'apparition de craquelures pour le film électro-déposé pendant 120 s sur l'image E.

Quant aux billes de silice, leur quantité augmente avec le temps d'électrolyse. Ces dépôts hétérogènes résultent de la polycondensation due aux ions OH^-, encore présents dans l'épaisseur de la couche de diffusion à l'interface électrode/solution, même quand l'électrolyse est terminée, comme nous l'avons mis en évidence par EQCM.

Les billes présentent une organisation vermiculaire car l'assemblage du tensioactif pendant l'électrogénération se fait dans une zone très proche de la surface de l'électrode et n'est plus actif loin dans la couche de diffusion.

En résumé, il est possible d'électrogénérer, pour des temps courts d'électrolyse, des films fins de silice ordonnée tout en limitant la formation des billes sur différents types de substrats (or, carbone, cuivre, ITO, platine).

On forme d'abord des films minces (épaisseur submicrométrique) organisés, puis des films épais (épaisseur > 1 µm) et sous forme d'agrégats, et même en leur présence, l'épaisseur du film organisé continue à croître.

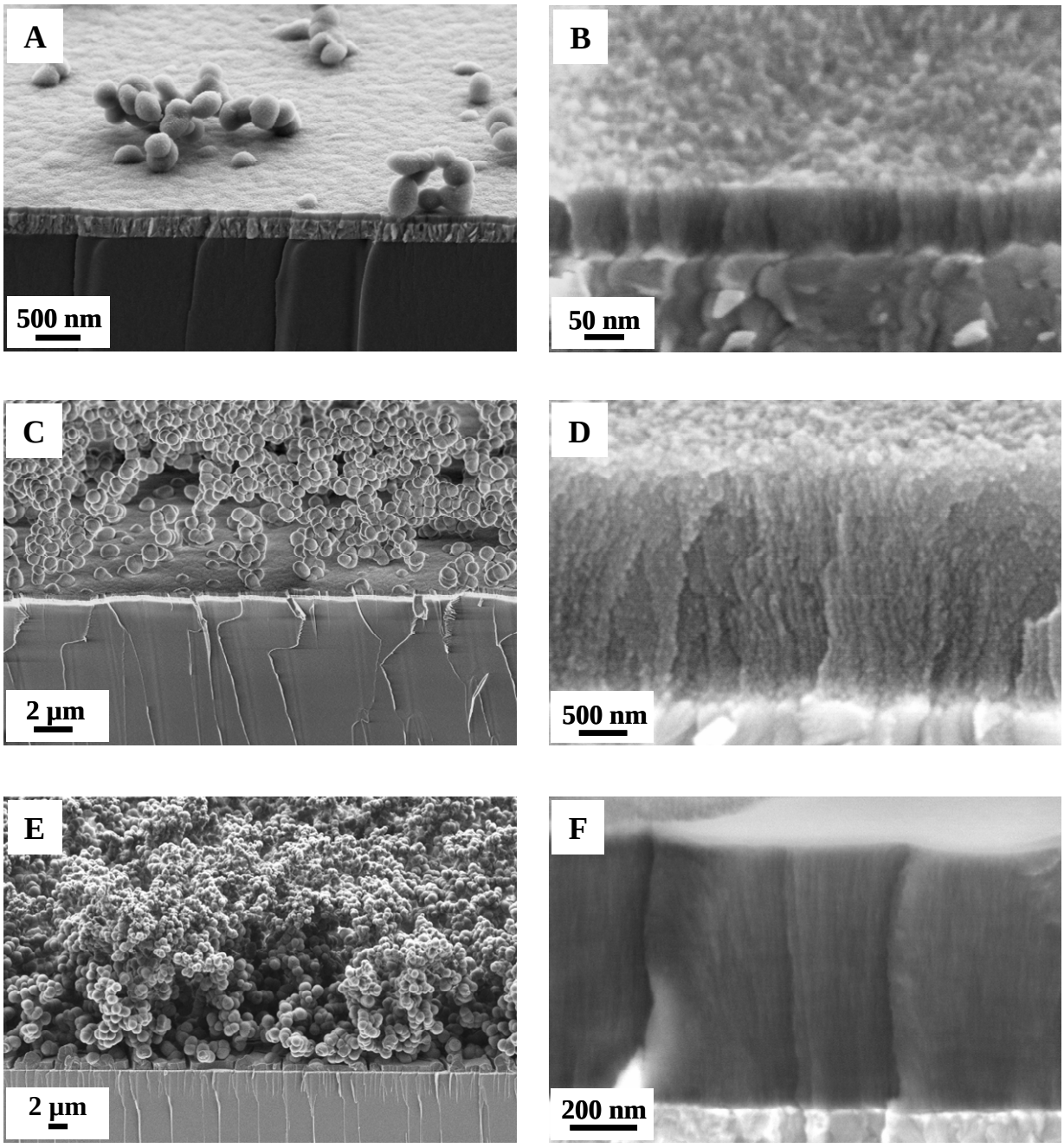


Figure 3.24 : Photographies de microscopie électronique à balayage à haute résolution de films à base de silice ordonnée électro-déposés sur ITO à -1,3 V pendant 10 s (A et B), 30 s (C et D) et 120 s (E et F). Les images A, C et E représentent l'ensemble du dépôt (film ordonné et billes de silice) et les images B, D et F, le film fin de silice organisée.

III.2.3). Comparaison entre les films de silice ordonnée et non-ordonnée

Nous avons clairement mis en évidence au chapitre précèdent, par des mesures en EQCM *in situ*, que la formation des films à base de silice non-ordonnée se faisait en deux étapes[16].

La figure 3.25 présente les variations de fréquence de résonance en fonction du temps (A) et les courants correspondants (B) lorsque l'on applique un potentiel réducteur dans deux types de sol : un sol qui contient du CTAB et un sol sans le tensioactif. Les courbes en pointillés représentent les résultats obtenus sans tensioactif (TEOS uniquement) et les courbes en traits pleins ceux obtenus en présence de CTAB. Les courbes noires correspondent à un potentiel de -1,3 V et les rouges à -1,5 V.

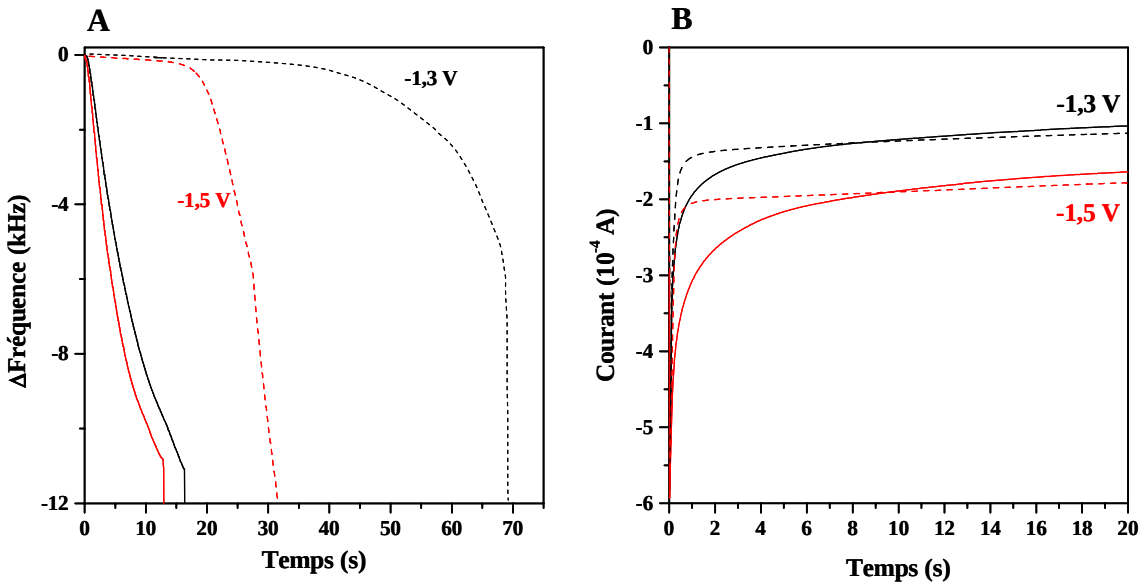


Figure 3.25 : (A) Variations des fréquences de résonance mesurées par EQCM en fonction du temps à des électrodes d'or dans des solutions en présence (en pointillés) et en absence (en traits pleins) de CTAB dans le milieu lors de l'application d'un potentiel cathodique de -1,3 V (en noir) ou -1,5 V (en rouge). (B) Courants de réduction au cours du temps correspondant.

Ici, en présence de CTAB, le processus est différent et plus particulièrement dans les premiers instants, où le film croît de façon beaucoup plus rapide (figure 3.25.A). Mais la quantité du catalyseur de condensation OH^- générée est la même pour un potentiel donné avec ou sans CTAB, comme le montre la figure 3.25.B où les courants de réduction sont du même

ordre de grandeur, avec cependant une diminution plus lente quand le tensioactif est présent (courbes en traits pleins) dans le milieu, dû à son interaction avec la surface d'or[15]. L'arrangement du tensioactif sous l'effet du potentiel accélère donc la vitesse de polycondensation tout en contrôlant la structure du matériau déposé.

En fait, ces premiers instants de dépôt correspondent à la formation du film fin et homogène de silice organisée avec les pores orientés de façon perpendiculaire par rapport au substrat. Quand le temps d'électrolyse est plus long, on forme les dépôts beaucoup plus épais et hétérogènes constitués d'agrégats de billes de silice (en plus du film fin organisé). Ceci est illustré par les photographies MEB de la figure 3.26, où l'on voit des films fins avec peu de billes pour les temps courts de dépôt de 2 s et 5 s (images B et C), alors que pour les temps d'électrolyse plus longs de 10 s à 30 s (images D à F), la quantité d'agrégats de silice va en augmentant.

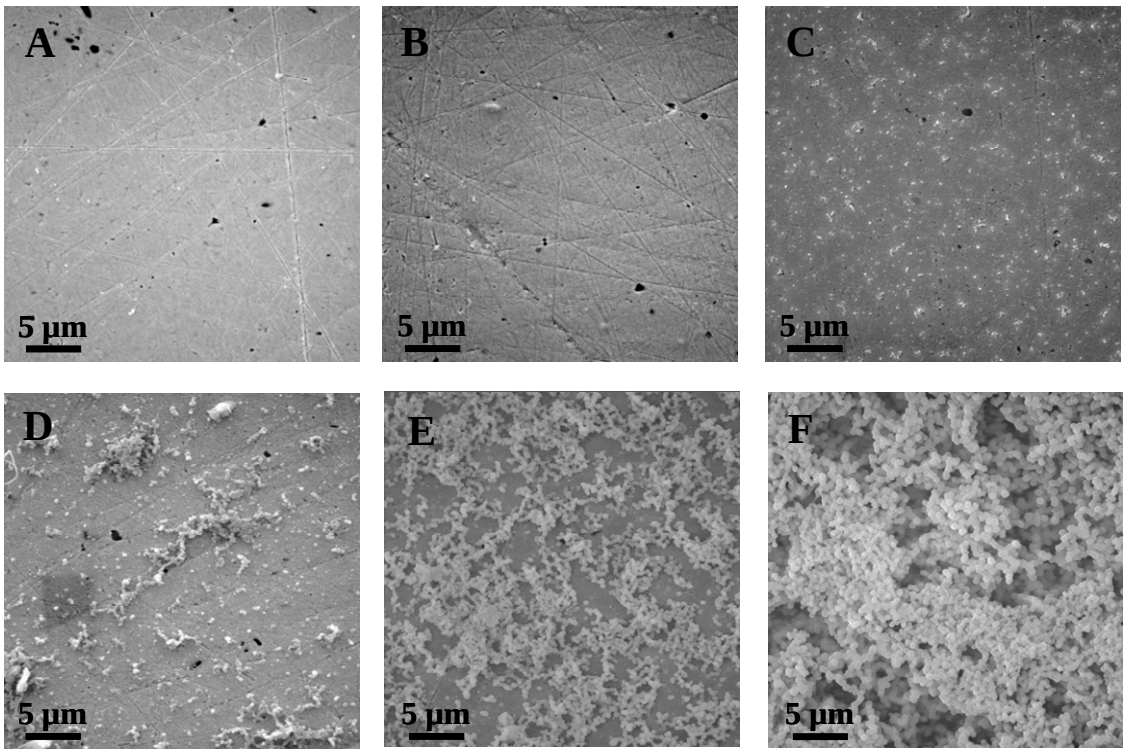


Figure 3.26 : Photographies MEB d'une électrode d'or nue (A) et d'électrodes d'or modifiées par un film à base de silice ordonnée électro-déposé à partir d'un sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32 à -1,3 V pendant 2 s (B), 5 s (C), 10 s (D), 15 s (E) et 30 s (F).

III.2.4). Influence du potentiel d'électro-dépôt

La figure 3.27 présente les variations de fréquence de vibration du quartz au cours du temps lorsque l'on applique un potentiel réducteur dans le milieu sol-gel dans une gamme allant de -1 V à -1,6 V.

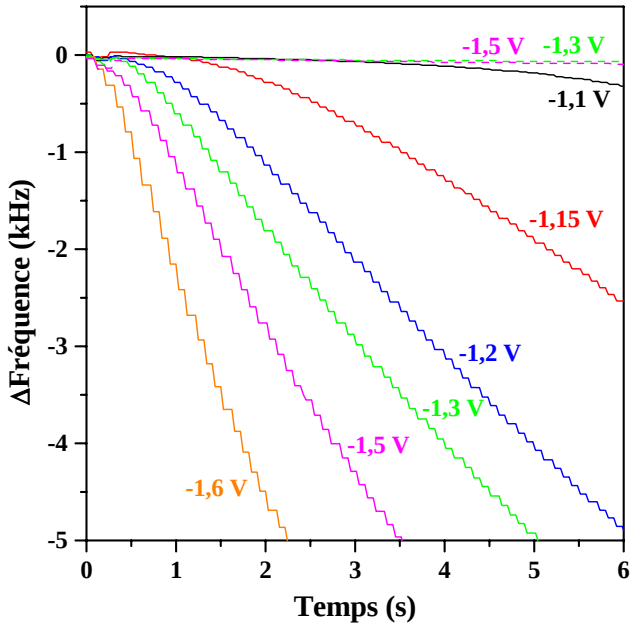


Figure 3.27 : Variations des fréquences de résonance mesurées par EQCM en fonction du temps à des électrodes d'or dans des solutions n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32 lors de l'application de potentiels dans une gamme allant de -1,1 V à -1,6 V (en traits pleins). Les deux courbes en pointillés représentent la même expérience dans un sol sans le CTAB pour deux potentiels : -1,3 V et -1,5 V.

Comme nous l'avons déjà vu pour les films de silice non-ordonnée, plus le potentiel est réducteur et plus la vitesse de polycondensation augmente[16, 27, 28]. Le potentiel pourrait également influencer l'état d'assemblage du tensioactif sur la surface de l'électrode[29].

Dans ce processus l'électrogénération de films à base de silice ordonnée, le potentiel jouerait un double rôle : le premier serait de contrôler l'arrangement du CTAB[30] (la première étape est la formation d'hemimicelles), et le second, de catalyser la polycondensation par augmentation locale du pH à l'interface électrode/solution.

III.3. Analyses électrochimiques de la perméabilité des films et application en tant que capteur voltampérométrique de Cu^{II}

III.3.1). Perméabilité des films électrogénérés

III.3.1).a). Caractérisation des processus diffusionnels au sein des films

Nous avons réalisé des voltampérogrammes en électrode tournante dans deux sondes électroactives différentes : $Ru(NH_3)_6^{3+}$ et FcEtOH, afin de caractériser la perméabilité au sein des films à base de silice ordonnée. Deux types de films ont été étudiés : un film à base de silice ordonnée et un film à base de silice ordonnée fonctionnalisée par 10 % de APTES (électro-déposés à partir d'un sol où $n_{CTAB}/n_{silice} = 0,32$). Les films sont préalablement étudiés en voltampérométrie cyclique.

Caractérisation par voltampérométrie cyclique

Pour le film de silice ordonnée non-fonctionnalisée ($n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32$), nous avons précédemment analysé son comportement voltampérométrique dans deux sondes redox à la figure 3.6 du paragraphe II.3.

Nous étudions ici les réponses électrochimiques du film de silice ordonnée fonctionnalisée par 10 % d'APTES dans les deux sondes. La figure 3.28 caractérise la perméabilité du film dans (A) $Ru(NH_3)_6^{3+}$ et (B) FcEtOH, sur une électrode d'or nue (a) et sur une électrode d'or modifiée par un film de silice ordonnée fonctionnalisée par 10% d'APTES avant (b) et après (c) extraction du CTAB.

Les signaux obtenus avant extraction (courbes b) sont semblables à ceux observés pour le film de silice ordonnée non-fonctionnalisée. Dans la sonde $Ru(NH_3)_6^{3+}$, la présence du film bloque l'accès de la sonde vers la surface d'or, avec cependant certainement quelques défauts puisqu'un léger signal est observé. Pour la sonde FcEtOH, la réponse avant extraction est décalée de 200 mV environ vers les potentiels positifs. Par contre, après l'extraction du CTAB, on récupère, comme pour le film non-fonctionnalisé, un signal proche de celui de l'électrode nue pour les sondes $Ru(NH_3)_6^{3+}$ et FcEtOH, traduisant un accès des sondes redox au travers des pores.

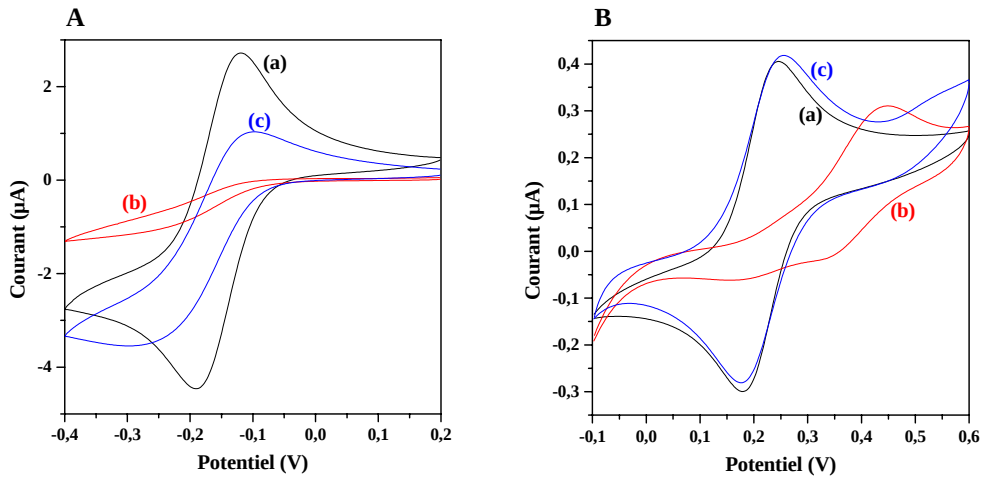


Figure 3.28 : Voltampérogrammes cycliques obtenus dans (A) $Ru(NH_3)_6^{3+}$ 5 mM, (B) FcEtOH 0,5 mM (+ $NaNO_3$ 0,1 M) sur (a) une électrode d'or nue et sur une électrode d'or recouverte d'un film à base de silice ordonnée fonctionnalisée par 10 % d'APTES avant (b) et après (c) extraction du CTAB (film électro-déposé à -1,3 V pendant 1 s à partir d'un sol où $n_{CTAB}/n_{TEOS+APTES}$ = 0,32 et TEOS/APTES 90:10). Vitesse de balayage : 20 mV s^{-1}.

Caractérisation par voltampérométrie en mode hydrodynamique

Pour chacun des deux types de films, nous avons tout d'abord enregistré les voltampérogrammes à 20 mV s^{-1} dans les deux sondes à des vitesses de rotation allant de ω = 50 à 2000 trs min^{-1}. Le mode d'exploitation des résultats est semblable à celui utilisé au chapitre 2, au paragraphe IV.1.

A partir de la mesure des courants limites et de l'équation (2.9)[31], nous avons tracé les lois de Koutecky-Levich, i^{-1} en fonction de $\omega^{-1/2}$ dans chacun des cas.

La figure 3.29 présente les courbes obtenues pour chaque film dans chaque sonde : A_1 et A_2 sont obtenues dans $Ru(NH_3)_6^{3+}$ et B_1 et B_2 dans FcEtOH. Les figures A_1 et B_1 correspondent au film de silice ordonnée et les figures A_2 et B_2 au film de silice ordonnée fonctionnalisée par 10 % d'APTES.

On peut noter que les droites obtenues ne sont pas parfaitement parallèles, ce qui montre une limite d'application du modèle utilisé (beaucoup plus marquée lorsque la sonde électroactive est chargée).

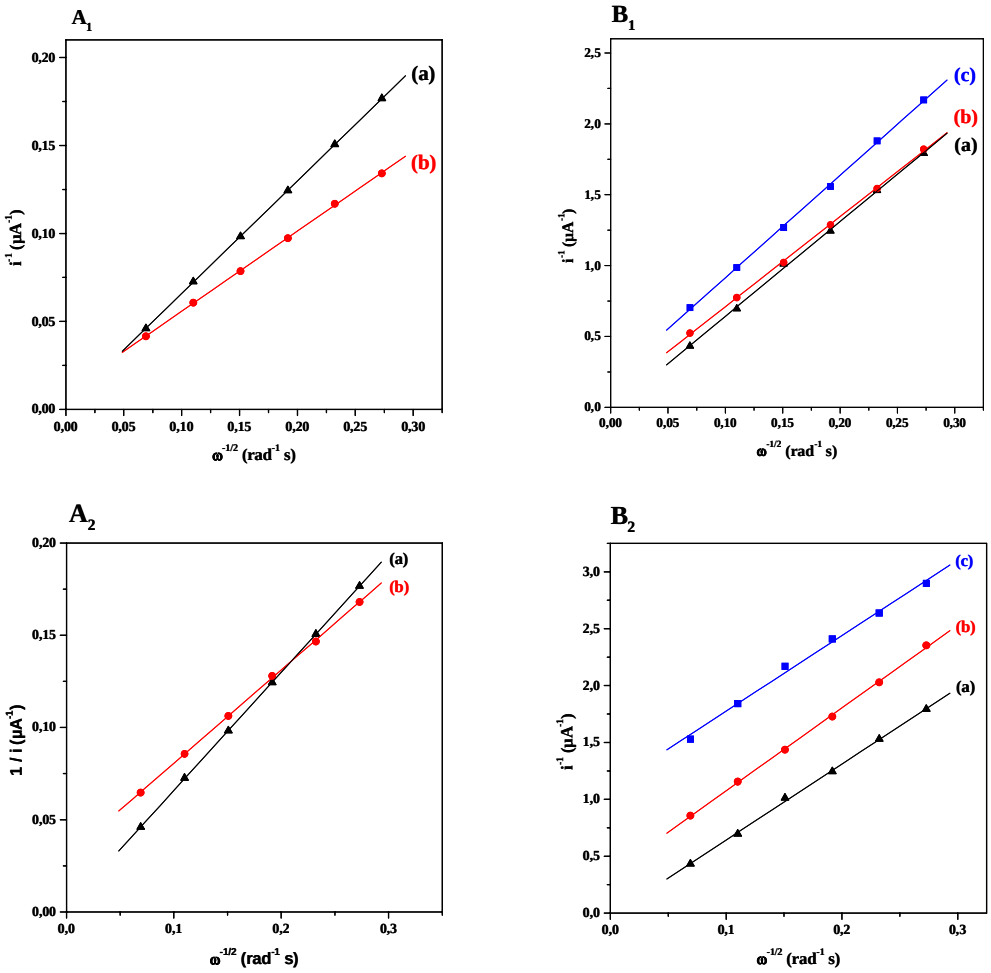


Figure 3.29 : Courbes i^{-1} en fonction de $\omega^{-1/2}$ dans $Ru(NH_3)_6^{3+}$ 5 mM (A_1 et A_2) et dans FcEtOH 0,5 mM (B_1 et B2), obtenues à partir des voltampérogrammes en électrode tournante réalisés sur une électrode d'or nue (courbes a) et sur des électrodes d'or modifiées par des films à base de silice ordonnée électro-déposés à -1,3 V pendant 1 s à partir d'un sol $n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32$ (A_1 et B_1) et à partir d'un sol $n_{CTAB}/n_{TEOS+APTES} = 0,32$ et TEOS:APTES 90:10 (A_2 et B_2) avant (courbes c) et après (courbes b) extraction du tensioactif.

Les valeurs de perméabilité $(PD_f)/d$ calculées au sein des deux types de films sont reportées dans le tableau 3.4 dans chaque sonde électroactive. On donne une valeur de perméabilité avant l'extraction du CTAB seulement pour la sonde neutre FcEtOH, car on observe un signal voltampérométrique après formation du film.

Ces valeurs ont été déterminées en prenant $n = 1$, $C = 5\times10^{-6}$ mol cm^{-3} pour $Ru(NH_3)_6^{3+}$ et $C = 5\times10^{-7}$ mol cm^{-3} pour FcEtOH, $A = 7,85\times10^{-3}$ cm^2 (surface d'or de 1 mm de diamètre), et $F = 96485,3$ C. On exprime $(PD_f)/d$ car on ne connaît pas précisément l'épaisseur du film analysé.

Tableau 3.4 : Valeurs des perméabilités $(PD_f)/d$ calculées dans deux sondes électroactives pour des films à base de silice ordonnée électro-déposés à -1,3 V pendant 1 s à partir d'un sol n_{CTAB}/n_{TEOS} ou $n_{CTAB}/n_{TEOS+APTES}$ = 0,32.

	$(PD_f)/d \times 10^3$ (cm s^{-1})		
	$Ru(NH_3)_6^{3+}$	FcEtOH	
Extraction du CTAB	Après	Avant	Après
Film sans APTES	26	14	88
Film APTES 10 %	9	3	8

D'après les valeurs de perméabilité données dans le tableau, on remarque que les films ordonnés contenant des groupements amine sont moins perméables dans les différentes sondes que ceux ordonnés mais non-fonctionnalisés. Dans la sonde FcEtOH, la porosité est libérée après extraction puisque la perméabilité augmente de manière importante pour les deux films.

Il est intéressant de comparer ces valeurs à celles obtenues au chapitre précédent (au paragraphe IV.1.2, page 85), dans le cas d'un film à base de silice non-organisée et fonctionnalisée par 10 % de MPTMS. Différents films électro-déposés pendant des temps variables avaient été caractérisés par voltampérométrie en mode hydrodynamique dans la sonde redox $Ru(NH_3)_6^{3+}$. La valeur moyenne de perméabilité (PD_f) d'après ces données était approximativement de $0{,}7\times10^{-8}$ $cm^2\,s^{-1}$ (ce qui correspond à une valeur de $(PD_f)/d$ aux environs de 3×10^{-3} $cm\,s^{-1}$).

En comparant cette valeur à celles obtenues dans le tableau 3.4 pour la sonde $Ru(NH_3)_6^{3+}$, on met bien en évidence que les films de silice ordonnée avec les pores orientés perpendiculairement par rapport au substrat sont beaucoup plus perméables que ceux non-ordonnés (qui présentent une microporosité).

Ces films électrogénérés de silice mésoporeuse sont donc très perméables après extraction du tensioactif et présentent peu de limitations diffusionnelles (par rapport aux films électro-déposés non-ordonnés ou même par rapport à ceux déposés par EISA[10, 20]), ce qui constitue un avantage considérable pour des applications ultérieures où les processus de transfert de matière constituent un facteur limitant de vitesse.

III.3.1).b). Effet du pH sur la perméabilité des films

Nous avons fait varier le pH du milieu de caractérisation électrochimique des films. La perméabilité des films a été caractérisée à pH 1 par voltampérométrie cyclique dans deux sondes électroactives. Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus à pH 5 (figure 3.6 du paragraphe II.3).

La figure 3.30 superpose les voltampérogrammes cycliques enregistrés dans les sondes redox (A) $Ru(NH_3)_6^{3+}$ et (B) FcEtOH à deux pH : (a) pH 5 et (b) pH 1, sur un film de silice ordonnée déposé sur or après extraction du tensioactif.

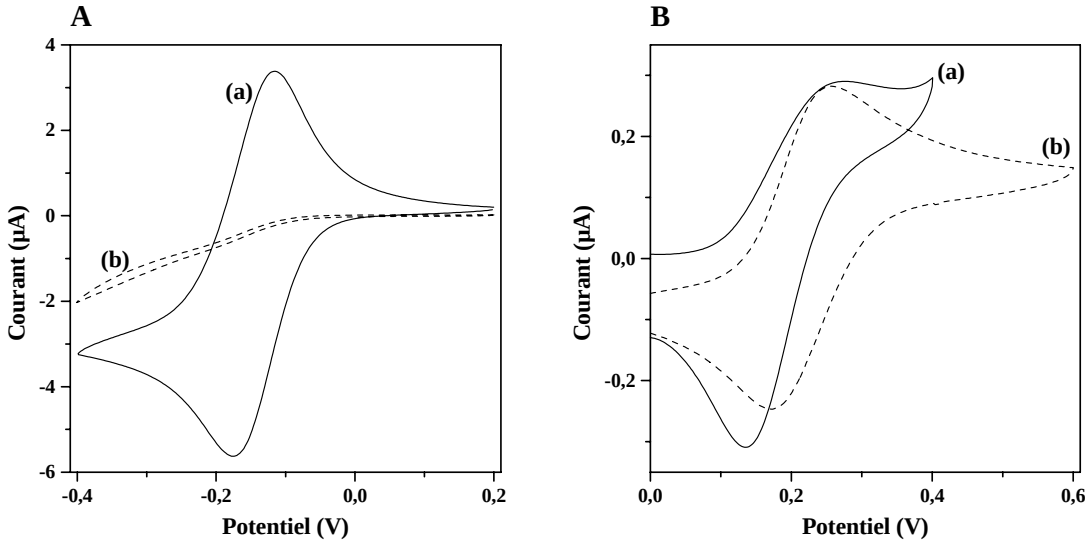


Figure 3.30 : Voltampérogrammes cycliques obtenus sur un film à base de silice ordonnée après extraction du CTAB (électro-déposé sur or à -1,3 V pendant 1 s à partir d'un sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32) dans (A) $Ru(NH_3)_6^{3+}$ 5 mM, (B) FcEtOH 0,5 mM (+ $NaNO_3$ 0,1 M) à (a) pH 5 et (b) pH 1. Vitesse de balayage : 20 mV s^{-1}.

Les signaux voltampérométriques à pH 1 et pH 5 sont semblables dans les deux sondes avant extraction du CTAB. Dans la sonde $Ru(NH_3)_6^{3+}$, après extraction du CTAB (figure 3.30.A), la diffusion des espèces électroactives vers la surface reste bloquée à pH 1 (courbe b), alors qu'à pH 5 on récupère un signal proche de celui de l'or nu (courbe a). A pH 1, les groupements silanol sont protonés (le point de charge nul de la silice est à pH 2 environ[19]), ce qui empêche la sonde chargée positivement de diffuser au travers des pores.

Dans la sonde FcEtOH (figure 3.30.B), les signaux voltampérométriques ont la même forme, mais le pic de réduction de l'espèce redox est plus intense à pH 5 (courbe a) qu'à pH 1. Après extraction du tensioactif, ceci est dû à l'interaction (et l'accumulation) entre le ferricinium (forme oxydée du ferrocène chargé positivement) et la silice chargée négativement. Ce phénomène est plus marqué à pH 5 qu'à pH 1 où les pics d'oxydation et de réduction de la sonde sont symétriques.

Le pH du milieu de caractérisation a une influence sur les signaux voltampérométriques enregistrés après extraction du tensioactif.

III.3.2). Application en tant que capteur voltampérométrique de Cu^{II}

Des films à base de silice ordonnée fonctionnalisée par des groupements amine peuvent être électro-déposés. Nous avons démontré (au paragraphe III.1.4), que la mésostructure au sein des films était conservée pour une modification par 10 % d'APTES.

Du fait des transferts de matière importants au sein de ce type de film ordonné, nous les avons appliqués à la détection voltampérométrique des ions Cu^{2+} après préconcentration. Les films de silice ordonnée fonctionnalisée par 10 % de groupements amine sont électro-déposés sur or et le tensioactif est extrait afin de libérer la mésoporosité formée et d'obtenir ainsi un accès au travers des pores vers la surface de l'électrode d'or.

La procédure de détection est la même que celle utilisée au chapitre 2 et se fait en trois étapes. La première est le prétraitement électrochimique[32] du film de silice ordonnée aminée qui consiste à appliquer une électrolyse (à -1,3 V pendant 3 minutes) afin d'augmenter la proportion de groupements amine par rapport aux groupements ammonium (pour favoriser la complexation entre les $-NH_2$ et les ions Cu^{2+}). Le milieu de prétraitement est composé de $NaNO_3$ 0,1 M.

Ensuite, l'électrode ainsi conditionnée est transférée dans le milieu d'accumulation. En circuit ouvert, Cu^{2+} en concentration connue va s'accumuler sur la surface du film. Le milieu d'accumulation contient Cu^{2+} en concentration définie en milieu aqueux.

Enfin, une électrolyse (-0,4 V pendant 1 minute) suivie d'une redissolution anodique (balayage vers les potentiels positifs de -0,4 V à +0,8 V) permet d'obtenir un pic de détection des espèces Cu^{2+} précédemment accumulées. Le milieu de détection est composé de HNO_3 0,1 M et de $NaNO_3$ 0,1 M.

Nous avons voulu comparer l'efficacité et la sensibilité de ces films ordonnés fonctionnalisés par des groupements amine par rapport à leurs homologues non-ordonnés (étudiés au chapitre 2).

La figure 3.31 présente les pics de détection obtenus après 2 minutes d'accumulation dans Cu^{2+} 10^{-6} M par un film non-ordonné fonctionnalisé par 10 % d'APTES (courbe a) et par un film ordonné fonctionnalisé par 10 % d'APTES (courbe b).

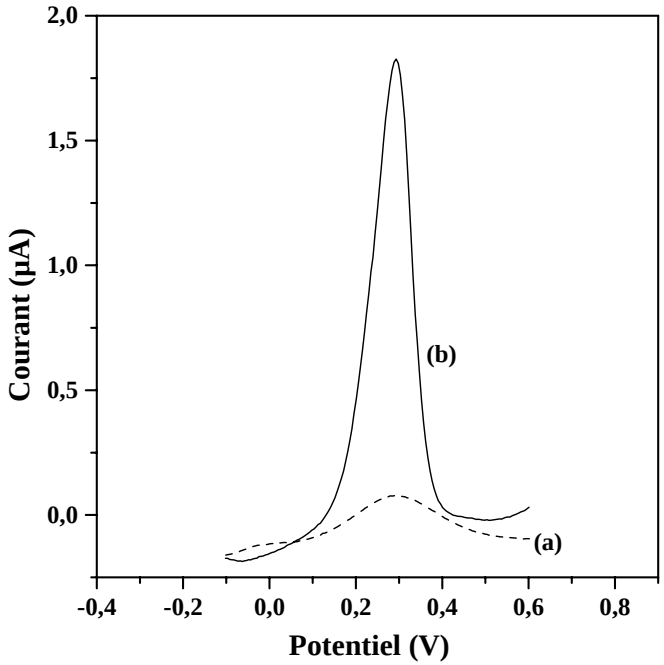


Figure 3.31 : Pics de détection de Cu^{II} 10^{-6} M obtenus après 2 min d'accumulation avec une électrode d'or modifiée par (a) un film à base de silice électro-déposé à -1,3 V pendant 10 s à partir d'un sol sans CTAB avec TEOS/APTES 90:10 et (b) un film à base de silice ordonnée électro-déposé à -1,3 V pendant 2 s à partir d'un sol $n_{CTAB}/n_{TEOS+APTES}$ = 0,32 avec TEOS/APTES 90:10.

On remarque que le pic de détection obtenu par le film de silice ordonnée est environ 25 fois plus intense que celui correspondant au film sans organisation. Le capteur est beaucoup plus sensible, certainement dû aux transferts de matière plus importants. Ceci est confirmé pour des concentrations 100 fois plus faibles en espèces cuivriques.

La figure 3.32 montre les pics de détection obtenus après 15 minutes d'accumulation dans Cu^{2+} 10^{-8} M par un film non-ordonné fonctionnalisé par 10 % d'APTES (courbe a) et par un film ordonné fonctionnalisé par 10 % d'APTES (courbe b).

Le film de silice non-ordonnée ne permet pas la détection de Cu^{2+} à une si faible concentration (courbe a). Alors qu'avec le film ordonné, on obtient une réponse du capteur après 15 minutes d'accumulation dans Cu^{2+} 10^{-8} M (courbe b).

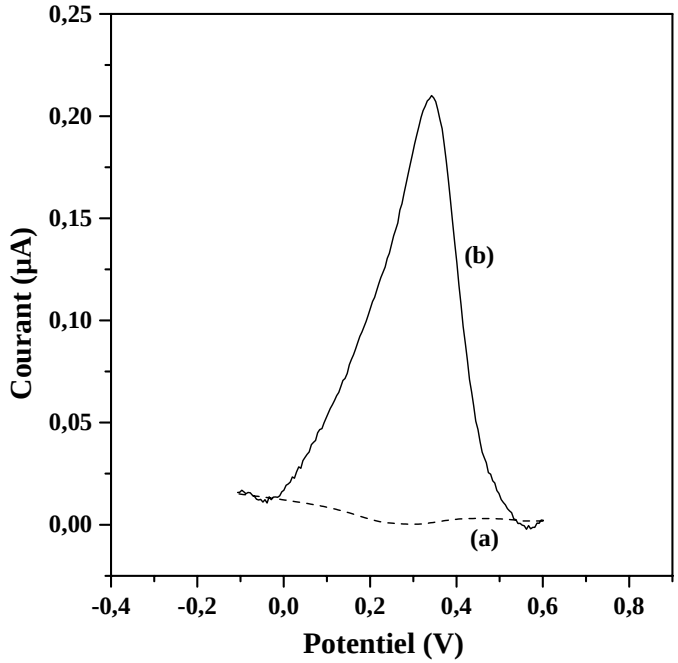


Figure 3.32 : Pics de détection de Cu^{II} 10^{-8} M obtenus après 15 min d'accumulation avec une électrode d'or modifiée par (a) un film à base de silice électro-déposé à -1,3 V pendant 10 s à partir d'un sol sans CTAB avec TEOS/APTES 90:10 et (b) un film à base de silice ordonnée électro-déposé à -1,3 V pendant 2 s à partir d'un sol $n_{CTAB}/n_{TEOS+APTES}$ = 0,32 avec TEOS/APTES 90:10.

L'électrode modifiée par un film à base de silice ordonnée fonctionnalisée par des groupements amine est très sensible et elle permet la détection de Cu^{2+} en très faible concentration, ce qui est impossible avec les mêmes films non-ordonnés. Les films à base de silice ordonnée sont prometteurs pour des applications en tant que capteurs électrochimiques des métaux lourds.

IV. Avantages de l'électrogénération de films à base de silice mésostructurée

Un des intérêts majeurs de cette nouvelle méthode d'électrogénération est la possibilité d'obtenir des dépôts homogènes de silice mésoporeuse sur des surfaces non linéaires ou sur des fibres ainsi que des parties sélectives conductrices d'un substrat hétérogène. Ceci est difficile à obtenir avec les techniques de dépôts sol-gel traditionnelles, comme par exemple l'EISA.

IV.1. Electro-dépôt sur des surfaces non planes

Les dépôts de silice mésoporeuse ont été formés sur des supports d'or présentant une morphologie particulière : les Au-CDtrodes (voir annexes, paragraphe I.1.2).

La figure 3.33 représente des photographies MEB d'une Au-CDtrode nue (A) et recouverte d'un film à base de silice mésoporeuse électro-déposé à -1,3 V pendant 5 s (B) et 10 s (C).

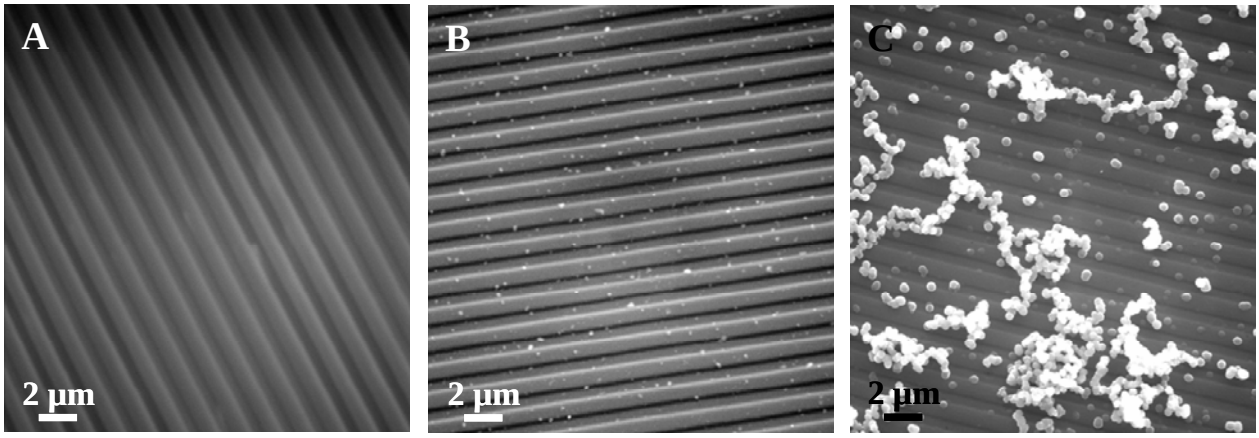


Figure 3.33 : Photographies MEB d'Au-CDtrodes nue (A) et recouvertes de films de silice mésoporeuse électro-déposés à -1,3 V pendant 5 s (B) et 10 s (C) à partir d'un sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32.

Des analyses de spectrométrie de photoélectrons X (XPS) ont prouvé que la surface était totalement recouverte par le film avec une contribution négligeable (< 1 %) de l'or (Au_{4f}).

Ces échantillons ont également été étudiés par AFM. La figure 3.34 représente les profils enregistrés perpendiculairement à la direction des bandes avant (en pointillés) et après (en traits pleins) dépôt du film électrogénéré pendant 5 s.

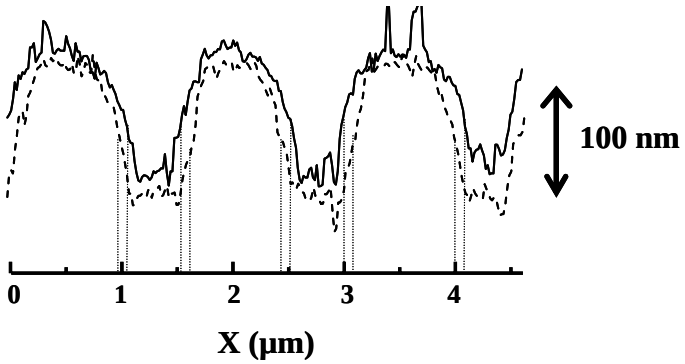


Figure 3.34 : Profils d'AFM mesurés perpendiculairement à l'électrode d'or avant (en pointillés) et après (en traits pleins) l'électro-dépôt d'un film mésoporeux à -1,3 V pendant 5 s à partir d'un sol où n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32.

Ceci met en évidence une épaisseur constante (d'environ 90 nm) du film fin de silice ordonnée déposé sur toute la surface du support strié.

En comparaison, un film mésoporeux déposé par EISA par spin-coating sur le même type de support conduit à un film dont l'épaisseur n'est pas uniforme, avec des tranches remplies. C'est ce qui est illustré par les images d'AFM 3D présentées à la figure 3.35 qui représentent (A) l'électrode d'or nue et (B) l'électrode d'or recouverte par un film obtenu par spin-coating.

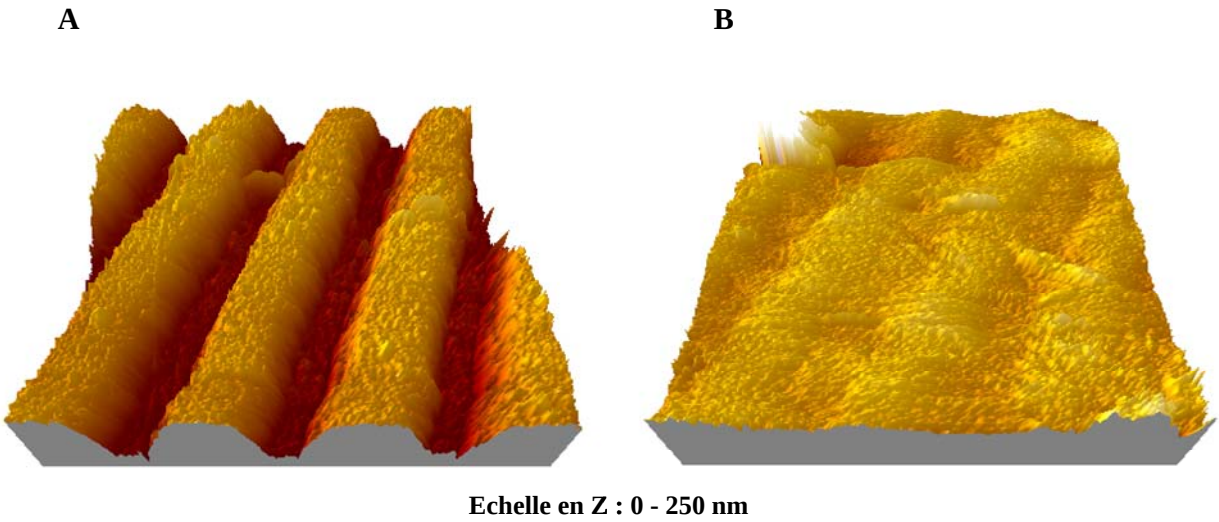


Figure 3.35 : Images AFM 3D (tailles des images : 5 µm sur 5 µm, et rapport x/y/z : 1/1/5) d'une Au-CDtrode nue (A) et recouverte d'un film mésoporeux obtenu par spin-coating à partir d'un sol adapté à cette technique (B).

La figure 3.36 présente les photographies MET obtenues du film électro-déposé pendant 10 s sur une Au-CDtrode. On peut voir apparaître, sur l'image A, une zone plus sombre (entre les deux lignes blanches) qui correspond à une partie du relief de l'Au-CDtrode. L'image B représente une zone du film électro-déposé avec en insertion en haut à gauche, le cliché de diffraction des électrons correspondant. Ces images montrent que le film de silice électro-déposé est bien ordonné et que l'organisation est présente sur tout le relief de l'électrode, surtout sur les parties non planes (figure 3.36.A) comme indiqué sur le schéma associé à la figure 3.36.A. On voit également sur l'image C de FESEM que le film électro-déposé suit le relief du support d'or et est d'épaisseur uniforme et constante.

Tout ceci met donc bien en évidence l'intérêt de notre mode de synthèse de film à base de silice organisée sur des surfaces irrégulières, par rapport à l'EISA qui est moins bien adapté pour cet exemple précis.

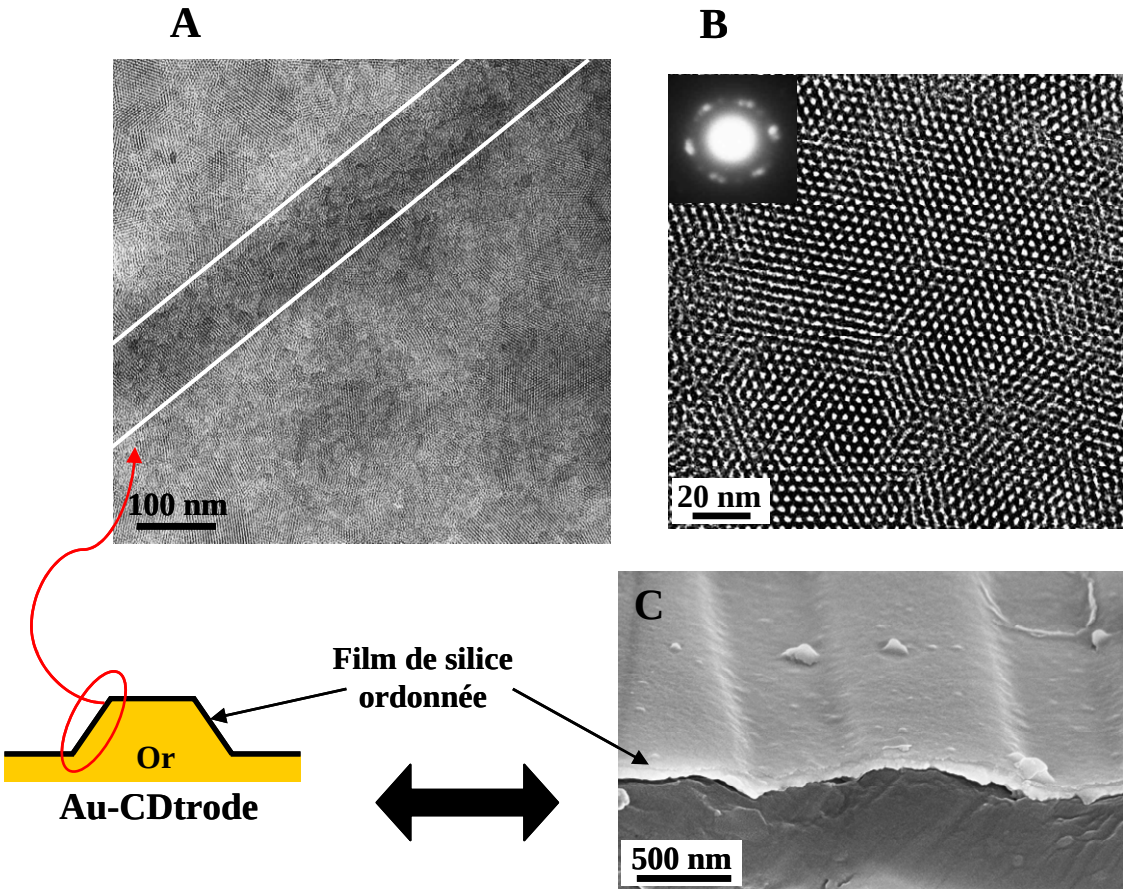


Figure 3.36 : (A-B) Photographies MET d'un film de silice ordonnée électro-déposé sur une Au-CDtrode à -1,3 V pendant 10 s à partir d'un sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32. L'image A représente une vue large et l'image B une vue zoomée avec en insertion le cliché de diffraction des électrons correspondant. L'image C est une vue transversale de FESEM de l'Au-CDtrode recouverte du film ordonné.

IV.2. Electro-dépôt sur des parties conductrices d'un substrat hétérogène

Nous avons appliqué l'électrogénération de films à base de silice ordonnée à des parties sélectives conductrices d'un substrat hétérogène. Ceci a été démontré en utilisant comme substrat un circuit imprimé.

Le support, illustré à la figure 3.37, est une plaque de polymère (Cif, France) recouverte de bandes de cuivre de différentes largeurs (entre 100 µm et 500 µm).

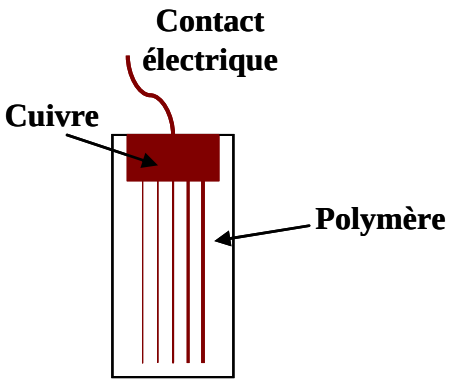


Figure 3.37 : Modèle de circuit imprimé utilisé.

Nous avons réalisé un électro-dépôt sur ce support en l'utilisant comme électrode de travail (à l'aide d'un contact électrique). Le substrat est plongé dans le sol (n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32), jusqu'à mi-hauteur environ, où on lui applique un potentiel réducteur de -1,3 V pendant 5 s. L'échantillon est analysé par MEB et par EDX (Energy-Dispersive X-Ray).

La figure 3.38 présente l'analyse par MEB de l'échantillon sur lequel on peut distinguer deux des bandes de cuivre sur le polymère. Trois domaines distincts sont numérotés : la zone 1 correspond au cuivre, la zone 2 au cuivre recouvert du film de silice, et la zone 3 au polymère support. Les spectres EDX correspondant à chaque zone sont indexés sur la figure. Le trait en pointillés correspond à la limite de la solution dans laquelle l'échantillon a été plongé pour déposer le film.

On voit clairement sur l'image de la figure 3.38 que le dépôt de silice ne s'est fait que sur la partie en cuivre de l'échantillon et pas sur le polymère. Cependant, ceci a été confirmé par analyse EDX sur chacune des trois zones. Effectivement, le seul endroit de l'échantillon qui contient de la silice est le domaine 2, aucun film n'est déposé ni sur la partie polymérique ni sur le cuivre qui n'a pas été au contact de la solution.

L'électrogénération nous permet donc de déposer sélectivement des films à base de silice ordonnée sur des parties conductrices de substrats hétérogènes.

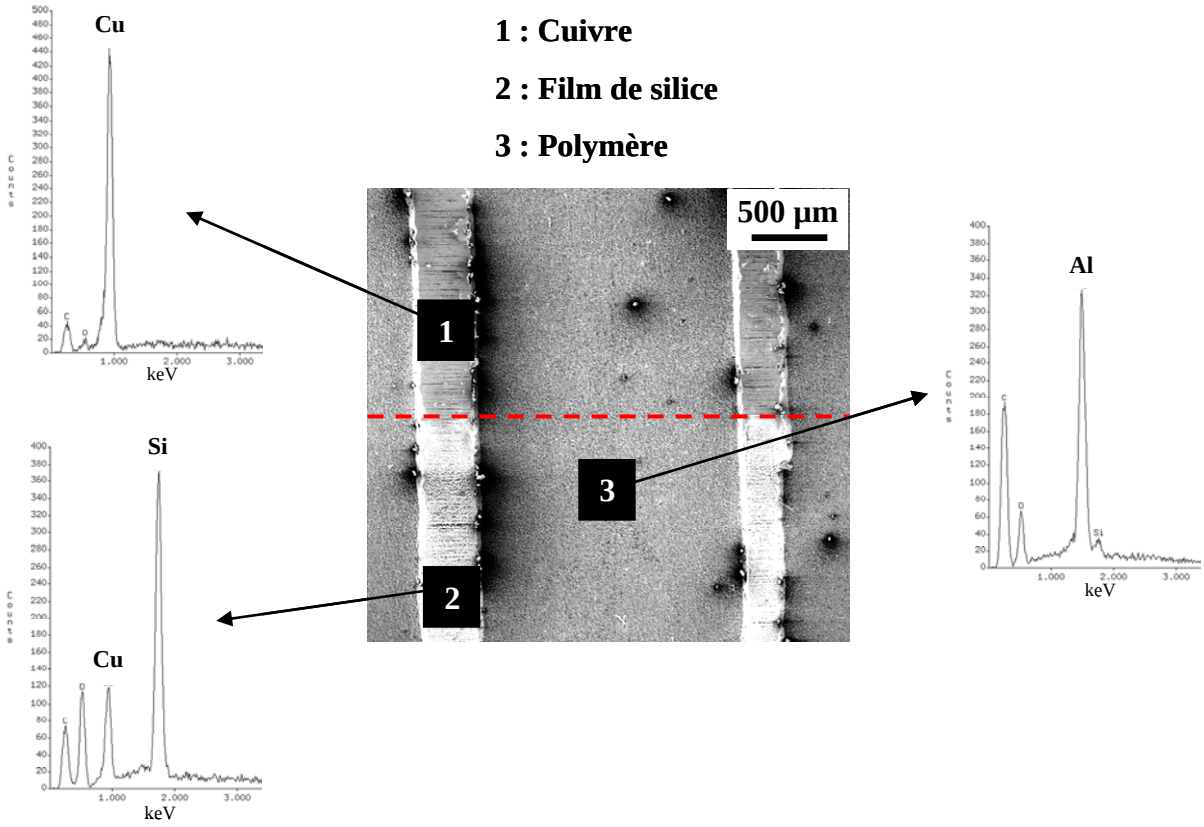


Figure 3.38 : Photographie MEB d'un circuit imprimé sur lequel on a réalisé un électro-dépôt à -1,3 V pendant 5 s dans un sol $n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32$. Le trait en pointillé représente la limite de la solution. Les spectres EDX obtenus sur les trois zones différentes sont associés à la photographie.

IV.3. Electro-dépôt sur des fils ou des fibres

Nous avons aussi appliqué cette méthode de synthèse à des fibres de carbone (7-8 µm de diamètre) et à des microdisques de platine (50 µm de diamètre). Il est très difficile d'obtenir des dépôts de film de silice sur ces supports par les autres méthodes existantes.

La figure 3.39 montre deux photographies MEB obtenues sur un fil de platine nu de 50 µm de diamètre (image A) et sur un fil modifié par un film de silice électro-déposé à partir d'un sol où $n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32$ (image B). L'image (C) est l'analyse MET du film électrogénéré (B).

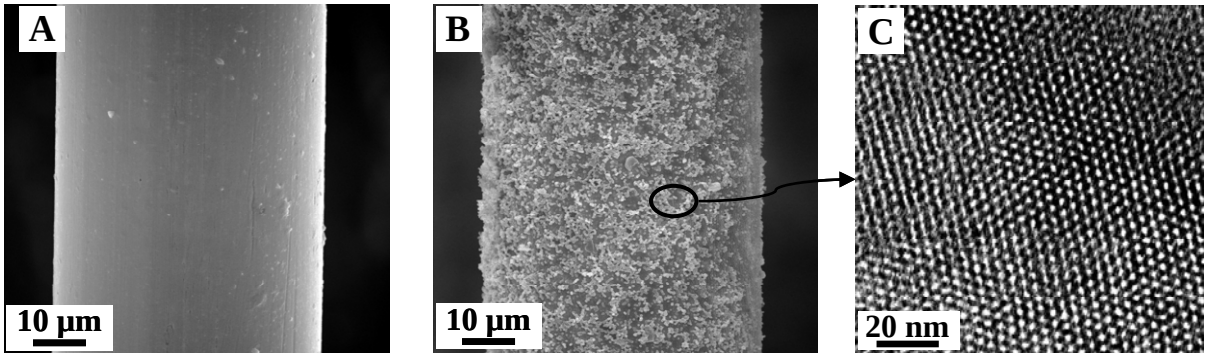


Figure 3.39 : (A-B) Photographies MEB obtenues sur un fil de platine nu (A) et sur un fil de platine modifié par (B) un film de silice ordonnée électro-déposé à -0,9 V pendant 1 s à partir d'un sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32. (C) Photographie MET correspondant au film de l'image (B).

On peut voir en comparant les images MEB (A) et (B) que la méthode de synthèse permet l'électro-dépôt de films à base de silice sur un fil de platine. Le film est relativement épais car il présente des billes de silice mais le platine est recouvert d'un film fin ordonné, comme le montre l'image MET (D).

La même étude a été réalisée sur des fibres de carbone de 7-8 µm de diamètre. La figure 3.40 montre trois photographies MEB obtenues (A) sur une fibre de carbone nu, et sur une fibre de carbone modifiée par un film de silice (B) électro-déposé à partir d'un sol où n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32 et (C) déposé par dip-coating à partir d'un sol adapté à cette technique. L'image (D) est l'analyse MET correspondant au film électro-déposé sur platine (B).

Un film relativement épais est électro-déposé (image B) mais le film fin dessous est très bien organisé (image MET D, l'échantillon est préparé par ultramicrotomie donc la coupe est transversale et on voit les pores orientés perpendiculairement au substrat). Par comparaison par rapport au substrat nu, un film obtenu par dip-coating ne présente aucun dépôt apparent (image C), ce qui a été confirmé par une analyse EDX qui ne révèle aucune trace de silice sur la fibre qui a subi un dip-coating.

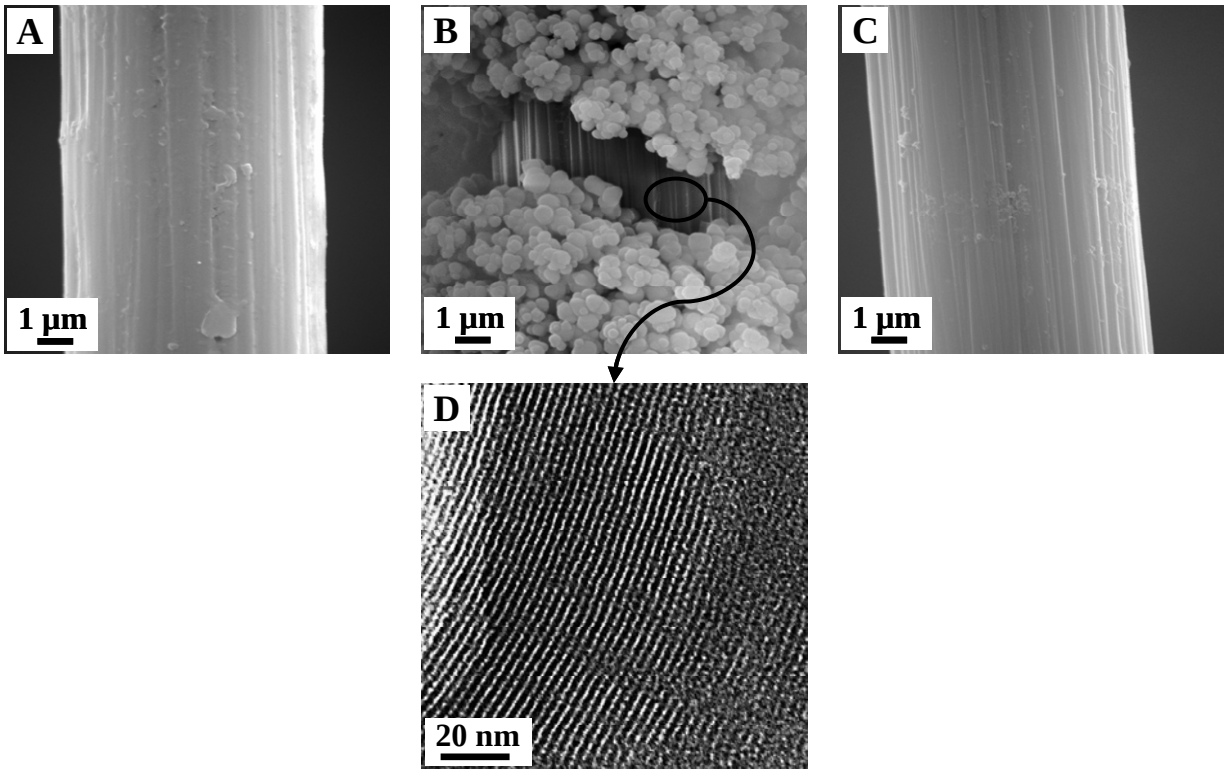


Figure 3.40 : (A-C) Photographies MEB obtenues sur une fibre de carbone nue (A), et sur des fibres de carbone modifiées par (B) un film de silice ordonnée électro-déposé à -2,2 V pendant 5 s à partir d'un sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32 et (C) un film déposé par dip-coating avec un sol adapté. (D) Photographie MET correspondant à l'image (B) (film électro-déposé sur carbone à -2,2 V pendant 5 s).

L'électrogénération de film à base de silice ordonnée peut donc être appliquée à des substrats de types fibres ou fils métalliques (platine, ou carbone). Dans le cas d'une fibre de carbone, ceci présente un avantage car ce type de dépôt de silice ordonnée ne peut être obtenu par dip-coating (dans les conditions dans lesquelles nous l'avons réalisé).

V. Conclusion

Il est possible d'électrogénérer des films à base de silice mésoporeuse de structure hexagonale avec les pores orientés perpendiculairement par rapport au substrat[33]. L'électrochimie induit à la fois la polycondensation des précurseurs silylés par le contrôle du pH local à l'interface électrode/solution et également l'auto-assemblage du tensioactif sur la surface de l'électrode sous la forme d'hémimicelles (Figure 3.41).

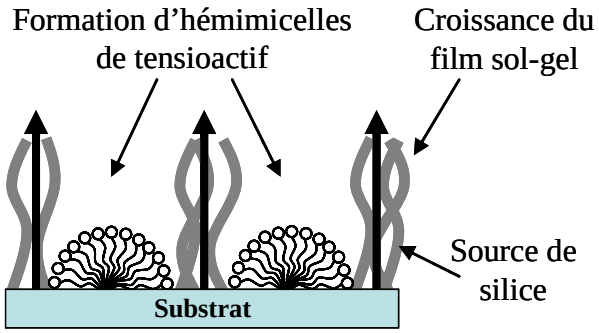


Figure 3.41 : Mécanisme de formation des films en présence de tensioactif.

La méthode d'électro-dépôt de films à base de silice ordonnée est très simple, rapide et ne demande aucun prétraitement ou modification du substrat utilisé.

Elle peut être appliquée sur différents types de support : électrodes d'or, d'ITO, de carbone, de cuivre, ou encore de platine, mais également sur des substrats bien spécifiques comme par exemple, des surfaces non linéaires, des fibres ou des fils, ou bien encore des substrats hétérogènes composés de parties conductrices et isolantes.

Nous avons montré que ces films électrogénérés de silice ordonnée pouvaient être fonctionnalisés par des groupements organiques (amine ou thiol). Les électrodes modifiées par les groupements amine, qui ont été appliqués à la détection voltampérométrique des ions Cu^{2+} après préconcentration, s'avèrent être des capteurs électrochimiques beaucoup plus sensibles que leurs homologues non-ordonnés[26]. Les limitations diffusionnelles au sein des films sont faibles (dues à l'orientation des pores) et les vitesses de transfert de matière sont ainsi plus rapides, ce qui paraît prometteur pour d'autres applications.

Le processus de dépôt de ce type de films permet d'obtenir pour des temps courts d'électrolyse un film fin ordonné recouvrant de manière homogène la surface de l'électrode, et l'augmentation du temps de dépôt va entraîner la formation d'un sous produit d'agrégats de billes de silice due au ions OH^- (catalyseur de condensation) restant dans l'épaisseur de la couche de diffusion quand l'électrolyse est terminée.

Références bibliographiques

1. Choi, K. S.; Lichtenegger, H. C.; Stucky, G. D.; McFarland, E. W., Electrochemical synthesis of nanostructured ZnO films utilizing self-assembly of surfactant molecules at solid-liquid Interfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **2002,** 124, (42), 12402-12403.

2. Elliott, J. M.; Attard, G. S.; Bartlett, P. N.; Coleman, N. R. B.; Merckel, D. A. S.; Owen, J. R., Nanostructured platinum (HI-ePt) films: Effects of electrodeposition conditions on film properties. *Chem. Mater.* **1999,** 11, (12), 3602-3609.

3. Attard, G. S.; Bartlett, P. N.; Coleman, N. R. B.; Elliott, J. M.; Owen, J. R.; Wang, J. H., Mesoporous platinum films lyotropic liquid crystalline phases. *Science* **1997,** 278, (5339), 838-840.

4. Birkin, P. R.; Elliott, J. M.; Watson, Y. E., Electrochemical reduction of oxygen on mesoporous platinum microelectrodes. *Chem. Commun.* **2000**, (17), 1693-1694.

5. Evans, S. A. G.; Elliott, J. M.; Andrews, L. M.; Bartlett, P. N.; Doyle, P. J.; Denuault, G., Detection of hydrogen peroxide at mesoporous platinum microelectrodes. *Anal. Chem.* **2002,** 74, (6), 1322-1326.

6. Elliott, J. M.; Birkin, P. R.; Bartlett, P. N.; Attard, G. S., Platinum microelectrodes with unique high surface areas. *Langmuir* **1999,** 15, (22), 7411-7415.

7. Bartlett, P. N.; Marwan, J., Electrochemical deposition of nanostructured (H_1-e) layers of two Metals in which pores within the two layers interconnect. *Chem. Mater.* **2003,** 15, (15), 2962-2968.

8. Etienne, M.; Lebeau, B.; Walcarius, A., Organically-modified mesoporous silica spheres with MCM-41 architecture. *New Journal of Chemistry* **2002,** 26, (4), 384-386.

9. Sayen, S.; Walcarius, A., Electro-assisted generation of functionalized silica films on gold. *Electrochem. Commun.* **2003,** 5, (4), 341-348.

10. Etienne, M.; Quach, A.; Grosso, D.; Nicole, L.; Sanchez, C.; Walcarius, A., Molecular transport into mesostructured silica thin films: Electrochemical monitoring and comparison between *p*6*m*, *P*6$_3$/*mmc*, and *Pm*3*n* structures. *Chem. Mater.* **2007**.

11. Grosso, D.; Cagnol, F.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Crepaldi, E. L.; Amenitsch, H.; Brunet-Bruneau, A.; Bourgeois, A.; Sanchez, C., Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly. *Adv. Funct. Mater.* **2004,** 14, (4), 309-322.

12. Nicole, L.; Boissière, C.; Grosso, D.; Quach, A.; Sanchez, C., Mesostructured hybrid organic-inorganic thin films. *J. Mater. Chem* **2005,** 15, 3598-3627.

13. Ogawa, M.; Shimura, N.; Ayral, A., Deposition of thin nanoporous silica layers on solid surfaces. *Chem. Mater.* **2006,** 18, (7), 1715-1718.

14. Shimura, N.; Ogawa, M., Deposition of thin mesoporous silica films on glass substrates from basic solution. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006,** 303, (1), 250-255.

15. Sanchez-Rivera, A. E.; Vital-Vaquier, V.; Romero-Romo, M.; Ramirez-Silva, M. T.; Palomar-Pardave, M., Electrochemical deposition of cetyltrimethylammonium surface hemimicelles at the Hg/0.1 M NaCl[sub (aq)] interface. *J. Electrochem. Soc.* **2004,** 151, (10), C666-C673.

16. Sibottier, E.; Sayen, S.; Gaboriaud, F.; Walcarius, A., Factors affecting the preparation and properties of electrodeposited silica thin films functionalized with amine or thiol groups. *Langmuir* **2006,** 22, (20), 8366-8373.

17. Etienne, M.; Cortot, J.; Walcarius, A., Preconcentration electroanalysis at surfactant-templated thiol-functionalized silica thin films. *Electroanalysis* **2007,** 19, (2-3), 129-138.

18. Ryabov, A. D.; Amon, A.; Gorbatova, R. K.; Ryabova, E. S.; Gnedenko, B. B., Mechanism of a "jumping off" ferricinium in glucose oxidase-D-glucose-ferrocene micellar electrochemical system. *J. Phys. Chem.* **1995,** 99, (38), 14072-14077.

19. Iler, R. K., *The Chemistry of silica*. Wiley-Interscience Publication: New-York, 1979.

20. Etienne, M.; Walcarius, A., Evaporation induced self-assembly of templated silica and organosilica thin films on various electrode surfaces. *Electrochem. Commun.* **2005,** 7, (12), 1449-1456.

21. Walcarius, A.; Etienne, M.; Lebeau, B., Rate of acces to the binding sites in organically modified silica. 2. Ordered mesoporous silica grafted with amine or thiol groups. *Chem. Mater.* **2003,** 15, 2161-2173.

22. Naik, S. P.; Ogura, M.; Sasakura, H.; Yamaguchi, Y.; Sasaki, Y.; Okubo, T., Phase and orientation control of mesoporous silica thin film via phase transformation. *Thin Solid Films* **2006,** 495, (1-2), 11-17.

23. Matheron, M.; Bourgeois, A.; Brunet-Bruneau, A.; Albouy, P. A.; Biteau, J.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P., Highly ordered CTAB-templated organosilicate films. *J. Mater. Chem* **2005,** 15, 4741 - 4745.

24. Yamaguchi, A.; al., e., Self assembly of silica-surfactant nanocomposite in a porous alumina membrane *Nature Materials* **2004,** 3, 337-341.

25. Brinker, C. J.; Dunphy, D. R., Morphological control of surfactant-templated metal oxide films. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2006,** 11, 126-132.

26. Walcarius, A.; Sibottier, E., Electrochemically-induced deposition of amine-functionalized silica films on gold electrodes and application to Cu(II) detection in (hydro)alcoholic medium. *Electroanalysis* **2005,** 17, (19), 1716-1726.

27. Shacham, R.; Avnir, D.; Mandler, D., Electrodeposition of methylated sol-gel films on conducting surfaces. *Adv. Mat.* **1999,** 11, (5), 384-388.

28. Deepa, P. N.; Kanungo, M.; Claycomb, G.; Sherwood, P. M. A.; Collinson, M. M., Electrochemically deposited sol-gel-derived silicate films as a viable alternative in thin-film design. *Anal. Chem.* **2003,** 75, (20), 5399-5405.

29. Burges, I.; al., e., Direct visualization of the potential-controlled transformation of hemimicellar aggregates of dodecyl sulfate into a condensed monolayer at the Au(111) electrode surface *Langmuir* **1999,** 15, 2607-2616.

30. Choi, K. S.; McFarland, E. W.; Stucky, G. D., Electrocatalytic properties of thin mesoporous platinum films synthesized utilizing potential-controlled surfactant assembly. *Adv. Mater.* **2003,** 15, 2018-2021.

31. Massari, A. M.; Gurney, R. W.; Schwartz, C. P.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T., Walljet electrochemistry : Quantifying molecular transport through metallopolymeric and zirconium phosphonate assembled porphyrin square thin films. *Langmuir* **2004,** 20, (11), 4422-4429.

32. Sayen, S.; Walcarius, A., Electrochemical modulation of the ligand properties of organically modified mesoporous silicas. *J. Electroanal. Chem.* **2005,** 581, (1), 70-78.

33. Walcarius, A.; Sibottier, E.; Etienne, M.; Ghanbaja, J., Electrochemically assisted self-assembly of mesoporous silica thin films. *Nature Materials* **2007,** 6, (8), 602-608.

Chapitre 4.

Electrogénération localisée de films à base de silice

Chapitre 4. Electrogénération localisée de films à base de silice

I. Introduction

Nous avons voulu appliquer le procédé d'électrogénération de films à base de silice (fonctionnalisée et/ou ordonnée), développé aux chapitres 2 et 3,[1-3] au dépôt localisé sur différents substrats. Pour cela, le microscope électrochimique est un outil de choix qui peut être utilisé pour micro-modifier diverses surfaces.

Jusqu'à présent, nous appliquions un potentiel réducteur à une électrode de taille conventionnelle (surface de l'ordre du mm^2). La génération d'ions OH^- entraîne l'électro-dépôt d'un film à base de silice sur toute la surface de l'électrode (figure 4.1.A). Ici, nous voulons générer des ions OH^- entre une ultramicroélectrode placée à une distance très faible d'un substrat conducteur et observer le type de dépôt obtenu (figure 4.1.B).

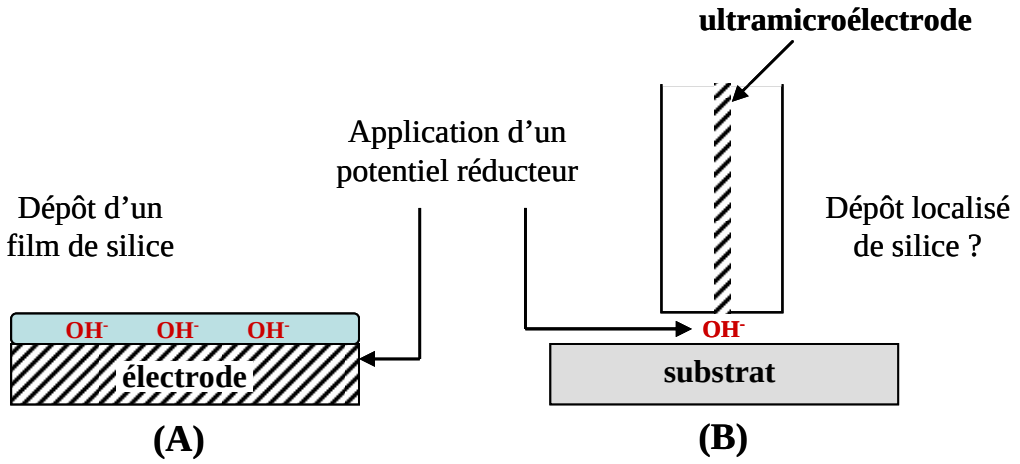


Figure 4.1 : Schéma décrivant le principe d'électro-dépôt d'un film de silice sur une électrode de taille conventionnelle (A) et à partir d'une ultramicroélectrode sur un substrat (B).

Les ions OH^- pourraient être générés dans l'épaisseur de la couche mince délimitée par le substrat et l'ultramicroélectrode (partie en verre isolante et fil métallique, définis par le RG : rapport entre le rayon de la partie isolante sur le rayon du fil métallique).

Il convient de faire un rappel sur les différents types de micro-modification de substrats par SECM existants déjà dans la littérature, ainsi que sur leur mode d'obtention par cette technique.

Les domaines d'application sont très variés[4] et concernent aussi bien la gravure[5] que le dépôt de métaux,[6-11] de polymères conducteurs,[12-20] de matériaux inorganiques[21, 22] ou encore la fonctionnalisation par des molécules organiques ou biologiques,[23-28] … La modification de surface par SECM peut être réalisée suivant deux modes différents : le mode feedback ou le mode direct. Dans le mode feedback, un médiateur redox assure le relais entre la microélectrode, utilisée comme électrode de travail, et le substrat, alors que dans le mode direct, la microélectrode est utilisée comme contre-électrode.

Par exemple, le dépôt de lignes de polymères conducteurs a fait l'objet de nombreuses recherches, en particulier par l'équipe de Schuhmann[13]. Pour cela, ils utilisent le « mode direct » de la SECM qui consiste à utiliser l'ultramicroélectrode en contre-électrode. Le substrat est utilisé en électrode de travail. Il est nécessaire de garder une concentration élevée en monomères dans l'espace défini entre la microélectrode et le substrat. En appliquant un potentiel constant au substrat, le monomère disparaîtrait rapidement, ce qui entraînerait la formation d'un dépôt du polymère sur la surface entière du substrat. Schuhmann et al. ont alors proposé une technique qui consiste à appliquer une série de trois impulsions successives à un substrat d'or avec la microélectrode utilisée en contre-électrode (on n'est plus à potentiel constant). Par cette méthode de dépôt microstructuré de lignes de polypyrrole, Kranz et al. ont déposé un spot de polypyrrole dans l'intervalle de deux électrodes d'or[14]. Cela a été étendu au dépôt local de lignes de polypyrrole N-substitué[20], de polythiophène, et de polythiophène substitué en 3[17].

L'équipe de Schuhmann a également montré la possibilité de déposer des structures à trois dimensions de polypyrrole[16]. Ces « tours » ont une hauteur d'environ 140 µm et un diamètre de 40 µm. La distance entre la microélectrode et le substrat est contrôlée par la détection des forces de cisaillement. Cette technique permet de maintenir une distance exacte et constante entre la sonde et l'échantillon (basée sur une mesure d'atténuation des vibrations). La distance entre la sonde et le substrat et la géométrie de la microélectrode ont une influence sur la reproductibilité de ce genre de structure.

Plus récemment, Szunerits et al. ont déposé des spots de polypyrrole-oligonucléotide de taille micrométrique sur des surfaces conductrices par ce mode direct de la SECM[28].

Le « mode feedback » peut aussi être utilisé et consiste à placer une microélectrode au-dessus du substrat dans une solution contenant l'une des formes oxydée ou réduite d'une espèce électroactive, jouant le rôle de médiateur. La réaction électrochimique doit être confinée à la surface, les espèces électroactives générées à la microélectrode réagissent avec la surface du substrat, ou avec les espèces liées à cette surface.

L'équipe de Mandler a développé une nouvelle technique de dépôt par mode feedback, appelée « microwriting », basée sur la dissolution de la microélectrode[7]. En imposant un potentiel négatif à un substrat d'ITO, la microélectrode sert de réservoir de matière et est dissoute, elle va générer des ions $AuCl_4^-$ qui vont diffuser jusqu'au substrat pour y être réduits, et ainsi former un dépôt de structure microcristalline d'or.

Shohat et Mandler ont utilisé le microscope électrochimique afin de déposer des motifs d'hydroxyde de nickel sur des substrats de platine en créant un gradient de pH entre la sonde et la surface[21]. Ils ont utilisé une réaction électrochimique couplée à une consommation de protons, ce qui crée un gradient de pH entre la surface et la microélectrode. Les protons sont réduits uniquement sur la surface via une réaction électrochimique catalysée par le substrat de platine. L'augmentation du pH est alors générée par un processus d'oxydo-réduction : MV^{2+} est réduit en $MV^{+\cdot}$ (méthylviologène) à la microélectrode (mercure) puis diffuse jusqu'au substrat où il est régénéré par la réduction des protons, entraînant ainsi une augmentation locale du pH et donc le dépôt localisé de $Ni(OH)_2$.

En couplant le mode feedback à la détection des forces de cisaillement, Turyan et al. ont amélioré la résolution de dépôts localisés d'argent sur des substrats d'or[11]. La méthode de dépôt repose sur le transfert d'ions au travers d'une interface entre deux phases liquides immiscibles en utilisant une micropipette remplie d'argent comme microélectrode[10]. En utilisant la détection des forces de cisaillement, la distance entre la micropipette et le substrat est mieux définie et peut être diminuée, permettant ainsi un meilleur contrôle de la résolution et de la formation des micro-dépôts d'argent[11].

La résolution des motifs obtenus par SECM dépend de la taille et de la géométrie de la microélectrode, et de la distance à laquelle est placée la sonde au-dessus du substrat. Il faut également souligner que, jusqu'alors, dans la littérature, aucune modification de surface par des matériaux à base de silice n'a été réalisée électrochimiquement.

De plus, nous voulons générer le catalyseur de condensation OH^- directement entre l'UME et le substrat (sans utiliser de médiateur comme c'est le cas dans le « mode feedback »). Le « mode direct » de la SECM pourrait aussi être envisagé dans notre cas pour déposer localement des films à base de silice.

Nous expliquerons, au début de ce chapitre, la démarche expérimentale que nous avons suivie : le processus d'électrogénération de films à base de silice couplé à la SECM pour obtenir des dépôts localisés.

La fin de ce chapitre est consacrée à l'optimisation et à la caractérisation des différents types de dépôts localisés de silice obtenus par SECM.

II. Mode opératoire utilisé pour l'électro-dépôt localisé

Nous utilisons le mode feedback de la SECM (voir rappels sur le mode feedback au chapitre 2, paragraphe IV.2.1, pages 88-90) pour positionner l'ultramicroélectrode à une distance donnée du substrat. Pour cela, nous réalisons une courbe d'approche grâce à la réduction de l'oxygène (équation (4.1)) dans le mélange sol-gel de départ (aucune espèce électroactive n'étant ajoutée dans le milieu).

$$O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O \qquad \text{(Eq. 4.1)}$$

Un exemple de courbe d'approche est donné à la figure 4.2 (en traits pleins) obtenue en appliquant un potentiel réducteur de -0,5 V à l'ultramicroélectrode de platine pendant l'approche vers un substrat d'or dans le mélange sol-gel et en réduisant donc l'oxygène. Sur le graphe, est superposée la courbe théorique du mode feedback négatif (en pointillés) pour un RG égal à 10.

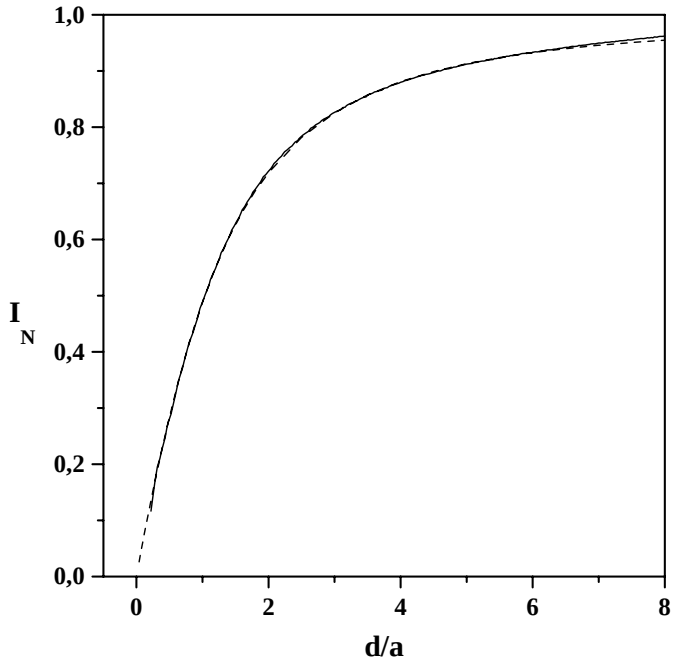


Figure 4.2 : Courbe d'approche SECM (en traits pleins) enregistrée à 0,1 µm s^{-1} et obtenue grâce à une ultramicroélectrode de platine de 25 µm de diamètre sur le substrat d'or dans un sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32. Le potentiel appliqué à l'UME est de -0,5 V. La courbe théorique du mode feedback négatif, pour RG = 10, y est superposée (en pointillés).

A partir de cette courbe d'approche, l'ultramicroélectrode est positionnée à la distance voulue en z.

Nous avons choisi de travailler avec le mélange sol-gel utilisé au chapitre 3 qui contient le précurseur silylé TEOS en présence du tensioactif CTAB. Il a en effet été démontré au chapitre précédent que la vitesse de formation des films à base de silice ordonnée était beaucoup plus élevée que pour ceux constitués de silice non-ordonnée[3] (voir comparaison des courbes EQCM de la figure 3.25 du paragraphe III.2.3) à la page 162). Dans ce cas, il paraît intéressant que les dépôts localisés de silice se fassent rapidement. Ainsi, nous aurons, pour la suite, recours au sol : $n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32$.

Trois montages expérimentaux ont ensuite été envisagés pour déposer localement des films à base de silice et sont schématisés à la figure 4.3. Dans la première configuration (A), l'UME de platine joue le rôle de contre-électrode, et le substrat celui d'électrode de travail. Une quasi-référence est placée dans le milieu (mode direct).

Dans le second cas (B), les positions sont inversées : l'UME est l'électrode de travail et le substrat, la contre-électrode. Une quasi-référence est placée dans le milieu.

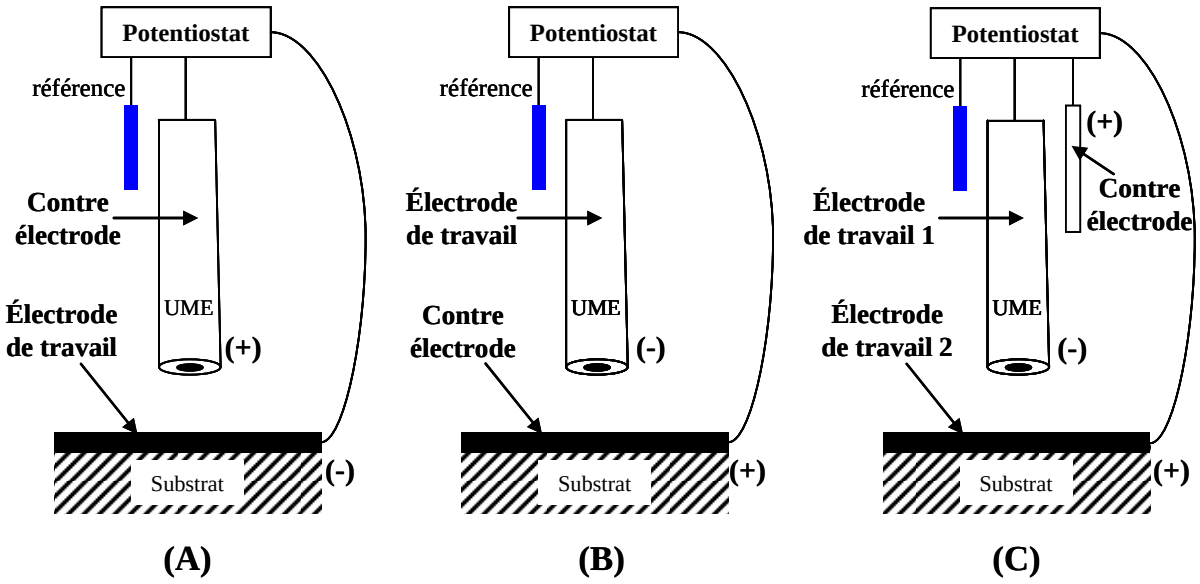


Figure 4.3 : Montages expérimentaux envisagés pour réaliser des électro-dépôts localisés de silice : (A) l'UME est utilisée en contre-électrode et le substrat en électrode de travail ; (B) l'UME est utilisée en électrode de travail et le substrat en contre-électrode ; (C) l'UME est utilisée en électrode de travail 1, le substrat en électrode de travail 2 et la contre-électrode est dans le milieu. Une quasi-référence est placée dans le milieu.

Enfin, dans la troisième configuration (C), deux électrodes de travail sont utilisées : l'UME est l'électrode de travail 1 et le substrat est l'électrode de travail 2. La contre-électrode et une quasi-référence sont placées dans le milieu (mode feedback).

II.1. Montage (A) : UME = CE et substrat = WE

Nous avons, dans un premier temps, testé le montage (A) qui nous paraissait le plus adapté pour notre objectif au vu des travaux réalisés par Schuhmann, par cette méthode expérimentale, pour le dépôt localisé de polypyrrole.

Dans le mode « direct », un montage à trois électrodes est nécessaire : le substrat d'or est ici l'électrode de travail, l'ultramicroélectrode de platine joue le rôle de contre-électrode et l'électrode de référence est une quasi-référence, comme le montre le schéma de la figure 4.4.A.

Plusieurs étapes mènent à la formation d'un dépôt :

- On utilise tout d'abord le mode feedback pour positionner l'ultramicroélectrode. Une fois la distance entre le substrat et l'UME définie, les connexions sont inversées et on applique une électrolyse à l'électrode d'or (substrat).
- Le dépôt obtenu est inattendu, c'est un film à base de silice inhomogène sur la surface d'or entière, illustré à la figure 4.4.B, avec un ensemble de « trous » (un trou principal avec des trous « satellites ») de tailles micrométriques à l'emplacement de l'ultramicroélectrode de platine.

Ce mode de dépôt a pour effet de générer des ions OH^- à l'interface électrode/solution sauf à l'endroit où se trouve l'UME, certainement car il se produit une réaction d'oxydation sur le platine en parallèle qui conduit à générer des ions H^+. La contre-électrode étant de très petite taille, une grande quantité de H^+ va être formée et donc empêcher la formation du dépôt de silice dans la zone où est placée l'ultramicroélectrode.

Le résultat n'est donc pas celui attendu mais pourrait être intéressant dans l'optique d'obtenir des films homogènes avec un « trou » à l'endroit où est placée l'ultramicroélectrode de platine. Ce point reste à optimiser et à développer.

Nous avons donc essayé les autres montages expérimentaux afin d'atteindre notre objectif d'électro-dépôts localisés de films à base de silice.

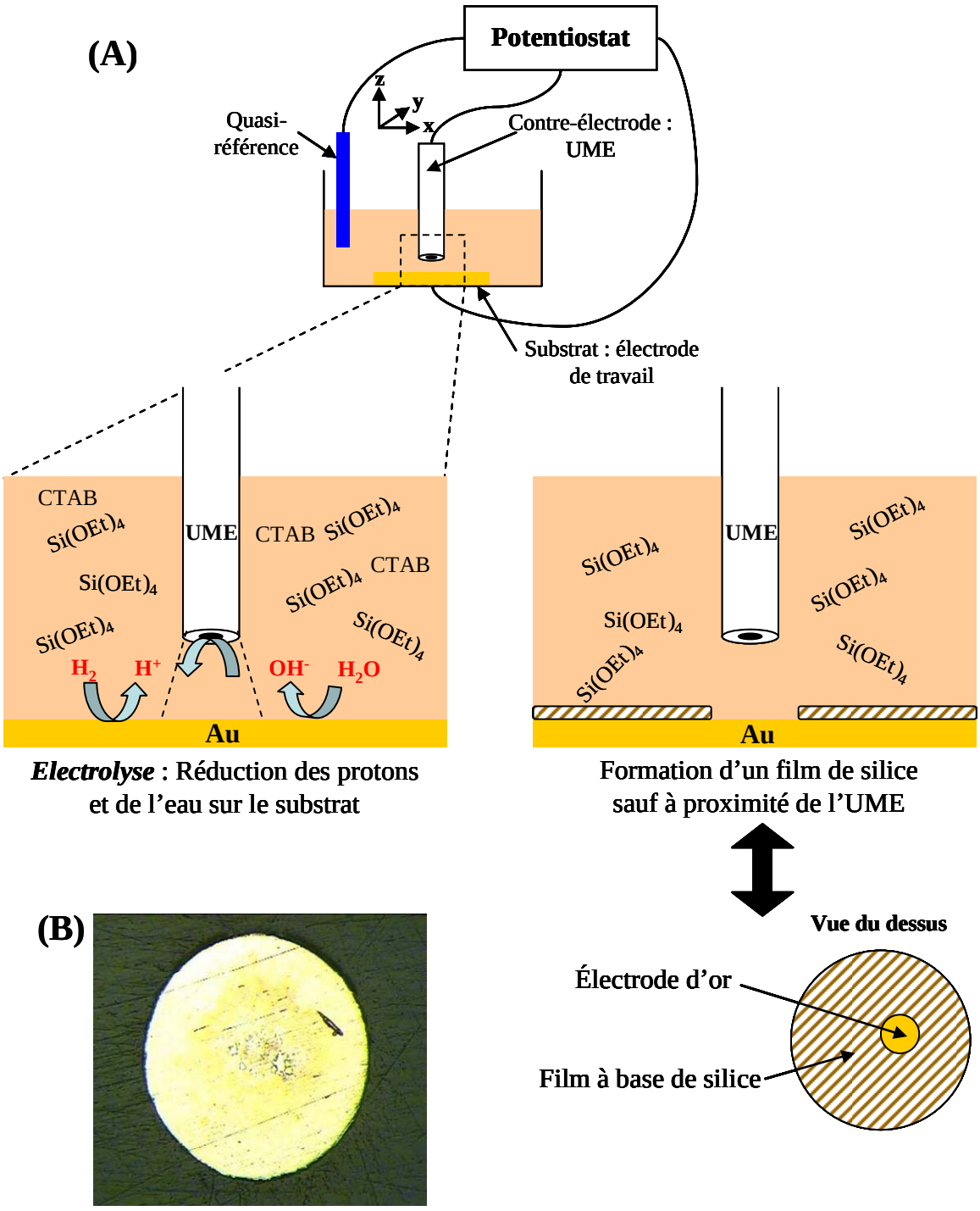


Figure 4.4 : (A) Schéma de principe de l'électro-dépôt localisé de films à base de silice par le mode direct de la SECM. (B) Photographie de microscopie optique d'un dépôt réalisé avec une UME de platine de 25 µm de diamètre (CE) placée à 50 µm d'une électrode d'or, en imposant -1,3 V pendant 1 s à l'or dans un sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32.

II.2. Montage (B) : UME = WE et substrat = CE, et montage (C) : UME = WE_1 et substrat = WE_2

Nous avons ensuite testé les second et troisième dispositifs expérimentaux qui consistent à utiliser l'UME en électrode de travail et le substrat en contre-électrode (montage B) ou en seconde électrode de travail (montage C). Après plusieurs séries de tests, nous avons réalisé qu'il n'était pas nécessaire de polariser le substrat (afin de favoriser la diffusion des ions OH^- vers le substrat) pour observer un dépôt localisé.

Nous avons donc utilisé un montage où l'UME joue le rôle d'électrode de travail et où la contre-électrode et la quasi-référence sont placées dans le milieu. Le substrat d'or n'est pas polarisé (figure 4.5.A).

L'ultramicroélectrode est placée à une distance choisie au-dessus du substrat grâce à la courbe d'approche réalisée dans le mélange sol-gel (par réduction de l'oxygène).

Plusieurs étapes sont nécessaires :

- Une fois la sonde positionnée, une électrolyse est appliquée à l'UME de platine. Ceci va avoir pour effet, de réduire les protons puis l'eau sur la surface de l'ultramicroélectrode, et de générer le catalyseur de condensation OH^- qui va diffuser vers le substrat d'or uniquement dans la couche de diffusion délimitée par l'UME de platine. Ainsi, les précurseurs silylés de départ vont se condenser sur la surface d'or sous la forme d'un disque de taille micrométrique.

- On obtient ainsi un dépôt localisé de silice sur le substrat de départ. Avant leur caractérisation, les échantillons sont rincés à l'eau puis séchés une nuit à l'étuve à 130 °C. Un exemple d'une série de dépôts localisés de films à base de silice, imagée par FESEM, est donné à la figure 4.5.B.

L'électrode de taille micrométrique est polarisée négativement et le film a tendance à se former sur la surface. Les ions OH^- peuvent diffuser vers le substrat et permettre d'électro-déposer des films à base de silice localement.

L'ultramicroélectrode utilisée pour réaliser tous les dépôts localisés de silice est une ultramicroélectrode de platine de 25 µm de diamètre. Le substrat est généralement une électrode d'or (une électrode d'or de 1 mm de diamètre entourée d'époxy ou une plaque d'or).

Il faut préciser que dans le cas de ce mode opératoire, les ions OH^- générés à l'ultramicroélectrode de platine n'interagissent pas de façon positive avec la surface du substrat, comme c'est le cas dans le « mode feedback ».

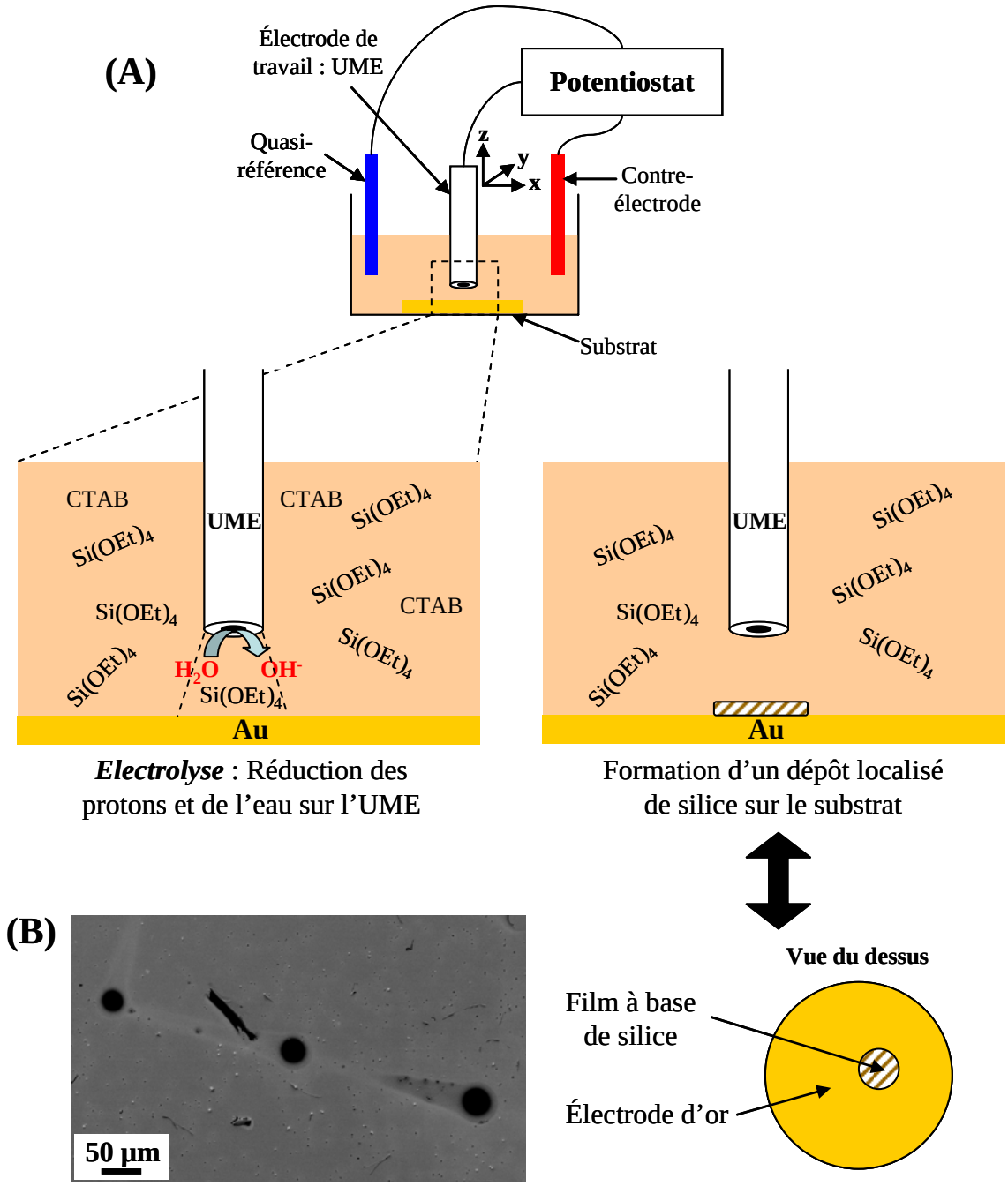


Figure 4.5 : (A) Schéma de principe de l'électro-dépôt localisé de films à base de silice par le mode feedback de la SECM. (B) Photographie FESEM d'une série de dépôts localisés obtenus en appliquant à une UME de platine (de 25 µm de diamètre), placée à 5 µm d'un substrat d'or, un potentiel réducteur de -0,9 V pendant 3 s dans un sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32.

III. Caractérisation des dépôts localisés de silice

Plusieurs paramètres vont avoir une forte influence sur le processus de dépôt localisé : la taille de l'UME, sa distance par rapport au substrat et les paramètres électrochimiques appliqués (potentiel et temps d'électrolyse). Nous avons étudié leur effet sur la taille, la morphologie et l'homogénéité des dépôts.

III.1. Influence des paramètres électrochimiques et de la distance de l'UME par rapport au substrat

Nous avons réalisé un grand nombre d'essais de dépôts localisés de films à base de silice. Trois facteurs ont été variés : la distance entre l'UME de platine et le substrat d'or (de 5 µm à 25 µm), le potentiel d'électrolyse (de -0,9 V à -1,1 V) et le temps d'électrolyse (de 3 s à 30 s). Les expériences choisies réalisées qui ont mené à la formation d'un dépôt de silice sont résumées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Tableau présentant les paramètres étudiés influençant la formation des dépôts localisés de silice : distance substrat/UME (platine de 25 µm de diamètre) et paramètres électrochimiques (potentiel et temps d'électrolyse). Les lettres A, B et C correspondent à la qualité du dépôt obtenu (A : bonne, B : moyenne et C : mauvaise). Les cases grisées correspondent aux dépôts analysés par FESEM et celles surlignées en noir à deux dépôts choisis et analysés plus précisément par la suite.

distance	à 5µm			à 10 µm			à 25 µm	
E / t	-0,9 V	-1,1 V	-1,3 V	-0,9 V	-1,1V	-1,3 V	-1,1 V	-1,3 V
3 s	dépôts A	dépôts A	dépôts C	/	/	/	/	dépôts A
5 s	/	dépôts A	/	/	dépôts A	dépôts C	/	dépôts A
10 s	/	dépôts B	/	/	dépôts A	dépôts C	dépôts B	dépôts A
15 s	/	dépôts C	/	/	dépôts A	dépôts C	/	/
20 s	/		/	dépôts A	dépôts B	dépôts C	dépôts B	dépôts A
30 s	/		/	/	dépôts B	dépôts C	dépôts B	dépôts A

Les cases grisées du tableau correspondent aux dépôts que nous avons analysés plus précisément par FESEM. Il a été confirmé par EDX que les différents dépôts obtenus étaient constitués de silice.

La qualité du dépôt est notée dans le tableau de A à C. La lettre A correspond à un dépôt de très bonne qualité : relativement fin et homogène, la lettre B à un dépôt de qualité moyenne et la lettre C à un dépôt de mauvaise qualité : épais, inhomogène et craquelé. Les types de dépôts A, B et C peuvent être illustrés par la figure 4.6 : les lignes a, b et c donnent un exemple de la qualité des dépôts notés A, B et C respectivement.

III.1.1). Influence de la distance UME/substrat

L'effet de la distance entre le substrat et l'ultramicroélectrode a été étudié sur plusieurs séries de micro-dépôts. La figure 4.6 présente l'observation en microscopie optique de trois séries de dépôts localisés obtenus pour des distances entre l'UME de platine et le substrat d'or variables : (a) 25 µm, (b) 20 µm et (c) 10 µm.

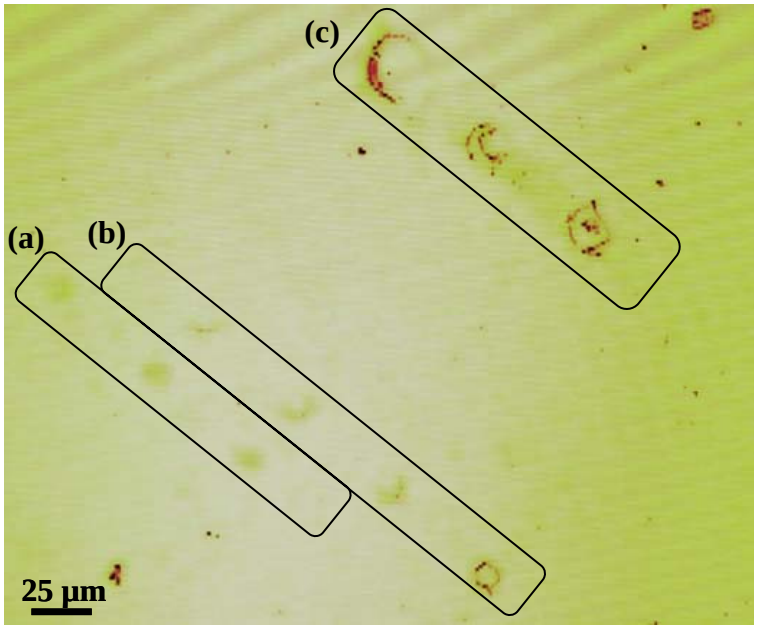


Figure 4.6 : Photographies de microscopie optique de série de dépôts localisés pour une distance entre l'ultramicroélectrode de platine (25 µm de diamètre) et le substrat d'or variable : (a) 25 µm, (b) 20 µm et (c) 10 µm. On applique -1,3 V pendant 30 s à l'UME dans un sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32.

On constate que plus l'ultramicroélectrode est proche du substrat, plus les dépôts sont inhomogènes. Les dépôts obtenus à 10 µm (c) ou à 20 µm (b) paraissent ne pas contenir de silice dans leur partie centrale mais uniquement dans une zone autour de l'endroit où était

positionnée l'UME. Par contre, les micro-dépôts formés sur l'or à une distance de 25 µm (a) sont homogènes et de taille régulière. Mais dans ce cas, le potentiel appliqué est plus réducteur et le temps d'électrolyse assez long.

III.1.2). Influence des trois paramètres

Dans le tableau 4.1, deux cases sont surlignées en noir. Les dépôts choisis sont de très bonne qualité et ont été obtenus dans des conditions de synthèse très différentes (distance et paramètres électrochimiques). Ces deux exemples ont été caractérisés par FESEM et sont illustrés à la figure 4.7.

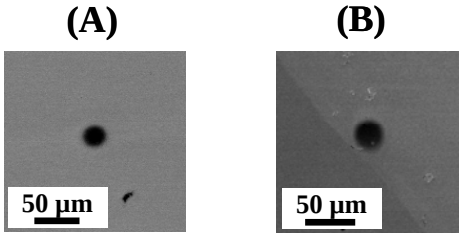


Figure 4.7 : Photographies FESEM de micro-dépôts obtenus avec une UME de platine (25 µm de diamètre) placée à (A) 5 µm et (B) 10 µm du substrat d'or à laquelle on a appliqué (A) -1,1 V pendant 3 s et (B) -0,9 V pendant 20 s dans un sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32.

Il apparaît par cet exemple qu'il est possible d'obtenir des dépôts localisés de silice, homogènes et réguliers, dans des conditions différentes. Ceci peut être expliqué à la figure 4.8 où sont représentés l'ultramicroélectrode et le substrat, séparés par la couche mince dans laquelle sont générés les ions OH^-.

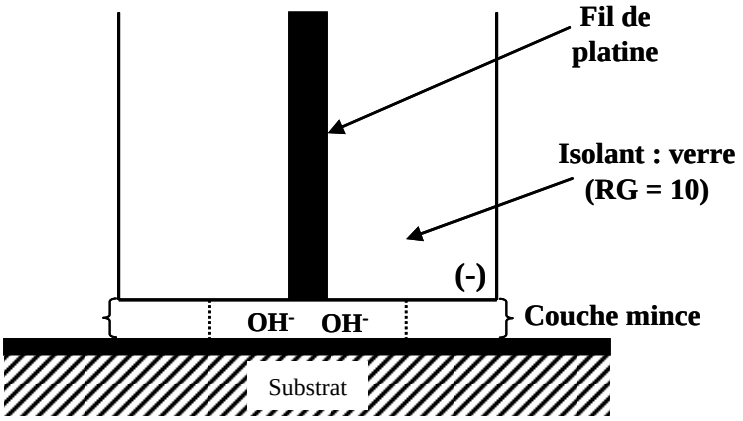


Figure 4.8 : Schématisation de l'ultramicroélectrode et du substrat séparés par une couche mince.

L'homogénéité des dépôts de silice est liée à la quantité du catalyseur OH^- produit dans le volume de la couche mince et cette quantité d'entités hydroxydes est elle-même dépendante des conditions électrochimiques appliquées (temps et potentiel d'électrolyse). Ces trois paramètres sont donc fortement reliés les uns aux autres.

Ainsi, si la distance entre l'ultramicroélectrode et le substrat augmente (volume plus important), il faut que la quantité d'ions OH^- électrogénérée augmente elle aussi, soit en abaissant le potentiel, soit en imposant une électrolyse plus longue. De même, si la distance UME/substrat est très faible, la quantité de catalyseur de condensation doit être diminuée en adaptant les paramètres électrochimiques (temps courts d'électrolyse et potentiels moins réducteurs).

La taille, l'homogénéité et la morphologie des dépôts dépendent donc de la combinaison des trois paramètres : temps et potentiel d'électrolyse et distance de l'UME par rapport au substrat, pour adapter la quantité de catalyseur de condensation dans un volume donné.

III.1.3). Influence du potentiel d'électrolyse

Nous voulons montrer l'influence du potentiel d'électrolyse appliqué sur la morphologie et la taille des micro-dépôts. La figure 4.9 présente les photographies FESEM de séries de dépôts localisés obtenus dans les mêmes conditions mais à des potentiels réducteurs différents. On applique à l'ultramicroélectrode de platine, placée à une distance de 10 µm du substrat d'or immergé dans le sol, une électrolyse à (A) -1,1 V et à (B) -1,3 V.

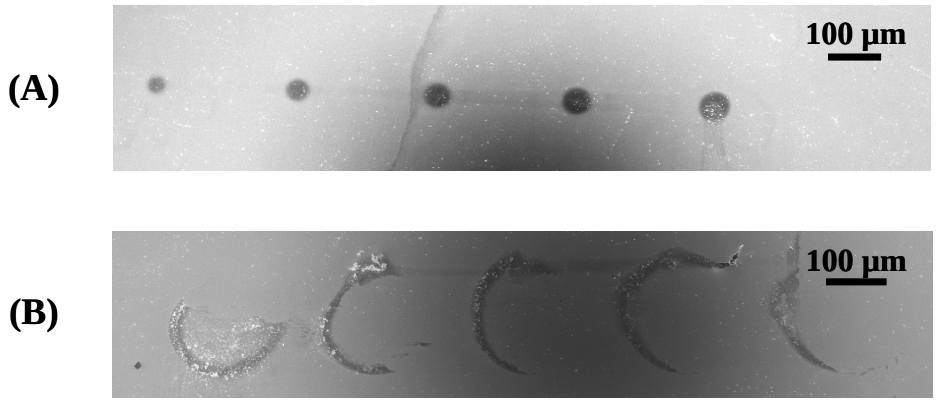


Figure 4.9 : Photographies FESEM de séries de dépôts localisés obtenus en appliquant, à une UME de platine (de 25 µm de diamètre) placée à 10 µm du substrat d'or, un potentiel réducteur de -1, 1 V (A) et -1,3 V (B) pendant 15 s dans un sol $n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32$.

Pour un potentiel réducteur appliqué de -1,1 V, les dépôts localisés de silice ont la forme de points homogènes et de taille relativement constante (de l'ordre de 30 µm à 50 µm de diamètre).

Par contre, si le potentiel est plus réducteur (-1,3 V), on constate que les dépôts sont de très mauvaise qualité, inhomogènes et creux dans leur partie centrale. Ceci peut s'expliquer par une quantité d'ions OH^- générée à l'UME trop importante dans la couche mince, et qui va détruire le film au fur et à mesure que celui-ci se forme. Ainsi, les ions OH^- diffusent en dehors de la couche mince et un dépôt se forme loin de la zone où se trouve l'ultramicroélectrode de platine.

Si la quantité du catalyseur OH^- générée est trop grande, il ne se forme pas de film localisé de silice homogène. Cette quantité doit être suffisante mais pas trop importante.

III.1.4). Epaisseur et texture d'un micro-dépôt de silice

Les dépôts localisés obtenus sont relativement homogènes et fins, et présentent peu ou pas de billes de silice, comme on peut le voir sur la figure 4.10.A. Nous avons estimé l'épaisseur d'un dépôt de silice en observant par FESEM un décollement du film dans sa partie centrale et en inclinant l'échantillon (figure 4.10.B).

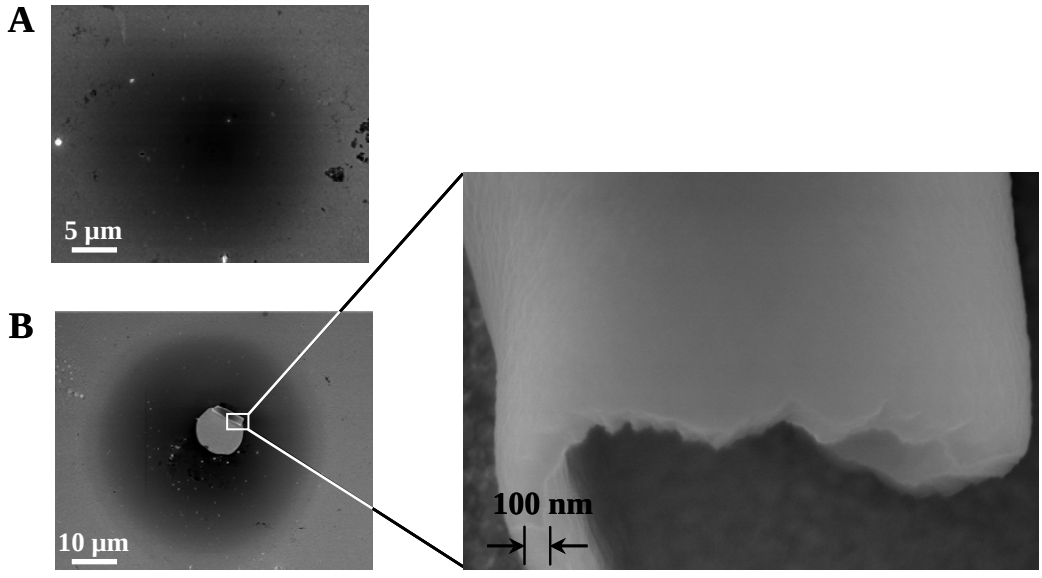


Figure 4.10 : Photographies FESEM d'un micro-dépôt obtenu avec une UME de platine (25 µm de diamètre) placée à 10 µm (A et B) du substrat d'or, à laquelle on a appliqué -1,1 V pendant 10 s dans un sol $n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32$.

Le dépôt est relativement homogène et son épaisseur est de l'ordre de 100 nm pour une électrolyse à -1,1 V pendant 10 s (à une distance de 10 µm du substrat d'or).

L'examen FESEM de la texture du substrat d'or et du dépôt de silice est présenté à la figure 4.11.A et B. La texture du dépôt du film à base de silice (image B) est semblable à celle de la surface d'or (image A). Le film, relativement fin, suit la morphologie du substrat d'or, on ne peut pas observer de différence significative.

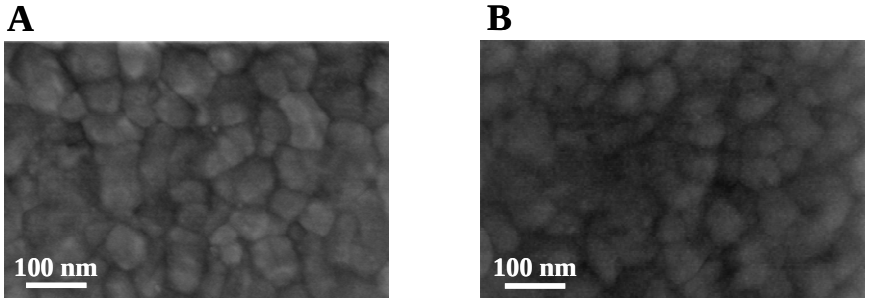


Figure 4.11 : Photographie FESEM de la texture (A) du substrat d'or et (B) du micro-dépôt obtenu avec une UME de platine (25 µm de diamètre) placée à 10 µm du substrat d'or, à laquelle on a appliqué -1,1 V pendant 10 s dans un sol $n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32$.

III.1.5). Taille des dépôts localisés de silice

Nous réalisons généralement des séries de plusieurs dépôts localisés de silice. Pour cela, l'ultramicroélectrode est positionnée par rapport au substrat (courbe feedback) pour le premier point d'une ligne et le système de positionnement de la SECM réalise les dépôts suivants automatiquement. La figure 4.12 présente une série de quatre dépôts localisés (a à d) caractérisés par FESEM.

On remarque que la taille des dépôts diminue (dépôts a à d) pour une série de points. Le substrat n'est pas parfaitement droit (horizontalement) même s'il a été réglé au mieux, il y a une faible inclinaison. De ce fait, la distance d change tout au long de la ligne (elle diminue pour l'exemple donné à la figure 2.12) mais les conditions électrochimiques restent les mêmes. La quantité d'ions OH^- est la même mais dans un volume plus grand, ce qui explique la diminution de la taille des dépôts de silice dans ce cas précis.

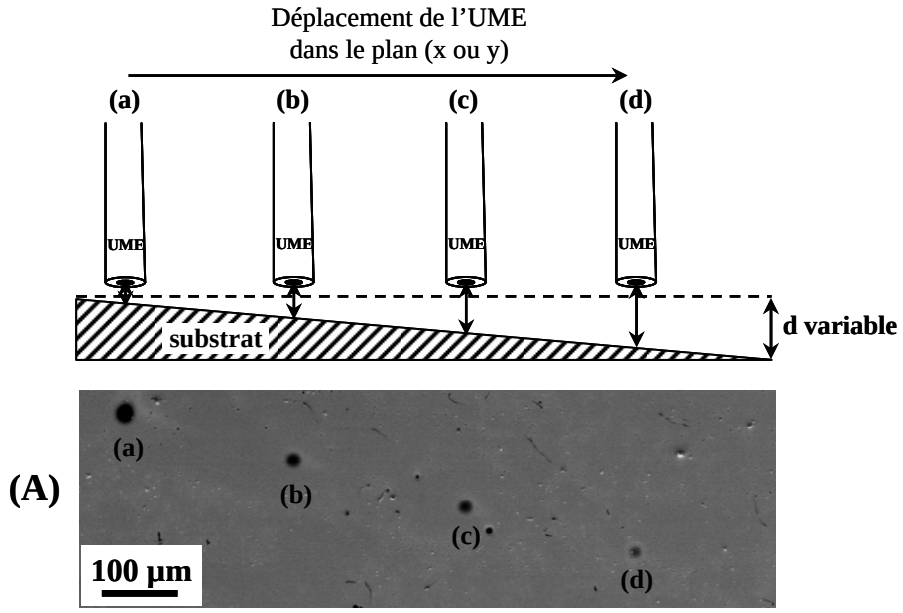


Figure 4.12 : Photographie FESEM d'une série de dépôts localisés (a-d) obtenus en appliquant, à une UME de platine (de 25 µm de diamètre) placée à 5 µm (pour le point a) du substrat d'or, un potentiel réducteur de (A) -0,9 V pendant 3 s dans un sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32.

La distance entre l'ultramicroélectrode et le substrat n'est donc pas parfaitement contrôlée. Il serait ici intéressant d'utiliser la détection des forces de cisaillement afin de maintenir une distance constante et exacte entre la sonde et l'échantillon. Ceci fait partie des prochains objectifs des dépôts localisés de silice et permettrait le contrôle parfait des trois facteurs importants.

III.1.6). Influence de la taille de l'UME de platine

Nous avons étudié l'influence de la taille de l'ultramicroélectrode de platine sur les dépôts localisés de silice obtenus. Trois ultramicroélectrodes de diamètres différents : 10 µm, 25 µm et 50 µm, ont été utilisées. Les dépôts de silice, caractérisés par microscopie optique et illustrés à la figure 4.13, ont été réalisés avec les mêmes paramètres électrochimiques, mais les distances UME/substrat varient selon la taille de l'ultramicroélectrode.

Il est à noter que la distance entre l'UME et le substrat d'or est, dans les trois cas, environ égale au diamètre de l'UME de platine.

On observe que pour les trois dépôts localisés, la taille du film obtenu est de l'ordre de grandeur du diamètre de l'ultramicroélectrode utilisée.

La taille des dépôts est donc proportionnelle à celle de l'ultramicroélectrode. Il serait intéressant de réaliser une étude plus approfondie sur ce facteur.

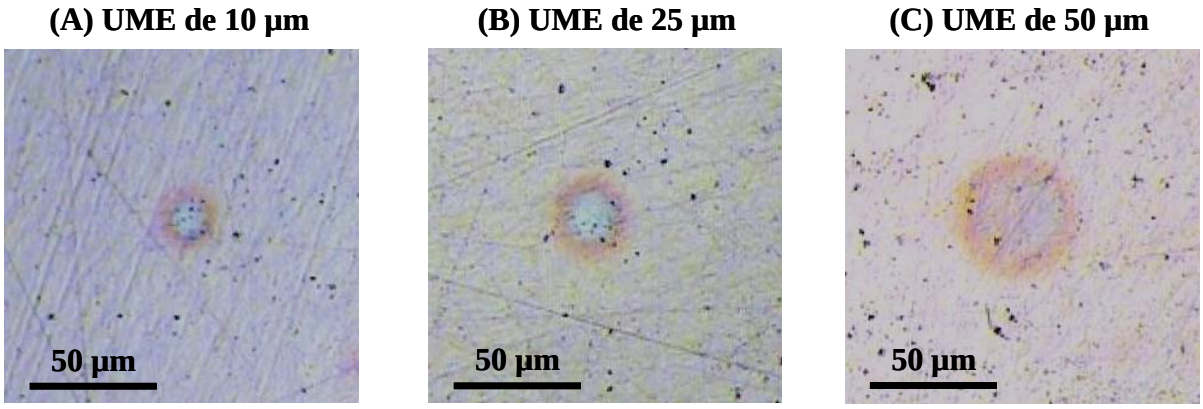


Figure 4.13 : Photographies de microscopie optique de dépôts localisés obtenus en appliquant un potentiel réducteur de -1,2 V pendant 60 s dans un sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32, à des UMEs de platine de diamètres différents : (A) 10 µm, (B) 25 µm et (C) 50 µm, placées, respectivement, à (A) 10 µm, (B) 30 µm et (C) 40 µm du substrat d'or.

III.2. Faisabilité des dépôts de silice

III.2.1). Lignes de silice

Des essais ont été réalisés afin de déposer sur or des lignes de silice comme on peut le voir à la figure 4.14. L'ultramicroélectrode de platine est déplacée au-dessus du substrat (ici, à 10 µm) à vitesse constante (1 µm s^{-1}) tout en lui appliquant un potentiel réducteur. La faisabilité est démontrée mais il conviendrait d'optimiser ce type de dépôt et d'en vérifier la tenue à long terme.

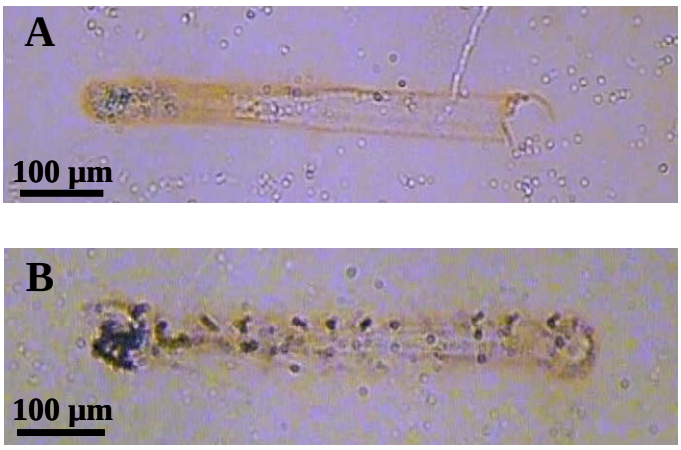


Figure 4.14 : Photographies de microscopie optique de lignes de silice obtenues en déplaçant une UME de platine (25 µm de diamètre) placée à 10 µm d'un substrat d'or et déplacée sur 500 µm à (A) 1 µm s^{-1} et (B) 20 µm s^{-1} tout en lui appliquant -1,1 V.

III.2.2). Influence de la nature du substrat

III.2.2).a). Substrats conducteurs

Des dépôts ont été réalisés sur des substrats d'or, d'ITO. Ceci démontre que des dépôts de films à base de silice peuvent être obtenus sur différents types de matériaux conducteurs.

III.2.2).b). Substrats isolants

Des micro-dépôts ont été obtenus sur un substrat isolant comme le prouve la figure 4.15 qui illustre l'observation par microscopie optique d'une série de dépôts localisés de silice sur un substrat de verre (avec une UME de platine placée à 25 µm du support).



Figure 4.15 : Photographie de microscopie optique d'une série de micro-dépôts de silice obtenus sur verre en appliquant à une UME de platine (25 µm de diamètre), placée à 25 µm du substrat, un potentiel réducteur de -1,3 V pendant 60 s dans un sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32.

Etant donné que le substrat n'est pas polarisé, les micro-dépôts de silice peuvent être réalisés sur des substrats isolants. Nous avons montré la faisabilité sur du verre mais elle pourrait être étendue à d'autres matériaux (plastique, …). Ceci est une grande originalité car aucun dépôt de silice n'était jusqu'alors possible par électrochimie sur de tels substrats. Cette étude reste cependant à optimiser.

IV. Conclusion

Le procédé d'électrogénération de films à base de silice couplé à la technique de microscopie électrochimique à balayage (SECM) permet d'électro-déposer des films localisés à base de silice sous forme de plots de taille micrométrique sur or.

Le diamètre des dépôts varie suivant les conditions de synthèse utilisées et est de l'ordre de la dizaine de micromètres.

La taille, l'homogénéité et la morphologie des dépôts dépendent fortement des trois paramètres principaux qui sont la distance entre l'ultramicroélectrode et le substrat, et les paramètres électrochimiques appliqués (potentiel et temps d'électrolyse). Nous avons montré que des dépôts homogènes pouvaient être obtenus dans différentes conditions de synthèse : lorsque la distance augmente, la quantité du catalyseur de condensation doit elle aussi augmenter (en modulant les paramètres électrochimiques). La quantité d'ions OH^- électrogénérée doit être adaptée à la distance entre l'ultramicroélectrode et le substrat (c'est-à-dire au volume de la couche mince).

Cependant, nous avons constaté que la distance UME/substrat était mal contrôlée du fait de l'inclinaison du substrat (même si celle-ci reste très faible), les dépôts ne sont donc pas parfaitement reproductibles. Il apparaît donc nécessaire, pour la suite de ce travail, d'utiliser la détection des forces de cisaillement (basée sur une mesure d'atténuation des vibrations) pour positionner précisément l'ultramicroélectrode par rapport au substrat et pouvoir ainsi maintenir cette distance exacte et constante pendant les électro-dépôts de silice. Nous pourrons obtenir des informations significatives sur, par exemple, la taille exacte des dépôts en fonction des paramètres appliqués.

Une grande partie de ce travail reste encore à approfondir et à compléter. Les dépôts de silice sont réalisés à partir d'un sol silylé contenant le tensioactif CTAB (qui mène à la formation de films de silice ordonnée sur une électrode de taille conventionnelle[3]), il serait donc intéressant d'analyser les dépôts localisés par MET afin de connaître l'organisation et la structure de ces matériaux.

De plus, nous avons montré la faisabilité des dépôts sur verre. Il conviendrait de caractériser plus précisément ces dépôts et de développer cet aspect sur d'autres types de substrats non conducteurs.

Le même approfondissement est nécessaire concernant la faisabilité de lignes de silice réalisées en déplaçant l'ultramicroélectrode au-dessus du substrat pendant l'électrolyse (en utilisant les forces de cisaillement). Il est également envisageable de réaliser des structures plus complexes de film à base de silice (quadrillage, …).

Références bibliographiques

1. Walcarius, A.; Sibottier, E., Electrochemically-induced deposition of amine-functionalized silica films on gold electrodes and application to Cu(II) detection in (hydro)alcoholic medium. *Electroanalysis* **2005,** 17, (19), 1716-1726.

2. Sibottier, E.; Sayen, S.; Gaboriaud, F.; Walcarius, A., Factors affecting the preparation and properties of electrodeposited silica thin films functionalized with amine or thiol groups. *Langmuir* **2006,** 22, (20), 8366-8373.

3. Walcarius, A.; Sibottier, E.; Etienne, M.; Ghanbaja, J., Electrochemically assisted self-assembly of mesoporous silica thin films. *Nature Materials* **2007,** 6, (8), 602-608.

4. Bard, A. J.; Mirkin, M. V., *Scanning electrochemical microscopy*. New-York, 2001; Vol. Chapitre 13 Mandler, D. p593.

5. Mandler, D.; Bard, A. J., Scanning electrochemical microscopy : the application of the feedback mode for high resolution copper etching. *J. Electrochem. Soc.* **1989,** 136, (10), 3143-3144.

6. Mandler, D.; Bard, A. J., A new approach to the high resolution electrodeposition of metals via the feedback mode of the scanning electrochemical microscope. *J. Electrochem. Soc.* **1990,** 137, (4), 1079-1086.

7. Meltzer, S.; Mandler, D., Microwriting of gold patterns with the scanning electrochemical microscope. *J. Electrochem. Soc.* **1995,** 142, (6), 82-84.

8. HeB, C.; Borgwarth, K.; Ricken, C.; Ebling, D. G.; Heinze, J., Scanning electrochemical microscopy: Study of silver deposition on non-conducting substrates. *Electrochim. Acta* **1997,** 42, (20-22), 3065-3073.

9. Amman, E.; Mandler, D., Local deposition of gold on silicon by the scanning electrochemical microscope. *J. Electrochem. Soc.* **2001,** 148, (8), 533-539.

10. Yatziv, Y.; Turyan, I.; Mandler, D., A new approach to micropatterning: Application of potential-assisted ion transfer at the liquid-liquid interface for the local metal deposition. *J. Am. Chem. Soc.* **2002,** 124, (20), 5618-5619.

11. Turyan, I.; Etienne, M.; Mandler, D.; Schuhmann, W., Improved resolution of local metal deposition by means of constant distance mode scanning electrochemical microscopy. *Electroanalysis* **2005,** 17, (5-6), 538-542.

12. Wuu, Y. M.; Fan, F. R. F.; Bard, A. J., High resolution of polyaniline on platinum with the scanning electrochemical microscope *J. Electrochem. Soc.* **1989,** 136, (3), 885-886.

13. Kranz, C.; Ludwig, M.; Herrmann, E.; Schuhmann, W., Lateral deposition of polypyrrole lines by means of the scanning electrochemical microscope. *Adv. Mat.* **1995,** 7, (1), 38-40.

14. Kranz, C.; Ludwig, M.; Herrmann, E.; Schuhmann, W., Lateral deposition of polypyrrole lines over insulating gaps. Towards the development of polymer-based electronic devices. *Adv. Mat.* **1995,** 7, (6), 568-571.

15. Borgwarth, K.; Ricken, C.; Ebling, D. G.; Heinze, J., Surface characterization and modification by the scanning electrochemical microscope (SECM). *Berchte der Bunsen-Gesellschaft* **1995,** 99, (11), 1421-1426.

16. Kranz, C.; Gaub, H. E.; Schuhmann, W., Polypyrrole towers grown with the scanning electrochemical microscope. *Adv. Mat.* **1996,** 8, (8), 634-637.

17. Schuhmann, W.; Kranz, C.; Wohlschlager, H.; Strohmeier, J., Pulse technique for the electrochemical deposition of polymer films on electrode surfaces. *Biosensors and Bioelectronics* **1997,** 12, (12), 1157-1167.

18. Zhou, J.; Wipf, D. O., Deposition of conducting polyaniline with the scanning electrochemical microscope *J. Electrochem. Soc.* **1997,** 144, (4), 1202-1207.

19. Borgwarth, K.; Rohde, N.; Ricken, C.; Hallensleben, M. L.; Mandler, D.; Heinze, J., Electroless deposition of conducting polymers using the scanning electrochemical microscope. *Adv. Mat.* **1999,** 11, (14), 1221-1226.

20. Kranz, C.; Wittstock, G.; Wohlschlager, H.; Schuhmann, W., Imaging of microstructured biochemically active surfaces by means of scanning electrochemical microscopy. *Electrochimica Acta* **1997,** 42, (20-22), 3105-3111.

21. Shohat, I.; Mandler, D., Deposition of nickel hydroxide structures using the scanning electrochemical microscope. *J. Electrochem. Soc.* **1994,** 141, (4), 995-999.

22. Turyan, I.; Krasovec, U. O.; Orel, B.; Saraidorov, T.; Reisfeld, R.; Mandler, D., "Writing-Reading-Erasing" on tungsten oxide films using the scanning electrochemical microscope. *Adv. Mat.* **2000,** 12, (5), 330-333.

23. Shiku, H.; Takeda, T.; Yamada, H.; Matsue, T.; Uchida, I., Microfabrication and characterization of diaphorase-patterned surfaces by scanning electrochemical microscopy. *Anal. Chem.* **1995,** 67, (2), 312-317.

24. Shiku, H.; Uchida, I.; Matsue, T., Microfabrication of alkylsilanized glass substrate by electrogenerated hydroxyl radical using scanning electrochemical microscopy. *Langmuir* **1997,** 13, (26), 7239-7244.

25. Wittstock, G.; Schuhmann, W., Formation and imaging of microscopic enzymatically active spots on an alkanethiolate-covered gold electrode by scanning electrochemical microscopy. *Anal. Chem.* **1997,** 69, (24), 5059-5066.

26. Turyan, I.; Matsue, T.; Mandler, D., Patterning and characterization of surfaces with organic and biological molecules by the scanning electrochemical microscope. *Anal. Chem.* **2000,** 72, (15), 3431-3435.

27. Wilhelm, T.; Wittstock, G., Localised electrochemical desorption of gold alkanethiolate monolayers by means of scanning electrochemical microscopy (SECM). *Mikrochim. Acta* **2000,** 133, (1), 1-9.

28. Fortin, E.; Mailley, P.; Lacroix, L.; Szunerits, S., Imaging of DNA hybridization on microscopic polypyrrole patterns using scanning electrochemical microscopy (SECM): the HRP bio-catalyzed oxidation of 4-chloro-1-naphthol. *The Analyst* **2006,** 131, (2), 186-193.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Au cours de ce travail, nous avons étudié le processus de synthèse d'électrogénération de films à base de silice fonctionnalisée et/ou mésostructurée ainsi que leurs applications en électrochimie analytique.

Dans un premier temps, nous avons montré qu'il était possible d'électro-déposer des films à base de silice fonctionnalisée par des groupements amine ou thiol sur des électrodes d'or à partir d'un sol contenant le mélange des précurseurs silylés TEOS/APTES ou TEOS/MPTMS (pour un rapport 90:10 optimal). L'utilisation d'une monocouche auto-assemblée partielle de MPTMS permet une très bonne adhésion du film silicaté sur la surface d'or en jouant le rôle de « colle moléculaire ».

Les propriétés et les caractéristiques des films formés dépendent des paramètres électrochimiques appliqués (temps et potentiel d'électrolyse). Des caractérisations électrochimiques (par voltampérométrie cyclique) et morphologiques (par MEB et AFM) ont montré qu'en augmentant le temps d'électrolyse ou en appliquant un potentiel plus réducteur (on génère une plus grande quantité d'ions OH^- à l'interface électrode/solution), les films sont plus épais et moins perméables.

Nous avons mis en évidence par des mesures EQCM et AFM *in situ* que le mécanisme d'électro-dépôt des films est caractérisé par deux étapes successives de vitesse différente. A une étape initiale de dépôt lent et régulier succède une croissance bien plus rapide du film qui devient plus rugueux et macroporeux. Le paramètre principal qui gouverne cette transition entre processus lent et rapide semble être la quantité de catalyseur OH^- électrogénérée plutôt que la vitesse à laquelle celui-ci a été produit, ce dernier paramètre contrôlant, quant à lui, le temps nécessaire pour que la transition ait bien lieu.

La nature de l'organosilane influe sur la vitesse d'électro-dépôt des films. Le dépôt d'un film épais demande plus de temps dans le cas de l'électrogénération de films à base de silice fonctionnalisée par des groupements amine que par des groupements thiol (dû au caractère basique du groupement amine).

La morphologie des films est en bon accord avec le mécanisme particulaire de polycondensation, indépendamment du type de groupement fonctionnel incorporé dans le matériau final. La perméabilité au sein des films électro-déposés a été caractérisée

quantitativement par voltampérométrie en mode hydrodynamique et par microscopie électrochimique à balayage (SECM).

Les électrodes modifiées par des films silicatés fonctionnalisés par des groupements amine ont été appliquées à la détection voltampérométrique de Cu^{2+} après préconcentration. Ces électrodes permettent la détection des ions cuivriques pour des concentrations comprises entre 5×10^{-7} M et 10^{-5} M et présentent l'avantage d'être utilisables en milieux alcoolique et hydroalcoolique. Ces nouveaux capteurs sont prometteurs pour des applications électroanalytiques.

Dans un second temps, nous avons montré qu'en introduisant un tensioactif (CTAB) dans le sol de synthèse, il était possible d'électrogénérer des films à base de silice mésoporeuse de structure hexagonale avec les pores orientés perpendiculairement par rapport au substrat (ce qui est difficile à obtenir par d'autres techniques). L'électrochimie induit à la fois la polycondensation des précurseurs silylés par le contrôle local du pH à l'interface électrode/solution et également l'auto-assemblage du tensioactif sur la surface de l'électrode.

Le processus d'électro-dépôt sol-gel en présence de CTAB est beaucoup plus rapide que celui effectué en absence de tensioactif, ce qui suggère un mécanisme de croissance coopératif, en accord avec ce que l'on connaît pour la synthèse de structures mésoporeuses organisées.

La méthode d'électro-dépôt de films à base de silice ordonnée est très simple, rapide et ne demande aucun prétraitement ou modification du substrat, et peut être appliquée sur différents types de supports : électrodes d'or, d'ITO, de carbone, de cuivre ou de platine, mais également sur des substrats bien spécifiques, comme par exemple des surfaces non planes, des fibres ou des fils métalliques, ou bien encore des substrats hétérogènes composés de parties conductrices et isolantes.

Nous avons montré que les films électrogénérés de silice ordonnée pouvaient être fonctionnalisés par des groupements organiques (amine ou thiol). Les électrodes modifiées par des films de silice ordonnée et fonctionnalisée par des groupements amine s'avèrent être des capteurs électrochimiques de Cu^{2+} beaucoup plus sensibles que leurs homologues non-ordonnés. Les limitations diffusionnelles au sein des films sont faibles (dues à l'orientation favorable des pores) et les vitesses de transfert de matière sont ainsi plus rapides, ce qui paraît prometteur pour d'autres applications.

Le processus de dépôt des films permet d'obtenir pour des temps courts d'électrolyse un film fin ordonné recouvrant de manière homogène la surface de l'électrode, alors que des temps de dépôt trop longs induisent la formation d'un sous-produit d'agrégats de billes de silice due au ions OH^- (catalyseur de condensation) restant dans l'épaisseur de la couche de diffusion quand l'électrolyse est terminée.

Enfin, dans un dernier chapitre, nous avons proposé une approche préliminaire visant à appliquer le processus d'électrogénération, couplé à la technique de microscopie électrochimique à balayage (SECM), pour électro-déposer des films localisés à base de silice sous forme de plots de taille micrométrique sur or. Nous avons démontré l'influence de trois paramètres principaux (distance entre l'ultramicroélectrode et le substrat, et paramètres électrochimiques appliqués : potentiel et temps d'électrolyse) sur la taille, l'homogénéité et la morphologie des dépôts formés. La quantité d'ions OH^- électrogénérée doit être adaptée à la distance entre l'ultramicroélectrode et le substrat (c'est-à-dire au volume de la couche mince les séparant). Une grande partie de ce travail reste cependant à optimiser du fait que la distance entre la microélectrode et le substrat est souvent mal contrôlée.

Au niveau des perspectives de fonctionnalisation, on pourrait concevoir l'incorporation de groupements fonctionnels plus sophistiqués (macrocycles, …) qui reste à ce jour délicate et peu développée. De nouveaux champs d'applications seraient ouverts visant entre autre à une reconnaissance sélective d'ions métalliques (comme par exemple, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} ou Co^{2+}). Dans ce contexte, une fonctionnalisation des films à base de silice (non)ordonnée par des groupements de type cyclame pourrait être envisagée, soit par (co)condensation ou soit par greffage post-synthèse, à partir de précurseurs silylés correspondants et susceptibles d'entrer dans un protocole de fonctionnalisation de matériaux siliciques.

En ce qui concerne l'électrogénération de films à base de silice ordonnée sur électrode, il serait nécessaire de faire varier les conditions de synthèse, comme par exemple la composition du mélange sol-gel de départ afin de définir les domaines et les limites de la méthode (concentration en CTAB, rapport $EtOH/H_2O$, longueur de chaîne du tensioactif, …). Par exemple, nous utilisons un sol au rapport molaire $n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32$, et les concentrations largement inférieures ou supérieures en CTAB n'ont pas été étudiées. La variation de la

longueur de la chaîne du tensioactif et même de sa nature (utilisation d'un copolymère triblock, Pluronic F127, P123, …) pourraient être envisagées. Différents types de structures seraient peut être obtenus. Il faudrait également réaliser une étude plus fine concernant le rapport $EtOH/H_2O$ (que nous avons commencé dans ce travail pour deux cas limites) dans le sol de synthèse.

Enfin, il serait envisageable d'électrogénérer des films fins à base de matériaux autres que de la silice, comme par exemple TiO_2.

Des études complémentaires sont nécessaires concernant l'électro-dépôt localisé de films à base de silice. L'utilisation de la détection des forces de cisaillement (basée sur une mesure d'atténuation des vibrations) sera indispensable et permettra de maintenir une distance exacte entre le substrat et l'ultramicroélectrode. Ainsi, la taille et la résolution des dépôts seront contrôlées précisément et les caractérisations plus pertinentes.

De même, il serait intéressant d'analyser les dépôts localisés par MET afin de connaître l'organisation et la structure de ces matériaux qui sont synthétisés à partir d'un sol qui contient l'agent directeur de structure CTAB (et qui donne lieu à l'électro-dépôt de films de silice ordonnée sur une électrode de taille conventionnelle).

De plus, un approfondissement est nécessaire pour la faisabilité des lignes de silice, des dépôts sur des substrats isolants, et pour envisager des structures plus complexes (quadrillage, …).

Annexes.

Methodes et techniques d'analyse des films électrogénérés à base de silice

Annexes. Méthodes et techniques d'analyse des films électrogénérés à base de silice

I. Les différents types d'électrodes de travail utilisées

I.1. Les électrodes d'or

Différents types d'électrodes de travail d'or ont été utilisés en fonction du mode de synthèse, de l'application, des caractérisations et des techniques d'analyse des films choisis.

I.1.1). Les microdisques

Deux types de microdisques d'or sont utilisés.

Les premiers sont des microdisques d'or commerciaux (Metrohm) constitués d'une surface d'or de 4 mm de diamètre entourée de téflon.

Les seconds sont des microdisques « faits maison » constitués de fils d'or de 1 mm de diamètre scellés dans des cylindres de résine époxy et polis mécaniquement.

Les surfaces d'or sont polies entre chaque dépôt de films. Un premier polissage grossier est réalisé avec du papier de carbure de silice (4000) puis, suit un polissage plus fin sur tissu avec une suspension de particules polycristallines de diamant de 3 µm, et dans l'ordre, des suspensions de particules d'alumine de 1 µm, 0,3 µm et 0,05 µm, afin de laisser une surface propre et d'enlever les rayures. Les surfaces d'or sont ensuite rincées dans l'eau, dans l'éthanol et l'eau sous ultrasons, puis séchées à l'air comprimé.

Ces types d'électrodes ont été utilisés principalement pour toutes les analyses et caractérisations électrochimiques en solution des films préalablement électro-déposés sur la surface de l'électrode.

I.1.2). Les électrodes d'or à usage unique : Au-CDtrodes

Un système d'électrode à partir d'or provenant de Disques Compacts (CD) a été conçu[1-3]. La fine couche d'or présente sur le CD peut être utilisée en électrochimie[1, 3-5]. C'est en effet une source d'or peu coûteuse qui permet une production d'électrodes d'or en grandes quantités par le biais d'une mise en œuvre simple et compatible avec différents types d'analyses de surface (MEB, AFM, XPS, …).

La préparation d'une Au-CDtrode nécessite plusieurs étapes illustrées à la figure A.1.

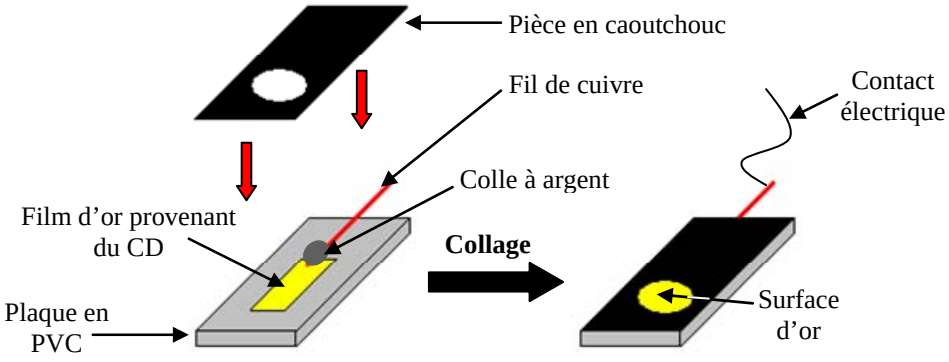


Figure A.1 : Schéma décrivant la préparation d'une Au-CDtrode.

Un morceau de film d'or, préalablement décollé du CD (CD provenant de Prostudio, MAM Licensed Technology of MITSUI Chemicals, Inc., E.U.) et découpé, est collé sur une plaque de PVC à l'aide d'un adhésif double face. Un fil de cuivre recouvert de colle à argent permet d'établir un contact électrique avec l'or. Puis, une pièce en caoutchouc (aux mêmes dimensions que celles la plaque) est collée sur cette dernière de manière à assurer l'étanchéité du dispositif. On obtient ainsi une électrode avec une surface d'or circulaire de 9 mm de diamètre.

Avant utilisation des électrodes, un nettoyage de la surface d'or est nécessaire afin d'enlever la couche de polymère qui protégeait la zone sensible du CD. On procède à un nettoyage chimique à l'acide nitrique concentré 65 % dont l'efficacité est illustrée à la figure A.2.

Comme le montre la figure A.2.B, la surface des Au-CDtrodes présente une géométrie particulière constituée par une succession régulière de bandes de 1 µm de large séparées par une base de 500 nm, l'épaisseur de la tranche étant de 100 nm.

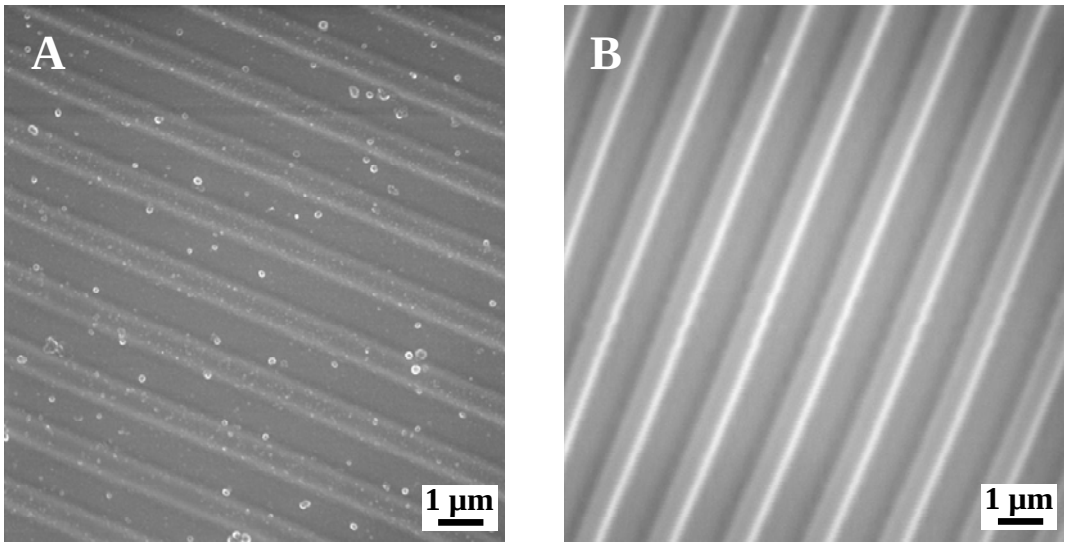


Figure A.2 : Photographies MEB de la surface d'or de l'Au-CDtrode A) avant et B) après l'étape de nettoyage à HNO_3.

I.1.3). Les plaques d'or

Des plaquettes d'or de 25 mm sur 25 mm ont été préparées en suivant un protocole existant dans la littérature[6-8]. Il s'agit de pulvériser de l'or sur une plaque de verre préalablement greffée par du mercaptopropyltriméthoxysilane, MPTMS, (silanisation par condensation avec les groupements silanol présents à la surface du verre) permettant ainsi une bonne adhésion entre l'or et la surface de verre (due à la forte affinité qu'il existe entre les atomes de soufre et d'or[9]). Ce principe est illustré à la figure A.3.

Le mode opératoire utilisé est décrit ci-après. Les plaques de verre sont tout d'abord nettoyées dans une solution « Piranha » (mélange H_2O_2 30 %/H_2SO_4 concentré 1:4) chauffée à 70 °C pendant 20 minutes. Elles sont rincées à l'eau et séchées à 100 °C pendant 10 minutes.

La silanisation des plaques de verre par le MPTMS se fait à reflux dans une solution contenant 51 mL de 2-propanol, 1 mL d'eau et 952 µL de MPTMS pendant 10 minutes. Les plaques sont rincées au solvant puis séchées à 100 °C. Cette opération est réalisée deux fois.

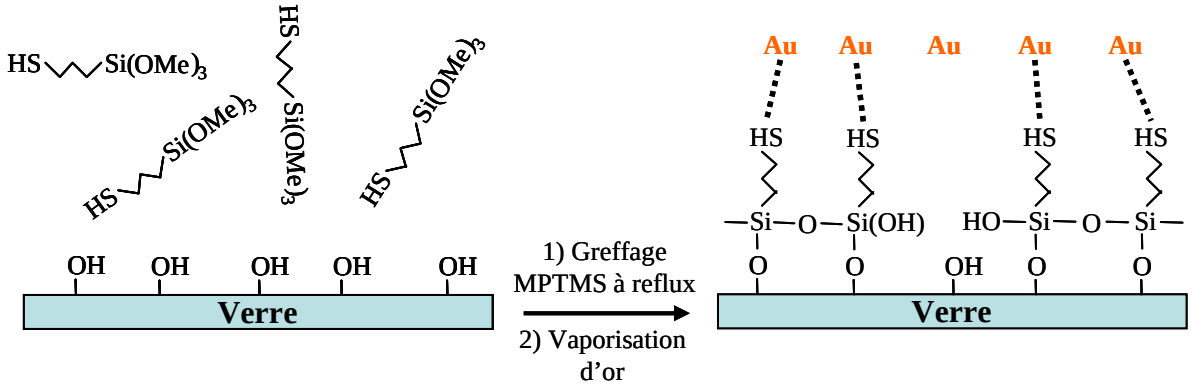


Figure A.3 : Schéma du principe d'obtention de plaques d'or par silanisation de plaques de verre.

Enfin, de l'or est déposé sur chaque plaque par pulvérisation cathodique (à 20 mA pendant 3 × 180 s). Le métalliseur utilisé est Bio-Rad Microscience Division, SC502.

On obtient ainsi des électrodes d'or sous la forme de plaques de 25 mm × 25 mm de surface régulière. Le contact électrique est obtenu en collant, avec de la colle à argent conductrice, un fil de cuivre dans un coin de la plaquette. Ces électrodes sont utiles pour les analyses par DRX, MET ou encore AFM des films de silice électro-déposés.

I.2. Les autres types d'électrodes

I.2.1). Electrode de carbone vitreux

L'électrode de carbone utilisée est une plaque de carbone vitreux de 2,6 g par 25 mm × 25 mm pour 3 mm d'épaisseur. Elle est de type II et provient de Alfa Aesar.

Après chaque utilisation, l'électrode de carbone vitreux est polie sur tissu de polissage par une suspension de particules d'alumine de 0,05 µm puis rincée à l'éthanol et à l'eau, et séchée.

I.2.2). Electrodes d'ITO

Les électrodes d'ITO (oxyde d'indium-étain) sont des plaques à usage unique de 25 mm × 25 mm pour 1 mm d'épaisseur dont la résistivité de surface est de 6 ± 2 Ω. Elles proviennent de Delta Technologies (Stillwater, MN, USA).

I.2.3). Electrode de cuivre

L'électrode de cuivre utilisée est un cylindre de cuivre de 2 cm de diamètre dont on polit la surface entre chaque utilisation suivant la même procédure que pour les microdisques d'or (polissages grossier et fins).

I.3. Les ultramicroélectrodes

Le terme ultramicroélectrodes (UME) désignent des électrodes de plus petites surfaces (de l'ordre du μm^2) que celles des électrodes indicatrices usuelles (de l'ordre du mm^2). L'avantage des ultramicroélectrodes est de permettre d'obtenir un régime de diffusion stationnaire à une électrode immobile, c'est-à-dire sans que le système électrochimique soit en régime de convection. Ceci est possible car à une UME, la diffusion est sphérique ou hémisphérique (figure A.4.A). La densité de courant est alors plus grande qu'en diffusion plane. Les phénomènes non faradiques sont diminués et la chute ohmique devient très faible.

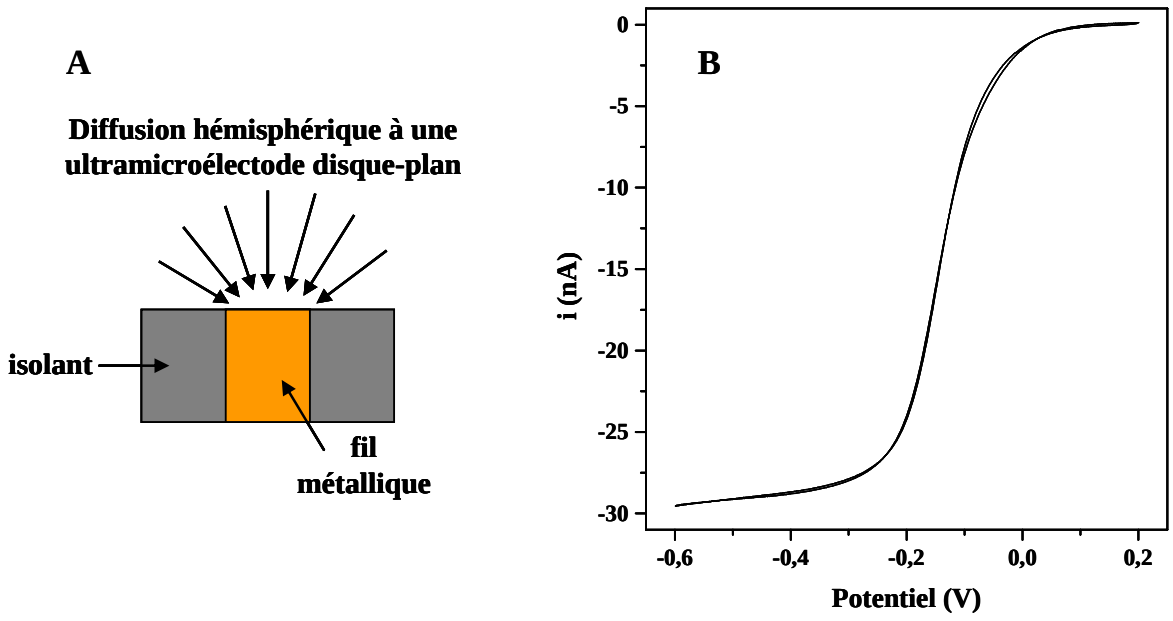


Figure A.4 : (A) Direction des flux de diffusion à une ultramicroélectrode. (B) Voltampérogramme cyclique enregistré dans une solution de $Ru(NH_3)_6^{3+}$ 5 mM (+ $NaNO_3$ 0,1 M) à une ultramicroélectrode de platine (25 µm de diamètre). Vitesse de balayage : 20 mV s^{-1}.

La voltampérométrie cyclique appliquée aux ultramicroélectrodes conduit à l'obtention de courbes i = f(E) sigmoïdales (figure A.4.B), ce qui est dû à l'établissement d'un régime de diffusion stationnaire.

I.3.1). Les ultramicroélectrodes de fibres de carbone

Les fibres de carbone utilisées sont des ultramicroélectrodes de 7 à 8 µm de diamètre (SGL Technik, GmbH, Meitingen, Germany).

Pour les utiliser en électrochimie, on réalise d'abord un contact entre la fibre et un fil de cuivre au moyen d'une colle de graphite colloïdal. L'ensemble est alors inséré dans un capillaire de verre. L'extrémité du capillaire opposée à la fibre de carbone est bouchée avec de la résine époxy pour maintenir le contact stable.

Puis, le capillaire qui contient la fibre est étiré pour réduire son diamètre à une extrémité. L'étirage est réalisé horizontalement à l'aide d'une étireuse à micropipettes (SUTTER - P2000) par l'action d'un laser qui chauffe localement. Nous obtenons ainsi deux capillaires étirés de forme coniques dont l'un contient la fibre de carbone.

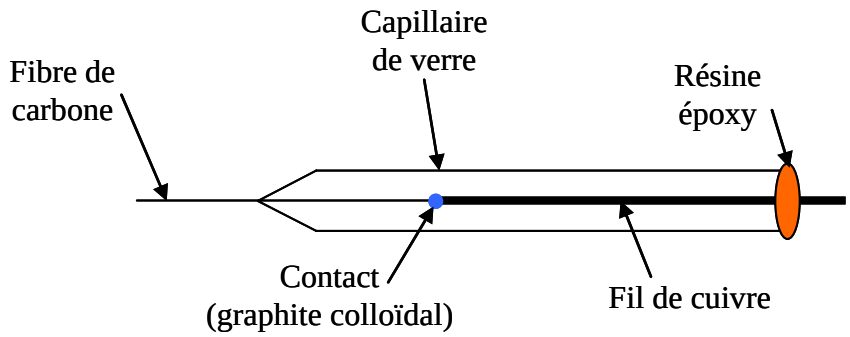


Figure A.5 : Schéma d'une ultramicroélectrode cylindrique constituée d'une fibre de carbone.

On obtient ainsi une ultramicroélectrode constituée par une fibre de carbone comme illustrée à la figure A.5. Ce type d'électrode nous est utile pour réaliser des électro-dépôts et également en microscopie électrochimique à balayage (sonde).

I.3.2). Les ultramicroélectrodes de platine

Une ultramicroélectrode est constituée d'un fil conducteur de platine de diamètre variable (10, 25 ou 50 µm) inséré dans une gaine isolante en verre. Une illustration d'une telle électrode est donnée à la figure A.6.

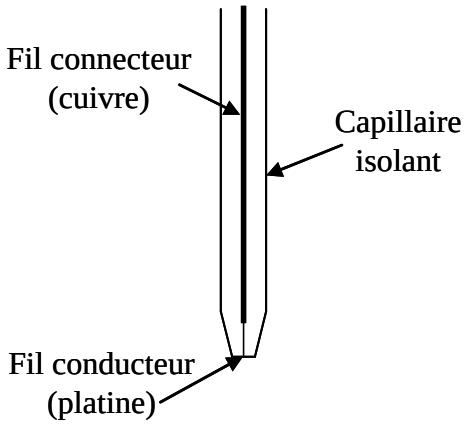


Figure A.6 : Schéma d'une ultramicroélectrode de platine disque-plan insérée dans un capillaire de verre.

Dans notre cas, ces ultramicroélectrodes sont fabriquées au sein du laboratoire. La réalisation d'une UME consiste à introduire dans la partie effilée d'un capillaire de verre un fil métallique (dans notre cas, de platine) fixé avec une colle conductrice (de graphite colloïdal) à un câble central (fil de connexion de cuivre). Lorsque la fibre est installée dans le capillaire, on scelle l'ensemble en ramollissant le verre par chauffage avec une flamme douce tout en imposant une légère dépression à l'intérieur du tube pour faciliter l'enrobage du filament par le verre. Une fois le tube refroidi, on fixe le câble de connexion à la partie supérieure du tube de verre avec de la colle époxy. On fait ensuite apparaître le disque en polissant la pointe du capillaire.

Ces ultramicroélectrodes de platine aux diamètres de 10, 25 ou 50 µm vont être utilisées comme sonde (électrode de travail) en microscopie électrochimique à balayage (SECM).

Les fils de platine aux différents diamètres proviennent de Goodfellow.

I.3.3). Les fils d'or et de platine

Les fils d'or ou de platine de 50 µm de diamètre que nous utilisons comme substrats pour l'électrogénération proviennent de Goodfellow. Ils sont le plus souvent utilisés directement en électrode de travail avec un contact sur un fil de cuivre métallique au moyen de colle de graphite colloïdal.

II. Méthodes et techniques électrochimiques d'analyse en solution

Plusieurs techniques électrochimiques vont nous permettre de synthétiser et de caractériser les films fins à base de silice. Dans tous les cas, une réaction électrochimique d'oxydation correspond à une perte d'électrons (équation (A.1)).

$$Red \rightarrow Ox + ne^- \qquad \text{(Eq. A.1)}$$

Et une réaction électrochimique de réduction correspond à un gain d'électrons (équation (A.2)).

$$Ox + ne^- \rightarrow Red \qquad \text{(Eq. A.2)}$$

Pour les différentes techniques électrochimiques employées, on utilise un montage à trois électrodes reliées à un potentiostat. Ce montage comprend une électrode de travail, une électrode de référence et une contre-électrode.

L'électrode de référence utilisée est à Ag/AgCl dans KCl 3 mol L^{-1} (Metrohm) et permet de contrôler le potentiel à l'électrode de travail.

La contre-électrode de platine permet de mesurer le courant électrique.

L'électrode de travail peut changer suivant l'analyse recherchée. Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, une large gamme d'électrodes de travail va être utilisée : électrodes d'or, de carbone, d'ITO, ultramicroélectrodes, … Ces électrodes sont soit « nues » (utilisées telles quelles), soit préalablement modifiées par un film de silice électro-déposé.

Deux potentiostats ont été utilisés : µ-Autolab, GPES Electrochemical Analysis System (Eco Chemie) et Autolab PGSTAT-12, GPES (Eco Chemie).

II.1. La voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique consiste à appliquer un balayage de potentiel de E_i à E_λ suivi d'un balayage retour vers le potentiel initial E_i à vitesse v constante afin de décrire un cycle de potentiel (E_λ est le potentiel d'inversion). C'est un balayage triangulaire du potentiel en fonction du temps.

Si l'on considère une espèce Red présente en solution au départ, le pic de courant obtenu au balayage aller traduit l'oxydation de Red en Ox avec $j > 0$ (densité de courant).

Quant au balayage retour, il traduit la réduction de l'espèce Ox en Red avec $j < 0$. Le voltampérogramme cyclique $j = f(E)$ est représenté à la figure A.7.

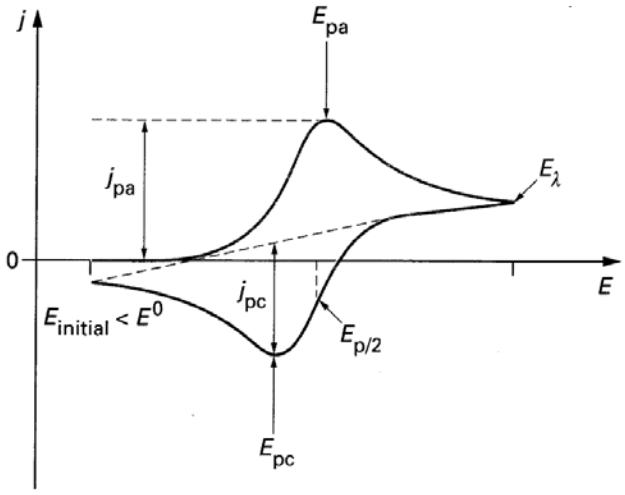


Figure A.7 : Voltampérogramme cyclique entre E_i et E_λ d'un système rapide.

j_{pa} : densité de courant anodique ;

j_{pc} : densité de courant cathodique ;

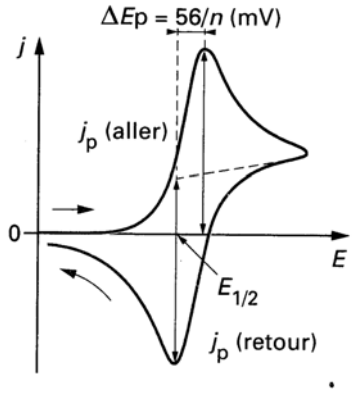
E_{pa} : potentiel d'oxydation anodique ;

E_{pc} : potentiel de réduction cathodique.

L'allure et la forme du voltampérogramme cyclique dépendent de la nature et de la rapidité du système électrochimique considéré (rapide, quasi-rapide ou lent). Il existe des critères permettant de différencier ces différents systèmes en voltampérométrie cyclique.

Cette technique électrochimique va nous permettre de caractériser les transferts de matière et la perméabilité au travers des films de silice. En fonction de l'état de recouvrement de la surface de l'électrode, les signaux voltampérométriques d'un système rapide et réversible vont évoluer.

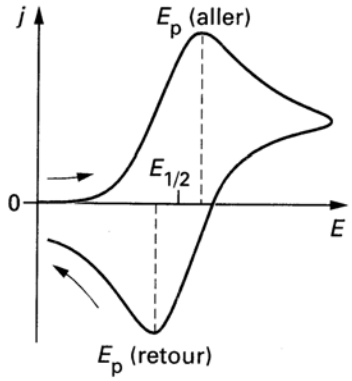
Cas d'un système rapide



- $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 59/n$ (mV) (n est le nombre d'électrons échangés)
- E_{pa} et E_{pc} sont indépendants de la vitesse de balayage v
- $j_{pa}/j_{pc} = 1$
- j_p varie en $v^{1/2}$
- La relation de Randles-Sevcik s'exprime pour un système réversible par :

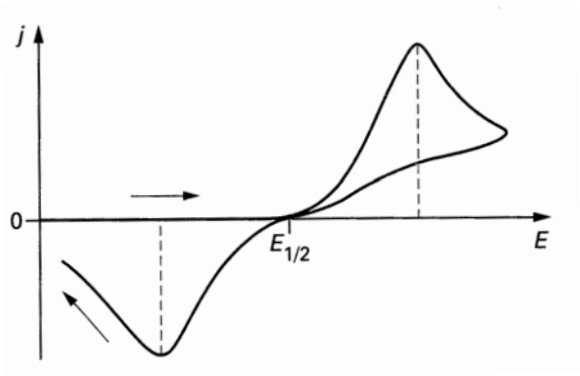
$j_p = (2{,}69\times10^5)n^{3/2}a(Dv)^{1/2}C^*$ avec C^* : concentration de l'espèce électroactive en solution (mmol L^{-1}) ; a : surface de l'électrode (cm^2) et D : coefficient de diffusion ($cm^2\ s^{-1}$).

Cas d'un système quasi-rapide



- j_p augmente avec v mais n'est pas proportionnel à $v^{1/2}$
- $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} > 59/n$ (mV) et augmente avec v

Cas d'un système lent



- E_{pa} et E_{pc} sont fonction de v et ΔE_p augmente avec cette vitesse de balayage
- j_p varie en $v^{1/2}$
- $j_{pa}/j_{pc} \neq 1$

II.2. La voltampérométrie différentielle à impulsions

La voltampérométrie différentielle impulsionnelle consiste à appliquer des impulsions de potentiel ΔE croissantes avec un retour au potentiel initial et de durée t (par exemple, de 40 à 60 ms) lors du balayage de potentiel. Le courant est alors mesuré avant le début de l'impulsion et juste avant la fin de celle-ci (le courant capacitif étant quasiment nul). Les variations des courants faradique et capacitif mesurés à chaque impulsion évoluent au cours du temps, comme on peut le voir à la figure A.8.

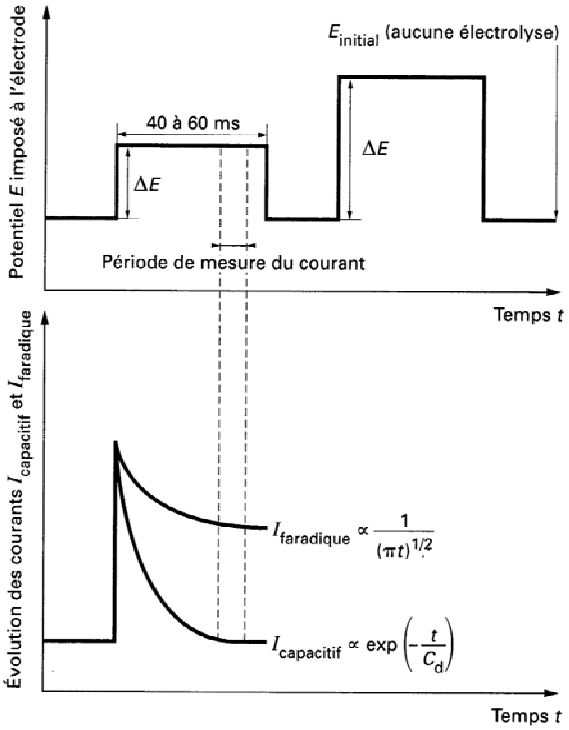


Figure A.8 : Schéma de principe de la voltampérométrie impulsionnelle : profil de potentiel appliqué à l'électrode et évolution des courant faradique et capacitif.

Grâce à cette technique, la mesure ne porte que sur le courant faradique, on s'affranchit ainsi du courant capacitif ce qui permet d'augmenter la sensibilité de la mesure.

II.3. La chronoampérométrie

La chronoampérométrie permet d'appliquer un potentiel fixe E et de mesurer la variation de courant qu'il en résulte.

L'évolution de la variation de densité de courant j en fonction du temps pour un saut de potentiel de Ei à Ef varie suivant la nature du système utilisé (rapide, quasi-rapide ou lent) comme l'illustre la figure A.9[10].

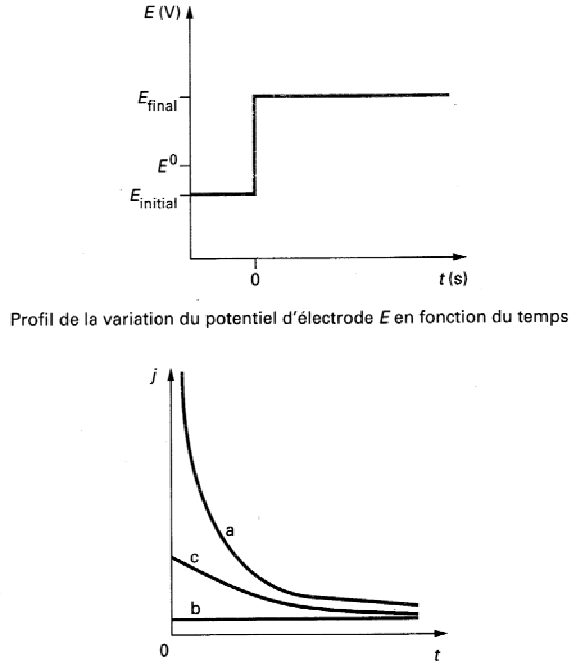


Figure A.9 : Principe de la chronoampérométrie dans le cas d'une réaction de transfert de charge (a) rapide, (b) lent et (c) quasi-rapide.

Dans notre cas, cette technique nous permet de réaliser une électrolyse à un potentiel donné pendant un temps défini. Ceci va engendrer l'électrogénération du catalyseur de condensation (dans le mélange sol-gel de départ) et, par conséquent, le dépôt du film fin à base de silice sur la surface de l'électrode.

II.4. L'analyse par redissolution anodique après électrolyse

Généralement, l'électrolyse à un potentiel contrôlé consiste en une réduction, la redissolution étant effectuée par un balayage anodique. L'application que nous allons en faire est l'analyse du cation Cu^{2+} en solution.

Par une électrolyse à un potentiel fixe suffisamment bas, on réduit cathodiquement les cations métalliques en solution en métal déposé à la surface de l'électrode. L'élément de départ est ainsi accumulé sous la forme d'un dépôt. On réalise ensuite un balayage de potentiel de l'électrode vers les valeurs positives pour réoxyder le dépôt métallique et donc donner lieu à un signal de courant correspondant à l'élément métallique préconcentré.

La figure A.10 illustre l'allure du voltampérogramme obtenu dans le cas de la redissolution anodique d'un dépôt de métal M sur une électrode inerte.

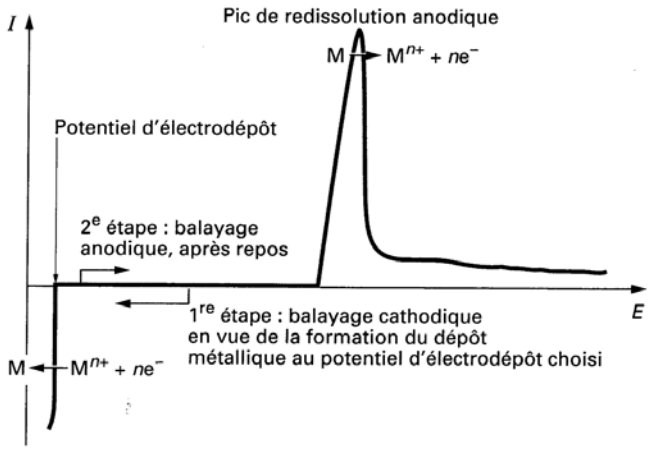


Figure A.10 : Allure d'un voltampérogramme de redissolution anodique après électrolyse pour un cation M^{n+} en solution[11].

Dans notre cas, l'électrode est modifiée par un film de silice et l'espèce métallique Cu^{2+} sera accumulée sur le film lors d'une étape précédente. De plus, le balayage vers les potentiels anodiques se fait en différentielle pulsée afin de minimiser le bruit de fond (courant faradique exacerbé) et d'améliorer la sensibilité de la détection.

II.5. La microbalance à cristal de quartz électrochimique (EQCM)

La microbalance à cristal de quartz électrochimique (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance : EQCM) est une technique précise qui permet de mesurer les variations de masse très faibles à la surface d'une électrode. C'est une méthode très sensible basée sur les propriétés piézo-électriques du quartz qui consiste à mesurer les changements mécaniques d'un cristal à la fréquence de résonance.

La relation de Sauerbrey (équation (A.3)) traduit le lien qu'il existe entre la variation de masse à la surface du quartz et la variation de sa fréquence de résonance[12]. En effet, la variation de masse (Δm) se traduit par une variation de la fréquence de résonance (Δf_m). Pour une prise de masse sur la surface de l'électrode, la fréquence diminue (et inversement).

$$\Delta f_m = -N \frac{2 f_0^{\,2}}{\sqrt{\rho_0 . \mu_0}} \frac{\Delta_m}{S} \qquad \text{(Eq. A.3)}$$

Avec : S : surface de l'électrode (cm^2)

N : rang de l'harmonique (N = 1, 3, 5, 7, …)

ρ_0 : masse volumique du quartz ($g\ cm^{-3}$)

μ_0 : module de cisaillement du quartz ($g\ cm^{-1}\ s^{-1}$)

La microbalance électrochimique offre la possibilité de contrôler le potentiel de l'électrode en contact avec la solution. Comme le montre la figure A.11, l'électrode au contact de la solution est reliée à la sortie « travail » (W) du potentiostat et le montage comporte également une électrode de référence, (REF, pseudo-référence Ag/AgCl) et une contre-électrode (CE) de platine.

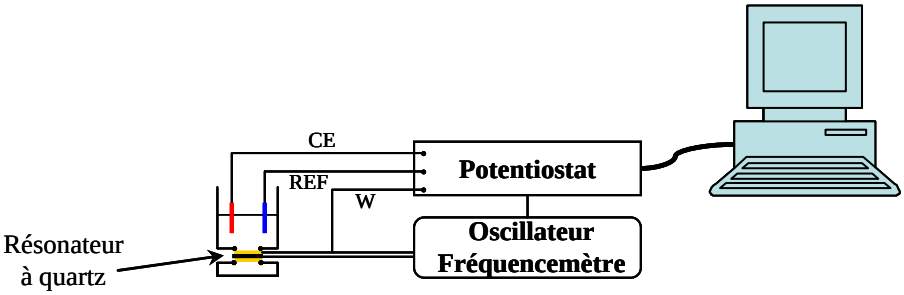


Figure A.11 : Schéma d'un montage de microbalance à cristal de quartz électrochimique.

Les résonateurs à cristal de quartz se présentent sous forme de disques de quelques centaines de micromètres d'épaisseur et sont recouverts (sur chacune de leur face) par une électrode métallique (fine couche de quelques centaines de nanomètres) d'or ou de platine, comme on peut le voir à la figure A.12.

Cette technique va nous permettre de suivre la masse de matériau électro-déposé en temps réel (en appliquant un potentiel réducteur à l'or dans le milieu sol-gel).

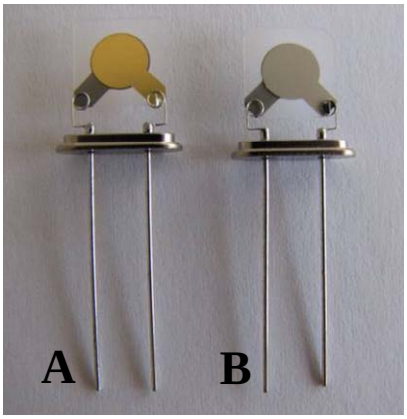


Figure A.12 : Photographies de cristaux de quartz (résonateurs pour microbalance) recouverts (A) d'or et (B) de platine.

Les expériences de microbalance à quartz ont été réalisées avec une microbalance QCA917, SEIKO, EG&G couplée à un potentiostat Palmsens. La fréquence de vibration des quartzs est de 9 MHz.

II.6. La voltampérométrie en mode hydrodynamique

Le dispositif de l'électrode tournante à disque est constitué d'un barreau métallique (Au) inséré dans une matrice isolante. Un moteur externe permet de mettre en rotation l'électrode avec une vitesse angulaire $\omega = 2\pi f$, où f représente le nombre de tours par seconde.

En mode voltampérométrie hydrodynamique, l'électrode est en rotation à vitesse constante autour de son axe longitudinal. Ainsi, la couche de diffusion conserve une épaisseur constante au cours du temps et les espèces s'y déplacent uniquement par le phénomène de diffusion. La figure A.13 représente les lignes d'écoulement de la solution au voisinage de l'électrode tournante qui établissent un régime de convection.

Ainsi, le liquide qui arrive au voisinage de l'électrode est expulsé du centre vers la périphérie. Ceci crée une aspiration de l'écoulement perpendiculaire à la surface de l'électrode et dirigé vers le centre de celle-ci. A l'intérieur de la couche de diffusion, on admet qu'aucun mouvement de convection ne se produit et que le transfert de masse s'effectue uniquement par diffusion.

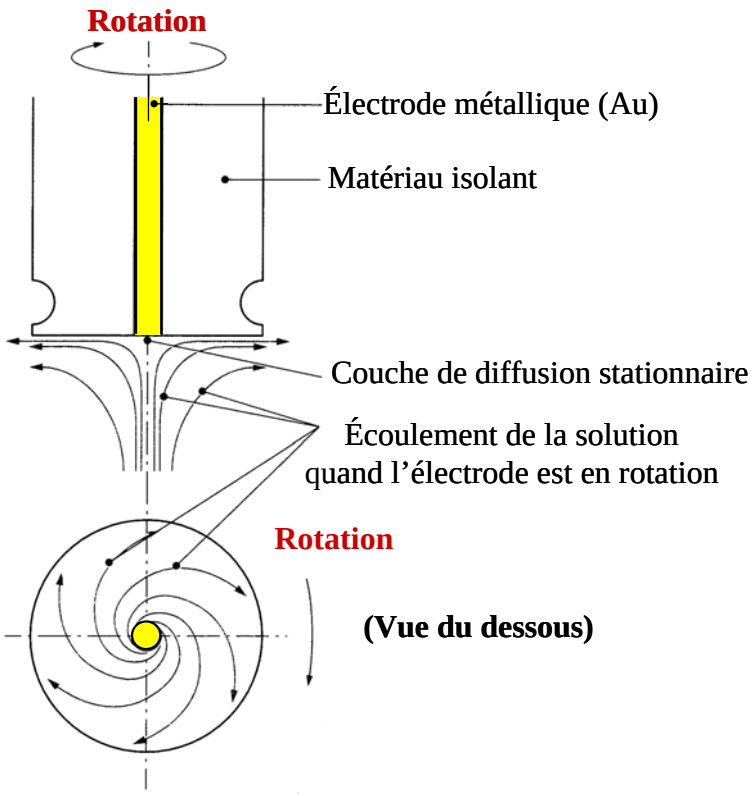


Figure A.13 : Schéma de principe et de fonctionnement d'une électrode tournante.

Cette technique électrochimique nous permettre de caractériser quantitativement les transferts de matière au sein des films de silice électro-déposés.

II.7. La microscopie électrochimique à balayage

La microscopie électrochimique à balayage (Scanning Electrochemical Microscopy : SECM) est une méthode de microscopie à sonde locale basée sur le déplacement d'une microélectrode au voisinage d'une interface. La SECM permet de mesurer le courant lorsqu'une ultramicroélectrode (appelée aussi sonde) est maintenue, approchée ou déplacée dans une solution au voisinage d'un substrat conducteur, semi-conducteur ou isolant. La réponse électrochimique va être modifiée par la présence du substrat, ce qui va permettre d'obtenir des informations sur la nature et les propriétés de ce substrat.

Le montage de microscopie électrochimique à balayage, qui est illustré à la figure A.14, comporte quatre électrodes : deux électrodes de travail (une pour la microélectrode et une pour le substrat), une électrode de référence (Ag/AgCl, Metrohm) et une contre-électrode (fil de platine).

Il est également constitué d'un système de positionnement de la microélectrode permettant le déplacement relatif de la sonde par rapport au substrat dans les trois directions de l'espace ainsi que d'un bipotentiostat (Palmsens) pour pouvoir contrôler ou mesurer le potentiel à la fois à la microélectrode et au substrat. Le tout est contrôlé par un ordinateur.

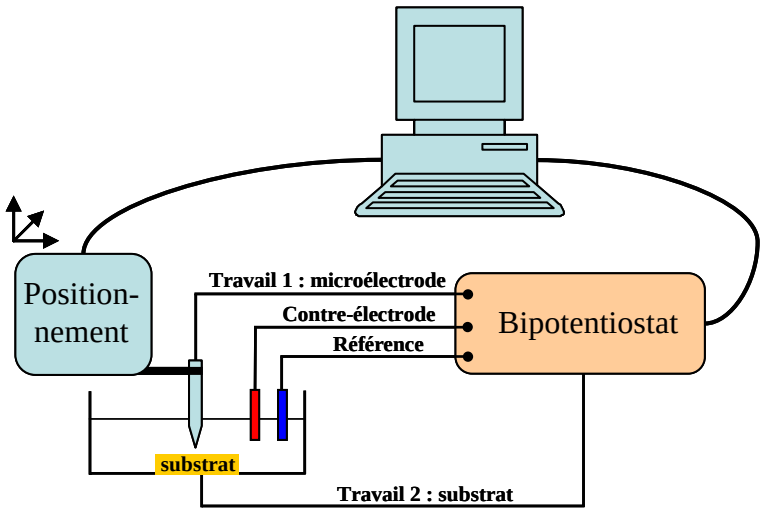


Figure A.14 : Schéma de principe du microscope électrochimique à balayage.

Il existe trois modes principaux d'exploitation de la SECM : les modes feedback, génération/collection, et direct. Nous allons utiliser le mode feedback qui permet de mesurer les variations de courant faradique de la sonde quand celle-ci est déplacée au-dessus d'un substrat dans une solution redox. Ainsi, pour notre étude, une ultramicroélectrode de platine va être approchée des différentes électrodes d'or modifiées par les films, immergées dans différentes sondes redox dans le but de caractériser la perméabilité et les transferts de matière au sein des films à base de silice électrogénérés.

III. Analyses du solide

III.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour obtenir des images et caractériser la surface et la morphologie des films de silice électro-déposés sur les différents substrats.

Le principe de cette technique est de balayer la surface des échantillons par un faisceau d'électrons de haute énergie, ce qui engendre l'émission d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ceux-ci, issus d'une faible profondeur, sont collectés et vont permettre de reconstruire une image agrandie de la surface de l'échantillon.

Ces analyses sont réalisées au Service Commun de Microscopie Electronique de l'Université Henri Poincaré de Nancy-Université avec un microscope Philips XL30. Avant l'analyse, les échantillons sont métallisés sous vide par pulvérisation cathodique d'une fine couche d'or ou de carbone.

III.2. Microscopie Electronique à Balayage à Effet de Champ (ou Haute Résolution)

La différence entre un MEB classique et un MEB à effet de champ (Field Emission Scanning Electron Microscopy : FESEM) réside dans la tension appliquée. Elle est beaucoup plus faible pour un MEB à effet de champ (à partir de 1 kV), ce qui permet d'augmenter la résolution. Le faisceau d'électrons est affiné et focalisé sur l'échantillon (condensateurs remplacés par une lentille électrostatique en fin de colonne). De plus, le détecteur d'électrons secondaires est situé dans la colonne pour améliorer la résolution.

Les analyses de microscopie électronique à balayage à effet de champ ont été obtenues avec un appareil Stereoscan 440 SEM (LEICA) de 4 à 5 nm de résolution et ont été réalisées au Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE, UPR 15) de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, ou avec un appareil HITACHI S4800 FESEM au Service Commun de Microscopie Electronique de l'Université Henri Poincaré de Nancy-Université.

Cette technique nous permet de caractériser les films de silice ordonnée, en obtenant des images de leur surface et de leur épaisseur (en observant la tranche des échantillons), et également d'observer les dépôts localisés de silice.

III.3. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission permet l'observation d'un objet en volume. Avec cette technique, il est possible d'étudier la structure locale des matériaux ainsi que leurs défauts. Elle fournit par exemple des informations sur les déformations et les modifications locales de structure.

Un faisceau d'électrons émis est condensé sur l'échantillon par un système de lentilles. Les électrons transmis par l'échantillon passent au travers d'autres lentilles afin de former une image finale agrandie de l'objet sur un écran d'observation. Le contraste de l'image est fonction de la diffusion des électrons. Il dépend en effet de la proportion du nombre d'électrons diffusés et transmis entre les différentes zones de l'échantillon.

Nos échantillons à analyser sont des films électrogénérés à base de silice orientée dont nous voulons étudier la structure. Deux modes de préparation des films ont été utilisés pour l'analyse en MET.

Le plus souvent, la surface du film est directement grattée avec la grille du MET afin d'en récupérer des morceaux.

Le second mode de préparation est l'ultramicrotomie qui consiste à couler de la résine époxy autour des morceaux de film décollés (ou grattés) et de réaliser des microcoupes qui sont déposées sur la grille du MET. Les échantillons sont ensuite introduits dans l'appareil sous vide. Les préparations d'échantillons par ultramicrotomie ont été réalisées au Service Commun de Microscopie Electronique de la Faculté de Médecine de Nancy-Université.

Les expériences MET ont été réalisées au Service Commun de Microscopie Electronique de l'Université Henri Poincaré de Nancy-Université, avec un appareil Philips CM20 opérant à 200 keV.

L'analyse EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) permet d'obtenir une composition locale de l'échantillon. L'absorption de photoélectrons par les atomes donne lieu à une émission fluorescente de désexcitation d'un photon X (énergie $E = h\nu$). Chaque élément émet une ou plusieurs raies caractéristiques. L'analyse de ce rayonnement fluorescent permet d'obtenir une cartographie de l'échantillon en fonction de sa composition.

III.4. Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique permet la mesure des forces interatomiques (électrostatiques, Van der Waals, magnétiques, frictions, …) qui s'exercent entre une pointe et la surface de l'échantillon.

Le principe de cette technique consiste à amener une pointe soit au contact de l'échantillon (mode contact), soit à quelques nanomètres de celui-ci (mode non-contact). La pointe, située à l'extrémité d'un levier flexible de raideur k, va balayer ligne par ligne la surface de l'échantillon. Elle est déplacée dans les trois directions de l'espace x, y, z (x, y décrit le plan de la surface, et z la direction perpendiculaire à ce plan). Un faisceau laser dirigé sur le levier est réfléchi vers une photodiode. Ainsi, les déplacements du faisceau permettent de traduire les mouvements du levier.

Il est possible d'acquérir des images tridimensionnelles de la surface d'un échantillon en maintenant une force constante entre la pointe et la surface. L'imagerie permet de bien refléter la topographie et la rugosité d'une surface.

La microscopie à force atomique nous a permis d'imager en mode *ex situ* les films à base de silice électrogénérés pour obtenir des informations sur leurs morphologies, topographies et rugosités, et également d'accéder aux mesures d'épaisseurs de ces films. Cette technique a également été utilisée en mode *in situ* pour étudier le processus d'électrogénération « en direct » au cours du temps.

Les mesures AFM ont été réalisées avec un microscope Ecu+ Explorer (Thermomicroscope, Veeco Instruments, S.A.S.). La pointe de silicium (Ref MLCT-EXMT-BF, Veeco Instruments) de constante de raideur k = 0,1 N m^{-1} a été utilisée à la fois pour les mesures *ex situ* et *in situ*. Les images (de taille allant de 10 à 50 µm) ont été acquises en mode contact.

III.5. Diffraction des Rayons X (DRX)

III.5.1). En géométrie de Bragg-Brentano

La diffraction des rayons X a été utilisée pour caractériser l'organisation des films électrogénérés à base de silice orientée. Cette méthode est basée sur les interactions d'un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ et la matière organisée.

Le cristal diffracte les rayons X quand la distance entre les atomes du matériau organisé est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la radiation incidente.

La longueur d'onde λ, la distance entre les plans cristallins d_{hkl} (hkl désignent les indices de Miller et caractérisent une famille de plans) et l'angle de diffraction θ, sont reliés par la relation de Bragg (équation (A.4)) :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \qquad \text{(Eq. A.4)}$$

On peut voir une illustration du montage de diffraction des rayons X à la figure A.15. Chaque composé organisé possède des valeurs de d_{hkl} et des intensités qui lui sont propres. On enregistre l'intensité de diffraction détectée en fonction de l'angle de Bragg, la courbe obtenue s'appelle le diffractogramme des rayons X.

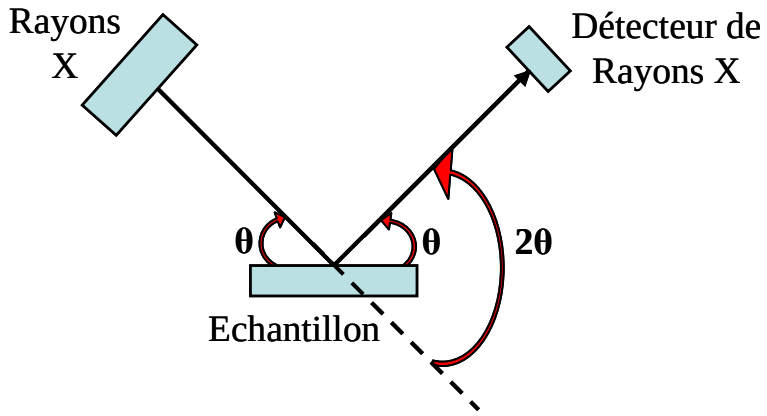


Figure A.15 : Illustrations du montage de Bragg de diffraction des rayons X et de la définition des angles.

Les mesures ont été effectuées avec un appareil Philips X'PERT PRO en utilisant une cathode de cuivre ($\lambda_{k\alpha}$ = 1,54056 Å) au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (LCSM) de l'Université Henri Poincaré de Nancy-Université.

III.5.2). En angle rasant

Le schéma de principe de la technique de diffraction des rayons X en angle rasant (GI-SAXS : Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering) que nous avons utilisée est illustré à la figure A.16.

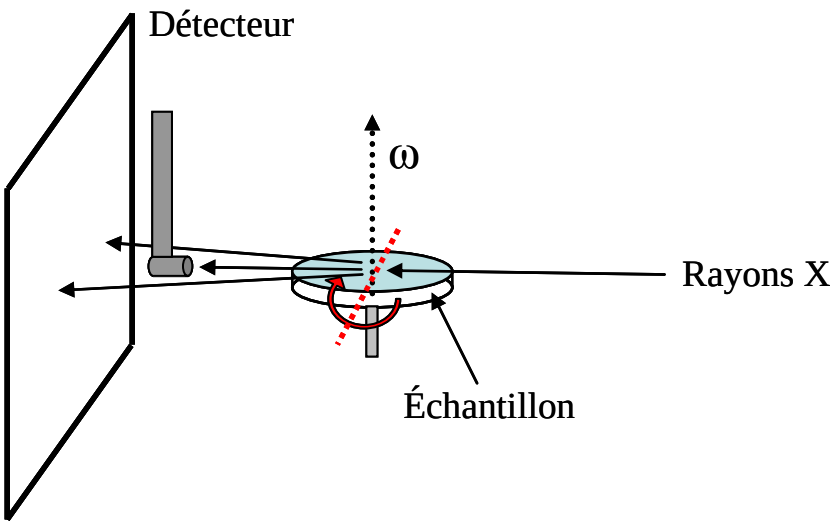


Figure A.16 : Illustration du montage de diffraction des rayons X en angle rasant.

Les échantillons utilisés sont des disques d'ITO de 9 mm de diamètre recouverts par des films de silice électro-déposés. Le diffractomètre est un Nonius Kappa - CCD et une cathode de cuivre est utilisée avec $\lambda_{k\alpha}$ = 1,541838 Å. Les expériences ont été réalisées au Laboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques (LCM3B) de l'Université Henri Poincaré de Nancy-Université.

III.6. Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)

C'est une méthode qui concerne l'analyse des couches superficielles et permet l'identification des éléments chimiques contenus dans l'échantillon, ainsi que leur état de valence.

Cette technique est basée sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés de l'échantillon quand celui-ci est irradié par des rayons X d'énergie hν : c'est l'effet photoélectrique.

La profondeur d'analyse de la surface d'un échantillon est comprise entre 1 et 10 nm. Le spectre obtenu permet de remonter à la spéciation d'un élément chimique à la surface de l'échantillon. Des états de valence, de coordination ou de degrés d'oxydation différents peuvent entraîner un déplacement chimique, c'est-à-dire une variation de l'énergie de liaison.

L'électron peut quitter l'échantillon et être mesuré si l'énergie incidente est suffisante pour que l'électron puisse passer d'un niveau initial au niveau du vide. L'électron est alors émis avec une certaine énergie cinétique. On collecte l'énergie des électrons émis et le spectre de photoémission reporte le nombre d'électrons par valeur d'énergie collectée.

On applique la relation de conservation de l'énergie : $h\nu + E_i(N) = E_{cin} + E_f(k, N-1)$ avec $E_i(N)$ qui représente l'énergie totale du système initial à N électrons, et $E_f(k,N-1)$ l'énergie du système final à N-1 électrons. E_{cin} est l'énergie cinétique du photon émis. Les spectres sont exprimés en fonction de l'énergie de liaison E_L : $h\nu = E_{cin} + E_L$.

L'échantillon est conditionné sous vide afin d'éviter les interactions inélastiques des électrons avec l'atmosphère, dans le souci de conserver toute leur énergie. La source de rayons X non monochromatique permet l'émission des radiations $K\alpha_{1,2}$ de l'aluminium (1486,6 eV) ou du magnésium (1253,6 eV).

Cette technique nous a été utile pour étudier la composition de la surface de nos films à base de silice électro-déposés.

IV. Partie expérimentale complémentaire

IV.1. Traitement quantitatif des courbes d'approche SECM obtenues au chapitre 2

Nous avons obtenu des courbes d'approche SECM et des feedback différents suivant les caractéristiques des films de silice fonctionnalisée par des groupements thiol analysés au chapitre 2 (figures 2.27 et 2.29, pages 93-95). Nous avons essayé de traiter quantitativement ces données selon un modèle qui nous paraissait adapté.

La technique devrait permettre une caractérisation quantitative des vitesses de transfert de matière au sein des films en se basant sur un modèle de perméabilité utilisé par Hupp et al. [13-15]. Dans cette approche, le courant global obtenu au niveau de l'électrode recouverte par le film de silice thiolée peut être considéré comme la somme des vitesses de transfert de matière au sein de la solution et du film ($i_{solution}$ et i_{film} respectivement) selon l'équation (A.5) :

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{solution}} + \frac{1}{i_{film}} \qquad \text{(Eq. A.5)}$$

Si, l'on considère que les transferts dans le film peuvent être assimilés à un comportement de diffusion au travers d'une membrane, alors l'équation (A.5) peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{solution}} + \frac{d}{nFAPD_f C_s} \qquad \text{(Eq. A.6)}$$

Dans l'équation (A.6), n représente le nombre d'électron échangé dans la réaction d'oxydo-réduction, F la constante de Faraday, r et a les rayon et aire de la microélectrode, D_f et D_s les coefficients de diffusion de la sonde redox au sein du film et de la solution respectivement, et P le coefficient de partition de la sonde redox. Cette expression peut être simplifiée en normalisant le courant de la sonde pour le film (i_{film}) par le courant de la sonde sur électrode d'or nu (i) et en utilisant l'équation (A.7) :

$$\frac{i}{i_{film}} = 1 + \frac{4D_s d}{\pi r P D_f} \qquad \text{(Eq. A.7)}$$

Ainsi, connaissant les coefficients de diffusion des différentes sondes redox en solution, on va pouvoir accéder aux valeurs des $(PD_f)/d$ pour chacun des films (on ne connaît pas précisément l'épaisseur des films formés). Les courants i et i_{film} seront mesurés sur les courbes d'approche SECM pour une valeur de L correspondant à une diminution du courant de 85 % dans chacun des cas.

En exploitant quantitativement les courbes d'approche SECM obtenues sur les figures 2.27 et 2.29 (au chapitre 2, paragraphe IV.2.2, pages 93-95) et à l'aide de l'équation (A.7), on peut calculer $(PD_f)/d$ pour les trois films connaissant le coefficient de diffusion D_s des sondes utilisées : $Ru(NH_3)_6^{3+}$, FcMeOH, et $Fe(CN)_6^{3-}$, en solution ($5{,}3\times10^{-6}$ cm^2 s^{-1} [16], $7{,}8\times10^{-6}$ cm^2 s^{-1} [17] et $7{,}6\times10^{-6}$ cm^2 s^{-1} [16], respectivement). Les valeurs calculées sont données dans le tableau A.1.

Tableau A.1: Valeurs calculées des *(PDf)/d*, dans les trois sondes électroactives pour chacun des films de silice thiolée électrogénérés pendant 10 s, 30 s et 180 s, à partir de l'équation (A.7).

	$10^3 \times (PD_f)/d$ (cm s^{-1})		
Sonde / Film	$Ru(NH_3)_6^{3+}$	FcMeOH	$Fe(CN)_6^{3-}$
Film 10 s	11,9	36,8	9,4
Film 30 s	7,8	9,0	4,3
Film 180 s	3,5	4,6	3,9

Dans chacune des trois sondes électroactives, les valeurs de $(PD_f)/d$ obtenues ont tendance à diminuer lorsque le temps d'électro-dépôt augmente. Les films sont donc de plus en plus épais, et moins perméables aux espèces situées en solution.

Cependant, ces valeurs de perméabilité calculées ne correspondent pas à celles obtenues (au chapitre 2) pour le même type de films par voltampérométrie en mode hydrodynamique. Ce modèle n'est donc pas adapté pour le traitement quantitatif des courbes SECM obtenues pour les films à base de silice électro-déposés.

IV.2. Conditions optimales de dépôt des films sol-gel

Les conditions optimales de synthèse des films à base de silice sont résumées dans les paragraphes suivants.

IV.2.1). Films à base de silice fonctionnalisée

Les paramètres électrochimiques (temps et potentiel d'électrolyse) optimums pour la synthèse de films à base de silice fonctionnalisée par des groupements amine ou thiol sont résumés dans le tableau A.2 sur or dans un sol au rapport TEOS/APTES ou TEOS/MPTMS de 90:10 (quantité totale de silice de 13,6 mmol). Les films sont électro-déposés sous forme circulaire de 1 mm de diamètre.

Typiquement un sol est hydrolysé sous agitation pendant 2h30 et est composé de :

Sol TEOS/APTES (90:10)

- 20 mL d'éthanol 95 %
- 20 mL de $NaNO_3$ 0,1 M
- 480 µL de HCl 0,1 M
- 100 µL de HCl 12 M
- 2730 µL de TEOS
- 318 µL d'APTES

Sol TEOS/MPTMS (90/10)

- 20 mL d'éthanol 95 %
- 20 mL de $NaNO_3$ 0,1 M
- 480 µL de HCl 0,1 M
- 2730 µL de TEOS
- 255 µL de MPTMS

Tableau A.2 : Tableau présentant les paramètres électrochimiques de synthèse optimums de films à base de silice fonctionnalisée sur or.

Substrat	Potentiel (V)	Temps (s)
Or	-1,2	10 à 20

IV.2.2). Films à base de silice ordonnée

Les paramètres électrochimiques (temps et potentiel d'électrolyse) optimums pour la synthèse de films à base de silice ordonnée sont résumés dans le tableau A.3 sur différents types de substrats conducteurs dans un sol au rapport molaire $n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32$ (quantité

totale de silice de 13,6 mmol). Les films sont électro-déposés sous forme circulaire de 1 cm de diamètre.

Typiquement un sol est hydrolysé sous agitation pendant 2h30 et est composé de :

Sol n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0,32

- 20 mL d'éthanol 95 %
- 20 mL de $NaNO_3$ 0,1 M
- 480 µL de HCl 0,1 M
- 3033 µL de TEOS
- 1,6 g de CTAB

Les films à base de silice ordonnée peuvent être fonctionnalisés par 5 % de MPTMS ou 10 % d'APTES, la quantité totale de silice restant de 13,6 mmol.

Tableau A.3 : Tableau présentant les paramètres électrochimiques de synthèse optimums de films à base de silice ordonnée sur différents types de substrats.

Substrat	Potentiel (V)	Temps (s)
Or	-1,2 à -1,3	10
Carbone vitreux	-2,2	5
ITO	-1,3	10 à 30
Cuivre	-1,2 à -1,3	10
Platine	-0,8 à -0,9	10

Références bibliographiques

1. Angnes, L.; Richter, E. M.; Augelli, M. A.; Kume, G. H., Gold electrodes from recordable CDs. *Anal. Chem.* **2000,** 72, (21), 5503-5506.

2. Yu, H.-Z., Self-Assembly on "Recordable CDs". *Anal. Chem.* **2001,** 73, (19), 4743-4747.

3. Daniel, D.; Gutz, I. G. R., Quick production of gold electrode sets or arrays and of microfluidic flow cells based on heat transfer of laser printed toner masks onto compact discs. *Electrochem. Commun.* **2003,** 5, (9), 782-786.

4. Richter, E. M.; Augelli, M. A.; Kume, G. H.; Mioshi, R. N.; Angnes, L., Gold electrodes from recordable CDs for mercury quantification by flow injection analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000,** 366, (5), 444-448.

5. Richter, E. M.; Augelli, M. A.; Angnes, L., Compact disks, a new source for gold Eeectrodes. Application to the quantification of copper by PSA. *Electroanalysis* **2001,** 13, (8-9), 760-764.

6. Goss, C. A.; Charych, D. H.; Majda, M., Application of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane as a molecular adhesive in the fabrication of vapor-deposited gold electrodes on glass substrates. *Anal. Chem.* **1991,** 63, (1), 85-88.

7. Grabar, K. C.; Freeman, R. G.; Hommer, M. B.; Natan, M. J., Preparation and characterization of Au colloid monolayers. *Anal. Chem.* **1995,** 67, (4), 735-743.

8. Kambayashi, M.; Zhang, J.; Oyama, M., Crystal growth of gold nanoparticles on indium tin oxides in the absence and presence of 3-mercaptopropyl-trimethoxysilane. *Crystal Growth & Design* **2005,** 5, (1), 81-84.

9. Thompson, W. R.; Pemberton, J. E., Thin sol-gel silica films on (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane-modified Ag and Au surfaces. *Chem. Mater.* **1995,** 7, (1), 130-136.

10. Bedioui, F., Voltampérométrie. Théorie et mise en oeuvre expérimentale. 1999; Vol. P3, p 2126.

11. Bedioui, F., Voltampérométrie. Perfectionnement des techniques 1999; Vol. P3, p 2128.

12. Pauporté, T.; Bedioui, F., *Microbalance à quartz*. 1999; Vol. P3, p 2220.

13. Williams, M. E.; Hupp, J. T., Scanning electrochemical microscopy assessment of rates of molecular transport through mesoporous thin-films of porphyrinic "molecular squares". *J. Phys. Chem. B* **2001,** 105, (37), 8944-8950.

14. Williams, M. E.; Stevenson, K. J.; Massari, A. M.; Hupp, J. T., Imaging size-selective permeation through micropatterned thin films using scanning electrochemical microscopy. *Anal. Chem.* **2000,** 72, (14), 3122-3128.

15. Williams, M. E.; Benkstein, K. D.; Abel, C.; Dinolfo, P. H.; Hupp, J. T., Supramolecular chemistry and self-assembly special feature: shape-selective transport through rectangle-based molecular materials: thin-film scanning electrochemical microscopy studies. *PNAS* **2002,** 99, (8), 5171-5177.

16. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., Electrochemical methods : fundamentals and applications. New-York, 2001.

17. Walcarius, A.; Sibottier, E.; Etienne, M.; Ghanbaja, J., Electrochemically assisted self-assembly of mesoporous silica thin films. *Nature Materials* **2007,** 6, (8), 602-608.

L'étude menée concerne divers aspects d'une nouvelle voie de synthèse sol-gel : la génération électro-assistée de films à base de silice fonctionnalisée et/ou mésostructurée, ainsi que leurs applications en électrochimie analytique.

Des films à base de silice fonctionnalisée par des groupements amine ou thiol ont été déposés sur électrode d'or par catalyse électrochimiquement assistée de la polycondensation. La formation d'une monocouche auto-assemblée partielle de mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS) permet une très bonne adhésion du film silicaté sur la surface d'or en jouant le rôle de « colle moléculaire ». Le processus d'électro-dépôt est caractérisé par deux étapes successives de vitesse différente. A une étape de dépôt lent et régulier succède une croissance bien plus rapide du film. L'utilisation des électrodes modifiées a été envisagée en tant que capteur de Cu^{2+}.

En introduisant un tensioactif dans le sol de synthèse, il est possible d'électrogénérer des films à base de silice mésoporeuse de structure hexagonale avec les pores orientés perpendiculairement par rapport au substrat (difficile à obtenir par d'autres méthodes). Il semblerait que l'électrochimie permette à la fois un contrôle de la structure du tensioactif à la surface de l'électrode et la croissance simultanée du film sol-gel.

Cette méthode d'électrogénération permet aussi d'obtenir des films fins homogènes sur des surfaces non planes ou présentant des hétérogénéités de conductivité.

Enfin, une approche préliminaire a été proposée visant à appliquer le processus d'électrogénération, couplé à la technique de microscopie électrochimique à balayage, pour déposer localement des films à base de silice sous forme de plots de taille micrométrique sur or.

Mots clés :

Electrogénération, films sol-gel, matériaux hybrides organo-minéraux, silice mésostructurée, monocouche auto-assemblée, thiol, amine, cuivre(II), détection électrochimique, perméabilité, caractérisations morphologiques et structurales, suivis *in situ*, électrodes modifiées, électro-dépôt localisé.